

Diplomarbeit

Behandlung von Drainageabwässern aus dem Tunnelbau

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grads

Diplom-Ingenieur

eingereicht an der TU Wien, Fakultät für Bau- und Umweltingenieurwesen

Diploma Thesis

Treatment of drainage sewage from tunnel construction

submitted in satisfaction of the requirements for the degree

Diplom-Ingenieur

of the TU Wien, Faculty of Civil and Environmental Engineering

Sebastian Peter Zabransky, BSc

Matr.Nr.: 01028996

Betreuung: Ass.Prof. Mag.rer.nat. Dr.rer.nat. **Norbert Kreuzinger**
Univ.Ass.in Dipl.-Ing. **Daniela Reif**, BSc
Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement
Forschungsbereich Wassergütewirtschaft
Technische Universität Wien
Karlsplatz 13, 1040 Wien, Österreich

Wien, im September 2023

Danksagung

Zu Beginn ist das Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement hervorzuheben, das in Verbindung mit ausgezeichneten Exkursionen und der Offenheit der Administration, Professoren und Mitarbeiter, zur Kontaktknüpfung und Weckung des Interesses für diese Arbeit geführt hat. So bedanke ich mich ganz herzlich bei Univ.Ass.in. Dipl.- Ing. Daniela Reif und Herrn Ass.Prof. Mag.rer.nat. Dr.rer.nat. Norbert Kreuzinger für die entstandene Diplomarbeit, die gute Betreuung und stetige Erreichbarkeit. Ein besonderer Dank gilt Dipl.- Ing. Zdravka Saracevic und Laborleiter Dipl.- Ing. Dr.techn. Ernis Saracevic, für ihre Hilfe, Mitarbeit und Geduld im Labor. Ich bedanke mich bei der TU-Wien und insbesondere dem Institut für Wassergüte, für die Bereitstellung und Verwendung der notwendigen Ressourcen im Labor im Zuge der Versuchsdurchführungen. Ebenso gilt den Zeolith-Herstellern Dank für die Zusendung von Produktproben und Übermittlung von Informationen. Des Weiteren bedanke ich mich bei der ASFINAG Bau Management GmbH für die Möglichkeit der Mitwirkung beim Projekt S10 im Rahmen dieser Arbeit.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich ganz herzlich für ihre Geduld, das von ihnen aufgebrachte Verständnis, die aufbauenden Worte und die großartige Unterstützung nicht nur im Zuge der Diplomarbeit, sondern auf dem gesamten Wege des Studiums. So widme ich diese Arbeit meinem Großvater und meinen Eltern, die mich auf den für mich richtigen, technischen Weg geleitet haben.

Zu guter Letzt, möchte ich mich bei meinen Kollegen und Vorgesetzten bedanken, insbesondere für die Hilfe von Dipl.- Ing. Martin Zöhrer und bei Dipl.- Ing. Dr.techn. Michael Höflinger, der mit seinem aufgebrachten Verständnis und Ressourcenmanagement, die Vereinigung von Abschluss und Beruf möglich gemacht hat.

Kurzfassung

Für die Umsetzung eines projektierten Schnellstraßenausbaus in Oberösterreich, kommt es bei der Herstellung eines Tunnelbauwerkes aufgrund der geologischen Verhältnisse zum Sprengvortrieb. Durch den Einsatz von Explosivstoffen entstehen Sprengschwaden, die Schadstoffe wie zum Beispiel Nitrat oder Ammonium enthalten, die sich auf dem Ausbruchsmaterial ablagern können. Im Zuge der Trassengestaltung des Projekts, wird das Ausbruchsmaterial für die Modellierung des Geländes vor Ort verwendet. Um bei Niederschlagsereignissen eine Eluation der Schadstoffe aus der Geländemodellierung in die Umwelt zu vermeiden, muss das anfallende Niederschlagswasser über ein geeignetes Drainagesystem gesammelt und behandelt werden, bevor es in den nächsten Vorfluter abgeleitet wird. Für die Behandlung des hauptsächlich mit Stickstoffverbindungen (Ammonium-N, Nitrit-N) und Trübstoffen belasteten Drainageabwassers, wurde im UVP-Verfahren eine erweiterte Reinigungsanlage inkl. Voruntersuchungen im Labormaßstab vorgeschrieben. Für die Entfernung von Ammoniumstickstoff wurde das Verfahren des Ionenaustauschs bzw. Adsorption mittels Zeolith, eingesetzt in Druckfiltern gewählt. Zur Ermittlung der Adsorptions-Eigenschaften des in Frage kommenden natürlichen Zeolith-Materials und zur Verifikation der Reinigungsleistung im Filterbetrieb, wurden im Zuge der geständlichen Arbeit, vier Laborversuche durchgeführt. Im ersten Versuch wurde für verschiedene Korngrößen eines natürlichen Zeolithproduktes die maximale Ionenaustausch-Kapazität (CEC) ermittelt, um Aussagen über die Austauschfähigkeit und den Einfluss der Korngröße des Zeoliths tätigen zu können. Die Höhe der angegebene Austauschfähigkeit des verwendeten natürlichen Klinoptiloliths aus der Slowakei mit einem Korngrößenbereich von $< 0,50\text{--}1,0\text{ mm}$ wurde zu 70 bis 90% erreicht. Eine höhere Adsorption konnte hingegen den Erwartungen bei größerem Korndurchmesser festgestellt werden. Im zweiten Schritt wurden mittels 24-stündigen Schüttel oder „Batch“-Versuchen die Adsorptionskinetik und damit das Adsorptionsverhalten in Abhängigkeit von der Zeit, von drei ausgewählten granulierten Zeolithen (zwei davon natürlichen Ursprungs, eines synthetisiert), näher untersucht. Dabei konnten mit den natürlichen Klinoptilolith-Produkten mit Korngrößenverteilungen von $0,5\text{--}2,5\text{ mm}$ und einer $\text{NH}_4 - \text{N}$ -Konzentration im Bereich von 280 mg/L , maximale Beladungshöhen von ca. $11\text{ mg NH}_4 - \text{N/g}$ erreicht werden. Nach 15 minütiger Kontaktzeit wiesen die natürlichen Produkte ca. 34-38% der Endbeladungshöhe auf. Das synthetische Granulat erreichte nach 24 h eine Beladungshöhe von ca. 31 mg/g und nach 15 Minuten 47% der Endbeladungshöhe. Mit den selben Zeolith-Materialien sind im Anschluss in einem dritten, weiteren 24h-Schüttelversuch, die Gleichgewichtsbeladungen und Adsorptionsisotherme nach Freundlich, sowie Langmuir bestimmt worden, um das Adsorptionsverhalten beschreiben und vergleichen zu können. Dabei ergaben sich Beladungshöhen von ca. $9\text{--}14\text{ mg NH}_4 - \text{N/g}$ für die natürlichen Zeolithe und ca. $20\text{--}39\text{ mg NH}_4 - \text{N/g}$ für das modifizierte Granulat. Die Isotherme nach Freundlich und Langmuir beschreiben die Daten zufriedenstellend, die Berechnung für die maximale Beladungshöhe nach Langmuir werden jedoch als zu hoch interpretiert und weisen auf eine unzureichende Streuung der Daten für die gegebenen Randbedingungen hin. Der vierte Versuch umfasste mehrere Versuchsreihen von labormaßstäblichen Säulen-Untersuchungen, in welchen die ausgewählten Zeolithe als Filtermaterial verwendet wurden. Hierbei wurde eine real zu erwartende Zulaufkonzentration gewählt und in erster Linie die Standzeit des Filters unter den Bedingungen unterschiedlicher Zulaufgeschwindigkeiten untersucht. Die Standzeit, bis zum Erreichen der vollständigen Ammonium-Aufnahmekapazität der natürlichen Zeolith-Granulate,

lag im Schnitt bei sieben Tagen. Der Ammonium-Durchbruch im Ablauf, wurde teils nach weniger als einem Tag detektiert. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Durchflussgeschwindigkeit, Standzeit des Filters und Einfluss auf die Beladungshöhe konnte nicht festgestellt werden. Im Zuge der Recherche und Versuchsdurchführungen dieser Arbeit, konnte die Eignung von Zeolith zur Entfernung von Ammonium-Stickstoff aus wässrigen Lösungen bestätigt und Kenntnisse für den Betrieb der geplanten Reinigungsanlage gewonnen werden. Des Weiteren lassen sich Verfahrensanweisungen und Optimierungen für zukünftige, ähnliche Anwendungsverfahren und Laborvoruntersuchungen ableiten.

Abstract

For the implementation of a planned highway extension in Upper-Austria, due to the geological conditions, the construction of a tunnel structure requires excavation by means of blasting. Due to the usage of explosives, blasting vapors occur, whereby pollutants such as nitrate or ammonium can be deposited on the excavated material. The excavation-material is further used for modeling the terrain on site. To prevent leaching of pollutants from the terrain modeling into the environment during precipitation events, the drainage water has to be collected and treated by a suitable drainage system, before being discharged into the nearest receiving waterbody. For the treatment of the drainage sewage, which is mainly polluted with nitrogen compounds (ammonia, nitrite) and turbidity substances, an extended treatment plant including preliminary laboratory-scale tests was prescribed in the Environmental Impact Assessment (EIA). For the removal of ammonium-nitrogen, the process of ion exchange or adsorption with zeolite, used in pressure filters, was selected. To determine the adsorption properties of the natural zeolite material under consideration and the purification performance in filter operation, four laboratory tests were carried out in the course of this thesis. In the first test, the maximum ion-exchange-capacity (CEC) was determined for different grain sizes of a natural zeolite product, in order to be able to make statements about the exchange capacity and the influence of the grain size. The specified exchange-capacity for the used natural clinoptilolith granulate from Slovakia with a grain size fraction $< 0,50\text{-}1,00\text{ mm}$, was confirmed in a range from 70-90%. Against presumptions, a higher adsorption was detected with larger grain size. In the second step, the adsorption kinetics and thus the adsorption behavior as a function of time, of three selected granulated zeolites (two of natural origin, one synthesized) were described in more detail by means of 24-hour batch-experiments. The natural clinoptilolith-products with grain fractions from 0,5 to 2,5 mm showed maximum loading from ca. $11\text{ mg NH}_4 - \text{N/g}$ when loaded with ammonium solution with a concentration of $280\text{ mg NH}_4 - \text{N/L}$. After 15 minutes of contact time, the natural products reached ca. 34-38% of the final loading. The synthesized granulate reached a loading of 31 mg/g after 24 h and 47% of the final loading after 15 minutes contact time. With the same zeolite materials, the equilibrium loadings and adsorption isotherms according to Freundlich and Langmuir were then determined in a third, further 24h batch-experiment, in order to describe the performance of adsorption. The natural zeolites reached an amount from ca. $9\text{-}14\text{ mg NH}_4 - \text{N/g}$ and the modified granulate a loading of ca. $20\text{-}39\text{ mg NH}_4 - \text{N/g}$. The Freundlich and Langmuir- Isotherms provided a satisfactory fit for the data, but the maximum-loading according to Langmuir can be interpreted as too high and therefore leads to the conclusion of a lack of data scattering for the setup. The fourth test comprised several series of laboratory-scale column tests with the same zeolites as filter material. Here, a real expected feed concentration was selected and primarily the durability of the filter under the conditions of different feed velocities was investigated. The durability/service life until the full ammonium loading capacity was reached, was on average seven days for the natural zeolite granules. The breakthrough of ammonium in the discharge was detected in less than one day in some cases. A definite correlation between flow rate, filter-durability and influence on the amount of loading, could not be established. In the course of the research and experimental work of this thesis, the aptitude of zeolite for the removal of ammonium nitrogen from aqueous solutions could be confirmed and knowledge, for the operation of the planned treatment plant could be gained. Furthermore,

process instructions and optimizations for future, similar application procedures and preliminary laboratory tests can be derived.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	16
1.1	Kurzbeschreibung Projekt <i>S10 Mühlviertler Schnellstraße</i> und Gewässerschutz . .	17
1.2	erwartete Zulaufkonzentrationen zufolge Sprengmittelrückständen	21
1.3	UVP-Auflagen, Ablaufanforderungen	22
1.4	Anlagenbeschreibung - Erweiterte Reinigungsanlage/Neutralisationsanlage	25
2	Grundlagen und Stand der Technik	29
2.1	Ammonium-Stickstoff, Schadstoffe, Parameter	29
2.1.1	Ammonium und Schadstoffe in Sprengabwässern	31
2.2	Zeolith	32
2.2.1	Zeolith - Allgemein	32
2.2.2	Zeolith - Klinoptilolith	33
2.3	Adsorption	33
2.3.1	Begriffe und Definition	33
2.3.2	Adsorptionskinetik	35
2.3.3	Adsorption $\neq$ Absorption	35
2.3.4	Adsorptionsgleichgewicht und Adsorptionsisotherme	36
2.3.5	Einflüsse auf die Adsorption von Ammonium	39
2.4	Verfahren zur Ammonium- bzw. Stickstoffentfernung	42
2.4.1	Biologische Verfahren	43
2.4.2	Membranverfahren	48
2.4.3	Ionenaustausch und geeignete Adsorptionsmaterialien	49
2.4.4	sonstige Verfahren	50
2.4.5	Vergleich und Eignung der Verfahren	50
3	Material und Methoden	52
3.1	verwendetes Zeolith-Material	52
3.2	Versuche	54
3.2.1	Überblick der Versuchsreihen	54
3.2.2	Versuch I: max. Austauschkapazität	55
3.2.3	Versuch II: Adsorption - Schüttelversuche	59
3.2.4	Versuch III: Gleichgewichtsbestimmung-Schüttelversuche	62
3.2.5	Versuch IV: Säulenversuche	64
3.3	Analysemethoden, Labor	71
4	Ergebnisse	73
4.1	Ergebnisse Versuch I: max. Austauschkapazität	73
4.2	Ergebnisse der Feuchtebestimmung-Versuch II + III	75
4.3	Ergebnisse Versuch II: Adsorption-Schüttelversuche	76
4.3.1	Überblick: Versuchsreihen II-A, II-B, II-C	76
4.3.2	Detaillergebnisse Versuchsreihe II-A (<i>Natural Zeolite</i>)	79
4.3.3	Detaillergebnisse Versuchsreihe II-B (<i>KÖSTROLITH®</i>)	80

4.3.4	Detailergebnisse Versuchsreihe II-C (<i>CLP85+</i>)	81
4.4	Ergebnisse Versuch III: Gleichgewichtsbestimmung-Schüttelversuche	81
4.4.1	Überblick: Versuchsreihen III-A, III-B, III-C	81
4.4.2	Detailergebnisse Versuchsreihe III-A (<i>Natural Zeolite</i>)	85
4.4.3	Isotherme nach Freundlich/Langmuir für III-A	87
4.4.4	Detailergebnisse Versuchsreihe III-B (<i>KÖSTROLITH®</i>)	88
4.4.5	Isotherme nach Freundlich/Langmuir für III-B	90
4.4.6	Detailergebnisse Versuchsreihe III-C (<i>CLP85+</i>)	91
4.4.7	Isotherme nach Freundlich/Langmuir für III-C	92
4.5	Ergebnisse Versuch IV: Säulenversuche	94
4.5.1	Überblick Ergebnisse Säulenversuche	94
4.5.2	Versuch IV-A- (<i>Natural Zeolite</i> , DM 3,17 mm)	101
4.5.3	Versuch IV-B- (<i>Natural Zeolite</i> , DM 1,85 mm)	103
4.5.4	Versuch IV-C (<i>Natural Zeolite</i> , DM 2,54 mm)	105
4.5.5	Versuch IV-D-01 (<i>KÖSTROLITH®</i> , DM 2,54 mm)	108
4.5.6	Versuch IV-D-02 (<i>CLP85+</i> , DM 2,54 mm)	109
5	Zusammenfassung und Ausblick	111
A	Anhang A	115
A.1	ad Versuch I -maximale Austauschkapazität	115
A.2	ad Versuch II-Adsorption	116
A.2.1	ad Detailergebnisse Versuchsreihe II-A (<i>Natural Zeolite</i>)	116
A.2.2	ad Detailergebnisse Versuchsreihe II-B (<i>KÖSTROLITH®</i>)	117
A.2.3	ad Detailergebnisse Versuchsreihe II-C (<i>CLP85+</i>)	118
A.3	ad Versuch III-Gleichgewicht	120
A.3.1	ad Detailergebnisse Versuchsreihe III-A (<i>Natural Zeolite</i>)	120
A.3.2	ad Detailergebnisse Versuchsreihe III-B, <i>KÖSTROLITH®</i>	122
A.3.3	ad Detailergebnisse Versuchsreihe III-C (<i>CLP85+</i>)	124
A.4	ad Versuch IV- Säulenversuche	126
A.4.1	ad Versuch IV-A- (<i>Natural Zeolite</i> , DM 3,17 mm)	126
A.4.2	ad Versuch IV-B (<i>Natural Zeolite</i> , DM 1,85 mm)	128
A.4.3	ad Versuch IV-C (<i>Natural Zeolite</i> , DM 2,54 mm)	130
A.4.4	ad Versuch IV-D-01 (<i>KÖSTROLITH®</i> , DM 2,54 mm)	132
A.4.5	ad Versuch IV-D-02 (<i>CLP85+</i> , DM 2,54 mm)	133

Abbildungsverzeichnis

1.1	Streckengrafik S 10 Mühlviertler Straße, inkl. Hervorhebung des relevanten Bereiches - Reinigungsstufe, adaptiert nach [25], S.5, Abbildung 1	18
1.2	Übersicht, Planausschnitt des Lageplans Baulos 01, Baustelleneinrichtungsfläche 01-01, Geländemodellierung Freistadt Nord, ARGE S10 NORD: SCHNEIDER - KMP, Schneider Consult Ziviltechniker GmbH, Vorabzug 25.08.2022	20
1.3	Abschätzung der zu erwartenden Konzentrationen an $NH_4 - N$ / $NO_3 - N$ (rechts) und $NO_2 - N$ (links), adaptiert nach [45], Abbildung 2	22
1.4	Neutralisationsanlage, Planausschnitt des Lageplans Baulos 01, Baustelleneinrichtungsfläche 01-01, Geländemodellierung Freistadt Nord, ARGE S10 NORD: SCHNEIDER - KMP, Schneider Consult Ziviltechniker GmbH, Vorabzug 25.08.2022	25
1.5	Anlagenschema der erweiterten Reinigungsstufe/Neutralisationsanlage für Sickerwässer aus der Geländemodellierung (aus den Ausschreibungsunterlagen [45]).	26
2.1	schematische Darstellung für die Begriffe der Adsorption in Anlehnung an [44], S. 6, Abb.2.1	34
2.2	Unterschiedliche Bedeckung in Zusammenhang mit den Adsorptionsisothermen in Anlehnung an IUPAC, nach [1] Figure 2., S. 230	37
2.3	Adsorptions-Isotherme nach Langmuir inkl. Grenzwertbetrachtungen und Isotherme nach Freundlich, in Anlehnung an [56], Abb. 1 und [59], Abb. 2.7	39
2.4	Verfahrenskonzept zur Stickstoffentfernung, Zweistufige Biofiltration [54], S. 212	46
2.5	Einteilung druckbetriebener Membranverfahren in Anlehnung an [39] bzw. Seyfried et al. 1995	48
3.1	Getrocknete und gesiebte, ausgewählte Probenfraktionen	56
3.2	Zeolith Produkte; getrocknet; links: <i>CLP85+</i> - Umwelttechnik GmbH, mitte: <i>Natural Zeolite- ZEOCEM®</i> , rechts: <i>KÖSTROLITH® 13XBFK</i>	59
3.3	Versuch mittels Magnetrührer, Trübung nach 24h, Probenreihe A	60
3.4	Versuch II mittels Rotator, Trübung nach 24h, Probereihe A	60
3.5	Schüttelversuch am Rotator, Proben triplicate A und B, Spezialkolben rechts außen	61
3.6	Beispiel einer Versuchssäule DM 32 mm, inkl. Verschluss/Auslass, Füllung <i>KÖSTROLITH®</i>	65
3.7	Versuchsaufbau für Säule 03+04, inkl. Schlauchpumpe und Pumpschläuche, Füllmaterialien: im Vordergrund, links <i>KÖSTROLITH®</i> , im Hintergrund, rechts <i>CLP58+</i>	66
3.8	Durchführung des Versuchs IV-A und IV-B, Säulen 1-4 (<i>Natural Zeolite, ZEOCEM®</i>)	67
3.9	Säule des Versuchs IV-A-01 nach Ausbau, „Riff-Struktur“ erkennbar	69
3.10	Konzentrations-Profil für eine „single-solute adsorption“ in einem Festbett-Adsorber, nach [62] S.170, Figure 6.1	70
4.1	Ammonium-Stickstoff-Beladung der Versuchsreihen A, B und C in mg/g, aufgetragen über den Zeitraum von 24h	77
4.2	Nitrat-Konzentration, Versuchsreihen A, B und C in mg/L inkl. Trendlinien, aufgetragen über den Zeitraum von 24 h (logarithmisch, Basis 2)	78

4.3	Zusammenstellung der Ergebnisse Versuchsreihen A/B/C, Gleichgewichtsbeladung nach 24h $NH_4 - N$ inkl. Isotherme nach Langmuir und Freundlich	84
4.4	Linearisierungen nach Freundlich für Versuch III-A	87
4.5	Linearisierungen nach Langmuir für Versuch III-A	87
4.6	Versuchsdaten inkl. Isotherme nach Freundlich und Langmuir für Versuch III-A .	88
4.7	Linearisierungen nach Freundlich für Versuch III-B	90
4.8	Linearisierungen nach Langmuir für Versuch III-B	90
4.9	Versuchsdaten inkl. Isotherme nach Freundlich und Langmuir für Versuch III-B .	91
4.10	Linearisierungen nach Freundlich für Versuch III-C	92
4.11	Linearisierungen nach Langmuir für Versuch III-C	93
4.12	Versuchsdaten inkl. Isotherme nach Freundlich und Langmuir für Versuch III-C .	93
4.13	Auswertung NH_4-N Verhältnis/Filterbettvolumen für IV-A01+02	96
4.14	Auswertung NH_4-N /Filterbettvolumen für IV-B-01+02	96
4.15	Auswertung NH_4-N -Verhältnis/Filterbettvolumen für IV-C-01+02	97
4.16	Auswertung NH_4-N -Verhältnis/Filterbettvolumen für IV-D-01	97
4.17	Auswertung NH_4-n -Verhältnis/Filterbettvolumen für IV-D-02	98
4.18	Vergleich der Versuchsreihen IV-A bis IV-C im Mittel	98
4.19	vereinfachte lineare Beziehung Q/BV für IV-A/B/C	100
4.20	Konzentrationsbereich der Versuchslösung bez. auf 15 min. Regenereignis, Ausschnitt aus Abbildung 1.3, nach [45]	101
A.1	Auswertung NO_3-N -Konzentration/Filterbettvolumen für IV-A	127
A.2	Auswertung NO_3-N -Konzentration/Filterbettvolumen für IV-B	129
A.3	Auswertung NO_3-N -Verhältnis/Filterbettvolumen für IV-C	131
A.4	Auswertung NO_3-N -Verhältnis/Filterbettvolumen für IV-B-01	133
A.5	Auswertung NO_3-N -Verhältnis/Filterbettvolumen für IV-B-02	134

Tabellenverzeichnis

1.1	Eckdaten des Vorhabens, aus [25] S.6, Tabelle 1	17
1.2	Massen der Geländemodellierungen, aus [25], Maßnahmensteckbrief VM_06 . . .	20
1.3	Stickstoffausträge in die Umwelt inkl. Reduzierung der Witterungselueation über Jahresverlauf bei spez. Sprengmittelverbrauch von 800 kg/KT nach [23], S.225, (KT - Kalendertag, SV - Sprengmittelverbrauch)	21
1.4	Grenzwerte der Sickerwässer aus der Geländemodellierung, aus [25], Maßnahmensteckbrief M_25_bau	23
1.5	genehmigte Konsenswerte nach UVP-Auflage 11.11 (10.01 für EC) für die Einleitung in den Vorfluter; Zielkonzentration [45]	24
1.6	Anforderungen und Betriebsparameter des Zeolith-Filters, adaptiert nach [45] . .	27
2.1	Überblick der Stickstoffverbindungen nach [52]	29
2.2	Überblick von weiteren relevanten Abwasserparametern und möglichen Schadstoffen (vgl. [37], 4/20-29, [52], [38], [18]).	30
2.3	Auszug von Schadstoff-Schwellenwerten, aus [15], S.8, Anlage 1, Schwellenwerte bzw. Ausgangspunkt für Trendumkehr	31
2.4	Überblick der biologischen Reinigung nach ÖNORM B 2508 [46]	44
3.1	Spezifikationen des Zeolith-Produkts von <i>ZEOCEM</i> [®] , aus [65], [63]	52
3.2	Spezifikationen des Zeolith-Produkts von Umwelttechnik GmbH Berlin, aus [66] .	53
3.3	Spezifikationen des synthetischen Produkts von <i>CWK - Bad Köstritz</i> , aus [16] . .	54
3.4	Überblick der Versuchsreihen	55
3.5	Unterteilte Kornfraktionen Zeolith <i>ZEOCEM</i> [®] für Versuch I	56
3.6	eingewogene Probenmassen Versuch I	57
3.7	CEC -Ammonium-Äquivalenz	58
3.8	Plot-Darstellungen und Auswertungen nach Langmuir in Anlehnung an [60], Table 3 bzw. Chen (2015)	64
3.9	Volumina der Versuchssäulen	65
3.10	Überblick der durchgeführten Säulenversuche	68
3.11	Beschreibung und Auflistung der Analysemethoden nach [50]	71
4.1	Versuch I- Versuchsergebnisse der Beladungsphase, desorbierte Kationen, Bestimmung der Kationenaustauschkapazität (CEC) in meq/100g	73
4.2	Versuch I: Versuchsergebnisse der Entladungsphase/Ammonium-Desorption, Rückschluss auf Beladung	74
4.3	Versuch I: Versuchsergebnisse der Entladungsphase, Rückschluss auf NH_4^+ -Adsorption, meq/100g und Kontrolle CEC	75
4.4	Feuchtegehalt der getrockneten Probematerialien in Masse-%	76
4.5	Vergleich der Versuchsergebnisse der Produkte zu den unterschiedlichen Entnahmezeitpunkten - NH_4 - N-Beladung in mg/g im Mittel	76
4.6	Vergleich der Versuchsergebnisse der Produkte zu den unterschiedlichen Entnahmezeitpunkten - NO_3 - N-Konzentration in mg/L im Mittel	78
4.7	Auswertung NH_4 - N-Beladung Versuchsreihe II-A (<i>Natural Zeolite</i>)	79

4.8	Auswertung $NH_4 - N$ -Beladung, Versuchsreihe II-B <i>KÖSTROLITH® 13XBFK</i> .	80
4.9	Auswertung $NH_4 - N$ -Beladung Versuchsreihe II-C (<i>CLP85+</i>)	81
4.10	Vergleich der Versuchsergebnisse der Produkte zu den unterschiedlichen Entnah- mezeitpunkten - $NH_4 - N$ -Beladung in mg/g im Mittel	82
4.11	Vergleich der Versuchsergebnisse der Produkte zu den unterschiedlichen Entnah- mezeitpunkten - $NO_3 - N$ -Konzentration im Mittel	83
4.12	Parameter nach Freundlich für Versuche III-A, III-B und III-C für 24h und $c_0 = 275 - 290NH_4 - N - mg/L$	83
4.13	Parameter nach Langmuir für Versuche III-A, III-B und III-C für 24h und $c_0 =$ $275 - 290NH_4 - N - mg/L$	84
4.14	Parameter nach Freundlich und Langmuir, Vergleichsergebnisse anderer Autoren für die Adsorption von Ammonium mit natürlichem Zeolith	85
4.15	Auswertung $NH_4 - N$ -Beladung Versuchsreihe III-A mit 0,5, 1,0 und 3,0 g Zeolith (<i>Natural Zeolite</i>)	86
4.16	Parameter nach Freundlich und Langmuir für Versuch III-A (<i>ZEOCEM</i>)	87
4.17	Auswertung $NH_4 - N$ -Beladung Versuchsreihe III-B mit 0,5, 1,0 und 3,0 g (<i>KÖSTROLITH®</i>)	89
4.18	Parameter nach Freundlich und Langmuir für Versuch III-B (<i>KÖSTROLITH®</i>) .	90
4.19	Auswertung $NH_4 - N$ -Beladung Versuchsreihe III-B mit 0,5, 1,0 und 3,0 g Zeolith (<i>CLP85+</i>)	92
4.20	Parameter nach Freundlich und Langmuir für Versuch III-C <i>CLP85+</i>	93
4.21	Überblick der Ergebnisse des Spülvorganges; Anionen und Kationen; Kontrolle der Vorbelastung	94
4.22	Überblick der Ergebnisse des Spülvorganges; Ammonium- und Nitrat-Stickstoff; pH und Temp.; Kontrolle der Vorbelastung	94
4.23	Überblick der Versuchsergebnisse IV	95
4.24	Durchflussvolumina, EBCT, BV; IV-A-01	102
4.25	$NH_4 - N$ Analyseergebnisse, Verhältnis c/c_0 und Beladung; IV-A-01	102
4.26	Durchflussvolumina, EBCT, BV; IV-A-02	103
4.27	$NH_4 - N$ Analyseergebnisse, Verhältnis c/c_0 und Beladung; IV-A-02	103
4.28	Durchflussvolumina, EBCT, BV; IV-B-01	104
4.29	$NH_4 - N$ Analyseergebnisse, Verhältnis c/c_0 und Beladung; IV-B-01	104
4.30	Durchflussvolumina, EBCT BV: IV-B-02	105
4.31	$NH_4 - N$ Analyseergebnisse, Verhältnis c/c_0 und Beladung; IV-B-02	105
4.32	Durchflussvolumina, EBCT BV: IV-C-01	106
4.33	$NH_4 - N$ Analyseergebnisse, Verhältnis c/c_0 und Beladung; IV-C-01	107
4.34	Durchflussvolumina, BV: IV-C-02	107
4.35	$NH_4 - N$ Analyseergebnisse, Verhältnis c/c_0 und Beladung; IV-C-02	108
4.36	Durchflussvolumina, BV: IV-D-01	109
4.37	$NH_4 - N$ Analyseergebnisse, Verhältnis c/c_0 und Beladung; IV-D-01	109
4.38	Durchflussvolumina, BV: IV-D-02	110
4.39	$NH_4 - N$ Analyseergebnisse, Verhältnis c/c_0 und Beladung; IV-D-02	110
5.1	Zusammenfassung der $NH_4 - N$ -Beladung	114
A.1	Versuch I- Versuchsergebnisse der Beladungsphase mit $NH_4 - N$: Mittel der pH-Wert-Messungen	115
A.2	Versuch I- Versuchsergebnisse der Desorption: Mittel der pH-Wert-Messungen . .	115
A.3	Auswertung $NO_3 - N$ -Beladung/Entladung, Versuchsreihe II-A (<i>Natural Zeolite</i>)	116

A.4	Ergebnisse pH-Wert- und Temperaturmessungen, Versuchsreihe II-A (<i>Natural Zeolite</i>)	116
A.5	Analyseergebnisse Ammonium und Nitrat, sowie pH- und Temperaturmesswerte der Stammlösung, II-A-S (<i>Natural Zeolite</i>)	117
A.6	Auswertung NO_3 -Beladung, Versuchsreihe II-B, <i>KÖSTROLITH</i> ®	117
A.7	Ergebnisse pH-Wert- und Temperaturmessungen, Versuchsreihe II-B, <i>KÖSTROLITH</i> ®	118
A.8	Analyseergebnisse Ammonium und Nitrat, sowie pH- und Temperaturmesswerte der Stammlösung, II-B-S, <i>KÖSTROLITH</i> ®	118
A.9	Auswertung NO_3 -Beladung Versuchsreihe II-C (<i>CLP85+</i>)	118
A.10	Ergebnisse pH-Wert- und Temperaturmessungen, Versuchsreihe II-C (<i>CLP85+</i>) .	119
A.11	Analyseergebnisse Ammonium und Nitrat, sowie pH- und Temperaturmesswerte der Stammlösung, II-C-S (<i>CLP85+</i>)	119
A.12	Auswertung NO_3 -Beladung/Änderung Versuchsreihe III-A mit 0,5, 1,0 und 3,0 g Zeolith (<i>Natural Zeolite</i>)	120
A.13	Ergebnisse pH-Wert- und Temperaturmessungen, Versuchsreihe III-A (<i>Natural Zeolite</i>)	121
A.14	Analyseergebnisse Ammonium und Nitrat, sowie pH- und Temperaturmesswerte der Stammlösung, III-S (<i>Natural Zeolite</i>)	121
A.15	Auswertung NO_3 – N-Beladung/Änderung Versuchsreihe III-B mit 0,5, 1,0 und 3,0 g Zeolith, <i>KÖSTROLITH</i> ®	122
A.17	Analyseergebnisse Ammonium und Nitrat, sowie pH- und Temperaturmesswerte der Stammlösung, III-S, <i>KÖSTROLITH</i> ®	123
A.16	Ergebnisse pH-Wert- und Temperaturmessungen, Versuchsreihe III-B, <i>KÖSTROLITH</i> ®	123
A.18	Auswertung NO_3 – N-Beladung/Änderung Versuchsreihe III-B mit 0,5, 1,0 und 3,0 g Zeolith (<i>CLP85+</i>)	124
A.19	Ergebnisse pH-Wert- und Temperaturmessungen, Versuchsreihe III-C (<i>CLP85+</i>)	125
A.20	Analyseergebnisse Ammonium und Nitrat, sowie pH- und Temperaturmesswerte der Stammlösung, III-S (Teil von II-S, Tabelle A.5) (<i>CLP85+</i>)	125
A.21	NH_4 – N und NO_3 – N-Konzentration der Stammlösung/Zulauf; pH und Temp. IV-A-01/02	126
A.22	NO_3 – N Analyseergebnisse, Verhältnis c/c_0 und Beladung/Entladung; IV-A-01	126
A.23	NO_3 – N Analyseergebnisse, Verhältnis c/c_0 und Beladung/Entladung; IV-A-02	127
A.24	NH_4 – N und NO_3 – N-Konzentration der Stammlösung, pH und Temp: IV-B-01/02	128
A.25	NO_3 – N Analyseergebnisse, Verhältnis c/c_0 und Beladung; IV-B-01	128
A.26	NO_3 – N Analyseergebnisse, Verhältnis c/c_0 und Beladung; IV-B-02	129
A.27	NH_4 – N und NO_3 – N-Konzentration der Stammlösung, pH und Temp.: IV-C-01/02	130
A.28	NO_3 – N-Analyseergebnisse, Verhältnis c/c_0 und Beladung; IV-C-01	130
A.29	NO_3 – N Analyseergebnisse, Verhältnis c/c_0 und Beladung; IV-C-02	131
A.30	NH_4 – N und NO_3 – N Konzentration der Stammlösung; IV-D-01/02	132
A.31	NO_3 – N Analyseergebnisse, Verhältnis c/c_0 und Beladung/Entladung; IV-D-01	132
A.32	NO_3 – N Analyseergebnisse, Verhältnis c/c_0 und Beladung; IV-D-02	133

Kapitel 1

Einleitung und Problemstellung

Im Zuge einer Erweiterung der *Mühlviertler Schnellstraße S10, Freistadt Nord - Rainbach Nord* (Oberösterreich), werden Kunstbauwerke wie eine Brücke, eine Einhausung und ein 995 m langes Untertragebauwerk (Tunnel Vierzehn) errichtet. Aufgrund der geologischen Verhältnisse wird der Tunnel und Einschnitte der Trasse, größtenteils mittels Sprengabtrag hergestellt. Das dabei anfallende Ausbruch- und Aushubmaterial soll umliegend, in Nähe des Tunnelportals oder entlang der Trasse als Geländemodellierung wieder eingebracht und verwertet werden. Im Bereich der Geländemodellierungen liegen bestehende Bäche, die nach Fertigstellung und auch während der Bauphase als Vorfluter dienen. Da es beim Sprengvorgang zu einer Kontamination des Ausbruchsmaterials kommt (Rückstände aus Sprengmitteln, vorwiegend Ammonium-Stickstoff) und in der Bauphase kein oder nur ein mangelhafter natürlicher Bodenfilter im Bereich der Ausbringung vorhanden ist, wurde ein Drainagesystem inkl. einer erweiterten Reinigungsanlage behördlich vorgeschrieben und geplant. Der Niederschlag im Gebiet der Geländemodellierung, welcher Schadstoffe aus dem Ausbruchsmaterial auswäscht, muss gesammelt, abgeleitet und bei Überschreitung von Grenzwerten ($NH_4 - N$, $NO_2 - N$, Schwebstoffe etc.) weitergehend behandelt werden. Durch die zusätzliche Reinigungsanlage sollen so die Auflagen des UVP-Verfahrens eingehalten werden und ein Schadstoffeintrag, vorrangig Ammonium, durch Sickerwasser in die Vorflut direkt bzw. indirekt über das Einzugsgebiet des Vorfluters oder in das Grundwasser verhindert werden (vgl. [25]). Es handelt sich dabei um eine Anlage, die vorwiegend aus modularen Elementen besteht (Containeranlage) und das Ziel verfolgt, eine möglichst mobile Einheit darzustellen, die bei anderen Abschnitten oder zukünftigen Bauprojekten Verwendung finden kann. Die Kerntechnik dieser Anlage stellt der Zeolith-Filter zur Entfernung des Ammonium-Stickstoffs (mittels Ionenaustauschverfahren) dar. Um einen effektiven Betrieb des Filters zu gewährleisten, wurden in dieser Arbeit folgende Fragestellungen bearbeitet:

- Welchen Einfluss hat die Korngröße/die Kornfraktion des Zeolith-Materials auf die Adsorptionsfähigkeit?
- Wie hoch ist die maximale Adsorptionskapazität des in Frage kommenden Materials?
- Welche Standzeit des Filters stellt sich ein (Erschöpfung der Ionenaustauschkapazität -> Filtertausch)?
- Welchen Einfluss hat die Durchflussgeschwindigkeit auf die Reinigungsleistung, respektive Entfernung von Ammonium-Stickstoff?

Um einen groben Überblick der Situation zu erhalten und den Hintergrund zur erweiterten Reinigungsanlage zu skizzieren, wurden in den folgenden Abschnitten des Kapitels 1, Auszüge und Informationen von Technischen Berichten, UVP, Maßnahmenbericht und Teile von Ausschreibungsunterlagen für das Projekt S10 Mühlviertler Schnellstraße verwendet (siehe z.B. [25], [23],[45]). Es handelte sich dabei zum Verfassungszeitpunkt um Dokumente aus der Planungsphase und dementsprechend teilweise um Vorabzüge.

1.1 Kurzbeschreibung Projekt S10 Mühlvierter Schnellstraße und Gewässerschutz

Die S 10 Mühlvierter Schnellstraße (Abschnitt Nord) schließt an das Ausbauende der bestehenden S 10 an und erweitert diese. Damit soll die B 310 Mühlvierter Straße, die eine der stärksten belasteten Straßenabschnitte Oberösterreichs ist, entlastet werden und stellt des Weiteren eine Anbindung an das in Zukunft hochrangige Transeuropäische Straßennetz (Trans European Road Network - TERN) dar. Die S10 ist Teilabschnitt des Korridors Linz-Prag (Korridor 4, Prag-Brünn-Wien) und soll in zwei Abschnitten hergestellt werden. Der gegenständliche Teil stellt mit einer Gesamtlänge von ca. 7.481 m, den ersten Abschnitt dar (vgl. [25]).

Die nachfolgende Tabelle 1.1 aus dem zugehörigen Massnahmenbericht der Umweltverträglichkeitserklärung, enthält einige Eckdaten und gibt einen Überblick über das Projekt.

Tab. 1.1: Eckdaten des Vorhabens, aus [25] S.6, Tabelle 1

Allgemeines zur S 10 Mühlvierter Schnellstraße, Abschnitt Freistadt Nord bis Rainbach Nord	
Gesamtlänge	- Richtungsfahrbahn Prag: 6738,8 m - Richtungsfahrbahn Linz: 7153,3 m
Anzahl der Fahrstreifen	durchgehend 2 Fahrstreifen je Richtungsfahrbahn mit Mitteltrennung und Abstellstreifen
Projektierungsgeschwindigkeit	$V_P = 130$ km/h zulässige Höchstgeschwindigkeit nördlich des Tunnel Vierzehn 130 km/h südl. Tunnel Vierzehn und Einhausung Rainbach 100 km/h
Längsneigung	- maximal 4% bei offener Streckenführung - maximal 2,99% im Tunnel
Anschlussstellen	- Anschlussstelle Freistadt Nord - Halbanschlussstelle Rainbach West - provisorische Anbindung an den Bestand (Funktion einer Halbanschlussstelle)
Wesentliche Kunstbauwerke	
<i>Tunnel Vierzehn</i>	2 röhrieger Straßentunnel mit Richtungsverkehr, Länge ca. 995 m (Länge Oströhre: 995,00 m, Länge Weströhre: 994,59 m)
Grottenthalbrücke	Lichte Weite: 80 m
Einhausung Rainbach	2 röhrieger Straßentunnel mit Richtungsverkehr, Länge 255 m
Unterführung Wirtschaftsweg mit Wildquerung	Lichte Weite: 50 m

Der für die Reinigungsstufe im Baulos 01 relevante Bereich (Tunnel Vierzehn, Geländemodellierung Bereich Freistadt Nord) wurde in der anschließenden Streckengrafik hervorgehoben. Eine detailliertere Übersicht der Anlage, die Trassenführung, die Lage des Bachs und der Drainagen sind den Ausschnitten des Lageplans 1.2 und 1.4 des nachfolgenden Kapitels 1.4 zu entnehmen.



Abb. 1.1: Streckengrafik S 10 Mühlviertler Straße, inkl. Hervorhebung des relevanten Bereiches - Reinigungsstufe, adaptiert nach [25], S.5, Abbildung 1

Im folgenden Ausschnitt des Lageplans (Abbildung 1.2) ist der Bereich Freistadt-Nord mit dem zugehörigen Gewässerschutzsystem und der Neutralisationsanlage (Abschnitt 01) zu sehen. Im oberen Planbereich ist das Nordportal des Tunnels Vierzehn zu erkennen. Hieraus werden die anfallenden Bergbauwässer/Tunnelwässer (zum Beispiel verunreinigt mit Spritzbetoneluation) im ersten Abschnitt abgeleitet. Entlang der Trasse für die zukünftige Schnellstraße S10, sowie entlang

des Bockauer Baches, ist die Geländemodellierung zu erkennen (Schraffur, magenta), die hier als *Zwischenlagerfläche* bezeichnet wird. Die Tunnelwässer, werden in der Gewässerschutzanlage (*GSA Bau Süd*) und dem nachgeschaltetem Pufferbecken behandelt und abgeleitet. Der Bockauer Bach liegt inmitten der Geländemodellierung und wird für die Baudauer verrohrt, verlegt und somit geschützt. Das Sickerwasser der Geländemodellierung wird in einer Untergrunddrainage (*Hauptsammler*) entlang des Bockauer Baches gesammelt und zur erweiterten Reinigungsanlage, im Plan auch als *Neutralisationsanlage* bezeichnet, geleitet und dort behandelt. Aus einem zwischengeschaltetem Schacht, unmittelbar vor der Reinigungsanlage können Proben des Abwassers für die Analyse entnommen werden. Im Bereich der Geländemodellierung ist ein Retentionsbecken (siehe *Retentionsbecken 01*, orange) dargestellt, welches für die Zwischenspeicherung des anfallenden Oberflächenwassers im Gelände notwendig ist. Die Oberflächenwässer werden zu einer Reihe von Becken geleitet (siehe *Bauphase Beckenanlage 01*, orange im Plan). Diese bestehen aus einem vorgeschaltetem Grobstofffang, mehreren Absetzbecken und einem nachgeschaltetem Pufferbecken als Ausgleich vor Ablauf in den Vorfluter.

Vor Ausleitung in den Vorfluter ist gemäß UVP-Bescheid die Qualität des abgeleiteten Wassers zu überprüfen. Sollten vorgegebene Grenzwerte überschritten werden, wird das anfallende Wasser mittels Pumpen zur Neutralisationsanlage gefördert und behandelt bevor es in den Vorfluter (Bockauer Bach) mündet (vgl. [45]). Auf die Reinigung der Tunnelabwässer, sonstiger Oberflächen- oder Straßenabwässer während der Bauphase, sowie auf andere Gewässerschutzanlagen und etwaige Wasserhaltungen entlang der Trasse, wird aus Gründen des Umfangs und der Relevanz nicht näher eingegangen. Gleiches gilt für die spätere Betriebsphase, sowie Auswirkungen auf das Grundwasser oder Bergwasser im Tunnel- oder Einschnittbereich.

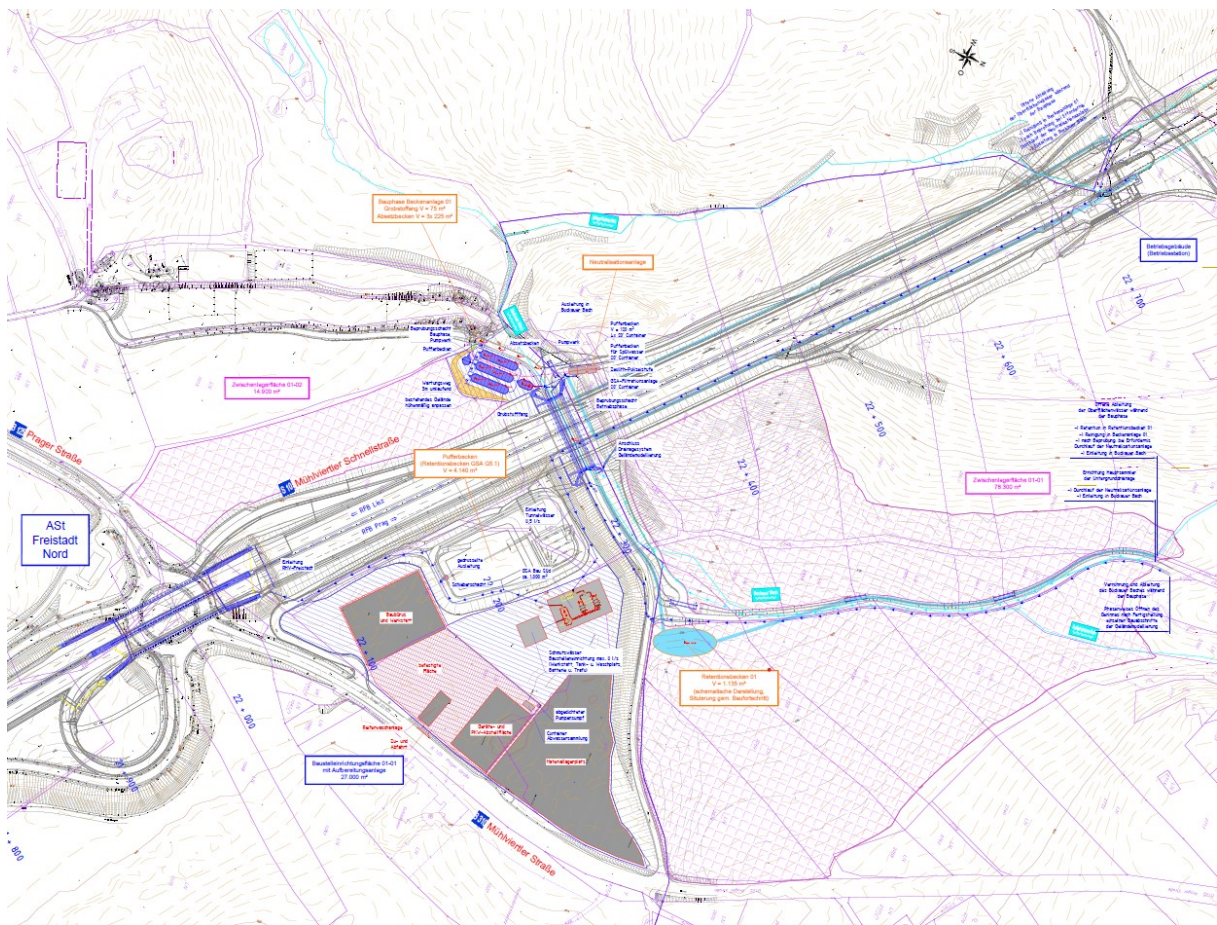


Abb. 1.2: Übersicht, Planausschnitt des Lageplans Baugrub 01, Baustelleneinrichtungsfläche 01-01, Geländemodellierung Freistadt Nord, ARGE S10 NORD: SCHNEIDER - KMP, Schneider Consult Ziviltechniker GmbH, Vorabzug 25.08.2022

Der beschriebene und dargestellte Bereich umfasst nur den ersten Teil der Geländemodellierung und damit einhergehend einen Teil der abgeleiteten Sickerwässer. Im Zuge der Bearbeitung der weiteren Bauabschnitte, werden auch dort Drainagen, Ableitungen und erweiterte Reinigungsanlagen ausgeführt. Der dargestellte Bereich der Modellierung (Freistadt Nord), sowie die restlichen Modellierungsflächen und Kubaturen sind in der nachstehenden Tabelle 1.2 zusammengefasst.

Tab. 1.2: Massen der Geländemodellierungen, aus [25], Maßnahmensteckbrief VM_06

Geländemodellierung	Kubatur [m ³]	Fläche [m ²]
*Freistadt Nord	ca. 460.000	ca. 82.000
Labach	ca. 95.000	ca. 25.000
*Rainbach Süd-West	ca. 195.000	ca. 37.000
L 1483	ca. 20.000	ca. 7.000
*Rainbach Nord-West	ca. 450.000	ca. 98.000
Gesamtsumme	ca. 1.220.000	ca. 249.000
*zur Reinigung	ca. 1.105.000	ca. 217.000

Laut Maßnahmensteckbrief *VM_06* der Umweltverträglichkeitserklärung [25] werden folgende allgemeine Ziele mit der Geländemodellierung verfolgt:

- Lärm- und Sichtschutz
- Einbindung der Trasse in die Landschaft
- Vermeidung von Sichtbezug zur Trasse

Im Bereich Freistadt Nord sind beispielsweise weitere positive Effekte durch die Öffnung des Bockauer Baches oder durch eine bessere Bewirtschaftung des Geländes durch Abflachung gegeben (vgl. [25], S. 37).

1.2 erwartete Zulaufkonzentrationen zufolge Sprengmittelrückständen

Das im Sprengvortrieb gewonnene Material wird laut Technischem Bericht [23] erfahrungsgemäß zum Großteil in Kies- oder Blockfraktion vorliegen und nach Einbau und Verdichtung Durchlässigkeitsbeiwerte in der Größenordnung von 10^{-03} bis 10^{-01} m/s aufweisen. Das vorliegende Material besteht überwiegend aus granitoiden Gesteinen und zu geringem Teil aus Lockergesteinen (Freistädter Tertiär). Der für den bergmännischen Vortrieb notwendige spezifische Sprengmittelverbrauch wird für ein Worst-Case-Szenario bei schwer sprengbarem Gebrige mit $1,75 \text{ kg/fm}^3$ und für den Abtrag der Einschnittsbereiche mit $0,5 \text{ kg/fm}^3$ angegeben. Zuzufolge Abschätzungen für den Ausbruch/Abtrag des Materials kombiniert aus bergmännischem Vortrieb, Einschnitt und Abtrag in offener Bauweise, wird ein mittlerer spezifischer Sprengmittelbedarf von $1,2 \text{ kg/fm}^3$ angesetzt, woraus sich ein Stoffstrom von Sprengmittelrückständen aus ca. 800 kg Sprengstoff pro Tag ergibt. Aus chemischer Betrachtung können dadurch die Stickstoffausträge in die Umwelt über Oberflächendeposition (Sprengschwaden, Transport und Einbau von belastetem Material) und anschließender Witterungselueation (Auswaschung zufolge Niederschlag) wie folgt angegeben werden (Ansatz der Reduktion der Witterungselueation mit 50% über den Jahresverlauf ohne Berücksichtigung anderer Faktoren; vgl. [23]):

Tab. 1.3: Stickstoffausträge in die Umwelt inkl. Reduzierung der Witterungselueation über Jahresverlauf bei spez. Sprengmittelverbrauch von 800 kg/KT nach [23], S.225, (*KT* - Kalendertag, *SV* - Sprengmittelverbrauch)

Nitrit-N/KT Verschwadung [g]	Ammonium-N/KT 1% SV Nichtumsetzung [g]	Nitrat-N 1% SV Nichtumsetzung [g]
240	672,5	672,5

Dabei bedeutet KT Kalendertag und SV bezeichnet den Sprengmittelverbrauch. Der Nichtumsatz bezieht sich auf Sprengstoffanteile die nicht oder nicht korrekt detonieren. Genauer zu den Themen Sprengmittel und Sprengschwaden ist dem Kapitel 2.1.1- „*Ammonium und Schadstoffe in Verbindung mit Sprengvortrieb im Tunnelbau*“ zu entnehmen.

Aus den Daten des mittleren Jahresniederschlags (750 mm/m^2 , $1,53 \text{ l/s}$), der effektiven Abflussfläche und den mit Sprengmittelrückständen nach Tabelle 1.3 belastetem, abgelagertem Material für die Geländemodellierung, kann eine Abschätzung der Konzentration der Drainageabwässer für konstanten Niederschlag über das Jahr ermittelt werden. Die Konzentration im Drainagewasser hängt jedoch mit der Periode zwischen zwei Niederschlagsereignissen (Dauer einer Trockenperiode), der Regenmenge und Dauer zusammen. In der Zeit einer Trockenperiode wird fortlaufend

belastetes Material im Gelände eingebaut und beim nächsten stärkeren Regenereignis vermehrt Schadstoffe ausgetragen, woraus hohe Konzentrationspitzen resultieren können. Die Diagramme in Abbildung 1.3 stellen diese Thematik unter Annahme von konstantem Einbau des Materials, in Verbindung mit verschiedenen Regen-Bemessungsereignissen dar (einjährliches Ereignis mit Dauer 15 min/1 h und 24 h; (vgl. [45]).

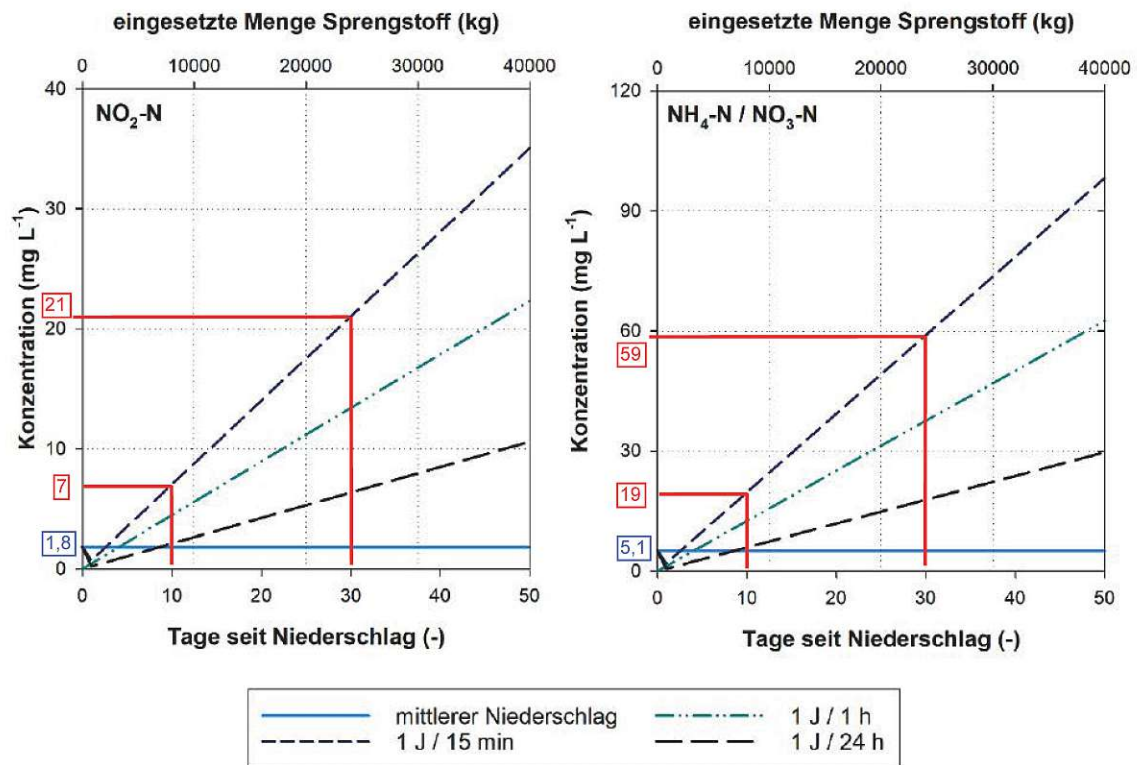


Abb. 1.3: Abschätzung der zu erwartenden Konzentrationen an $\text{NH}_4\text{-N}$ / $\text{NO}_3\text{-N}$ (rechts) und $\text{NO}_2\text{-N}$ (links), adaptiert nach [45], Abbildung 2

Für die Annahme eines einjährlichen, 15 minütigen Regenereignisses, das auch den Bemessungsfall für das Retentionsbecken darstellt, ergeben sich wie in Abbildung 1.3 hervorgehoben, folgende Schadstoffkonzentrationen: 5,1 / 19 / 59 mg/L Ammonium-Stickstoff/Nitrat-Stickstoff und 1,8 / 7 / 2 mg/L Nitrit-Stickstoff. Die restlichen Parameter konnten mithilfe von Daten einer vergleichbaren Baustelle abgeschätzt werden und ergaben aus jeweils 44 bis 46 Einzelauswertungen, folgende min -max Wertebereiche (Auszug [45], Tabelle 3): 2,5 - 130,0 mg/L abfilterbare Stoffe, pH-Wert von 7,3 - 9,6, 1,2 - 22,0 mg/L TOC und 1,5 - 7,3 mg/L BSB_5 .

1.3 UVP-Auflagen, Ablaufanforderungen

Im Zuge der Umweltverträglichkeitsprüfung für das Projekt S10 Mühlviertler Schnellstraße, wurden zahlreiche umzusetzende Maßnahmen zum Schutz der Umwelt, Erhaltung der Artenvielfalt, Schutz von Kulturgut oder Einbindung der Landschaft etc. vorgeschrieben. Die Reinigung der Sickerwässer aus der Geländemodellierung fällt zum Beispiel laut Maßnahmenbericht/Umweltverträglichkeitserklärung in die *Maßnahmengruppe Gewässerökologie - Gewässerschutz* und verfolgt das Ziel, die Gewässer während der Bauphase schadfrei zu halten und sicherzustellen, dass die ökologischen Zielwerte der Qualitätszielverordnung (QZV) eingehalten werden (vgl.[25], S.14).

Auf die für in der vorliegenden Arbeit bzw. Anlage relevanten Auflagen und daraus resultierenden Grenz- und Richtwerte wird in weiterer Folge kurz eingegangen.

Überschreiten die über das Drainagesystem abgeleiteten Sickerwässer die nachfolgenden Grenzwerte (siehe 1.4), müssen diese zuerst in der erweiterten Reinigungsanlage behandelt werden bevor sie in den Vorfluter geleitet werden dürfen:

Tab. 1.4: Grenzwerte der Sickerwässer aus der Geländemodellierung, aus [25], Maßnahmensteckbrief M_25_bau

Grenzwerte Geländemodellierung Freistadt Nord			
Sickerwasserrate [l/s]	Abfluss Einleitstelle Bockauer Bach	$NH_4 - N$ [mg/L]	$NO_2 - N$ [mg/L]
1,5	$\leq Q70$	4,0	0,7
1,5	Q70 - MQ	6,0	1,0
4,0	$\leq Q70$	2,0	0,4
4,0	Q70 - MQ	3,5	0,5
Grenzwerte Geländemodellierung Rainbach Süd-West und Nord-West			
Sickerwasserrate [l/s]	Abfluss Einleitstelle Rainbach	$NH_4 - N$ [mg/L]	$NO_2 - N$ [mg/L]
2,2	$\leq Q70$	3,0	0,4
2,2	Q70 - MQ	5,0	0,6
8,0	$\leq Q70$	2,5	0,2
8,0	Q70 - MQ	3,5	0,3

Die Werte ergeben sich aus einer Verdünnungs-Betrachtung, zum Beispiel mit dem jährlichen mittleren Durchfluss der Bäche.

„Neben den drei Stickstoff-Parametern Ammonium ($NH_4 - N$), Nitrit ($NO_2 - N$) und Nitrat ($NO_3 - N$), für die Überschreitungen der Umweltqualitätsnormen zu erwarten sind, wurden im Zuge des UVP-Verfahrens auch die Parameter DOC und BSB_5 , sowie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) und Schwebstoffe als relevante Parameter eingestuft“ ([45], S. 2). Die Parameter und Schadstoffe werden im Kapitel 2 „Stand der Technik“ näher beschrieben. Die nachfolgende Überblickstabelle fasst die mittels UVP-Verfahren genehmigten Konsenswerte für die Einleitung in den Bockauer Bach (Vorfluter) in Anlehnung an [45] zusammen. Die Werte stellen die Zielkonzentrationen für die weitergehende Gewässerschutzanlage (Neutralisationsanlage) dar (vgl. [45]).

Tab. 1.5: genehmigte Konsenswerte nach UVP-Auflage 11.11 (10.01 für EC) für die Einleitung in den Vorfluter; Zielkonzentration [45]

Parameter	max. Wert/ Bereich [mg/L]	max. Fracht [mg/s]	max. Tages- fracht [g/d]
pH-Wert	6,5 - 8,5		
Abfilterbare Stoffe (AFS)	15,0		
Ammonium-Stickstoff ($NH_4 - N$)	5,2	3,6	311,0
Nitrat-Stickstoff ($NO_3 - N$)	-	-	-
Nitrit-Stickstoff ($NO_2 - N$)	0,19	0,76	65,7
Dissolved Organic Carbon (DOC)	9,0	36	3110,4
Biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB_5)	4,0	16,0	1382,4
summe Kohlenwasserstoffe (PAKs)	10		
O_2 -Sättigung (O_2)	> 90%	-	-
Elektrische Leitfähigkeit (EC)	-	-	-

Des Weiteren wird laut Maßnahmensteckbrief *M_25_bau* [25] ein hydrochemisches Monitoring in Verbindung mit der Geländemodellierung durchgeführt. So werden baubegleitend an diversen Beckenanlagen (Absetzbecken, Grobstofffang, Puffer), im Bereich der Ableitung und für die in die Vorflut eingeleiteten Wässer wöchentlich oder monatlich Vor-Ort-Parameter gemessen (Wassertemperatur, pH-Wert, Abflussmenge, Trübung, absetzbare- oder abfilterbare Stoffe, $NO_2 - N$ etc.). Nach Ende der Bauarbeiten, in der Betriebsphase des Streckenabschnittes, werden noch über ein Jahr, monatlich die Parameter pH-Wert, Trübung und Abflussmenge aufgezeichnet. Eine größere hydrochemische Analyse, wird vierteljährliche durchgeführt. Generell wird davon ausgegangen, dass die Belastung der Sickerwässer schon im Laufe der Bauphase so weit abnehmen, dass die Grenz- bzw. Richtwerte für die Einleitung in die Vorflut unterschritten werden (vgl. [25]). Die erweiterte Reinigungsanlage für die Sickerwässer der Geländemodellierung muss laut UVP-Bescheid so lange betrieben werden, bis die relevanten Grenzwerte im Anlagenzulauf in drei aufeinander folgenden Monaten unterschritten werden. Die Herstellung der Geländemodellierung wird voraussichtlich 600 Tage in Anspruch nehmen (vgl. [45]).

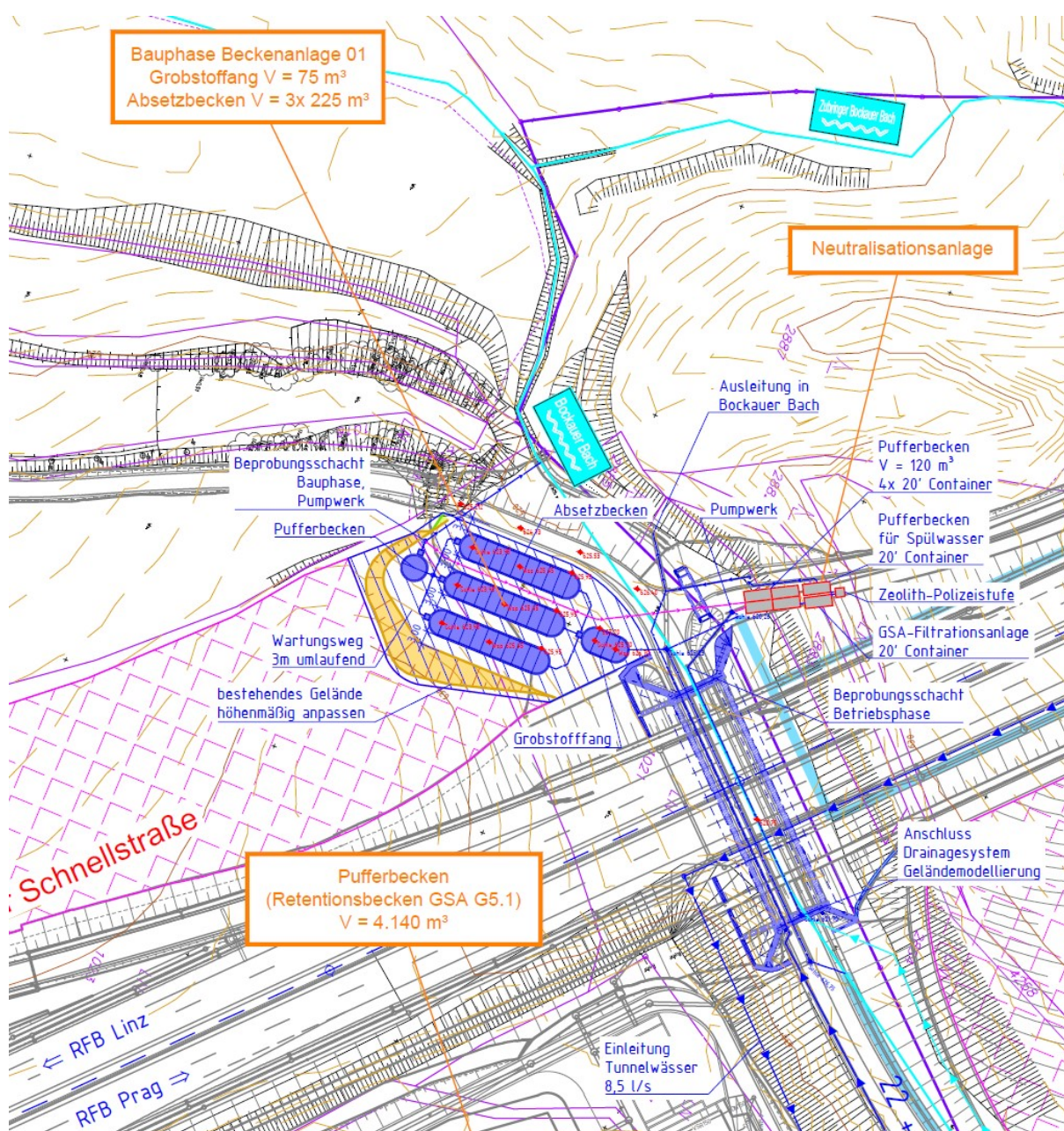


Abb. 1.4: Neutralisationsanlage, Planausschnitt des Lageplans Baulos 01, Baustelleneinrichtungsfläche 01-01, Geländemodellierung Freistadt Nord, ARGE S10 NORD: SCHNEIDER - KMP, Schneider Consult Ziviltechniker GmbH, Vorabzug 25.08.2022

1.4 Anlagenbeschreibung - Erweiterte Reinigungsanlage/Neutralisationsanlage

Um die im vorigen Abschnitt vorgeschriebenen Grenz- und Richtwerte einzuhalten (Tabelle 1.5) wurde ein Anlagenkonzept bestehend aus mehreren Reinigungsstufen geplant, eingereicht und im Zuge des UVP-Verfahrens genehmigt. Folgendes Anlagenkonzept wurde gewählt ([45]):

- Puffer- und Absetzbecken

- Filtration zur Abscheidung von Schwebstoffen und Schutz der folgenden Anlagenteile
- Wasserstoffperoxid (H_2O_2) - Dosierung zur Nitrit-Stickstoff Reduktion
- Aktivkohlefilter zur Abreaktion von H_2O_2 und Adsorption von PAKs (Benzo[a]pyren)
- zwei serielle Zeolithfilter zur Adsorption von Ammonium-Stickstoff
- Ablaufbecken zur Bereitstellung der notwendigen Rückspülwasser

Die Planung der Anlage und die Auswahl der Reinigungsverfahren erfolgte angepasst an die vorhandenen Randbedingungen im Zuge der Bauphase. Hierbei bestimmend ist zum Beispiel die mögliche Zusammensetzung des Sickerwassers, die diskontinuierliche Zulaufmenge mit schwankender Konzentration, Platzverhältnisse und die temporäre Aufstellung/Mobilität.

Das geplante Anlagenschema ist Abbildung 1.5 zu entnehmen. Anfallende Drainagewässer werden zuerst in einem Pufferbecken mit einem Retentionsvolumen von 1.135 m^3 gesammelt. Bei Überschreitung der Messwerte werden die Abwässer zur Neutralisationsanlage geleitet und werden im ersten Schritt in einem der Anlage vorgeschalteten Puffer- und Absetzbecken ($4 \times 20' \text{ Container}$, Gesamtvolumen 120 m^3) zwischengespeichert. Dieses stellt eine gleichmäßige Beschickung der Anlage sicher und dient zusätzlich zum Absatz von Feststoffen. Zur Vermeidung von Verstopfung und/oder vorzeitiger Rückspülung der nachgeschalteten Raumfilter (Aktivkohle, Zeolith), wurde als erstes Element im Container ein Sedimentfilter geplant, der Schwebstoffwerte im Ablauf (abfilterbare Stoffe) von unter 15 mg/L einhält. Eine kompakte Anlage wie zum Beispiel Trommel-, Tuch-, Sackfilter oder dergleichen mit Rückspülssystem und einer Filterfläche von $0,25 - 0,75 \text{ m}^2$, kommt hierbei in Frage. Die anfallenden abgeschiedenen Feststoffe werden außerhalb des Containers gesammelt (vgl. [45]).

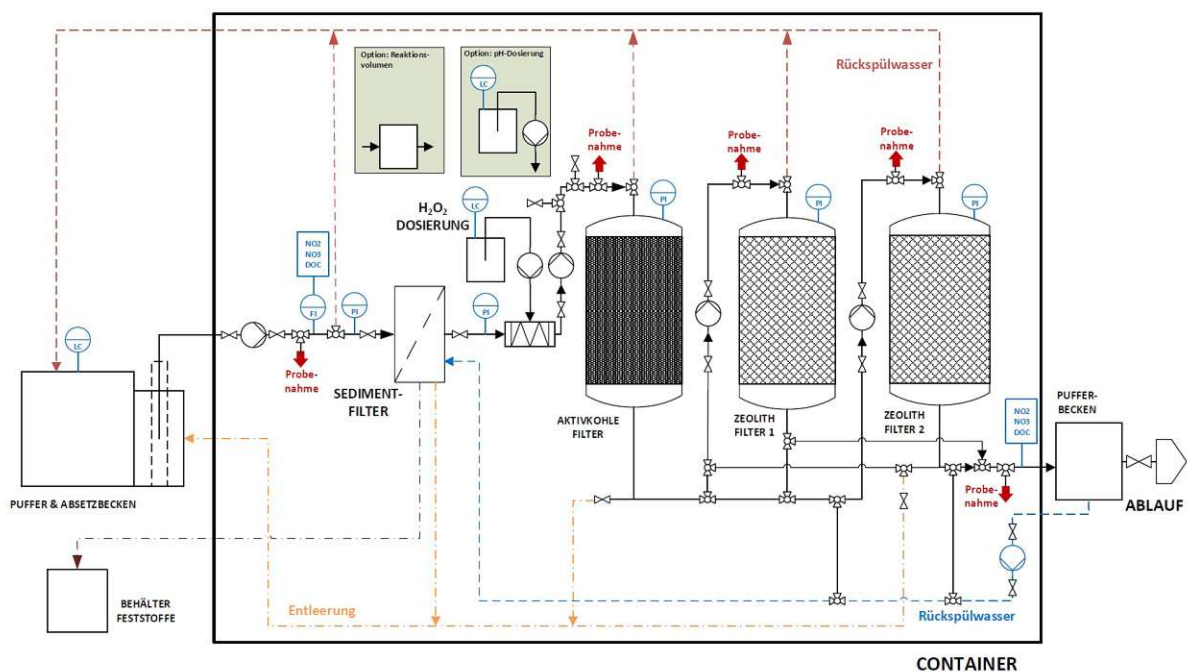


Abb. 1.5: Anlagenschema der erweiterten Reinigungsstufe/Neutralisationsanlage für Sickerwässer aus der Geländemodellierung (aus den Ausschreibungsunterlagen [45]).

Aus Sprengmittelrückständen auftretendes Nitrit, wird im nächsten Schritt zu Nitrat mittels Wasserstoffperoxid (H_2O_2) oxidiert. Dieses wird in Gebinden bereitgestellt und über einen statischen Mischer in die Leitung zwischen Sedimentfilter und Aktivkohlefilter beigemischt. Sollte die Kontaktzeit dieser Inline-Dosierung nicht ausreichend sein (Probenahme, Überwachung), kann das System um einen Kontaktreaktor erweitert werden. Sollte der pH-Wert durch die Wasserstoffperoxid-Dosierung unter die genehmigten Werte fallen, kann das Abwasser auch mit einer Basen-Dosierung neutralisiert werden. Anschließend folgt ein Aktivkohlefilter, gefüllt mit granulärer Aktivkohle üblicher Körnungen. Dieser dient in erster Linie zur katalytischen Zerstörung des Wasserstoffperoxids, das nicht mit Nitrit abgereagert wurde. Des Weiteren sollen polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) und etwaige organische Verbindungen adsorbiert und der DOC-Gehalt vermindert werden. In der letzten Reinigungsstufe wird Ammonium-Stickstoff mittels Zeolithfilter im Ionenaustausch-Verfahren entfernt/adsorbiert. Der Filter wird ein- oder zweistraßig als Druckfilter mittels Beschickung von oben in Anlehnung an technische Filter ausgeführt. Die spezifischen, einzuhaltenden Betriebsparameter und eine Grobabschätzung des Reaktionsvolumens erfolgte in Anlehnung an das *DVGW-Arbeitsblatt W239 "Einsatz von Aktivkohle zur Entfernung organischer Stoffe bei der Trinkwasseraufbereitung"*. Die Anforderungen an den Filter und die einzuhaltenden Betriebsparameter sind in Tabelle 1.6 zusammengefasst (vgl. [45]).

Tab. 1.6: Anforderungen und Betriebsparameter des Zeolith-Filters, adaptiert nach [45]

Parameter	Wert/Bereich inkl. Einheit
Mittlere Ammoniumfracht im Zulauf	43,2 g $NH_4 - N$ /h 12,0 mg $NH_4 - N$ /s
nominaler Durchsatz	2,0 l/s 7,2 m ³ /h
Durchsatzbereich (min - max)	1,0 - 6,0 l/s 3,6 - 21,6 m ³ /h
Erforderliches Filtrervolumen	1,8 - 3,6 m ³
Filtergeschwindigkeit	5 - 15 m/h
Empty bed contact time (EBCT)	5 - 30 min 10 - 60 min
Standzeit des Filters	60 - 120 d
Rückspülwassermenge	10 m ³ /Rückspülung

Das Abwasser strömt seriell über zwei idente Zeolith-Raumfilter. Sofern die Ionenaustauschkapazität (Monitoring des Ammoniumdurchbruchs im Ablauf mittels Ammoniumsonde oder Analysator) eines Filters erschöpft ist, wird über entsprechende Anlagentechnik auf den zweiten Filter umgeschaltet. Das beladene Material des erschöpften Filters wird danach gegen neues oder regeneriertes Material getauscht. In regelmäßigen Intervallen oder bei zu hohem Druckverlust müssen die Filter (Aktivkohle und Zeolithfilter) rückgespült werden. Die Rückspülung des Zeolith-Filters dient der Beseitigung und Auswaschung von etwaigen Feinanteilen die den Filter verlegen und stellen die Gängigkeit wieder her. Ein Puffer- bzw. Retentionsbecken wird den Reinigungsstufen nachgeschaltet. Das Pufferbecken dient einerseits zum Ausgleich vor Einleitung in den Vorfluter, andererseits hält es auch das notwendige Spülwasser für die Anlage vor. Sämtliche Filter können somit mittels gereinigtem Wasser mit geringem Schwebstoffgehalt rückgespült werden. Über geeignete Entleerungsmöglichkeiten wird das Spülwasser in die vorgeschalteten Retentionsbecken des Zulaufs gepumpt und danach re-zirkuliert. Des Weiteren in der Anlage enthalten, ist die notwendige Leitungsführung und Anlagentechnik samt Pumpen, Regel- und Messinstrumente für

Füllstand (LC), Druck (PI) oder Durchfluss (FI). An mehreren neuralgischen Punkten der Anlage, sind Möglichkeiten zur Probenentnahme vorgesehen (siehe Abbildung 1.5). So können Proben im Zulauf, Ablauf oder vor und nach spezifischen Reinigungsstufen, entnommen werden. Beim Zu- und Ablauf können kontinuierlich oder bei Bedarf mittels Analysator Schnellanalysen durchgeführt werden (DOC, $NO_2 - N$, $NO_3 - N$). Die Container Verfügen neben der Anlagentechnik über weitere Ausstattungsmerkmale wie Lüftung, Heizwächter, sicherheitstechnische Einrichtungen, Steuerung (SPS), Fernzugriff u.s.w. (vgl. [45]). Die Spezifikationen der Anlage wurde infolge eines Lastenheftes für die Ausschreibung definiert. Die weitere Planung und Umsetzung des Vorhabens obliegt individuell dem Auftragnehmer (dem Anlagenbauer). So können zum Beispiel die Druckfilter auch außerhalb der Container positioniert werden etc. In dem vorliegenden Vorabzug (Abb. 1.4) wurden vier 20'-Container als Pufferbecken, mit einem Gesamtvolumen von 120 m^3 vorgesehen, sowie jeweils ein Container für die Filtration und ein Container als Pufferbecken für das Spülwasser. In weiterer Folge wurde jedoch aus Gründen der Risikominimierung, eine komplette zweite Anlagenstraße konzipiert. So sollen zwei Neutralisationsanlagen parallel und unabhängig voneinander in einem Abschnitt Arbeiten können.

Kapitel 2

Grundlagen und Stand der Technik

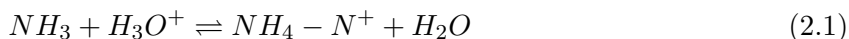
2.1 Ammonium-Stickstoff, Schadstoffe, Parameter

Das Ammonium-Ion NH_4^+ ist ein Kation, das chemisch ähnlich wie Alkalimetall-Ionen reagiert und mit Anionen Salze, wie zum Beispiel Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) oder Ammoniumchlorid (NH_4Cl), bilden kann (vgl. [8], [9]). Ammonium entsteht beim biologischen Abbau oder bei Zersetzung organischer Stickstoffverbindungen (Proteine, Harnstoff) bzw. als Endprodukt des bakteriellen Proteinkatabolismus im Darm und durch Hydrolyse von Glutamin in den Nieren (vgl.[26], [29], [7]). „Es wird im Harnstoffzyklus der Leber definitiv eliminiert und ist daher eine Kenngröße der hepatischen Biotransformationsleistung“ [7]. Ammonium wird daher in großen Mengen synthetisch hergestellt. „Konsumieren Menschen oder Tiere mit Ammonium bzw. Nitrat belastetes Wasser, können diese je nach Dosis ($NO_3 \geq 45$ mg/L oder $NO_3 - N \geq 10$ mg/L) erkranken oder sogar sterben“ [34]. Da Ammonium ein Produkt des Protein- bzw. Aminosäureabbaus ist und in der Regel im Grundwasser nicht vorkommt, stellt dieser Parameter einen Indikator für die Einleitung von nicht- oder unzureichenden gereinigtem häuslichen Abwässern, landwirtschaftlichen Abwässern, Düngemittelabschwemmungen, Bodenauswaschungen u.s.w. dar (vorrangig anthropogene Eintragspfade). Gelangt Ammonium aus zum Beispiel den oben genannten punktuellen oder diffusen Quellen in ein Gewässer, wird es dort unter Sauerstoffverbrauch durch Mikroorganismen zuerst zu Nitrit und schließlich zu Nitrat oxidiert/umgewandelt (Nitrifikation), was zu einer Sauerstoffzehrung im Gewässer führen kann (vgl.[26], [8]). Allgemein dienen Stickstoffverbindungen der Förderung von Algenwachstum (Eutrophierung eines Gewässers), bei Überangebot kann es zu Störungen oder Veränderung des aquatischen Lebensraumes kommen (vgl.[26], [60]). Nitrat kann als Nährstoff im Gewässer wirken, Nitrit wirkt hingegen bei höheren pH-Werten fischgiftig (vgl. [17]). Zusammengefasst führt Ammonium-Stickstoff zu einer Beschleunigung der Eutrophierung von Gewässern, zur Sauerstoffzehrung und kann fischgiftig wirken vgl.([19]). Dabei wirken schwankende Ammonium Konzentrationen giftiger für Fische als moderate eher konstante Konzentrationen (vgl. [35]). Tabelle 2.1 gibt einen Überblick der in der Abwasserreinigung relevanten Stickstoffverbindungen (TKN - *Kjeldahl-Stickstoff*, Summe aus organisch gebundenem Stickstoff und Ammonium-Stickstoff [vgl. [17]]).

Tab. 2.1: Überblick der Stickstoffverbindungen nach [52]

<i>org.N</i>	$NH_4 - N$	$NO_2 - N$	$NO_3 - N$
organisch gebundener Stickstoff	Ammonium-Stickstoff	Nitrit-Stickstoff	Nitrat-Stickstoff
organisch	anorganisch		
nicht oxidiert (TKN)	oxidiert		

Ammonium ist die konjugierte Säure zur Base Ammoniak (NH_3) (vgl. [8], [9]). Ammonium und Ammoniak stehen im chemischen Gleichgewicht zueinander (siehe Gleichung 2.1, Ammoniak/Ammonium-Gleichgewicht in saurer Lösung nach [8], [9]), wobei das Gleichgewicht vom pH-Wert und der Temperatur im Wasser abhängig ist. So nimmt der Ammoniak-Gehalt im Wasser mit steigender Temperatur und steigendem pH-Wert stark zu. Ammoniak ist problematisch, da es stark fischgiftig ist (vgl. [26], [29]).



„Das nicht-ionisierte Ammoniak diffundiert leichter durch biologische Membranen als das Ammonium-Ion, wodurch die hohe Toxizität des Ammoniaks resultiert. Die letale Dosis liegt für Fische bei ca. 1 mg/L Ammoniak (bei 15 °C) und führt zu Kiemenekrose mit Erstickungstod. Für Fischbrut sind bereits 0,2 - 0,3 mg/L Ammoniak tödlich. 0,03 - 0,05 mg/L Ammoniak führen zu chronischen Schäden, wobei besonders Forellen empfindlich sind“ ([29], S.1 zit. n. HÜTTER, 1990). Ammoniak wird nach Bestimmung des Gesamtammoniums, der Wassertemperatur und des pH-Wertes berechnet und kann selbst nicht chemisch nachgewiesen werden (vgl. [29]). Detaillierte Prozesse bezüglich organischem Stickstoff, Ammonium, Nitrat und Nitrit werden im Abschnitt 2.4.1.1 in Zusammenhang mit der Stickstoffentfernung bei klassischer kommunalen Abwasserreinigung erläutert. Tabelle 2.2 enthält weitere für die Abwasserreinigung relevante Parameter und deren Definition.

Tab. 2.2: Überblick von weiteren relevanten Abwasserparametern und möglichen Schadstoffen (vgl. [37], 4/20-29, [52], [38], [18]).

Parameter	Beschreibung
BSB_5	Gibt den biochemischen Sauerstoffbedarf in fünf Tagen in mg/L O_2 an, der von Mikroorganismen verbraucht wird um im Wasser enthaltene organische Stoffe bei 20 °C abzubauen (mikrobielle Oxidation). Der BSB_5 ist ein Kennwert für die Belastung des Abwassers mit biologische abbaubaren organischen Stoffen.
CSB	Steht für den chemischen Sauerstoffbedarf in mg/L O_2 , der für die chemische Oxidation von fast allen Kohlenstoffverbindungen im Abwasser benötigt wird. $CSB > BSB_5$ Im kommunalem Abwasser: Verhältnis $CSB:BSB_5 \cong 2 : 1$ Ist das Verhältnis höher, ist dies ein Anzeichen für schwer abbaubare oder toxische Stoffe.
TOC	„Total Organic Carbon“ - Gesamter organisch gebundener Kohlenstoff/Kohlenstoffgehalt C in den organischen Verbindungen.
DOC	„Total Dissolved Carbon“ - Gesamter organisch gelöster Kohlenstoff.
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Die Grenzwerte, maximalen Konzentrationen und Entfernungswirkungsgrade für die Einleitung von Abwässern in ein Gewässer sind in Österreich für kommunale Kläranlagen durch drei Emissionsverordnungen (1.AEV, 3.AEV für kommunales Abwasser, Allgemeine Abwasseremissionsverordnung AA EV (BGBl. Nr. 186/1996:186)), durch die Indirekteinleitungsverordnung IEV (BGBl. II Nr. 222/1998) und über 50 Verordnungen für Gewerbe und Industrie geregelt. Weitere sind die Qualitätszielverordnungen für Oberflächen- und Grundwasser (QVZ Chemie Grundwasser, QVZ Chemie Oberflächenwasser und QVZ Ökologie Oberflächenwasser), die im wesentlichen

Ziele für den guten chemischen oder ökologischen Zustand und den Schutz des Grundwassers oder der Gewässer mittels Schwellenwerten, Kriterien, Maßnahmen und Pflichten festlegen. Alle Verordnungen sind im Grunde dem Wasserrechtsgesetz WRG 1959 und in weiterer Folge europäischen Richtlinien wie zum Beispiel der EU Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG untergeordnet (vgl. [52], [21], S. 12). Um einen Einblick zu erhalten, werden in der nachstehenden Tabelle Auszüge für in dieser Arbeit relevante Schwellenwerte der QVZ-Chemie (Qualitätszielverordnung Chemie Grundwasser,[15]) aufgelistet.

Tab. 2.3: Auszug von Schadstoff-Schwellenwerten, aus [15], S.8, Anlage 1, Schwellenwerte bzw. Ausgangspunkt für Trendumkehr

Schadstoff/Parameter	Schwellenwert
Nitrat ($NO_3 - N$)	45,00 mg/L
Nitrit ($NO_2 - N$)	0,09 mg/L
Ammonium ($NH_4 - N$)	0,45 mg/L
Summe PAK als C	0,09 $\mu g/L$
Kohlenwasserstoff-Index	100 $\mu g/L$

2.1.1 Ammonium und Schadstoffe in Sprengabwässern

Der Tunnelbau im Sprengvortrieb ist durch die sich wiederholenden Vorgänge Bohren, Laden, Sprengen, Lüften und Sichern mit Spritzbeton gekennzeichnet. Die Lockerung und Zertrümmerung des Gesteins an der Ortsbrust erfolgt durch Reaktionswärme und die rasche Freisetzung von Sprenggasen. Je nach eingesetztem Sprengstoff kommen pulverförmige oder pastöse/gelatinöse Mischungen zum Einsatz, die mittels elektrischer Zündschnüre im Bohrloch ausgelöst werden (vgl.[33]). Je nach geologischen und geometrischen Verhältnissen, kommen hauptsächlich 0,5 bis 4,0 kg anorganische Sprengmittel pro m^3 Fels zur Verwendung, woraus relevante Sprengmittelrückstände (Ammonium, Nitrit, Nitrat) bzw. kritische Schadstoffe wie Nitrit, Ammonium, Ammoniak, Chromat und Chrom, sowie aliphatische Kohlenwasserstoffe resultieren (vgl. [22], S. 5-8, [33]). Ammonium und Nitrat gelangen beim Laden des Sprengstoffes und durch nicht detonierte Sprengstoffreste ins Tunnelausbruchsmaterial. „Nitrit entsteht als Reaktionsprodukt bei der Sprengung und lagert sich aus den Sprengschwaden auf der Oberfläche des Ausbruchsmaterials und der Tunnelröhre ab“ ([22], S. 8). Bei Flüssigsprengstoffen können Belastungen des Ausbruchsmaterials oder Abwässer beim Lagern, Anwenden, Formulieren oder Umfüllen entstehen. Chromat (CrVI) entsteht durch Oxidation von Cr(III) und kann bei chromhaltigem Gestein oder Verwendung von chromhaltigem Spritzbeton auch noch nach der Detonation (über Eluat) in das Ausbruchsmaterial gelangen. Chromat ist stark giftig, krebserregend und gefährdet das Wasser. Kohlenwasserstoffe sind toxisch und können aus Schmiermitteln von Baumaschinen, Geräten oder aus nicht detonierten Sprengstoffen stammen. Des Weiteren können durch die Tunnelbrust-Sicherung aus Spritzbeton Fremdstoffe in das Tunnelausbruchsmaterial gelangen (vgl. [22] , S. 5-8).

Die heutzutage hauptsächlich eingesetzten Sprengmittel im Tunnelbau können in folgende verschiedene Typen eingeteilt werden:

Gelatinöse Ammonsalpeter-Sprengstoffe:

Sie bestehen aus ca. 15-30% Sprengöl, Nitroverbindungen, Holzmehl, Farbstoff und als Basis Ammonsalpeter (Ammoniumnitrat, NH_4NO_3). Sie werden in patronierter Form im Handel angeboten, sind handhabungssicher, wasserbeständig, werden vor allem im harten Gestein verwendet und weisen eine hohe Sprengkraft auf. Beim Sprengen werden giftige Sprengschwaden aus CO_2 , CO und Stickoxiden (NO und NO_2) freigesetzt (vgl. [22], S. 5-8).

Emulsionssprengstoffe:

Bestehen aus in Wasser gelöstem Ammoniumnitrat, der in Mineralöl emulgiert und somit eine hohe Detonationsfähigkeit besitzt. In diese können Mikrohohlkugeln mit Luft- oder Gaseinschlüssen eingearbeitet werden, sodass diese mittels Sprengkapseln sicher zur Detonation gebracht werden können. Die Konsistenz dieser Sprengstoffe lässt sich durch die Zugabe von paraffinierten Wachsen beeinflussen. Dadurch lassen sich pumpbare Emulsionssprengstoffe (zähflüssig) oder patronierte Emulsionssprengstoffe (zähfest) herstellen. Die einzelnen Komponenten bzw. Vorprodukte sind keine Explosivstoffe und stellen erst nach Mischung vor Ort mittels z.B. Mischladesystem, im Bohrloch einen Sprengstoff dar. Emulsionssprengstoffe weisen gute Lagerungsbeständigkeit auf und ihre Sprengschwaden enthalten einen geringeren Schadstoffanteil, weshalb sie im Tunnelbau stark eingesetzt werden (vgl. [22], S. 5-8).

2.2 Zeolith

2.2.1 Zeolith - Allgemein

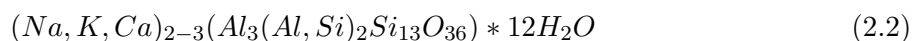
Beim Zeolith handelt es sich um ein Gestein (Klasse von kristallinen Alumosilikaten, Gerüstsilikate), das natürlich auf mehreren Kontinenten der Erde vorkommt bzw. gibt es eine Vielzahl an synthetischen Abwandlungen und Erzeugnissen. Insgesamt wurden bereits über 176 Zeolithe entdeckt oder synthetisiert (vgl. [10], [44]). Zeolithe sind weit verbreitet in der Erdkruste und sind oft in ehemaligen vulkanischen Gebieten, oder noch aktiven geologischen Zonen sowie Verwerfungen zu finden (vgl. [43], [59]). Jährlich werden ca. 3 bis 4 Millionen Tonnen natürlichen Zeoliths gewonnen bzw. produziert (vgl. [31]). Allgemein gibt es mehr als 100 natürliche Zeolitharten, die phasenartige, blättrige oder kristalline Form aufweisen können (vgl. [67]). Das Wort setzt sich aus den griechischen Begriffen *zeo* (zu Deutsch sieden) und *lithos* (Stein) zusammen, da das Mineral ab einer gewissen Temperatur zu sieden beginnt. Entdeckt wurde es von Baron von Croconstedt im Jahr 1756 (vgl. [43], [59]), näher untersucht und seitdem mehr Verwendung findet das Gestein seit den 1950er Jahren (vgl. [64]). Der Einsatz dieses Minerals reicht von Industrie, Landwirtschaft, Umweltschutz, Medizin und Wasseraufbereitung bis Viehhaltung (vgl. [67], [64]). So kommt es als Fließhilfsmittel in Biogasanlagen oder bei der Viehzucht, als Filtermaterial und Adsorbens für Ammonium, Schwermetalle oder radioaktive Kontaminationen zum Einsatz. Weitere Einsatzmöglichkeiten sind in der Landwirtschaft zur Bodenverbesserung oder als Dünger. Im Bauwesen wird es als Stabilisator oder Zusatzstoff bei verschiedenen Baustoffen verwendet. In Haushaltsprodukten ist es zum Beispiel bei medizinischen Produkten, Kosmetika oder Katzenstreu enthalten (vgl. [67]). Die Entstehung von Zeolith ist bedingt durch physio-chemische Prozesse in Verbindung mit Temperatur, Druck und spezifischen Gesteinen die vulkanischen bis plutonischen Ursprungs sein können. Die Genese von unterschiedlichen Zeolithen und ihre Struktur, kann durch die jeweils vorhandenen Mineralien, die zum Beispiel saurer Art oder basisches vulkanisches Glas sein können, beeinflusst werden (vgl. [43]). Das Mineral ist durch ein dreidimensionales Aluminosilikatgerüst aufgebaut, welches mit Kanälen von unterschiedlichen Porendurchmessern durchzogen ist. Die Grundeinheit dieses Gerüstgitters besteht aus AlO_4 - und SiO_4 - Tetraedern (primäre Baueinheit, PBU). Mehrere dieser Baueinheiten können über die Ecken des Tetraeders, genauer über Sauerstoffatome verbunden werden (vgl. [59]). „Bei der isomorphen Substitution eines vierwertigen Si- Atoms durch eine dreiwertigen Al-Atom, tritt eine negative Ladung im Inneren des Gerüstgitters auf, die durch austauschbare Kationen (z.B. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) ausgeglichen werden kann“ ([59], S.9, zit. n. Breck, 1974). Über diese Verbindungen entstehen sekundäre Baueinheiten (SBU), von denen 23 unterschiedliche Strukturarten bekannt sind. Durch periodische Anordnungen dieser sekundären Einheiten entsteht eine nächsthöhere Komposit-Baueinheit (CBU), die wenn sie symmetrisch kombiniert wird, die

für Zeolithe typische Kanalstruktur entstehen lässt (vgl. [59], [10]). „Aufgrund der definierten Porengröße der Kanäle können nur Kationen oder Moleküle in das Innere vordringen bzw. das Gerüstgitter passieren, deren Größe kleiner als die Porengröße ist ("Molekularsiebeffekt")“ ([59], S.10 zit. n. Davis 1991). Die zeolithischen Kationen befinden sich in den Kanälen und Hohlräumen des kristallinen Gitters, sind mobil und können leicht in den Ionenaustausch treten, wobei zum Beispiel Ammonium oder andere Schadstoffe (auch Schwermetalle oder toxische Stoffe) durch im Zeolith eingelagerte Mineralien ausgetauscht werden (vgl. [64], [44],[43]). „Da die Kationen die Eigenschaften eines Zeoliths mitbestimmen, kann ein Ionenaustausch auch genutzt werden um die Eigenschaften eines Zeoliths für die Anwendung in Katalyse, Gasreinigung oder Sorptionswärmespeicherung zu beeinflussen“ ([44], S. 18).

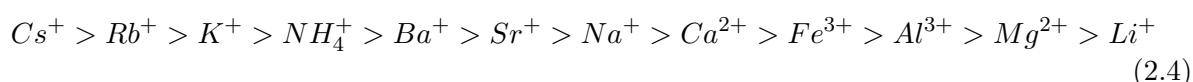
2.2.2 Zeolith - Klinoptilolith

Das natürliche (kristalline) Klinoptilolith- Zeolith (CLI), gehört zur Zeolith- Gruppe der Heulandite, ist ein mikroporöses Gestein vulkanischen Ursprungs und zählt zu den weltweit meist verbreiteten natürlichen Zeolith-Gesteinen (vgl. [43], [6], [64], [67]). Zeolithe weisen allgemein eine gute chemische Stabilität in wässrigen Lösungen bei Unterschiedlichen pH-Werten auf. CLI weist eine hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber aggressiven Medien und die Struktur, eine hohe thermale Stabilität auf (keine Zerstörung nach Erhitzung von 12 Stunden bei 750 °C; vgl. [43],[67]). Es zeichnet sich außerdem durch hohe Adsorptionskapazität, hohe Ionenaustausch-Selektivität und reversible Hydratation und Dehydratation aus (vgl. [67]).

Die molare Zusammensetzung und die Reihenfolge der Selektivität können sich je nach Zusammensetzung des Zeolith-Klinoptilolith unterscheiden (Vergleiche 2.2: Summenformel von CLI nach [43] und 2.3: Summenformel von kalifornischem CLI nach [59]).



In der folgenden Gleichung 2.4 ist zum Beispiel die Kationen-Selektivität von kalifornischem CLI nach [59] angegeben:



Des Weiteren werden neben Kationen auch Wassermoleküle im Gerüstgitter eingelagert. Aufgrund der geogenen Herkunft, liegt Klinoptilolith selten in Reinform vor, sondern weist Mischungen mit anderen Zeolith-Gesteinen und Mineralien auf. Es empfiehlt sich daher nach Wasielewski [59], die massebezogene Angabe des CLI-Gehaltes und die der weiteren Verunreinigungen oder Beistoffe anzugeben. Für die in der gegenständlichen Arbeit verwendeten Materialien, werden die mineralogische Zusammensetzung, die physikalisch-chemischen Parameter und die Selektivität laut Datenblättern in Kapitel 3.1 dargestellt und verglichen.

2.3 Adsorption

2.3.1 Begriffe und Definition

Adsorption („lat.: ad sorbtio bzw. ad sorbere = an -saugen“ [2]) ist die Anlagerung von Atomen oder Molekülen an einer Oberfläche (vgl.[5]) bzw. „...die Anlagerung eines Moleküls aus einer gasförmigen oder flüssigen Phase an einen Feststoff oder an eine Flüssigkeit, ...“ ([44], S. 6). Sie ist

abhängig von der chemischen Reaktivität der Oberfläche die durch kovalente Bindungen (unabgesättigte Bindung) oder elektrostatische Kräfte (ionische Bindung) gegeben ist. Die Bindungskräfte können nach dem Absolutbetrag der Adsorptionsenthalpie in Chemisorption und Physisorption unterschieden werden. Bei der Chemisorption findet ein Ablauf chemischer Reaktionen zwischen Adsorbens und Adsorptiv statt (Wechselwirkungen mit dem Teilchen und den unabgesättigten Valenzen der Oberfläche) und geht mit einer Veränderung der elektronischen Struktur des Adsorbats und der Oberfläche einher. Dies führt auch zu einer Veränderung der „Austrittsarbeit“ des Festkörpers bzw. Wechselwirkungsenergien (Reaktionsenthalpien). Die typische Bindungsenergie bei Chemisorption liegt nur bei einigen Elektronenvolt. Die physikalische Adsorption ist vor allem auf Van-der-Waals-Kräfte/Wechselwirkungen zurückzuführen (Dipolkräfte, Multipolkräfte, sowie Dispersion- und Induktionskräfte). Die elektronischen Strukturen von Adsorbat und der Oberfläche des Adsorbens bleiben weitestgehend unverändert. Die wirkenden Bindungskräfte sind gering und liegen im Bereich von 10 bis 100 Millielektronenvolt (vgl.[5], [44]). Die sogenannte *dissoziative Adsorption*, bei der Moleküle bei der Bindung zerfallen, stellt eine Kombination der Chemi- und Physisorption dar (vgl.[5]). Mithilfe von Abbildung 2.1 können die folgenden Begriffe und Zusammenhänge der Adsorption (in Anlehnung an [5], [44], [59]) erläutert werden:

- Adsorbens: Ist der Feststoff, der das zu adsorbierende Molekül bindet.
- Adsorptiv: Bezeichnet das zu adsorbierende Molekül, welches sich noch in der fluiden Phase befindet.
- Adsorpt: Ist das adsorbierte Molekül.
- Adsorbat: Bezeichnet den Komplex aus Adsorpt und Adsorbens
- Haftkoeffizient: Ist das Verhältnis der adsorbierten Teilchen zur Zahl der auftreffenden Teilchen.
- Bedeckungsgrad: Gibt Auskunft über das Verhältnis der Anzahl der besetzten, zu den vorhandenen Adsorptionsstellen.
- Adsorptionskinetik: Darunter wird die zeitlich abhängige Beladung des Adsorbens, infolge des Adsorptionsvorganges verstanden bzw. beschreibt in weiterer Folge die Vorgänge zwischen adsorbiertem Material und dem Material in der Fluidphase (oder Gasphase).
- Adsorptionsisotherme: Beschreibt den Zusammenhang zwischen Bedeckungsgrad und der Gleichgewichtsbeladung.

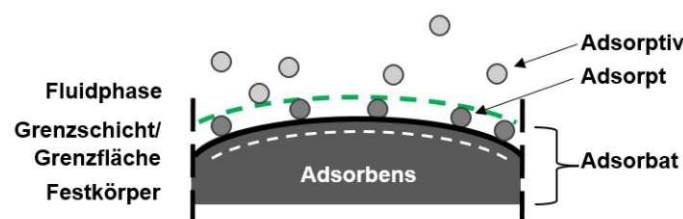


Abb. 2.1: schematische Darstellung für die Begriffe der Adsorption in Anlehnung an [44], S. 6, Abb.2.1

Die zur Adsorption gegenteilige Reaktion bzw. Umkehrung, die Entfernung eines adsorbierten Moleküls von einem Feststoff und anschließender Überführung in die freie fluide Phase, wird als

Desorption definiert (vgl. [44]). „Nach Entfernung bzw. Regeneration des Adsorbens, wird diese Spezies als Desorbat bezeichnet“ [2].

2.3.2 Adsorptionskinetik

Bei Adsorptions-Anwendungen im Batch oder mittels kontinuierlichem Durchfluss, wie es in gegenständlicher Arbeit der Fall ist, treten immer Massentransporteffekte auf. Dabei laufen laut Abebe et al. [1] folgende Vorgänge ab:

- 1. Diffusion der Reaktanten (zu adsorbierende Ionen) aus der Hauptphase (Betrachtung an der Grenzschicht) an die äußere Oberfläche des Katalysator-Pellets (Adsorbens), durch Filmdiffusion oder Interphasen-Diffusion.
- 2. Diffusion des Reaktanten von der Porenöffnung durch die Pore des Katalysators (Pore des Adsorbensgranulats z.B. Zeolith) in die unmittelbare Nähe der Poren der inneren Katalysator-Oberfläche. An diesem Punkt findet auch die chemische Umwandlung statt (Porendiffusion oder Intrapartikulärdiffusion).
- 3. Adsorption von Reaktanten (z. B. NH_4^+) an der inneren katalytischen Oberfläche.
- 4. Reaktion an spezifischen aktiven Stellen auf der Katalysator-Oberfläche.
- 5. Desorption der Produkte (z. B. Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) von der inneren Oberfläche.
- 6. Diffusion der Produkte aus dem Inneren des Pellets zur Porenöffnung der äußeren Oberfläche.
- 7. Diffusion der Produkte von der äußeren Pellet-Oberfläche in die Hauptphase (Interphasendiffusion).

Die wesentlichen Hauptschritte während des Adsorptionsvorgängen sind die Filmdiffusion (äußere Diffusion), Porendiffusion und die Oberflächenreaktion (vgl. [1]) bei der zum Beispiel der Ionenaustausch mit Einlagerung von Ammonium-Ionen stattfindet. Sind die externen Transportvorgänge größer als die inneren, wird die Adsorptionsrate durch Partikel-Diffusion bestimmt. Ist in Umkehrung die innere Diffusion höher als die äußere, so ist der bestimmende Faktor für die Adsorption die Filmdiffusion (vgl. [1]).

Mathematisch können die Diffusionsvorgänge zum Beispiel mit dem intrapartikulären Diffusionsmodell (ID) nach Weber und Morris (1963), bzw. einer Erweiterung dessen durch McKay et al. (1980) beschrieben werden. Ein mathematisches Modell um die zeitlich abhängige Beladung des Sorbens zu beschreiben, ist mit dem Pseudo-Second-Order Modell (PSO) nach Ho und McKay (1998) möglich (vgl. [59]). Weitere Modelle sind das vereinfachte Intrapartikel-Diffusions-Modell, LDF-Model („linear driving force“) von Glueckauf und Coates (1947) bzw. Glueckauf (1955) oder das HDSM („homogeneous surface diffusion model“; Crank 1975) (vgl. [62]).

2.3.3 Adsorption $\neq$ Absorption

Adsorption ist nicht zu verwechseln mit der Absorption, die je nach Fachgebiet unterschiedliche Definitionen aufweist (Physik, Chemie, Medizin, Optik, Akustik etc.; (vgl. [3], [2]). Das Eindringen einer gasförmigen Phase in eine Flüssigkeit oder in einen Festkörper, wobei das Gas oder der Dampf mit dessen Atomen oder Molekülen eine Lösung bildet, wird als Absorption von Gasen in

Festkörpern oder Flüssigkeiten bezeichnet. Beispiele aus der Physik sind die Absorption von Licht durch Wasser (Absorption der Lichtstrahlen gemäß ihrer Wellenlänge), oder die Aufnahme von elektromagnetischer Strahlung durch Atome und Moleküle, wobei Moleküle in einen angeregten Zustand (Zustand höherer Energie) übergeführt werden (vgl. [3],[2]). Die Absorption in der Physik beschäftigt sich generell mit der Aufnahme und Umsetzung von Energie und Materie. Beispiele aus der Medizin wäre die Aufnahme von Nährstoffen in den Blutkreislauf, oder die Aufnahme von Medikamenten über die Haut oder Organe (vgl. [2]). Prinzipiell kann auch nach der Absorption von Materie oder Strahlung unterschieden werden. Bei der Absorption von Materie, versteht man die gleichmäßige Verteilung eines Stoffes in einem anderen, wobei die sichtbare Grenzfläche zwischen beiden Stoffen verschwindet und sich das Volumen des absorbierenden Stoffes durch die Aufnahme des absorbierten Stoffes erhöht, wohingegen bei der Adsorption die Grenzfläche prinzipiell erhalten bleibt (vgl. [4]).

2.3.4 Adsorptionsgleichgewicht und Adsorptionsisotherme

Bringt man einen adsorbierenden Stoff bzw. Ionentauscher mit definierter Masse m (Adsorbens, siehe Abbildung 2.1) in die Lösung oder in den Gasraum einer adsorbierenden Substanz (Adsorbat, Sorptivlösung) mit der Ausgangskonzentration c_0 , so stellt sich nach gewisser Zeit t ein so genanntes Adsorptionsgleichgewicht zwischen Adsorbat/Sorptivlösung c_{eq} und dem Adsorbens/Ionentauscher q_{eq} ein (vgl. [56] S. 1, [62]). Dabei befindet sich ein Teil des Adsorbats auf der Oberfläche des adsorbierenden Stoffes und die übrige bzw. überschüssige Menge verbleibt in der Lösung (oder im Gasraum; vgl. [56]). Mittels Isothermen können die Verläufe von Gleichgewichtsbeladungen/Adsorptionsgleichgewichte dargestellt werden. Dabei ist entweder die Menge des Ionentauschers konstant ($m = const.$) und die Anfangskonzentration variiert ($c_0 \neq 0$) oder umgekehrt ($m \neq 0$, $c_0 = const.$; vgl. [59]). Isothermenverläufe können durch die Beladung q (Quotient aus Masse Adsorpt pro Masse Adsorbens, zum Beispiel mg Ammonium pro g Zeolith) über die Funktion der relativen Sättigung in der Fluidphase (c/c_0) oder auch Gasphase (p/p_0) dargestellt werden. Nach dem Verlauf der Funktionskurve bzw. über die Art der Bedeckung wird in verschiedene Typen der Adsorption unterschieden. Die Abbildung 2.2 stellt die unterschiedliche Art der Bedeckung in Zusammenhang mit den Typen der Adsorptionsverläufen basierend auf reinen Stoffen, adsorbiert über Physisorption dar. Adsorptionsverläufe nach Typ I treten zum Beispiel bei sehr kleinen Poren bzw. mikroporösen Adsorbens auf. Die Adsorption findet durch die Füllung der Poren statt und die Adsorptionsrate hängt vom zur Verfügung stehendem Porenvolumen ab und nicht von der inneren Oberfläche (vgl. [1]). Isothermen nach Typ I weisen eine negative Krümmung des Funktionsgraphen auf und werden auch als „günstige“ Isothermen bezeichnet, da die Konzentrationsfront steiler wird, je höher die Eintrittskonzentration ist. Die zwei-parametrische Gleichung nach *Langmuir* beschreibt eine Isotherme vom Typ I und geht in der Modellvorstellung von einer monomolekularen (Monolayer) Bedeckung des Porensystems aus (siehe Abbildung 2.2; vgl. [44]). Isothermenverläufe nach Typ II oder IV, können für nichtporöse oder makroporöse Adsorbentien mit einer unlimitierten monomolekularen-multimolekularen Adsorption verwendet werden. Die Typen sind gekennzeichnet durch eine anfängliche starke Adsorption (kurzer steiler Beginn, negative Krümmung) wobei sich die monomolekulare Schicht füllt. Ist diese voll besetzt, beginnt sich die multimolekulare Schicht aufzubauen, die zunächst mit einer Abflachung der Funktionskurve einhergeht. Type IV stellt die Ausbildung einer multimolekularen Schicht dar (vgl. [44]). Eine positive Anfangskrümmung der Isotherme deutet darauf hin, dass eine Interaktion zwischen verschiedenen Adsorbentien stärker stattfindet, als zwischen Adsorbat und Adsorbens (vgl. [1]).

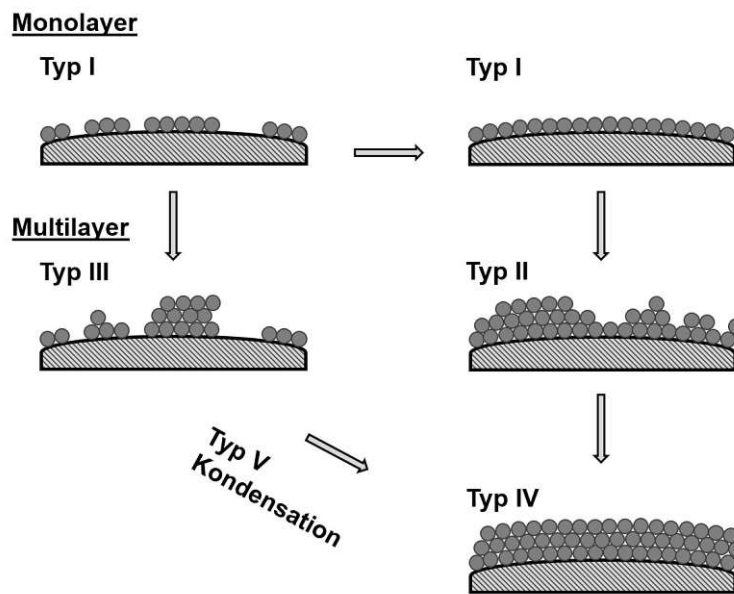


Abb. 2.2: Unterschiedliche Bedeckung in Zusammenhang mit den Adsorptionsisothermen in Anlehnung an IUPAC, nach [1] Figure 2., S. 230

Im folgenden Abschnitt wird auf die „günstigen“ Isothermenverläufe nach Typ I und ausgewählte zwei-parametrische Gleichungen die in weiteren Folge zur Auswertung verwendet wurden, näher eingegangen.

Maßgebend für den Zustand des Adsorptionsgleichgewichts, ist das dynamische Gleichgewicht, welches besagt, dass die Zahl der pro Zeiteinheit auf die freie Oberfläche auftretenden und dort adsorbierten Teilchen des Adsorbats gleich groß ist, wie die Zahl der Teilchen, die das Adsorbens wieder verlassen. Die Adsorptions- oder Kondensationsgeschwindigkeit, die Zahl der pro Zeiteinheit adsorbierten Teilchen, ist proportional zu der unbedeckten Oberfläche des Adsorbens und steigt linear mit der Konzentration c in der Lösung an. Mittels Überlegungen zur Bedeckung der Oberfläche, der Adsorptionsgeschwindigkeit und der Konzentration kann unter Voraussetzung der Annahme einer maximal monomolekulare Belegung (siehe Typ I) zum Beispiel die *Langmuir* Gleichung hergeleitet werden (2.5, nach [1], [59]):

$$q_{eq} = \frac{q_{max} K_L c_{eq}}{1 + K_L c_{eq}} \quad (2.5)$$

Hierbei ist der besetzte Oberflächenteil proportional zur adsorbierten Menge (vgl. [56]).

Die lineare Form der Langmuir-Isotherme ist in der nachstehenden Gleichung 2.6 nach [1], [41] gegeben durch:

$$\frac{c_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{c_{eq}}{q_{max}} \quad (2.6)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_{eq}} \quad (2.7)$$

q_e oder auch q_{eq} (Index e/eq für „equilibrium“) bezeichnet die Gleichgewichtsbeladung. q_m oder auch q_{max} steht für die maximale Beladung bzw. die maximal molekulare Belegung. Die Gleichgewichtskonzentration, jene Konzentration in der Lösung die sich nach vollständiger Beladung einstellt, wird mit c_e oder c_{eq} bezeichnet. Die beiden Parameter der *Langmuir*-Gleichung sind dabei q_{max} und die *Langmuir*-Konstante K_L .

K_L kann als Maß der Affinität von Sorptiv und Sorbens angesehen werden, da der Wert $q_{max}/2$ in etwa dem Wert der Gleichgewichtsbeladung bzw. $1/K_L$ entspricht (vgl. [59]). Mit dem weiteren (Separations-)Parameter R_L (Gleichung 2.7, [1]), können Aussagen getätigt werden, ob die Adsorption „günstig“ abläuft oder nicht („ungünstig“ für Werte > 1 , linear für $= 1$, „günstig“ für $0 < R_L < 1$ und nicht reversibel für $R_L = 0$) (vgl. [1]). „Die Gleichung nach *Langmuir* beschreibt homogene Bindungsstellen mit gleicher Affinität, gleicher Sorptionsenergie und keiner Interaktion zwischen adsorbierten Spezies“ [1]. Die Eigenschaften der Sorptionsplätze sind identisch und äquivalent (vgl. [59]).

Betrachtet man die Funktion $q_{eq}(c)$, so nähert sich die Funktion für die Grenzwertbetrachtung $c \rightarrow 0$ für kleiner werdende Konzentrationen einer Ursprungsgeraden und bei hohen Konzentrationen ($c \rightarrow \infty$) einer horizontalen Asymptote (vgl. [56]). Anders ausgedrückt, ist bei geringen Konzentrationen die adsorbierte Menge proportional zur Konzentration und bei hohen Konzentrationen nähert sich die Funktionskurve einem Grenzwert an, welcher der vollständigen Belegung und damit maximalen Aufnahmekapazität der Oberfläche entspricht. Die Beladung q_{eq} ist dann unabhängig von der Gleichgewichtsbeladung c_{eq} (vgl. [56], [59]).

Geht man nicht wie bei *Langmuir* von einer maximalen monomolekularen Belegung aus, sondern dass mit zunehmender Konzentration kontinuierlich neue Adsorbat-Schichten aufgebaut werden (siehe Multilayer-Adsorption, Abbildung 2.2), wird die empirische Gleichung nach *Freundlich* (2.8 nach) verwendet, bei der keine maximale oder vollständige Beladung berechnet werden kann. Eine zunehmende Beladung, führt bei gegenständlicher Betrachtung zu einer geringeren Adsorption (vgl. [1], [59]).

$$q_{eq} = K_f c_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (2.8)$$

Die Gleichung nach *Freundlich* beschreibt heterogene Oberflächen mit variierender Affinität. Der Exponent $1/n$ (oft auch nur als n) wird auch als die „Adsorptionsintensität“ bezeichnet. Sie gibt Auskunft über die Energie und die Heterogenität der Sorptionsplätze (vgl. [1]). Üblich sind Werte < 1 , die für eine relativ hohe Beladung bei niedrigen Ausgangskonzentrationen stehen (konkave Form, „günstige Isotherme“). Für den Wert $1/n = 1$, wird die Funktion linear und Werte > 1 gelten als „ungünstig“ (vgl. [62]). Vereinfacht ausgedrückt beschreibt der Parameter $1/n$ wie konkav sich eine die Daten beschreibende Kurve oder Funktion verhält (die „Kurvigkeit“ der Isotherme). Der Adsorptionskoeffizient K_f beschreibt die „Stärke“ der Adsorption. Je höher der Wert für den Koeffizienten wird, desto höher wird die Beladung die erreicht werden kann (vgl. [60], [62]). Die Isotherme nach *Freundlich* kann weder die linearen Funktionswerte bei geringer Beladung, noch eine Maximalbeladung bei sehr hohen Konzentrationen gut abbilden, sondern ist eher geeignet um einen mittleren Konzentrationsbereich darzustellen (vgl. [62]). Abbildung 2.3 stellt die Isotherme nach *Langmuir*, deren Grenzbetrachtungen, sowie zum Vergleich die Isotherme nach *Freundlich* dar.

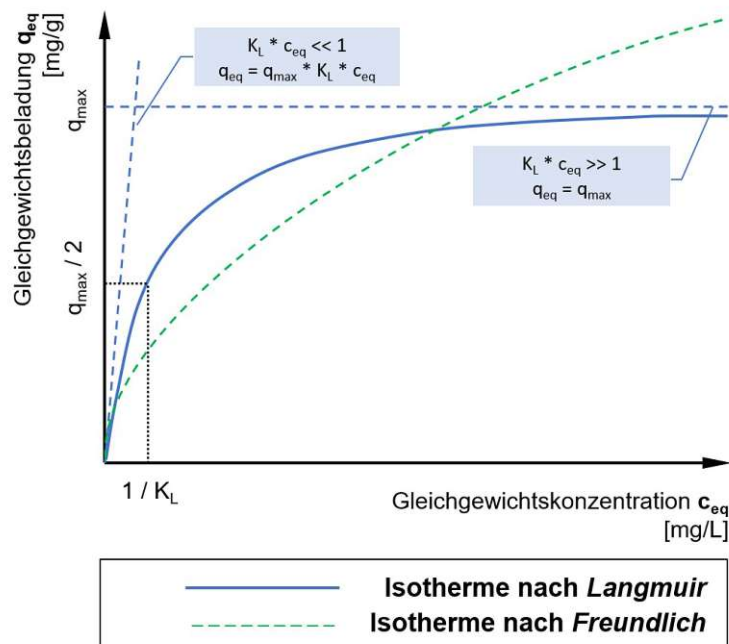


Abb. 2.3: Adsorptions-Isotherme nach Langmuir inkl. Grenzwertbetrachtungen und Isotherme nach Freundlich, in Anlehnung an [56], Abb. 1 und [59], Abb. 2.7

2.3.5 Einflüsse auf die Adsorption von Ammonium

In Anlehnung an Wasielewski [59], der die Rückgewinnung von Ammonium aus Schlammwasser mittels Zeolith Klinoptilolith untersucht hat, wird der Sorptionsvorgang durch folgende Randbedingungen und Effekte beeinflusst:

- Ammonium-Ausgangskonzentration in der Sorptivlösung (c_0) und Aufnahme-rate/Effektivität:** Eine hohe Ausgangskonzentration (bei gleicher Adsorbensmasse), führt zu einer höheren (und schnelleren initialen) Beladung. Die Adsorptionsgeschwindigkeit fällt jedoch bei Zunahme von c_0 ab (vgl. [59]). Diese Abnahme kann auch über die Effektivität der Ammonium-Aufnahme aus einer Lösung gezeigt werden. Rožić et al. [51] untersuchten die Aufnahme von Ammonium-Ionen aus wässriger Lösung mit Klinoptilolith und Bentonit-Ton aus Kroatien. Die Untersuchungen wurden mit Konzentrationen bis 10.000 $NH_4 - N$ -mg/L durchgeführt, wobei ab Konzentrationen von über 100 $NH_4 - N$ -mg/L eine rasche Abnahme der Aufnahme-Effektivität von Ammonium-Stickstoff, festgestellt werden konnte. Die Ammonium-Stickstoff Adsorption des unbehandelten kroatischen Zeoliths kam bei einer Anfangskonzentration von 100 $NH_4 - N$ -mg/L auf eine Beladung von ca. 6 mg/g, bei 500 $NH_4 - N$ -mg/L auf ca. 13 mg/g (Maximum der Untersuchung). Die höchste Entfernungseffektivität für Ammonium-Stickstoff lag für den natürlichen Zeolith bei der niedrigsten Lösungskonzentration von 100 mg/L mit ca. 61% vor (vgl. [51]). Du et al. [19] führten verschiedene Untersuchungen zur Adsorption von Ammonium aus wässriger Lösung mit chinesischem Klinoptilolith durch, wobei bei einer niedrigeren Ausgangskonzentration, die Aufnahme-Effektivität zu Beginn höher war und danach schneller abflachte, da sich die Gleichgewichtsbeladung schneller einstellte. Die Änderung der Aufnahme-rate liegt vermutlich daran, dass Anfangs die Adsorptionsstellen leer stehen, die Gradienten der Lösungskonzentration hoch ist und danach rasch abfällt, je weniger Adsorptionsstellen zur Verfügung stehen (vgl. [19]).

- **Partikelgröße des Adsorbens (Zeolith):** Je kleiner die Partikelgröße, desto schneller verläuft die Adsorption. Die Partikelgröße hat somit Auswirkung auf Adsorptionsgeschwindigkeit und Aufnahmekapazität. Dies hängt mit der größeren spezifischen Oberfläche zusammen und dem Umstand, dass die Ionen nicht so weit ins Porensystem diffundieren müssen. Die Gleichgewichtsbeladung q_{eq} ist jedoch unabhängig von der Partikelgröße (vgl. [59]).
- **Turbulenz bei der Durchmischung und Rührgeschwindigkeit:** Untersuchungen zeigten, dass die Rührgeschwindigkeit, die zu einer erhöhten Turbulenz bei Batchversuchen führt, die anfängliche Adsorptionsgeschwindigkeit beeinflusst, jedoch nicht die Gleichgewichtsbeladung (Vergrößerung der initialen Sorption durch Verringerung des Grenzschichtfilmes des Adsorbens, aber Verlangsamung der Intrapartikulärdiffusion; vgl. [59]). Bei Untersuchungen von Lin et al. [42] kam es bei unterschiedlichen Rühr-/Schüttelgeschwindigkeiten bei Batch-Versuchen zu keiner signifikanten Änderung der Beladungshöhe nach 24h. In den ersten 120 Minuten konnte jedoch ein großer Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf die Adsorptionskinetik festgestellt werden. Sie kamen zum Schluss, dass die Adsorption nicht im Gleichgewicht mit dem Ionen-Transferrate an der äußeren Grenzschicht steht und der Prozess der Oberflächenreaktion dominiert (vgl. [42]).
- **Kontaktzeit:** In den ersten Minuten kann meist eine schnelle Anfangsadsorption, zurückzuführen auf einen starken Grenzschichtfilm der eine hohe Kapazität besitzt, beobachtet werden (vgl. [59]). Die pulverförmigen CLI-Produkte, untersucht von Wasielewski et al. [60] wiesen schon nach 5 Minuten Kontaktzeit ca. 70% und nach 60 Minuten 80-90% der Gleichgewichtsbeladung, die sich vollständig nach zwei Stunden einstellte, auf (Lösungskonzentration von 1000 $NH_4 - N$ -mg/L).

Bis zum Erreichen der jeweiligen Gleichgewichtsbeladung können mehrere Stunden vergehen bis zu einem Tag (vgl. [59]) oder sogar mehreren Tagen (vgl. [62]). Im Falle des kroatischen Zeoliths, untersucht von Rožić et al. [51], war die Adsorption des Zeoliths für die Anfangskonzentration von 100 $NH_4 - N$ -mg/L, bereits nach wenigen Minuten Rührzeit/Kontaktzeit, ebenfalls zu 70% abgeschlossen und nach 60 Minuten wurde die Gleichgewichtsbeladung beinahe vollständig erreicht. Die Untersuchungen von Widiastuti et al. [61] an natürlichem australischen Zeolith, zeigten eine schnelle Aufnahme von Ammonium aus der Lösung in den ersten 15 Minuten. Die Gleichgewichtsbeladung wurde nach über 100 Minuten erreicht (Konzentration von 5 und 50 NH_4 mg/L; vgl. [61]). Karadag et al. [36] kamen bei der Untersuchung von natürlichem CLI aus der Türkei, nach 10 Minuten auf 70% der Beladung. Die Gleichgewichtsbeladung wurde nach ca. 40 Minuten erreicht (Konzentrationsbereich von 25 bis 150 mg/L, 40°C); vgl. [36]). Du et al. [19] kamen ebenfalls zum Schluss, dass die Aufnahme von Ammonium in den ersten 15 Minuten schnell verlief.

- **pH-wert der Sorptivlösung:** Aus verschiedenen Veröffentlichungen konnte von Wasielewski geschlossen werden, dass ein leicht saurer bis neutraler pH-Wert für die Adsorption von Vorteil ist, die Ergebnisse sich jedoch stark unterscheiden können. Dies ist auf die unterschiedliche Herkunft und die damit verbundenen variierenden Eigenschaften des Zeoliths zurückzuführen (vgl. [59]). Leszczynski [41] fand die maximalen Adsorptionsraten bei Untersuchungen an verwittertem Halloysit bei einem pH-Wert von ca. 6, ähnlich zu anderen publizierten Untersuchungsergebnissen von Zeolith. Bei pH-Werten ab bzw. über 7 konnten je nach Untersuchungen schon Rückgänge der Adsorption verzeichnet werden. Dies liegt vor allem an der vorliegenden Form von Ammonium in der Lösung, der ab einem pH-Wert von 7 bereits beginnt zu Ammoniak zu dissoziieren (bis fast zur vollständiger Dissoziation ab pH-Wert 9) und dann in seiner Form nicht mehr für den Ionenaustausch

verfügbar ist. Zu berücksichtigen ist jedoch auch das isoelektrische Gleichgewicht zwischen Oberfläche des Adsorbens und Lösung. Durch die Entnahme von Ammonium aus der Lösung (mittels Adsorption) ändert sich der pH-Wert dieser, wobei sich das Gleichgewicht verschiebt und dadurch die (Oberflächen-)Ladung des Adsorbens und damit der Adsorptionsvorgang beeinflusst werden kann (vgl. [59]). Aus anderen Untersuchungen an deutschem und slowakischem Zeolith (*ZEOCEM®*) konnte von Wasielewski et al. [60], eine hohe Eliminationsrate im Bereich von pH-Werten von 2 bis 8 festgestellt werden, gefolgt von einer rapiden Abnahme ab einem pH-Wert von 9. Recherchen ergaben, dass auch bei zahlreichen anderen Untersuchungen keine Änderung der Beladung oder Elimination im Bereich von pH-Werten von 5 oder 6 bis 9 festgestellt wurde. Andere Publikationen beschrieben, dass die maximale Beladung bei pH 4,6,7 oder 8 gefunden wurde (vgl. [59]). Widiastuti et al. [61] berichteten, dass die Beladung von Ammonium bei pH-Werten von 2-5 Zunahm, bei 5 den Höchstwert erreichte und bei weiterer Steigerung des pH-Wertes sank. Lin et al. konnten die maximale Ammonium-Entfernungsrate bei einem pH-Wert von 6,4 feststellen (vgl. [42], Fig. 5.). In den von Du et al. [19] durchgeführten Untersuchungen an chinesischem CLI, konnte in einem pH-Wertebereich von 4-8 und 10, die maximale Ammonium-Aufnahmerate bei einem pH von 6 festgestellt werden.

- **Temperatur:** Eine höhere Temperatur, führt zu Zunahme von ungeordneter Bewegung von in der Lösung enthaltenen Molekülen (Erhöhung der Kontaktwahrscheinlichkeit zwischen Adsorbens und Adsorptiv) und zu geringerer Viskosität der Lösung, womit die Ammonium-Ionen tiefer in das Porensystem des Adsorbens eindringen können. Des Weiteren kann über die Temperatur die notwendige Adsorptionsenergie zu oder abgeführt werden (sofern ein endo- oder exothermer Adsorptionsvorgang vorliegt; vgl. [60], [59]). In einem Temperaturbereich von 10 bis 34°C, konnte von Wasielewski [60], die höchste Beladung bei 34°C festgestellt werden. Die maximalen Beladungshöhen q_{max} (Tabelle 6, [60]) der pulverförmigen Zeolithprodukte, reduzierten sich vom Höchstwert bei 34°C, um 7-19% bei 22°C Raumtemperatur und um 20-25% bei Abnahme der Temperatur der Versuchslösung auf 10°C. Aus den Daten anderer Untersuchungen geht zum Teil auch eine Abnahme der Beladung bei höheren Temperaturen (zum Beispiel ab 35/40 °C) hervor (vgl. [59]). Karadag et al. [36] kamen zum Beispiel bei Studien im Temperaturbereich von 25 bis 55°C zum Schluss, dass der Austausch von Ammonium mit fallender Temperatur zunimmt. Der Austausch nahm also bei den höheren Temperatur ab. Ein Grund dafür, kann an der Tendenz des Ammonium-Moleküles liegen, bei höherer Temperatur aus der Festen Phase in die Lösung zu wandern (vgl. [36]). Ergebnisse variieren aufgrund der Herkunft des Materials und unterschiedlicher Kontaktzeit. Der Einfluss der Temperatur auf die Beladung kann als gering angesehen werden und ein direkter Zusammenhang mit Herkunft und Kontaktzeit kann nicht festgestellt werden (vgl. [59]).
- **Zusammensetzung (Matrix) der Sorptivlösung bzw. des Abwassers:** Zusammenfassend geht aus mehreren Quellen und publizierten Untersuchungen hervor, dass die Beaufschlagung/Verwendung mit realem Abwasser die Adsorption von Ammonium an Zeolith zum Teil deutlich beeinflussen kann, da im Abwasser enthaltene Kationen in Konkurrenz zu den Ammonium-Ionen stehen. Auch organische Substanzen stören die Aufnahme, diese können jedoch je nach Abwasser-Matrix mittels Vorschaltung eines Aktivkohlefilters entfernt werden. Vorangehende Untersuchungen zeigen, dass eine Verdünnung des Abwassers (oder Sickerwassers) keinen Einfluss auf die Beladung des Zeoliths hat (vgl. [59]). Jorgensen et al. [35] beobachteten eine Zunahme der Ammonium-Aufnahme von Klinoptilolith im Beisein von Zitronensäure und Molkenprotein, für einen bestimmten Konzentrationsbereich und interpretierten eine Mögliche Erklärung von einer Änderung der Oberflächenspannung

in Anwesenheit von organischen Stoffen, aufgrund vom Zugang von Gegenionen zu fixierten Austauschplätzen (vgl. [35]). Wang et al. [58] untersuchten unter Anderem die Aufnahme von Ammonium-Ionen in Kombination mit der individuellen Anwesenheit von Magnesium, Calcium oder Kalium in der Ammonium-Stammlösung. Es zeigte sich eine signifikante Reduktion der Ammonium-Aufnahmekapazität, die in der Reihenfolge entsprechend der Reduktionshöhe $K^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ ablief und somit entgegen der Reihenfolge der äquivalenten Konzentrationshöhe $Mg^{2+} > Ca^{2+} > K^+$. Dies impliziert eine hohe Selektivität des natürlichen Klinoptiloliths. Bei einer Rührdauer von fünf Stunden und Konzentrationen von 50-250 $NH_4^+ - mg/L$ konnte alleine für die Ammoniumlösung eine maximale Bealdungshöhe von 10,5 mg/g erreicht werden. Bei zusätzlicher Anwesenheit von Magnesium ca. 10 mg/g, Calcium ca. 9,1 mg/g und bei Kalium ca. 8,2 mg/g (Konzentrationen der Metalle von jeweils 100 mg/L; vgl. [58], Fig. 4.).

- **Einfluss vorangehender Regeneration/Vorbehandlung:** Ist die Adsorptionskapazität eines Adsorbens, zum Beispiel in Verwendung in einem Festbettreaktor erschöpft, muss dieses durch neues oder regeneriertes Material ersetzt werden. Die Regeneration des eingesetzten Materials spielt dann eine wichtige Rolle, wenn es sich um ein höherpreisiges synthetisiertes Material handelt, das Material schnell erschöpft ist, oder das adsorbierte Medium rückgewonnen werden soll (falls es sich um wertvolle Inhaltsstoffe handelt). Die Regeneration eines Adsorbats kann generell durch verschiedene Verfahrensprozesse stattfinden (z.B. thermisch, mittels Dampf, mittels Lösung über Extraktion oder pH-Änderung; vgl. [62]). Wird Zeolith zum Beispiel mit natriumhaltiger Lösung regeneriert oder vorbehandelt, kann das Zeolith in eine homionische Form übergeführt werden. Diese Form, bei der nur eine Art von Kationen in das Gerüstgitter des Adsorbens eingelagert wird, führt zu einer schnelleren Aufnahme von Ammonium, höheren Adsorptionskapazitäten und zu einer Änderung des Porendurchmessers und der spezifischen Oberfläche (vgl. [59]). Für Klinoptilolith konnte eine Erhöhung der Durchbruchseigenschaften bei Filtersäulen bzw. eine Erhöhung der Aufnahmekapazität nach Erschöpfung und Regeneration festgestellt werden (vgl. [19], [57]). Lin et al. [42] konnten die Aufnahmekapazität von Zeolith, durch eine $NaCl$ -Modifikation, von 11,0 auf 17,3 mg-N/g steigern und führen dies hauptsächlich auf eine Erhöhung des Natrium-Gehaltes, auf die Erhöhung der spezifischen Oberfläche und Vergrößerung des Porendurchmessers zurück.
- **Herkunft (Lagerstätte) des Adsorbens:** Wie aus vorigen Absätzen zu entnehmen ist, bestehen Unterschiede der Adsorptionseffekte und Eigenschaften abhängig von Herkunft und Zusammensetzung des Materials, die auch unterschiedliche Vorbelastungen durch Kationen aufweisen können. Ein direkter Zusammenhang zwischen geologischer Herkunft und den Adsorptionseigenschaften kann nicht geschlossen werden (vgl. [59]).

2.4 Verfahren zur Ammonium- bzw. Stickstoffentfernung

Im folgenden Kapitel wird auf verschiedenen Verfahren und Möglichkeiten der Stickstoffentfernung eingegangen. Da diese oft in Verbindung mit kommunalen Kläranlagen steht, werden einige häufig angewandte Verfahren diesbezüglich erläutert. Die zugehörigen Anlagenteile und Reinigungsstufen (mech. Reinigung, Vor- und Nachklärung, Schlammbehandlung etc.), sowie diverse Adaptionsmöglichkeiten werden nicht näher beschrieben. Die Verfahren haben beispielhaften Charakter, sollen einige biologische oder industrielle Verfahren zur Stickstoffentfernung näher bringen (es besteht i. A. kein Anspruch auf Vollständigkeit). Am Ende wird kurz die Eignung der vorgestellten Verfahren für die in Kapitel 1 vorgestellten Randbedingungen diskutiert.

2.4.1 Biologische Verfahren

2.4.1.1 klassische Nitrifikation/Denitrifikation bei kommunalen Kläranlagen mit Belebungsbecken

Der Stickstoff im kommunalen Abwasser stammt zum größten Teil von menschlichen Ausscheidungen (Stickstoff im Harnstoff des Urins). Im Rohabwasser (Zulauf zur Kläranlage) liegen Verbindungen als organischer Stickstoff (org. N) und Ammonium-Stickstoff $NH_4 - N$ vor. Harnstoff und andere organisch gebundene Stickstoffverbindungen können zum Teil direkt für den Aufbau von Bakterienmasse verwendet werden, oder er wird von Enzymen (Ausscheidungen von Bakterien) bzw. mikrobiellen Prozessen in Ammonium-Stickstoff umgewandelt (Hydrolyse/Ammonifikation). Die Vorgänge finden teils schon im Kanalnetz statt und setzen sich in Teilen der Kläranlage fort (vgl. [17], [37], 7-2). In der biologischen Reinigungsstufe liegt fast der gesamte Stickstoff als stark sauerstoffzehrender $NH_4 - N$ vor (vgl. [17]). Im Belebungsbecken der biologischen Reinigungsstufe wird unter Sauerstoffeintrag Ammonium-Stickstoff ($NH_4 - N$) von autotrophen Bakterien (Nitrifikanten) zuerst zu Nitrit (NO_2) und schließlich zu Nitrat (NO_3) oxidiert (Nitrifikation bzw. Stickstoffoxidation durch Nitrosomos und Nitrobacter). Dabei dienen anorganische Verbindungen als Nahrung, der Sauerstoff wird veratmet. Der Prozess ist geprägt durch einen hohen Sauerstoffverbrauch und Säureproduktion (vgl. [17], [53]). Über den Primärschlamm bei der Vorklärung und Überschussschlamm beim Kohlenstoffabbau in der biologischen Reinigungsstufe (Belebungsbecken) wird ein Teil des Stickstoffes mit dem Schlamm abgezogen. Laut DWA-Bayern [17] liegt die rechnerische Konzentration von Gesamt-Stickstoff im Zulauf einer kommunalen Kläranlage zum Beispiel bei 73 mg/L. Durch den Schlamm werden ca. 7 mg/L (Vorklärung) und 13 mg/L (biol. Reinigung) entfernt. Durch die Nitrifikation findet keine Entfernung von Stickstoff statt. Erst in sauerstofffreien (anoxischen) Becken oder Beckenzonen (simultan, intermittierend, vorgeschaltet oder in Kombination) wird das Nitrat bzw. der enthaltene Sauerstoff durch heterotrophe (C-abbauende) Bakterien verwertet. Dabei dient das Nitrat als „Sauerstoffquelle“ und Kohlenstoff als Nahrung. Der dabei verbleibende, reduzierte Stickstoff (N_2) entweicht in gasförmiger Phase (Denitrifikation; vgl. [17], [53]).

In Österreich wird laut 1. AEV (Rechtsvorschrift für 1. Allgemeine Emmissionsgrenzverordnung für kommunales Abwasser [14]) für kommunale Kläranlagen mit einer Ausbaugröße ab 5000 EW_{60} eine Verminderung der Zulaufcharge des gesamt gebundenen Stickstoffs (Summe von org. N, $NH_4 - N$, NO_2 und NO_3 , berechnet als N im Jahresmittelwert, zu bestimmen in der mengenproportionalen Tagesmischprobe (vgl. [52]) um 70% vorgeschrieben. Die maximalen Ablaufkonzentrationen in Abhängigkeit von den Größenklassen der Anlagen liegen bei Ausbaugrößen von 50 bis 500 EW_{60} bei 10 mg/L $NH_4 - N$ und ab 500 EW_{60} bei 5 mg/L $NH_4 - N$. Zu beachten sind dabei die Hinweise bezüglich der Abwassertemperatur (Abs. 2.2 a) für Ges. geb. N und 2.2.c) für $NH_4 - N$ ([14], S. 5). Der Ausdruck " EW_{60} " bezeichnet eine Schmutzfracht des ungereinigten Abwassers von 60 g BSB_5 pro Einwohnerwert (EW) und Tag ([14], S.1, §1).

2.4.1.2 Kleine Kleinkläranlagen für 51-500 EW nach ÖNORM B 2508

Aus Gründen der Vollständigkeit und um einen Überblick über den Stand der Technik von Kläranlagen für bis zu 500 Einwohnerwerte (EW) zu erhalten, werden die Varianten der biologischen Reinigungsstufe in Anlehnung an ÖNORM B 2508 in Tabelle 2.4 angeführt.

Tab. 2.4: Überblick der biologischen Reinigung nach ÖNORM B 2508 [46]

Anlage/ Verfahren	Vor- klärung	Beschreibung (Auszug aus ÖNORM B 2508 [46])	Nach- klärung
Belebungs- sanlage	ja	- Belebungsanlage mit Vorklärung: Im Belebungsbecken werden Abwasser und Belebtschlamm gemischt und belüftet. Der erforderliche Sauerstoff wird mit Belüftungseinrichtungen eingetragen, die gleichzeitig die Umwälzung des Beckeninhaltes bewirken.	ja
	nein	- Belebungsanlage ohne Vorklärung	ja
	nein	- Belebungsanlage mit Aufstaubetrieb: (SBR-Anlage) Bei Belebungsbecken mit Aufstaubetrieb wechseln die Betriebsphasen Füllen, Belüften, eventuell Rühren/Durchmischen, Absetzen des Belebtschlammes und Entnahme des gereinigten Abwassers (Abpumpen oder Ablassen) einmal oder mehrmals pro Tag.	nein
Tropfkörper- anlage	ja	Beim Tropfkörper wird das Abwasser über Füllmaterial mit großer Oberfläche auf dem sich Mikroorganismen ansiedeln, verteilt. Die Sauerstoffversorgung erfolgt durch natürliche oder künstliche Belüftung.	ja
Rotations- körperanlage	ja	Beim Rotationskörper werden die auf einem langsam rotierenden, walzenförmigen aus grobporösem Material angesiedelten Mikroorganismen abwechselnd mit Abwasser und mit Luft in Berührung gebracht.	ja
Anlage mit aeroben getauchtem Festbett	ja	Beim Anlagen mit aerobem getauchtem Festbett siedeln Mikroorganismen (biologischer Rasen) auf im Wasser ständig getauchten, fest installierten Trägermaterialien, die von unten mittels feinblasiger Druckbelüftung mit Sauerstoff versorgt werden.	ja

2.4.1.3 Biofilmverfahren

Biofilmverfahren (BFV) können grob in kombinierte biologische Verfahren, Festbettverfahren, Fließbettverfahren und Tauch- sowie Tropfkörper eingeteilt werden (vgl. [13], [30]). Mikroorganismen bilden einen Biofilm auf einem Trägermaterial oder Aufwuchsmaterial (Schlacke, Polystyrol, Blähton, Kunststoff etc.) mit hoher spezifischer Oberfläche. Der Biofilm erreicht je nach Verfahren und Anwendung Schichtstärken von 20 bis 1000 μm (vgl. [13]). Die Mikroorganismen nutzen die Abwasserinhaltsstoffe als Nahrungs- und Energiequelle (vgl. [54], [30]). Aus kinetischer Sicht, müssen die Abwasserinhaltsstoffe in den Biofilm diffundieren, wohingegen beim Belebtschlammverfahren das Abwasser die Schlammflocke eher durchströmt. Die Stoffe wie zum Beispiel Sauerstoff oder Ammonium-Stickstoff können unterschiedlich schnell in den Biofilm eindringen bzw. diffundieren und werden dabei verbraucht. Die dabei entstehenden Stoffwechselprodukte wie Nitrat oder Kohlendioxid diffundieren anschließend aus dem Biofilm in das Abwasser. Tauch- und Tropfkörper sind für die Stickstoffentfernung nicht geeignet oder werden dafür nicht empfohlen und wurden daher für die nähere Betrachtung ausgeschlossen (vgl. [54]). Der folgende Abschnitt enthält eine kurze Beschreibung des Biofilter-Reinigungsverfahrens/Festbettreaktors und des

Wirbelbettreaktors.

Biofilter, FBR: Biofilter (je nach Verfahren auch als intensiver biologischer Filter, submerser oder getauchter Festbettreaktor bezeichnet, FBR - „Fixed bed reactor“) sind eine Weiterentwicklung aus dem Schnellsandfilter wie sie für die Wasseraufbereitung eingesetzt werden. Sie sind für Kohlenstoffabbau, Nitrifikation und/oder zur Denitrifikation geeignet und können auch in Kombination mit anderen Abwasserreinigungsverfahren eingesetzt werden (vgl. [54], [13]). Es sind belüftete Raumfilter bzw. Reaktoren gefüllt mit inertem Trägermaterial das im Normalbetrieb räumlich festgehalten und vom Abwasser durchströmt wird. Die Reinigungsstufen der Filtration und des biologischen Abbaus sind in einem Bauwerk kombiniert. Sie können je nach Bauart von oben oder unten beschickt werden, der Betrieb erfolgt allgemein im Einstau (vgl. [54], [30], [13]). Da es (vor allem bei Aufwuchsmaterial kleiner Korngröße) zur Verstopfung oder Verschammung kommen kann, muss regelmäßig mittels Luft und gereinigtem Abwasser oder Prozesswasser rückgespült werden um den Überschussschlamm zu entfernen (vgl. [54],[12]). Dabei darf der Biofilm am Trägermaterial selbst mit einer Stärke von unter 0,1 mm nicht entfernt werden. Aus Gründen der Verstopfung und der Durchgängigkeit ist eine vorgeschaltete mechanische Reinigung unabdingbar. Die Nitrifikationsleistung ist einerseits durch die Diffusion des Sauerstoffs in den Biofilm begrenzt, steigt mit höherer Sauerstoffkonzentration im Wasser, steht jedoch andererseits mit den kohlenstoffabbauenden Bakterien die schneller wachsen als die Nitrifikanten, im Wettbewerb um den Sauerstoff. Die Nitrifikation startet erst, wenn oder ortsabhängig dort wo der Sauerstoffbedarf für den Kohlenstoffabbau weitestgehend abgedeckt ist (niedrige CSB-Umgebungskonzentration). Daher kann es sinnvoll sein, ein zwei-stufiges Verfahren anzuwenden, indem in erster Stufe der CSB-Abbau stattfindet und in der zweiten Stufe die Nitrifikation. Für die Denitrifikation, also Stickstoffentfernung sind bei Biofiltern nicht die richtigen Randbedingungen gegeben und es fehlt das notwendige Substrat im Abwasser. Aufgrund längerer Verweilzeit des Abwassers im Vorklärbecken, werden vermehrt organische Stoffe zurückgehalten, welche später fehlen (vgl. [54]). Die Hydrolysevorgänge sind durch die kürzeren Verweilzeiten im Filter begrenzt, daher können Kohlenstofffraktionen die erst hydrolysiert werden müssen, nicht von den denitrifizierenden Organismen genutzt werden ([13]). Das bedeutet es ist von Grund auf weniger Ammonium-Stickstoff vorhanden als zum Beispiel bei Anlagen mit Belebungsverfahren. Des Weiteren verfügt der Ablauf der Nitrifikationsstufe über hohe Sauerstoffgehalte, die in die Denitrifikationsstufe eingebracht werden bzw. rezirkulieren (je nach Anordnung). Um mittels Biofilter zu denitrifizieren kann extern CSB, zum Beispiel Ethanol, Mehtanol oder Essigsäure zugeführt werden. In Abbildung 2.4 wird dies am Beispiel einer vorgeschalteten Denitrifikationsstufe dargestellt. Die Denitrifikationsstufe und die externe Zuführung von CSB-Substrat kann jedoch auch nachgeschaltet erfolgen, wobei dann der gesamte Kohlenstoffbedarf durch externe Quellen abgedeckt werden muss (vgl. [54], [13]).

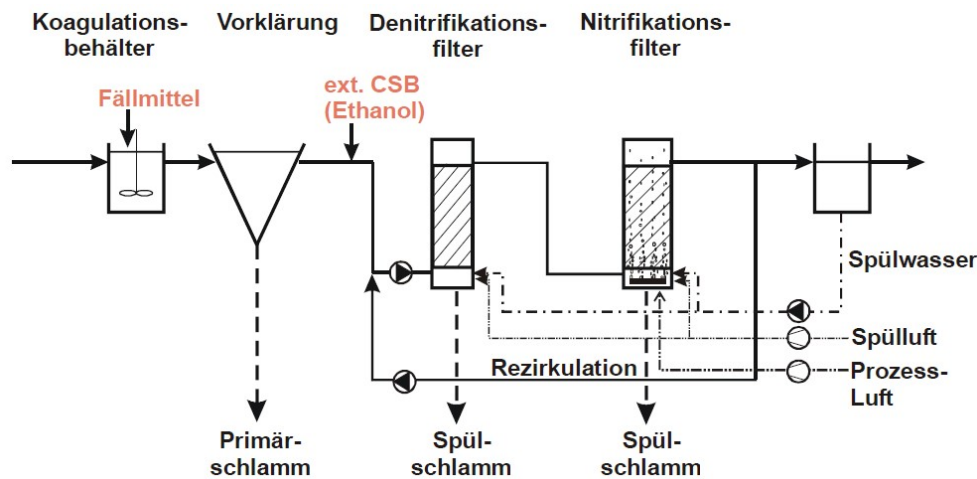


Abb. 2.4: Verfahrenskonzept zur Stickstoffentfernung, Zweistufige Biofiltration [54], S. 212

Als Vorteil kann die Kompaktheit und der geringe Platzbedarf bei gleichzeitigen hohen Umsatzraten angeführt werden, sowie die Möglichkeit die Anlage einzuhausen. Die Beaufschlagung mit Abwasser und Luft muss sehr gleichmäßig über die gesamte Grundrissfläche des Filters erfolgen. Um Feststoffe im Zulauf des Filters gering zu halten ist eine Vorklärung unbedingt erforderlich, die höhere Anforderungen als zum Beispiel beim Belebtschlammverfahren voraussetzt. Eine Nachklärung ist nicht erforderlich, es muss jedoch eine regelmäßige Filter-Rückspülung (ca. einmal pro Tag) inkl. Behandlung des Rückspülwassers, erfolgen. Ein Biofilter-Reaktor hat eine komplexe maschinelle und steuerungstechnische Ausrüstung, die eine Fehleranfälligkeit erhöhen kann und die sich daraus ergebenden Betriebs- und Energiekosten, sowie Zusatzkosten für externe CSB-Dosierung müssen in wirtschaftlicher Sicht berücksichtigt werden. Bei Belastungsschwankungen ist keine hydraulische Pufferwirkung gegeben, sodass nicht biologisch entfernte Spitzenbelastungen, die unter anderem aus ungesteuerten Trübwassereinleitungen resultieren, zu erhöhten $NH_4 - N$ und NO_2 - Konzentrationen im Ablauf führen (vgl. [54]). Mittels Festbettreaktoren konnten unter optimierten Leistungsbedingungen, die jedoch im Normalbetrieb nicht vorliegen, höhere Denitrifikationsleistungen erzielt werden als beim Belebtschlammverfahren (vgl. [13], S. 778).

Wirbelbettreaktor, MBR: Durch Konzentrationsschwankungen im Zulauf in Kombination mit unzureichender Durchmischung, unregelmäßigem Bewuchs des Trägermaterials und ungleichmäßiger Verfahrensbedingungen wie zum Beispiel schwankendem pH-Wert, kann beim Festbettreaktor mitunter nicht der komplette Reaktorraum und die Pufferwirkung der submersen Biologie genutzt werden. Daher wurden Wirbelbettreaktoren entwickelt, in denen die Trägerkörper suspendiert oder teilweise suspendiert und durchgemischt werden (vgl. [28], S. 2). Beim MBBR/MBR-Prozess („Moving bed reactor“) können zum Beispiel zylindrische Trägermaterialien aus Kunststoff in bestehenden Belebtschlammbecken eingesetzt werden, um die Gesamtmasse an Mikroorganismen bzw. Biomasse, zu erhöhen. Die Wirkungsweise der suspendierten Belebtschlammflocken und Mikroorganismen in Form eines Biofilms auf Trägerteilchen, werden so miteinander kombiniert, damit die Effektivität zur Nährstoffelimination und die Prozessstabilität erhöht (vgl. [32]).

Pflanzenbodenfilter: Bepflanzte Bodenfilter, auch als Pflanzenkläranlagen bezeichnet, können zur biologischen Reinigung von häuslichem Abwasser oder Abwasser mit ähnlicher Beschaffenheit

zum Beispiel im ländlichen Bereich (als dezentrale Lösung) ohne Anschluss an das kommunale Kanalsystem herangezogen werden. Weitere Einsatzmöglichkeiten sind als nachgeschaltete Reinigungsstufe bei technischen Kläranlagen, oder bei Hauskläranlagen. Sie können in die Gruppe der Kleinkläranlagen, oder zu den Biofilmverfahren gezählt werden (vgl. [49], [55]).

Bei vertikal durchströmten Filteranlagen wird das Abwasser über eine Zulaufleitung gleichmäßig auf ein bepflanztes Filterbeet verteilt und das Abwasser durchströmt unter Schwerkraft den Filterkörper und wird an der Sohle über eine Drainage gesammelt. Beim horizontalen Verfahren wird das Abwasser unterhalb der Beetoberfläche eingeleitet und am anderen Ende auf der Sohle gesammelt (vgl. [27]). Bepflanzte Bodenfilter verfügen je nach Bauart über technische Einrichtungen für Verteilung, über mechanische Reinigungselemente, Vorklärung, Kontrollschächte, jedoch über keine technische, künstliche Belüftung. Sie sind nicht geeignet in stark witterungsbeeinflussten Gebieten oder exponierten Lagen wo es aufgrund von tiefen Temperaturen zu einem Leistungsabfall kommen kann (vgl. [49], [55]). Für die Reinigung von industriellen oder gewerblichen Abwässern, die hoch belastet sind, über einseitige Zusammensetzung verfügen oder schwer biologisch abbaubare Stoffe enthalten, sind bepflanzte Bodenfilter ebenfalls nicht geeignet bzw. müssen adaptiert oder deren Abbaubarkeit nachgewiesen werden (vgl. [49], [27]).

Laut ÖNORM B2505 (*Kläranlagen - Intermittierend beschickte Bodenfilter „Pflanzenkläranlagen“* [47]) die sich unter Anderem auf die Bemessung und dem Betrieb von vertikal durchströmten einstufigen bepflanzten Bodenfiltern für Ausbaugrößen bis zu 500 Einwohnerwerten bezieht, ist die Einleitung von Niederschlags-, Oberflächen-, Drain- Grund und Kühlwasser etc. im Allgemeinen nicht zulässig. Bei bepflanzten Bodenfiltern im Sinne der ÖNORM B 2505 „...wird mechanisch oder mechanisch-biologisches vorgereinigtes Abwasser einem mit ausgewählten Sumpfpflanzen (Helophyten) bewachsenen Bodenkörper zugeführt. Der Wesentliche Abbau der Abwasserinhaltsstoffe findet durch die Mikroorganismen im Bodenkörper statt und der Boden leistet durch Filtration, Adsorption und Ionenaustausch einen Beitrag zur Abwasserreinigung“ [47]. Um die hydraulische Durchlässigkeit des Bodenfilters aufrecht zu halten, ist eine mechanische Behandlungsstufe erforderlich. Im Allgemeinen werden in einer Vorreinigungsstufe und Vorklärung Grobstoffe, absetzbare Stoffe und Schwimmstoffe entfernt. Die Sohle und die Seitenwände des Bodenaushubs für den Filter muss zum Beispiel mit Kunststoffdichtfolien, natürlich anstehendem Ton oder mineralischen Abdichtungen (in einer Stärke von mindestens 30 cm) abgedichtet werden. Die Hauptschicht eines bepflanzten Bodenfilters besteht aus einer mindestens 50 cm starken Schicht aus Sand- und Kiesfraktionen bzw. Mischungen daraus. Ergänzend dazu sind Deck-, Übergangs- und Drainageschichten mit unterschiedlichen Kornfraktionen und hydraulischen Anforderungen einzubauen (vgl. [47]).

Das vorgereinigte Abwasser ist gleichmäßig, zum Beispiel über ein Verteilungssystem und Prallplatten im Pflanzenbeet zu verteilen. Die Pflanzen tragen zur Effizienz des Bodenfilters bei (Auflockerung, Durchlässigkeit für Wasser und Luft, Abdeckung des Sauerstoffbedarfs, Wärmedämmung oder Anreicherung für Mikroorganismen im Wurzelraum), sind jedoch nur gering an der Elimination von Wasserinhaltsstoffen beteiligt und werden bei der Bemessung nicht in Rechnung gestellt. Durch Rezirkulation kann eine Verbesserung der Reinigungswirkung, vor allem bei der Denitrifikation bzw. bei unregelmäßigem Abwasseranfall erreicht werden. Bei Anlagen die nach Stand der Technik im Sinne der ÖNORM B 2505 gebaut und betrieben werden, können die geforderten Grenzwerte von z.B. 0,3 mg/L absetzbare Stoffe und 10 mg/L Ammonium-Stickstoff (Abwassertemperatur > 12 °C), in der Regel eingehalten werden (vgl. [47]).

Als Vorteil kann hervorgehoben werden, dass sich das Verfahren an der natürlichen biologischen Reinigung orientiert und sich die Beete gut in die Landschaft eingliedern lassen. Aufgrund der wenigen technischen bzw. mechanischen Einrichtungen, kann von einer geringeren Fehleranfälligkeit, Betriebssicherheit und von geringeren Betriebskosten ausgegangen werden. Nachteilig anzuführen ist die Beschränkung des Verfahrens auf geringer belastete kommunale Abwässer und

begrenzte Kapazitäten, die auch aus dem hohen Platzbedarf resultieren. Laut ÖNORM B 2505 [47] werden pro Einwohnerwert mindestens 4 m² Beetfläche (vertikal durchströmter Bodenfilter) in Rechnung gestellt. Ausreichend vorhandene Fläche inkl. richtiger Geländeparameter stellen daher eine limitierende Randbedingung dar.

2.4.2 Membranverfahren

Membranen sind flächige Gebilde, die verschiedene Phasen mit unterschiedlicher Zusammensetzung voneinander trennen und dabei die Ausgangsstoffe beim Trennungsprozess nicht verändern (rein physikalischer Prozess; vgl. [39]). Die Einsatzgebiete von Membranen umfassen Wasseraufbereitung, Abwasserbehandlung, Recycling, Lebensmittelverarbeitung, Medizin, Chemische Industrie und Biotechnologie (vgl. [48], Tab 2.4). Durch bestimmte Porengrößen und Durchlässigkeiten der Membran können gezielt Feststoffe, Salze, Partikel, Keime etc. einer Phase zurückgehalten bzw. aufkonzentriert werden. Der notwendige Potenzialunterschied, die treibende Kraft für den Stofftransport (Permeation) wird als Druck, elektrisches Feld oder Konzentrationsunterschied (osmotischer Druck) angelegt. Die Verfahren können in druckgetriebene, vakuumgetriebene (Pervaporation, Dampfpermeation) und spannungsgetriebene Verfahren eingeteilt werden (vgl. [48], Tab 2.4). Die druckbetriebenen Verfahren werden über ihre Porenweite, ausgedrückt über die spezifische Partikel- bzw. Molekülgröße und den daraus resultierenden notwendigen Betriebsdruckgrößen eingeteilt (siehe nachfolgende Abbildung 2.5) (vgl. [11]).

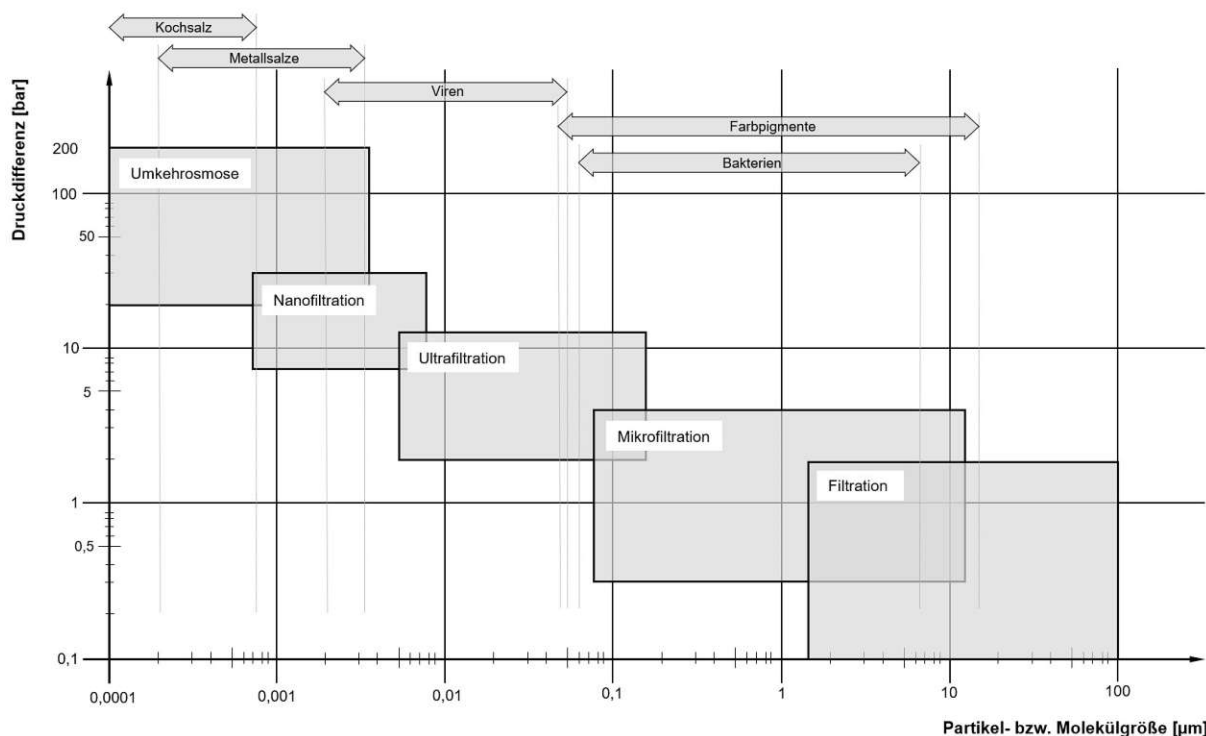


Abb. 2.5: Einteilung druckbetriebener Membranverfahren in Anlehnung an [39] bzw. Seyfried et al. 1995

In der Abwassertechnik werden vor allem für das Membranbelebungsverfahren (MBR) Membranen der Mikro- oder Ultrafiltration eingesetzt. Dabei wird die konventionelle biologische Abwasserreinigung mit einer Membranfiltration ergänzt bzw. modifiziert. Die dabei am häufigst eingesetzten Erzeugnisse sind röhrenförmige oder plattenförmige Membranen die entweder

im Belebtschlammbecken direkt eingetaucht betrieben werden, oder nachgeschaltet sind. Ziel ist dabei das Abwasser durch die Membran von der suspendierten Biomasse zu trennen, um auf eine Nachklärung Verzicht zu können. Membranbelebungsanlagen kommen durch eine höhere Biomassekonzentration mit einem kleineren Beckenvolumen aus. Als Nachteil müssen die Betriebskosten und die Reinigung bei Verschlämmung bzw. Verzapfung der Membranen genannt werden, wodurch teils erhöhte Anforderungen an die Vorreinigung entstehen falls keine Vorklärung betrieben wird. Sollen Viren entfernt werden, muss die nächste Stufe (Nanofiltration) gewählt werden (vgl. [11]). Für die Entsalzung, Trennung von gelösten Komponenten, Partikel oder Ionen können Nanofiltration und Umkehrosmose (Meerwasserentsalzung) eingesetzt werden (vgl. [48], Tab 2.4).

2.4.2.1 Elektrodialyse-Membranverfahren

Bei der Elektrodialyse werden durch die Anlegung eines elektrisches Potenzialgefälles, Ionen durch eine semi-permeable Membran transportiert bzw. getrennt. So können gelöste Stoffe oder Stoffe unterschiedlicher Dispersität getrennt bzw. bestimmte Ionen aus Wasser entfernt werden. Die in mehreren Kammern angeordneten Membranen sind anionen- oder kationenselektiv, lassen also entweder nur Anionen oder Kationen durch (Ionentauscher). Das Potential wird zwischen zwei Flächenelektroden (Gleichspannung, Anode und Kathode) aufgebaut, dazwischen befinden sich Kammern die mit den selektiven Membranen begrenzt sind. Durch die Anordnung der Kammern werden die Ionen in einigen Kammern aufkonzentriert (Konzentrat), in anderen können sie das Rohwasser verlassen (Diluat). Zum Schutz der Membranen (Verstopfungsgefahr) muss das Rohwasser vorgefiltert werden. Die Elektrodialyse wird großteils in der Trinkwasseraufbereitung zur Entsalzung von Meerwasser eingesetzt (vgl.[40], [20]). Das Elektrodialyse-Verfahren kann auch zu den selektiven Ionenaustausch-Verfahren gezählt werden.

2.4.3 Ionenaustausch und geeignete Adsorptionsmaterialien

Allgemein können für die Behandlung oder Aufbereitung von Wasser Adsorbentien natürlicher Herkunft oder industriell hergestellte, aktivierte oder synthetisierte Materialien verwendet werden. Beispiele für natürliche sind Tonminerale, Zeolithe, Oxide oder Biopolymere (vgl.[62]). Ingenieurmäßig erzeugte oder durch synthetische Verfahren aufbereitete oder veränderte Typen sind zum Beispiel kohlenstoffhaltige, polymere, oxidische Adsorbentien, Hydrogele sowie Zeolith-Molekularsiebe (vgl.[62], [31]). Aktivkohle, wird durch chemische Aktivierung oder über Aktivierung mittels Gas hergestellt und ist heutzutage die meist verbreitete Adsorbens-Anwendung (pulver- oder granulatförmig, PAK/GAK) in der Wasseraufbereitung (vgl.[62]). Während mittels Aktivkohle auch organische Stoffe adsorbiert werden können, werden Oxide und natürliche Zeolithe (in der Form von Klinoptilolith, Bentonit, Mordenit oder Sepiolith), teils auch synthetischer Form, aufgrund ihrer starken hydrophilen Oberflächeneigenschaften/spezifischen Eigenschaften als Ionentauscher, eher für die Entfernung polarer, vor allem ionischer Verbindungen für die Wasser- und Abwasseraufbereitung verwendet (vgl. [62], [41]). Leszczynski [41] konnte zum Beispiel auch die Eignung von verwittertem Halloysit zur Ammoniumentfernung aus wässriger Lösung nachweisen. Zeolith-Klinoptilolith (CLI) hat sich aufgrund der hohen Ionen-Austauschkapazität (IEC oder CEC) als sehr effektiv für die Entfernung von Ammonium aus Wasser/Abwasser erwiesen. Die Eigenschaften des CLI zur Entfernung von Ammonium, sind seit den 1970er-Jahren bekannt (vgl. [19]). Natürliche Zeolithe gehören zu den wichtigsten anorganischen Ionentauschern, die neben der hohen Austauschkapazität auch Umweltverträglichkeit und eine hohe Selektivität aufweisen (vgl. [58]). Eine Zusammenstellung zahlreicher Referenzen für die Ammonium-Adsorptionskapazität weltweit verschiedener natürlicher Zeolithe

(hauptsächlich CLI) von Wang und Peng ([57]), zeigt Werte von 2,7-30,6 mg NH_4^+ /g (entspricht ca. 2,1-23,8 mg $NH_4 - N$ /g). Huang et al. [31] untersuchten und verglichen die Entfernung von Ammonium aus Wasser und Abwassers mittels kostengünstigen Adsorbentien. Die Recherche für natürliche Zeolithe und Tone, ergab Beladungshöhen von 6,3-43,47 mg $NH_4 - N$ /g für Zeolithe, wobei der Großteil um ca. 8 bis 16 mg/g einzuordnen ist. Die höchsten Werte der Recherche ergaben sich für Mesolith und Sepiolith mit jeweils 49 mg/g (vgl. [31], Table 2).

Natürliche Tonmineralien, Kohle oder Zeolithe können in die Sparte der „Low-cost adsorbents“ (LCA) eingeteilt werden. Zu diesen gehören auch Nebenprodukte oder Abfallprodukte aus der Landwirtschaft und Industrie, die demnach eine günstige Alternative zu konventionellen Adsorbentien darstellen. Über die Eignung und die Eigenschaften dieser Produkte besteht teils noch Forschungsbedarf und sie können eher nur für die Abwasserreinigung herangezogen werden (vgl. [62]).

Bezüglich der Kosten für natürlichen Zeolith werden von Huang et al. (2018, [31]) Werte von 30 bis 70 US-Dollar pro Tonne für granuliert Produkte und 50 bis 120 US-Dollar für pulverförmiges Material angegeben. Wang et al. [58] bezifferten die Kosten für natürlichen Zeolith mit 50 US-Dollar pro Tonne (Stand 2006). Die Eigenschaften von Zeolith und die Abläufe des Adsorptionsvorgangs etc. sind den Kapiteln 2.2 und 2.3 zu entnehmen. Zeolith kann zum Beispiel im geschlossenen Filter bzw. Festbettreaktor im Durchlaufbetrieb für die Entfernung von Ammonium, wie in der geplanten Neutralisationsanlage, eingesetzt werden. Eine ausreichende Vorreinigung ist aufgrund der Verstopfungsgefahr unbedingt vorzuschalten.

2.4.4 sonstige Verfahren

Weitere Verfahren die in Zusammenhang mit der Entfernung von Ammonium-Ionen erwähnt werden, sind chemische Behandlung (Fällung), Breakpoint-Chlorierung, Mikrowellenbestrahlung, superkritische Wasseroxidation, Umkehrosmose und Luftstrippen (vgl. [31], Table 1).

2.4.5 Vergleich und Eignung der Verfahren

Biologische Verfahren im klassischen Sinne (Belebungsverfahren) aber auch Biofilmverfahren, könnten im gegenständlichen Fall (Randbedingungen nach Kapitel 1) nur im Kleinmaßstab, ähnlich der Einteilung nach ÖNORM B 2508 „Kleinkläranlagen“ in Frage kommen. Die biologische Stickstoffentfernung kommt weniger gut mit Ammonium-Stoßbelastungen zu recht, die zu Durchbruchsspitzen im Ablauf führen können (vgl. [35]). Die Diskontinuität der Zulaufkraft in Menge und Konzentration die vom vorherrschenden Niederschlag abhängig ist, sowie die fehlende Menge an CSB-Substrat für die Denitrifikation, schließen die biologische Reinigung letztendlich für die vorherrschenden Randbedingungen aus (Problematik mit Belebtschlamm, Sterben der Mikroorganismen wie z.B. der Nitrifikanten). Gleiches gilt für einen bepflanzten Bodenfilter, wobei hier zusätzlich die Problematik des hohen Flächenbedarfs und die Pflanzenwachstumszeit berücksichtigt werden muss. Weitere abzuwägende Kriterien betreffen den temporären Aufbau und die Mobilität der Anlage. Um mittels Membranverfahren Ammonium-Stickstoff-Ionen ohne biologische Reinigungsstufe entfernen zu können, müsste im gegenständlichen Fall Elektrodialyse oder Umkehrosmose inkl. geeigneter Vorreinigung zur Anwendung kommen. Dabei handelt es sich eher um industrielle Verfahren, bzw. im Großmaßstab um Anlagen zur Meerwasserentsalzung. Im Falle der Elektrodialyse treten bei niedrigen Konzentrationen im Zulauf, hohe Stromkosten in Relation zur Trennungsleistung auf. Die Module sind von geringer Baugröße (ca. 8-15 cm) und verfügen über relativ geringe Durchsatzleistungen. Um die erforderliche Menge durchsetzen zu können wäre daher eine hohe Anzahl an Modulen inkl. Räumlichkeiten, Anlagentechnik, Strom etc. erforderlich. Der Betrieb erfolgt allgemein im Batchbetrieb, nicht kontinuierlich und setzt

hohes Know-How an das Betriebspersonal voraus (vgl. [48]). Die Membranverfahren und sonstigen vorgestellten Verfahren können mitunter mit hohen Kosten und hohem Energieverbrauch verbunden sein, sensibel auf pH-Wert oder Temperatur reagieren oder andere unerwünschte Nebenprodukte erzeugen (vgl. [31]). Die Entfernungsrates von Ammonium wird von Huang et al. [31] zum Beispiel mit 70 bis 95% für biologische Methoden, 60 bis 90% für Umkehrosmose und 80 bis 95% für Ionenaustausch und Adsorption angegeben. Das Verfahren des Ionenaustausches bzw. der Adsorption mittels Adsorbentien wie Zeolith, zeichnet sich durch eine hohe Affinität gegenüber Ammonium, geringen Kosten, einfacher Handhabung und Umweltfreundlichkeit aus. Als negative Randbedingungen können dahingegen, der notwendige pH-Wertebereich und die Behandlung nach vollständiger Beladung (Regeneration, Abfallentsorgung) genannt werden (vgl. [31]). Aufgrund der überwiegenden Vorteile, wurde das Verfahren für die gegenständliche Untersuchung ausgewählt.

Kapitel 3

Material und Methoden

3.1 verwendetes Zeolith-Material

Für die durchgeführten Versuche, wurden insgesamt drei Produkte verwendet. Zwei dieser Produkte (*ZEOCEM[®]*, *Umwelttechnik GmbH*) sind natürliches Klinoptilolith. Die verwendeten Korngrößen reichten von 0,5 bis 2,5 mm. Als drittes Produkte wurde ein synthetisiertes Granulat/Molekularsieb verwendet (*KÖSTROLITH[®]*). Die Auswahl der Produkte erfolgte anhand der Austauschkapazität, sowie der Kornfraktion. Das jeweilige Material wurde in verschlossenen Kunststoffbehältnissen geliefert. Relevante Eigenschaften aus den jeweiligen Produktdatenblätter der Materialien sind in den Tabellen 3.1, 3.2 und 3.3 zum Vergleich aufgelistet.

Tab. 3.1: Spezifikationen des Zeolith-Produkts von *ZEOCEM[®]*, aus [65], [63]

Hersteller und Anschrift	ZEOCEM, a.s., 094 34 Bystré, Slovak Republic
Materialname	Natural Zeolite
verwendete Kornfraktion	0,5 -1,0 mm 0,6 - 1,8 mm
Chemische Bezeichnung	Klinoptilolith (hydratisiertes Alumosilikat) sedimentären Ursprungs
chemische Formel	$(Ca, K_2, Na_2, Mg)_4 Al_8 Si_{40} O_{96} . 24 H_2 O$
Chemische Zusammensetzung	
SiO_2	62,0 - 73,0%
Al_2O_3	11,0 - 14,0%
CaO	2,0 - 5,5%
K_2O	2,2 - 3,4%
Fe_2O_3	0,7 - 2,3%
MgO	0,5 - 1,2%
Na_2O	0,2 - 1,5%
TiO_2	0,1 - 0,3%
Si/Al -Rate	4,8 - 5,4
Mineralogische Zusammensetzung	
Klinoptilolith	$\geq 80\%$
Tonminerale	$\leq 20\%$
Ionenaustauscheigenschaften	
Gesamtaustausch	
Ca^{2+}	0,64 - 0,98 mol/kg
K^+	0,22 - 0,45 mol/kg
Mg^{2+}	0,06 - 0,19 mol/kg
Na^+	0,01 - 0,19 mol/kg
Kationenaustauschkapazität (CEC)	120 - 150 meq/100 g

	min. 0,7 mol/kg
Selektivität	
$Cs^+ > NH_4^+ > Pb^{2+} > K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Ba^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$	
ausgewählte physikalische-/ mechanische-/Reaktivitätsangaben	
spezifisches Gewicht	2200 - 2500 kg/m ³
Schüttdichte lose	750 - 1150 kg/m ³
Porosität	24 - 32 %
effektiver Porendurchmesser	0,4 nm (4 Å)
Druckfestigkeit	33 MPa
Dichte/Kompaktheit	70%
Härte nach Moos	1,5 - 2,5
Aussehen und Geruch	graugrün - geruchlos
Säurebeständigkeit	79,5%
thermische Beständigkeit	bis 400°C
Fließtemperatur	1420 °C
spezifische Oberfläche (BET)	30 - 60 m ² /g
Trocknungsverlust	≤ 8%
Wasserlöslichkeit	keine
Wasseraufnahme	max. 68%

Tab. 3.2: Spezifikationen des Zeolith-Produkts von Umwelttechnik GmbH Berlin, aus [66]

Hersteller und Anschrift	Zeolith Umwelttechnik Berlin GmbH Goerzallee 305b, 14167 Berlin
Materialname	Zeolith CLP85+ / Naturzeolith
verwendete Kornfraktion	1 -2,5 mm
Chemische Bezeichnung	hydratisiertes Alumosilikat von alkalischen Metallen und Metallen alkalischer Erden
Mineralform	Klinoptilolith
chemische Formel	$(Ca, K_2, Na_2, Mg)_4 Al_8 Si_{40} O_{96} \cdot 24H_2O$
Chemische Zusammensetzung	
SiO_2	65,0 - 71,3%
Al_2O_3	11,5 - 13,1%
CaO	2,7 - 5,2%
K_2O	2,2 - 3,4%
Fe_2O_3	0,7 - 1,9%
MgO	0,6 - 1,2%
Na_2O	0,2 - 1,3%
TiO_2	0,1 - 0,3%
Si/Al -Rate	4,8 - 5,4
Mineralogische Zusammensetzung	
Klinoptilolith	84%
Cristobalit	8%
Lehmglimmer	4%
Plagioklas	3 - 4%
Rutil	0,1 - 0,3%
Quarz	Spuren
Ionenaustauschigenschaften	
Gesamtaustausch	

Ca^{2+}	0,64 - 0,98 mol/kg
K^+	0,22 - 0,45 mol/kg
Mg^{2+}	0,06 - 0,19 mol/kg
Na^+	0,01 - 0,19 mol/kg
Kationenaustauschkapazität (CEC)	1,2 - 1,5 mol/kg
Selektivität	
$Cs^+ > Pb^{2+} > NH_4^+ > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Sr^{2+}, Cd^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$ $NH_4^+ > K^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$ $Cs^+ > NH_4^+ > Pb^{2+} > K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Ba^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$	
ausgewählte physikalische-/ mechanische-/Reaktivitätsangaben	
spezifische Masse	2200 - 2440 kg/m ³
Volumengewicht	1600 - 1800 kg/m ³
Porosität	24 - 32 %
effektiver Porendurchmesser	0,4 nm (4 Å)
Druckfestigkeit	33 MPa
Dichte/Kompaktheit	70%
Härte nach Moos	1,5 - 2,5
Aussehen und Geruch	graugrün - geruchlos
Säurebeständigkeit	79,5%
thermische Beständigkeit	bis 400°C
Fließtemperatur	1420 °C
spezifische Oberfläche (BET)	30 - 60 m ² /g
Trocknungsverlust	≤ 8%

Tab. 3.3: Spezifikationen des synthetischen Produkts von *CWK - Bad Köstritz*, aus [16]

Hersteller und Anschrift	CWK - Bad Köstritz, Heinrichshall 2 07586 Bad Köstritz, Deutschland
Materialname	KÖSTROLITH® 13XBFK (1.6 - 2.5 mm)
verwendete Kornfraktion	1,6 - 2,5 mm
Chemische Bezeichnung	X-Typ Molekularsieb, synthetisch kristallines Aluminosilikat mit regulärer Mikroporen-Struktur sedimentären Ursprungs; NaMSX type (FAU)
chemische Formel	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot m \cdot SiO_2 \cdot n \cdot H_2O$ ($m \leq 2.35$)
ausgewählte physikalische-/ mechanische-/Reaktivitätsangaben	
spezifisches Gewicht	2200 - 2500 kg/m ³
Schüttdichte, nicht verdichtet	620 - 700 kg/m ³
Porosität	24 - 32 %
Porendurchmesser	0,9 nm (9Å)
Feuchtigkeitsgehalt	max 1,0 M-%

3.2 Versuche

3.2.1 Überblick der Versuchsreihen

Zur Beantwortung der Fragestellungen, wurden vier Versuchsreihen durchgeführt, die grob in Schüttelversuche (Versuchsreihen I - III) und Säulenversuche (Versuchsreihe IV) eingeteilt werden können. In der ersten Versuchsreihe wurde die maximale Austauschkapazität eines ausgewählten Zeolith-Materials mit verschiedenen Korngrößen untersucht. Der Versuch verfolgte das Ziel, die vom Hersteller angegebene Austauschkapazität zu vergleichen, sowie den Einfluss der Korngröße auf diese zu untersuchen. Im nächsten

Schritt wurden für Aussagen der Kinetik Adsorptionsversuche (Versuchsreihe II) und für die Bestimmung von Adsorptionsisothermen Gleichgewichtsversuche (Versuchsreihe III) mit den ausgewählten Zeolithen durchgeführt. Mithilfe von Säulenversuchen (Versuchsreihe IV) wurden die geplanten Zeolith-Raumfilter im Modellmaßstab als Festbettreaktoren näherungsweise abgebildet, um Aussagen über realitätsnahe Reinigungsleistungen/Ionenaustauschfähigkeiten der verschiedenen Produkte und die Standzeit des Filters für den Betrieb tätigen zu können. Details zu den genauen Versuchsdurchführungen sind den jeweiligen Erläuterungen der Folgekapitel zu entnehmen. Die nachfolgende Tabelle 3.4 gibt einen Überblick über die durchgeführten Versuche, deren Zielsetzung und die verwendeten Materialien:

Tab. 3.4: Überblick der Versuchsreihen

Versuch	Produkt	Korngröße	Lösung
Versuchsreihe I: Schüttelversuche			
Ziel: Bestimmung der max. Austauschkapazität, Einfluss der Korngröße			
I-A	Natural Zeolite, ZEOCEM®	< 0,20 mm	1-mol. $NH_4 - Ac$, 1-mol. $NH_4 - Cl$, 1-mol. KCl
I-B	Natural Zeolite, ZEOCEM®	0,20 - 0,63 mm	
I-C	Natural Zeolite, ZEOCEM®	0,63 - 1,00 mm	
I-D	Natural Zeolite, ZEOCEM®	0,50 - 1,00 mm	
Versuchsreihe II: Schüttelversuche			
Ziel: Bestimmung der Kinetik, Beladungskurven			
II-A	Natural Zeolite, ZEOCEM®	0,60 - 1,80 mm	1650 mg/L
II-B	CLP85+, Umwelttechnik Berlin GmbH	1,00 - 2,50 mm	NH_4NO_3 ,
II-C	KÖSTROLITH® 13XBFK, CWK Bad - Köstritz	1,60 - 2,50 mm	650 mg/L $NaNO_3$
Versuchsreihe III: Schüttelversuche			
Ziel: Ermittlung der Gleichgewichtsbedingungen (Adsorptionsisotherme)			
III-A	Natural Zeolite, ZEOCEM®	0,60 - 1,80 mm	1650 mg/L
III-B	CLP85+, Umwelttechnik Berlin GmbH	1,00 - 2,50 mm	NH_4NO_3 ,
III-C	KÖSTROLITH® 13XBFK, CWK Bad - Köstritz	1,60 - 2,50 mm	650 mg/L $NaNO_3$
Versuchsreihe IV: Säulenversuche			
Ziel: Ermittlung der Standzeit des Filters, Einfluss der Durchflussgeschwindigkeit			
IV-A	Natural Zeolite, ZEOCEM®	0,60 - 1,80 mm	165 mg/L NH_4NO_3 , 65 mg/L $NaNO_3$
IV-B	Natural Zeolite, ZEOCEM®	0,60 - 1,80 mm	
IV-C	Natural Zeolite, ZEOCEM®	0,60 - 1,80 mm	
IV-D-01	CLP85+, Umwelttechnik Berlin GmbH	1,00 - 2,50 mm	
IV-D-02	KÖSTROLITH® 13XBFK, CWK Bad - Köstritz	1,60 - 2,50 mm	

3.2.2 Versuch I: max. Austauschkapazität

3.2.2.1 Allgemeines

Ziel der Versuchsreihe war die Verifizierung der vom Hersteller angegebenen Austauschkapazität des Materials, sowie die Bewertung des Einflusses der Korngröße auf die verfügbare Kapazität. Dazu wurden Zeolithproben mit unterschiedlicher Korngröße mit Ammonium-Lösung beladen und die dabei ausgetauschten Kationen (Erdalkalimetalle: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), die entsprechend der spezifischen Selektivitätsreihenfolge des Zeoliths desorbieren, gemessen. Die getauschten bzw. desorbierten Kationen, korrespondieren mit den adsorbierten Ammonium-Ionen (NH_4^+ ; vgl. [59]). Die Phase der Beladung mittels Ammonium-Ionen und Messung der desorbierten Kationen, wurde als *Beladungsphase* bezeichnet. Zur Kontrolle über die Höhe der adsorbierten Menge an NH_4^+ , wurden diese in einem Regenerationsdurchlauf durch Kaliumionen (K^+) mittels KCl-Lösung, rückgetauscht und die Ammonium-Konzentration in der Lösung analysiert. Dieser Kontrolldurchgang wurde als *Entladungsphase* bezeichnet.

3.2.2.2 Vorbereitung

Die Kornfraktion des verwendeten Zeoliths (*ZEOCEM*[®] 0,5-1,0 mm) wurde durch Siebung in drei Kornfraktionen mit den Bezeichnungen „fein“, „mittel“ und „grob“, wie in Tabelle 3.5 ersichtlich, aufgeteilt (Siebung mittels: *Retsch*[®], Analysesieb, ISO 3310-1 630 micron und Analysesieb nach ISO 3310-1, 200 micron). Die ursprüngliche Kornzusammensetzung, das unveränderte Produkt, ist als Originalangeführt. Die Korngrößenverteilung der Sieblinie 0,5 - 1,0 wird im Datenblatt [63] wie folgt angegeben (% Siebrest): 1,0 mm - max. 30%; 0,5 mm - min. 80%; < 0,2 mm - max. 0,6%

Tab. 3.5: Unterteilte Kornfraktionen Zeolith *ZEOCEM*[®] für Versuch I

Fraktion A „fein“	Fraktion B „mittel“	Fraktion C „grob“	D Original
< 0,20 mm	0,20 – 0,63 mm	0,63 – 1,00 mm	0,50 – 1,00 mm

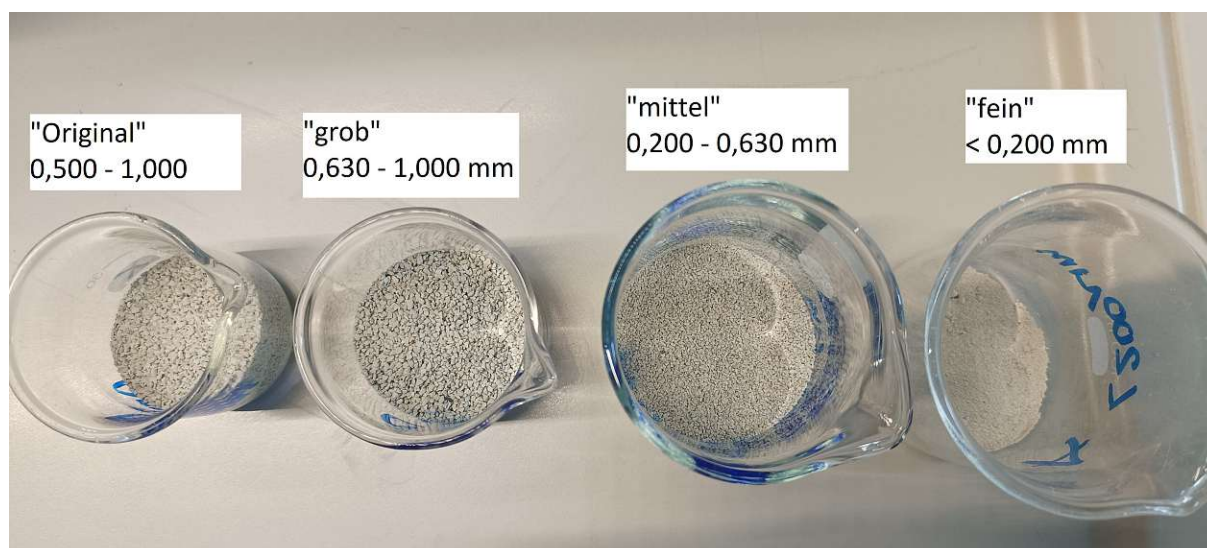


Abb. 3.1: Getrocknete und gesiebte, ausgewählte Probenfraktionen

Die verschiedenen Kornfraktionen wurden über die Nacht für mindestens 16 Stunden im Trockenschrank bei 109 °C getrocknet (siehe Abbildung 3.1) und anschließend im Exikator gelagert. Von jeder Kornfraktion wurden 3 Proben zu je 1,000 g eingewogen (Waage: *METTLER TOLEDO XS205 DualRange*, Max 81/220 g, Min 1 mg, e= 1 mg, d= 0,01 mg/0,1 mg) und in dicht verschließbare Zentrifugenröhrchen gefüllt (*VWR*[®], *Ultra High Performance*, Material: PP, max. Füllmenge 50 ml, konischer Boden). Für die Versuchsdurchführung wurde eine 1-molare Ammoniumacetat-Lösung, eine 1-molare Ammoniumchlorid-Lösung (*Merck KGaA*, Ammoniumacetat, extra pure, CAS: 631-61-8 und *SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH*, Ammonium chloride, ACS reagent, ≥99,5%, CAS: 12125-02-9 und Deionat) und eine 1-molare Kaliumchlorid-Lösung (*Merck KGaA*, Kaliumchlorid zur Analyse, Cas: 7447-40-7 und *SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH*, Potassium chloride, ACS, reagent 99.0-100.5%, CAS: 7447-40-7 und Deionat) hergestellt.

3.2.2.3 Versuchsdurchführung

Die Zeolith-Proben wurden mit 30 ml aus 1-molarer $\text{NH}_4\text{-Ac}$ -Lösung und 1-molarer $\text{NH}_4\text{-Cl}$ -Lösung im Mischungsverhältnis 2:1 beaufschlagt und 30 Minuten bei 120 rpm und 22,0 °C Raumtemperatur im Rotator (*B.Braun Melsungen AG*, *Certomat*[®] U, Orbitalerschüttler) geschüttelt/geschwenkt. Anschließend wurden die Proben 10 Minuten bei 4000 rpm und 22,0 °C zentrifugiert (*Sigma*, *Laboratory Centrifuges*, 3K30, refrigerated) und eine 4 ml Probe mittels Pipette entnommen, die überschüssige Lösung dekantiert und dabei der pH-Wert bestimmt. Der Beladungsvorgang mit 30 ml Ammoniumlösung wurde

in Summe drei mal durchgeführt, eine Mischprobe entnommen und auf Erdalkali-Metalle analysiert. Soweit erfolgte die Versuchsdurchführung in Anlehnung an Wasielewski et al. [60]. Das nun theoretisch vollständig mit Ammonium beladene Zeolith-Material, wurde anschließend mehrmals mit Ethanol (*SIGMA-ALDRICH CHEMIE GmbH*, CAS: 64-17-5, Ethanol puriss. p.a., absolute, $\geq 99.8\%$ (GC) und *Honeywell Riedel-de Haen GmbH*, Ethanol, Puriss.p.a. ACS Reagent, Ph.Eur., 96% (v/v), CAS: 64-17-5) gewaschen, um etwaige überschüssige Ammonium-Lösung zu entfernen. Der Waschvorgang wurde analog zum Beladungsvorgang durchgeführt. Nach dem dritten Waschvorgang mit Ethanol, wurde je Triplikat ein Ammonium-Schnelltest (*HACH LANGE GMBH*, Ammonium LCK 304, Verdünnung 1:4, Küvettentest, Auswertung mittels Spektralphotometer *HACH LANGE GMBH*, DR2800) durchgeführt. Die Auswertungen ergaben Ammonium-Restkonzentrationen von 3,28 bis 4,96 mg/L. Die hohe Restkonzentration wurde auf unzureichende Trennung von Adsorbat und Adsorbens zurückgeführt. Aus den genannten Gründen wurde auch die Rotationsgeschwindigkeit der Zentrifuge sukzessive schon bei der Beladung erhöht. So wurde die Drehfrequenz beim Beladen auf 5000 rpm und dann beim Waschen auf 5500 und am Ende auf 8000 rpm erhöht um eine bessere Trennwirkung zu erzielen. Der Waschprozess mit Ethanol wurde mehrmals wiederholt und erneute Schnelltests durchgeführt, wobei jeweils nur mehr eine Probe eines Triplikates gezogen wurde. Nach insgesamt sieben Waschvorgängen sank die Ammoniumkonzentration auf 2,56 mg/L ab. Nach einem letzten Durchgang mit 40 ml Ethanol konnte dann eine genügend geringe Konzentration von 0,312 mg/L $NH_4 - N$ mittels Küvettenschnelltest festgestellt werden (Beprobung der Fraktion A, „fein“). Nun wurde das Sorbat insgesamt drei mal mit 30 ml 1-molarer KCl-Lösung entladen. Dabei wurden die Proben äquivalent zum Beladungsvorgang zuerst 30 Minuten bei 120 rpm am Rotator geschüttelt und danach bei bis zu 8000 rpm zentrifugiert. Anschließend wurde dekantiert und der pH-Wert bestimmt. Nach den drei Durchgängen wurden 4 ml Proben mittels Pipette entnommen und anschließend die Ammoniumkonzentration bestimmt. Parallel zu den Proben der Reihe „Beladung“ und „Entladung“ wurde jeweils eine Blindprobe der Stammlösung in den Versuchsprozess eingeschlossen und analysiert. Die pH- und Temperaturmessungen erfolgte mit einer pH-Messsonde von *HACH LANGE GMBH* (HQ40d, multi) und *Radiometer Copenhagen MeterLab®* (PHM210). Die eingewogenen Zeolith-Massen und die Lösungsvolumina für die Beladung und Entladung sind Tabelle 3.6 zu entnehmen. Analyseergebnisse der Adsorption/Desorption sind den Tabellen in Kapitel 4.1 ab Seite 73 zu entnehmen. Die Daten der pH-Wert Messungen sind dem Anhang zu entnehmen.

Tab. 3.6: eingewogene Probenmassen Versuch I

01 Probe	02 Kornfraktion	03 Masse M_Z	04 Volumen V_L
	[mm]	[g]	[ml]
I-A1	< 0,20	1,007	30
I-A2	< 0,20	1,002	30
I-A3	< 0,20	1,001	30
I-B1	0,20-0,63	1,002	30
I-B2	0,20-0,63	1,003	30
I-B3	0,20-0,63	1,001	30
I-C1	0,63-1,00	1,004	30
I-C2	0,63-1,00	1,002	30
I-C3	0,63-1,00	1,001	30
I-D1	*0,50-1,00 mm	1,001	30
I-D2	*0,50-1,00 mm	1,002	30
I-D3	*0,50-1,00 mm	1,002	30

3.2.2.4 Versuchsauswertung

Durch die Beladung des Zeoliths mittels NH_4^+ , werden entsprechend der Selektivitätsreihenfolge nacheinander die Kationen „geringerer Wertigkeit“ desorbiert. Bei den Untersuchungen von Lin et al. [42] an natürlichem und NaCl-modifiziertem Zeolith, konnte bei der Beladung von natürlichen Zeolith mit

unterschiedlich hohen Ammonium-Konzentrationen, folgende Ionen-Austausch-Selektivität für Kationen festgestellt werden: $Na^+ > Ca^{2+} > K^+ > Mg^{2+}$.

In einem $NH_4 - N$ -Konzentrationsbereich von 10-4000 mg/L, war zum Beispiel bis 500 mg/L Na^+ und nach dessen Erschöpfung Ca^{2+} vorrangig am Austausch beteiligt. Es zeigte sich außerdem, dass K^+ , zu NH_4 in der Austauschreihenfolge vom Klinoptilolith bevorzugt wurde. Mg^{2+} konnte nur in sehr geringen Mengen mit Ammonium-Ionen getauscht werden. Dies lag an dem geringen Gehalt an Magnesium im Zeolith und am Umstand, eines zu großen Hydratationsradius in der Lösung. Die theoretische Austauschkapazität, bei der alle Alkali- und Erdalkali-Kationen getauscht werden, konnte mittels Ammonium-Ionen zu ca. 32% erreicht werden (vgl. [42]).

Unter der Annahme, dass die austauschbaren Kationen Na^+ , K^+ , Ca^{2+} und Mg^{2+} sind, kann die Summe dieser Kationen als Ionen- oder Kationenaustauschkapazität (IEC oder CEC) in meq pro 100 g Zeolith ausgegeben und nach Lin et al. [42] mittels Gleichung 3.1 wie folgt ermittelt werden: (Tabelle 4.1 im Kapitel *Ergebnisse*).

$$IEC = [Na^+] + [K^+] + 2[Ca^{2+}] + 2[Mg^{2+}] = [NH_4^+] \quad (3.1)$$

Von den Auswertungen der Kationen kann demnach auf die Adsorption von NH_4^+ rückgeschlossen werden. Die Anzahl der Kationen in den jeweiligen Proben wurden im Labor analysiert und in mg/L ausgegeben. Die Konzentration wurde mithilfe der zugehörigen Molmassen in mol/kg bzw. meq/100g umgerechnet, wobei bei letzterem die Valenz (siehe Gleichung 3.1) zu berücksichtigen ist.

Aus der Entladungsphase/Kontrollmessung wurde die $NH_4 - N$ -Konzentration ausgewertet und daraus die Beladung rückgerechnet. Die nachfolgende Gleichung 3.2 gibt die Beladung q_A in mg-Ammonium-Stickstoff pro Gramm Zeolith ($mg\ NH_4 - N/g$) in Anlehnung an [62] aus.

$$q_A = \frac{(c_0 - c) * V_L}{M_Z} \quad (3.2)$$

Subskript A steht im gegenständlichen Fall für *Ammonium-Beladung*. Dabei ist c_0 die Ausgangskonzentration der Stammlösung (Probe $I - S$) in $mg - NH_4 - N/L$, c die Ammonium-Konzentration in der jeweiligen Probe in mg/L , V_L das Lösungsvolumen pro Probe in Liter ($3 \times 30\ ml = 0,09\ L$) und M_Z die eingewogene Masse des jeweiligen Zeolith-Granulats in Gramm (siehe Tabelle 3.6). Die Erklärung und Herleitung in Anlehnung an [62] ist der Versuchsauswertung im Kapitel 3.2.4 zu entnehmen.

Zum Vergleich der Versuchsergebnisse mit den Angaben der Hersteller, wurde die angegebene Kationenaustauschkapazität (CEC) der Produktdatenblätter ([65], [63], [66]) von meq/100g über die Molmassen in mg/g bezüglich einer möglichen äquivalenten Ammonium-Beladung umgerechnet (Tabelle 3.7). Vom synthetischen Produkt (KÖSTROLITH®), waren diesbezüglich keine Daten vorhanden.

Tab. 3.7: CEC -Ammonium-Äquivalenz

Beschreibung/Angaben	CEC		Umrechnung-Beladung		Quelle
	[meq/100g]	[mol/kg]	NH_4 [mg/g]	$NH_4 - N$ [mg/g]	
Min.-Kapazität <i>Natural Zeolite</i>	70	0,7	12,63	9,80	[63]
CEC-Bereich <i>Natural Zeolite</i> und <i>CLP85+</i>	120-150	1,2-1,5	21,65-27,06	16,81-21,01	[65], [66]

Vom Hersteller des Produktes *Natural Zeolite* (ZEOCEM®) wurde schriftlich eine maximale Adsorption von ca. 25 kg NH_4 pro 1000 kg Zeolith-Produkt mitgeteilt (ohne Spezifikation von Randbedingungen). Dies würde einer maximalen Beladungshöhe von 19,41 mg $NH_4 - N$ pro Gramm Zeolith entsprechen und deckt sich mit den Angaben, sowie der ermittelten Beladungshöhe aus Tabelle 3.7. Von Wang und Peng [57] wurde unter Anderem die Zusammensetzung mehrere natürliche Zeolithe (größtenteils CLI) verglichen und zusammengestellt, wobei von 10 verschiedenen Materialien, Austauschkapazitäten (CEC) von 64 bis 229 meq/100g angegeben wurden (vgl. [57], Table 2).

3.2.3 Versuch II: Adsorption - Schüttelversuche

3.2.3.1 Allgemeines und Auswahl der Adsorbentien

In Laborversuchen wurde die Beladung von drei Zeolith-Materialien durch 24-stündige Schüttelversuche bestimmt um das Beladungsverhalten abhängig von der Kontaktzeit zu analysieren. Die folgenden grobkörnigen Materialien wurden für die Versuche ausgewählt (siehe Abbildung 3.2): *Natural Zeolite* von ZEOCEM®, 0,6-1,8 mm, *KÖSTROLITH® 13XBFK* von CWK Bad - Köstritz, 1,6-2,5 mm und *CLP85+* von Zeolith Umwelttechnik Berlin GmbH, 1-2,5 mm (Genaue Materialangaben siehe Kapitel 3.1).



Abb. 3.2: Zeolith Produkte; getrocknet; links: *CLP85+*- Umwelttechnik GmbH, mitte: *Natural Zeolite*- ZEOCEM®, rechts: *KöSTROLITH® 13XBFK* - CWK Bad - Köstritz

3.2.3.2 Vorbereitung

In Vorversuchen wurde die Versuchsdurchführung mittels Magnetrührern (*IKA®* RH basic 2), 30 g Zeolith und 300 ml Versuchslösung in 500 ml Kolben getestet. Dabei kam es jedoch zur Zerreißung des Zeolith-Granulats und einer Erwärmung der Lösung von bis zu 31°C. Nun wurde als Alternative mit dem Rotator geschüttelt/geschwenkt und damit ein schonenderes Verfahren der Mischung gewählt. Dazu wurden einige Kombinationen und Setups ausprobiert, um die bestmögliche Einstellung für den Versuch zu finden. Die optisch beste Durchmischung konnte für das Setup mit 1000 ml Kolben, 1,0 g Probe, 300 ml Füllung bei 160 rpm festgestellt werden. Bei dem gewählten Versuchs-Setup kam es ebenso zu Abrieb von Feinanteilen und Trübung im Kolben, jedoch deutlich geringer als bei Durchmischung im Magnetrührer und zu keiner Zerstörung des Granulats. Die Unterschiede der Trübung ist in den nachfolgenden Abbildungen 3.3 und 3.4 vergleichbar.



Abb. 3.3: Versuch mittels Magnetrührer, Trübung nach 24h, Probenreihe A

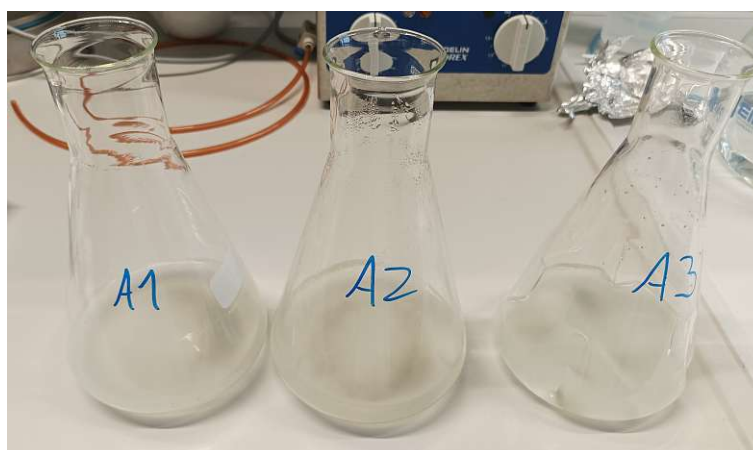


Abb. 3.4: Versuch II mittels Rotator, Trübung nach 24h, Probereihe A

Für die Beladung des Sorbens wurde eine Versuchslösung mit einer Konzentration von 1650 mg/L NH_4NO_3 (Merck KGaA, EMSURE® ACS, Ammonium nitrate for analysis, CAS: 6484-52-2) und 650 mg/L NaNO_3 (VWR CHEMICALS, AnalaR NORMAPUR, Sodium nitrate, CAS: 7631-99-4) für eine Zielkonzentration von ca. 280 mg/L $\text{NH}_4 - \text{N}$ und ca. 400 mg/L $\text{NO}_3 - \text{N}$ hergestellt und jeweils 300 ml davon in 1000 ml Glaskolben aufgeteilt. Die verschiedenen Zeolith- Materialien sind in Triplikaten getestet worden. Der Zeolith wurde über Nacht im Trockenschrank bei 105°C getrocknet und im Exikator auf Raumtemperatur (22°C) abgekühlt bzw. gelagert.

3.2.3.3 Versuchsdurchführung

Die Probemenge von 1,000 g Zeolith wurde mittels *METTLER TOLEDO XS205 DualRange* abgewogen, in die Kolben inkl. Testlösung gefüllt und mit dem Zeitpunkt des Kontaktes die Zeitnehmung gestartet, sowie der Schüttelprozess mittels Rotator (*B. Braun Melsungen AG, Certomat® U*, Orbitalschüttler) bei 160 rpm begonnen. Anschließend erfolgte jeweils nach 5, 15 und 60 Minuten eine Probenentnahme von 6 ml mittels Pipette. Die letzte Probenentnahme erfolgte nach 24 Stunden. Die 6 ml Proben wurden aus zugewiesenen Glasbechern mit einer Spritze entnommen und über einen Filter (Filtergehäuse: *Sartorius AG*, Filtervlies: *VWR*, Glass microfibers filter, 692 und 698, 1,0 μm , DM = 24 mm und 25 mm) in die Probeneprouvetten gedrückt um Schwebstoffe zu entfernen. Rund 1 ml wurde als Spülung des Filters dabei verworfen. Das genaue Pipettenvolumen wurde regelmäßig im Zuge der Versuche durch abwägen bestimmt und mitberücksichtigt (Schwankungen zwischen 6,0 und 6,33 ml, die Fehlertoleranz der Pipetten



Abb. 3.5: Schüttelversuch am Rotator, Probentriplikate A und B, Spezialkolben rechts außen

liegt bei 5% Abweichung). Die gleiche Vorgehensweise wurde bei allen Triplikaten angewandt. Aus einem zusätzlichen Kolben wurden Blindproben der Stammlösung entnommen. Nach 60 Minuten und 24 Stunden erfolgten zudem Messungen von pH-Wert und Temperatur. Die pH- und Temperaturmessungen erfolgte mit einer Messsonde von WTW (MULTI 3430). Die entnommenen Proben wurden im Labor mittels einem SKALAR segmented flow analyser auf Ammonium-Stickstoff ($\text{NH}_4 - \text{N}$) und Nitrat-Stickstoff ($\text{NO}_3 - \text{N}$) untersucht. Aufzeichnungen über die Versuchsdurchführung, sowie Analysedaten der drei Versuchsreihen sind dem Kapitel 4.3, sowie dem Anhang zu entnehmen.

3.2.3.4 Versuchsauswertung

Die Masse der Proben wurde vor und nach dem Trocknungsvorgang (im Trockenschrank 105°C bis 109°C) mittels Präzisionswaage (KERN® PFB 200-3) bestimmt. Die Ermittlung des Feuchtegehaltes in M-% mittels Darmmethode (Gleichung 3.3) erfolgte wie folgt:

$$f_m = \frac{m_f - m_{tr}}{m_f} * 100 \quad (3.3)$$

Die Ergebnisse für der Auswertung des Feuchtegehaltes der Versuche II+III wurden in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Die in Spalte 07 ersichtliche Beladung der Ergbenistabellen in Kapitel 4.3 ergibt sich aus der Differenz der Konzentration in der Probe, zur Konzentration der Stammlösung, bezogen auf das vorhandene Volumen und die eingewogene Zeolith-Masse. Die Berechnung erfolgte äquivalent zur Formel 3.2 bzw. 3.6 hier mit Gleichung 3.4:

$$q = \frac{(c_{0,M} - c) * V_L}{M_Z} \quad (3.4)$$

Gleichung 3.4 stellt die allgemeine Form der Gleichgewichtsbeladung nach 3.6 dar, da die Bedingung des Massengleichgewichtes 3.5, nicht nur für den Zustand des Gleichgewichtes, sondern auch für jeden

anderen Zeitpunkt gelten muss (vgl. [62]). Für den Hintergrund und die Herleitung der Gleichung wird auf Kapitel 3.2.4.4 verwiesen.

Dabei bezeichnet $c_{0,M}$ die Start- oder Stammkonzentration (M für Mittel, wenn mehrere Stammproben analysiert wurden), gemessen zu den gegebenen Zeitpunkten oder im Falle von zwei oder mehr Stammproben, Mittelwerte zu den Zeitpunkten. Da sich die Konzentration der Stammlösung geringfügig über die Versuchsdauer veränderte, wurden die spezifischen Werte der Entnahmezeitpunkte gewählt und nicht ein Gesamtmittelwert herangezogen. Die Vorgehensweise wurde konsistent für alle weiteren Versuche (II+III) fortgesetzt. c steht für die $NH_4 - N$ oder $NO_3 - N$ -Konzentration im Probekolben (nach 5, 15, 60 Minuten oder 24 Stunden). M_Z bezeichnet die eingewogene Zeolithmasse in g und V_L steht für das Lösungsvolumen im Kolben.

3.2.4 Versuch III: Gleichgewichtsbestimmung-Schüttelversuche

3.2.4.1 Allgemeines

Mit den drei Zeolith-Produkten und Korngrößen (*Natural Zeolite ZEOCEM® 0,6-1,8 mm*, *KÖSTROLITH® 13BFC CWK Bad-Köstritz* und *CLP85+ Zeolith Umwelttechnik GmbH*), die in den Adsorptionsversuchen (Kapitel 3.2.3) verwendet worden sind, wurden nun weitere 24 h-Schüttelversuche zur Bestimmung der Gleichgewichtsbeladung und Ermittlung von Adsorptionsisothermen durchgeführt. Im gegenständlichen Fall wurde nicht die Lösungskonzentration, sondern die Masse an Adsorpt (Zeolith) variiert, um verschiedene Datenpunkte der Isotherme zu generieren. Von den drei Materialien kamen Zeolith-Massen von 0,5 g, 1,0 g und 3,0 g in drei- oder zweifacher Probenanzahl zum Einsatz. Zu erwarten war die höchste Beladung in mg/g bei der Probenmenge von 0,5 g Zeolith und die geringste Beladung bei 3,0 g Zeolith.

3.2.4.2 Vorbereitung

Im Vorfeld sind in Anlehnung an den Adsorptionsversuch Versuchslösungen aus 1650 mg/L NH_4NO_3 (*Merck KGaA*, EMSURE® ACS, Ammonium nitrate for analysis, CAS: 6484-52-2) und 650 mg/L $NaNO_3$ (*VWR CHEMICALS*, AnalaR NORMAPUR, Sodium nitrate, CAS: 7631-99-4) hergestellt und gemischt worden. Die Höhe der damit erreichten $NH_4 - N$ -Konzentration von ca. 280 mg/L in der Lösung reichte aus, um die Ammonium-Adsorption der Proben mit 3 g Zeolith abzudecken. Für die gegenständlichen Versuche wurde erneut getrocknetes Zeolith-Material verwendet (Trockenschrank bei 105 bis 109°C).

3.2.4.3 Versuchsdurchführung

Die Mengen von 0,5 g, 1,0 g und 3,0 g Zeolith wurden mittels *METTLER TOLEDO XS205 DualRange* eingewogen und in mit 300 ml Lösung gefüllte Versuchskolben eingebracht (Kolben: *SCHOTT DURAN* 1000 ml). Unmittelbar nach Kontakt des Sorbens, wurde der Rotator aktiviert und die Zeitnehmung gestartet. Die Frequenz des Rotators ist erneut mit 160 rpm gewählt worden (verwendeter Schüttler: *B. Braun Melsungen AG*, *Certomat® U*, Orbitalerschüttler). Bei diesem Versuch wurden 2 Blindproben analysiert. Die Probenentnahme erfolgte nach 24 h, da zu diesem Zeitpunkt die Beladung schon mit Sicherheit abgeschlossen sein sollte und das Zeolith-Korn mit der umgebenden Lösung, im Gleichgewicht steht. Zur weiteren Kontrolle wurde die Höhe der Beladung jedoch zusätzlich nach 18 h analysiert.

Das Prozedere der Probennahme lief äquivalent zu den Adsorptionsversuchen ab. Der Rotator wurde kurz deaktiviert und bei Stillstand 6 ml Proben mittels Pipette entnommen. Die entnommene Lösung wurde mit einem 1,0 μm Filter filtriert (Filtergehäuse: *Sartorius AG*, Filtervlies: *VWR*, Glass microfibers filter, 692 und 698, 1,0 μm , DM = 24 mm und 25 mm). Ca. 1 ml ist als Spülung verworfen worden. Sofort anschließend an die Probennahme erfolgte die Bestimmung von pH-Wert und Temperatur sämtlicher Proben (Messsonde *WTW MULTI 3430*). Die Versuche für *Natural Zeolite von ZEOCEM®* und *KÖSTROLITH®* wurden jeweils in Triplikaten durchgeführt. Der Versuch für das Zeolith-Material von Umwelttechnik GmbH (*CLP85+*) wurde parallel zu einem anderen Versuch, mit Duplikaten durchgeführt. Aus Gründen der Ausrüstung und besseren Handhabung sind die Versuche nacheinander, im gleichen Prozedere bei Raumtemperatur ausgeführt worden. Die entnommenen Proben wurden im Labor auf Ammonium-Stickstoff ($NH_4 - N$) und Nitrat ($NO_3 - N$) untersucht. Die genauen Versuchsdaten und Analyseergebnisse sind dem Ergebniskapitel 4.4 ab Seite 81 und dem Anhang zu entnehmen.

3.2.4.4 Versuchsauswertungen

Die Bestimmung des Feuchtegehaltes erfolgte äquivalent zum Versuch II mittels Formel 3.3, bzw. wurden für den Versuch zum Teil getrocknete Vorräte des Versuches II verwendet. Die Ergebnisse der Auswertung des Feuchtegehaltes in Masse-% sind der Tabelle 4.4 im Kapitel 4.2 zu entnehmen. Die Analysedaten der Konzentrationen im Kolben nach 18 h und 24 h, sowie die daraus berechnete Beladung für die jeweiligen Materialien bzw. Versuchsreihen und alle dafür notwendigen Größen, sind dem Kapitel 4.4 zu entnehmen.

Nachdem sich das Gleichgewicht zwischen Adsorbens und Adsorptiv eingestellt hat, konnte die (Gleichgewichts-)Konzentration c_{eq} gemessen werden. Unter der Voraussetzung, dass keine anderen Eliminationsprozesse (wie zum Beispiel Abbau, Evaporation, Adsorption an der Kolbenwand) stattgefunden haben, kann geschlossen werden, dass die aus der flüssigen Phase entfernte Masse gleich der adsorbierten Masse durch das Zeolith entspricht. So kann in weiterer Folge ein Massengleichgewicht oder Sorbens-Sorptiv-Gleichgewicht (Gleichung 3.5 nach [62] S. 44 Gleichung 3.7) formuliert werden (vgl. [62], [60]):

$$V_L * (c_{0,M} - c_{eq}) = M_Z * (q_{eq} - q_0) \quad (3.5)$$

Da neues Adsorptionsmaterial (z. B. ohne Ammonium-Vorbeladung) verwendet wurde ist $q_0 = 0$ zu setzen und die Gleichung 3.5 lässt sich vereinfachen und umformen zur Gleichgewichtsbeladung (Gleichung 3.6 nach [62] S.44 Gleichung 3.8):

$$q_{eq} = \frac{(c_{0,M} - c_{eq}) * V_L}{M_Z} \quad (3.6)$$

Dabei bezeichnet V_L das Lösungsvolumen im Kolben, $c_{0,M}$ die Start- oder Stammkonzentration und M_Z die eingewogene Masse des Zeoliths. Da diese Größen nach Messung und Analyse bekannt waren, konnte daraus mittels Gleichung 3.6 die Ammonium-Stickstoff Beladung oder Gleichgewichtsbeladung q_{eq} in Spalte 07 (aller Ergebnistabellen des Versuchs) errechnet werden, aus denen sich Datenpunkte für die Isotherme ergeben.

Um die Parameter nach Freundlich zur Beschreibung der Adsorptionskinetik ermitteln zu können, wurden die Ergebnisse der Beladung q_{eq} , sowie der Gleichgewichtskonzentration c_{eq} aus Tabelle 4.15 (Spalte 05 und 07) logarithmiert und im Diagramm als Datenpunkte dargestellt. Die Gleichung nach Freundlich 3.7 [1]

$$q_{eq} = K_f * c_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.7)$$

kann in ihre logarithmische Form 3.8 nach [1]

$$\log q_{eq} = \log K_f * \frac{1}{n} * \log c_e \quad (3.8)$$

zur Linearisierung gebracht werden. Nun konnte durch das Fitten einer Regressionsgeraden ein linearer Zusammenhang in den Daten gefunden werden.

Die Steigung der gefundenen Regressions- oder Linearisierungsgeraden gibt den Parameter $1/n_F$ (Freundlich-Exponent) aus. Der Adsorptionskoeffizient K_F beschreibt die „Stärke“ oder Höhe der Adsorption und ergibt sich aus der Basis 10 mit dem Wert als Exponent, bei dem die Gerade die vertikale Achse schneidet. Der Fehlerquadratterm R_F^2 gibt die Fehlertoleranz bzw. die Genauigkeit an (vgl. [60]). Die ermittelten Parameter nach Freundlich wurden für die Daten der Kontaktzeit für 18 h, 24 h und für 18 + 24 h ermittelt.

Bei der Ermittlung der Parameter nach Langmuir ist ähnlich vorgegangen worden. Um einen linearen Zusammenhang der Daten zu finden, wurden diese für die Beladung q_{eq} und die Gleichgewichtskonzentration c_{eq} umgerechnet im Diagramm aufgetragen. Für die Linearisierungsbeziehung kann die Gleichung 3.9, nach [1], [60] verwendet werden:

$$q_{max} = \frac{q_{eq} * (1 + K_L * c_{eq})}{K_L * c_{eq}} \quad (3.9)$$

bzw. umgeformt zur Gleichung 3.10 nach [1], [60]:

$$q_{eq} = q_{max} * \frac{(K_L * c_{eq})}{1 + K_L * c_{eq}} \quad (3.10)$$

Der Separations-Koeffizient R_L (Gleichung 3.11), der angibt ob die Adsorption favorisiert wird oder nicht, kann nach [1] mit

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L c_{eq}} \quad (3.11)$$

bestimmt werden. Dabei bezeichnet q_{max} die maximale Beladung des Adsorptionsmaterials in mg/g und K_L den Adsorptions-Koeffizient nach Langmuir. Für die Bestimmung der Parameter nach Langmuir stehen mehrere Methoden zur graphischen Linearisierung zur Verfügung (vgl. [60]), wobei folgende Methode verwendet wurde:

Tab. 3.8: Plot-Darstellungen und Auswertungen nach Langmuir in Anlehnung an [60], Table 3 bzw. Chen (2015)

Plot	y-Achse	x-Achse	K_L	q_{max}
Type II	$1/q_{eq}$	$1/c_{eq}$	Schnittpunkt/Gradient	$1/\text{Schnittpunkt}$

Die Auswertungen wurden für die Beladungsdauer von 18 h, 24 h, sowie für die Kombination beider durchgeführt. Nachdem die Daten nach Tabelle 3.8 umgerechnet und im Diagramm dargestellt wurden, konnte mittels einer Fehlerausgleichsgeraden, die Steigung bzw. der Gradient und der Schnittpunkt mit der y-Achse ausgelesen werden. Die Ergebniswerte der Auswertung nach Plot-Type II sind in den Ergebniskapiteln (4.4.2, 4.4.4, 4.4.6) dargestellt.

3.2.5 Versuch IV: Säulenversuche

3.2.5.1 Allgemeines und Überblick

Ziel dieser Experimente war es, das Durchbruchverhalten und die Standzeit der geplanten Zeolithfilter der erweiterten Reinigungsanlage zu bestimmen/abzubilden und die Eignung der jeweiligen Materialien, sowie Durchflusgeschwindigkeiten und Kontaktzeit für den Einbau der Filter zu beurteilen. Aus den Versuchen können Kernaussagen über die Reinigungsleistung, respektive Ammoniumentfernung und Intervalle für den Filtertausch getätigt werden. Dazu wurden Modell-Festbett-Reaktoren mit den verschiedensten Zeolith-Materialien gefüllt, mit einer Ammonium-Nitrat-Lösung (aus NH_4NO_3 und $NaNO_3$) beschickt und die Werte in den jeweiligen Abläufen der Säulen analysiert.

3.2.5.2 Vorbereitung, Versuchsaufbau und Randbedingungen

Als Filtersäulen kamen vier transparente hohle Zylinder aus Plexiglas mit einer befüllbaren Innenlänge von ca. 200 mm, einem Außendurchmesser von 32 mm und einem Innendurchmesser im Hauptteil von 22 mm zum Einsatz. Das gemittelte Volumen der Zylinder bei Vollfüllung beträgt ca. 78 bis 80 ml. Die innere Querschnittsfläche A_S des Hauptteils beträgt 380,13 mm². Die Wandstärke der Zylinder misst 5 mm im Hauptteil und besitzt am oberen und unteren Ende Ausfräsungen mit ca. 30 mm Länge, an denen sich die Wandstärke auf 3,5 mm verringert. Für die jeweiligen Enden wurden passende Dichtköpfe inkl. zwei Dichtungsringen und Auslassöffnung (DM ca. 2,5 mm) verwendet (dichte Steckverbindung). Da es sich um eigen gefertigte Säulen mit geringen Abweichungen handelte, wurden die Volumina separat bestimmt. Die Volumina der Säulen sind in der Tabelle 3.9 ersichtlich. Zwei Schlauchpumpen (ohne Drehzahlregulierung) mit jeweils zwei Schlaucheinspannungen wurden für den Pumpvorgang verwendet. Da die Drehzahl der Pumpe nicht verändert werden konnte, wurde die Änderung des Durchflusses über verschiedene zwischen-geschaltete Pumpenschlauchsätze (IDEX Health Care GmbH, ISMATEC, Tygon LMT 55, ID: 1,85/2,45/3,17mm Color Code Stopper) variiert. Die Schläuche wurden über Steckverbindungen gekoppelt.

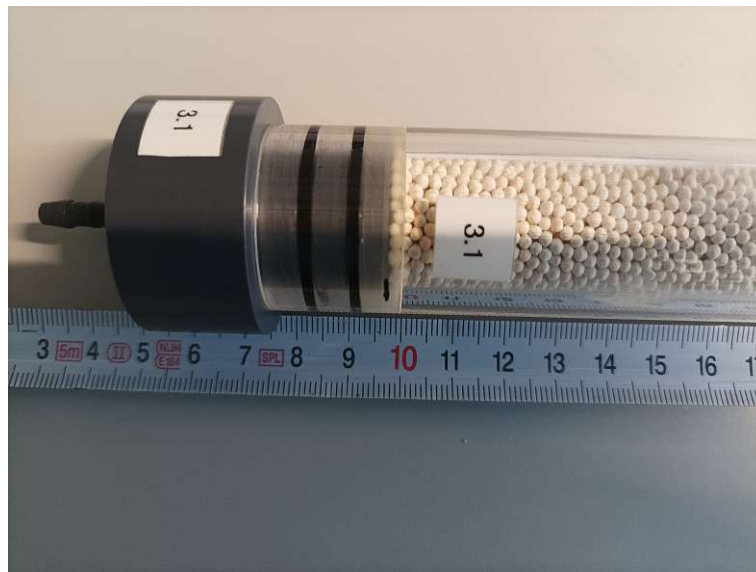


Abb. 3.6: Beispiel einer Versuchssäule DM 32 mm, inkl. Verschluss/Auslass, Füllung *KÖSTROLITH®*

Tab. 3.9: Volumina der Versuchssäulen

Säule	Volumen voll [ml]	Volumen bis Markierung [ml]
01	80,14	78,00
02	80,01	78,30
03	79,73	78,02
04	78,47	76,37

„Volumen bis Markierung“ bezeichnet eine Füllgrenze (Übergang Ausfräsung), die bei einigen Versuchsdurchgängen gewählt wurde um Überdruck zu verhindern (siehe Anmerkungen am Ende des Kapitels). Die einzigen Modellparameter welche in diesem Versuch variiert werden konnten, waren Anfangskonzentration der Zulauflösung, Durchfluss/Durchflussgeschwindigkeit bzw. Kontaktzeit. Diese Parameter mussten in einem realistischen Rahmen, zu den erwarteten Werten der geplanten Anlage, abgestimmt werden und bildeten somit die Randbedingungen der Versuchsdurchführung.

Es wurde eine Konzentration von ca. 180 mg/L NH_4NO_3 und 71 mg/L $NaNO_3$ für die Lösung des Zulaufes gewählt um mit ca. 30 mg/L NH_4-N im höheren Bereich einer zu erwarteten Zulaufkonzentration der Reinigungsanlage zu liegen. Für die Kontaktzeit kann je nach definierter Durchflussgeschwindigkeit die „empty bed time“ (EBCT) für das leere, unbefüllte Reaktorvolumen oder eine „effektive Kontaktzeit“, die allgemein geringer ist, da sie das befüllte Reaktorvolumen bezeichnet, ausgegeben werden. Die „effektive Kontaktzeit“ setzt Kenntnisse über das genau verwendete Material und die Schüttdichte, sowie das Porenvolumen voraus (vgl. [62]).

Der erforderliche Durchfluss wurde über die geplante, zu erwartende Kontaktzeit im Filter (EBCT) mit Gleichung 3.12 (nach nach [62], Gleichung 6.15, S. 178) abgeleitet.

$$EBCT = \frac{V_S}{\dot{V}} \quad (3.12)$$

Über Umformung, kann der spezifische Volumenstrom der leeren Säule in [ml/min] (Gleichung 3.2.5.2) ermittelt werden.

$$\dot{V} = \frac{V_S}{EBCT}$$



Abb. 3.7: Versuchsaufbau für Säule 03+04, inkl. Schlauchpumpe und Pumpschläuche, Füllmaterialien: im Vordergrund, links *KÖSTROLITH®*, im Hintergrund, rechts *CLP58+*

V_S bezeichnet damit das Säulenvolumen (=Adsorber-Volumen) und $\dot{V}$ den Durchfluss des leeren Säulenquerschnitts. Mit einer geplanten Kontaktzeit von $EBCT = 10 - 30 \text{ min}$ und einem gegebenem Volumen der Säulen von $V = 80 \text{ ml}$, ergibt sich ein Durchfluss von $\dot{V} = 2,67 \text{ bis } 8,00 \text{ ml/min}$. Für die ersten Versuche wurden die oberen und unteren Grenzwerte des Durchflusses untersucht. Diese konnten in den Pumpversuchen mit den Schlauchquerschnitten $DM = 1,85 \text{ mm}$ mit $3,90 \text{ ml/min}$ und $DM = 3,17 \text{ mm}$ mit $9,32 \text{ ml/min}$ annähernd gefunden werden. Nach den ersten beiden Versuchen mit dem oberen und unteren Grenzquerschnitten, wurden noch 2 Versuche mit einem Durchmesser von $DM = 2,54 \text{ mm}$ durchgeführt (mittlerer Durchfluss). Die Säulen wurden bei allen Versuchen von unten beschickt. Es war zu erwarten, dass sich der Durchfluss und die hydraulischen Verhältnisse, im laufenden Betrieb aufgrund der Füllung der Säulen anders verhält und teils instationär abläuft (Druckverlust durch mehr Widerstand, Änderungen der Schlauchreibung, Lufteinzug, instationäre Drucksäule im Zulauf etc.). Hydraulische Berechnungen mit Berücksichtigung von Reibungsverlusten und Dergleichen wurden nicht durchgeführt. Sämtliche Durchflüsse wurden über Messung des Durchsatzvolumens/Zeit errechnet und bei jeder Probenentnahme zusätzlich kontrolliert. In die Dichtköpfe der Säulen wurden Schaumstoffstücke als Filter eingesetzt um das Ausspülen von Zeolith-Granulat zu verhindern.

Alle Säulen wurden über einen gemeinsamen Zulauf (220 L-Reservoir) gespeist und erhielten je einen separaten Ablaufbehälter (60 L-Behälter) aus denen die Sammel-Proben (Batch-Proben) des jeweiligen Zeitintervalls gezogen wurden. Sämtliche Behälter sind mit Deckel versehen, jedoch aufgrund der Schlauchführung, nicht verschlossen worden. Eine Interaktion mit der umgebenden Raumluft/Aerosolen

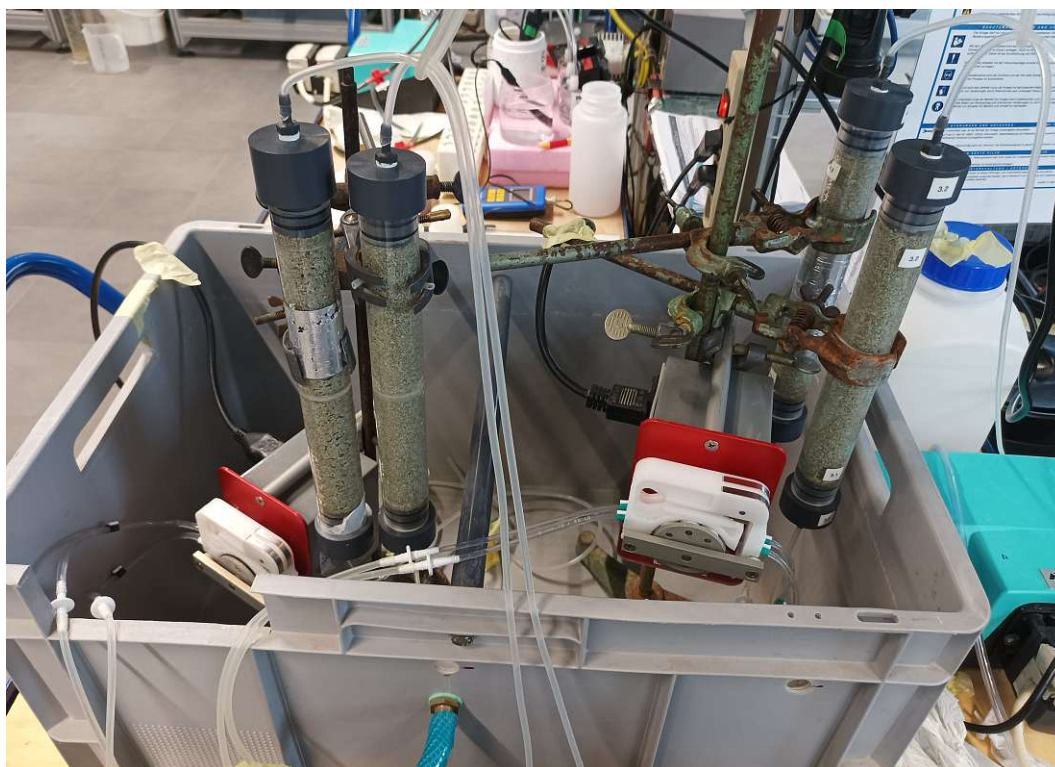


Abb. 3.8: Durchführung des Versuchs IV-A und IV-B, Säulen 1-4 (*Natural Zeolite*, *ZEOCEM*[®])

des Labor-Milieus (Modellkläranlage etc.), kann somit nicht zur Gänze ausgeschlossen werden. Aufgrund der Menge an bereit zu stellender Lösung im Zulauf und dem Umstand der reinen Analyse von Ammonium und Nitrat, wurde die Lösung mit Leitungswasser hergestellt und nicht mit Deionat.

Die Säulen wurden vor dem Einbau mit dem jeweiligen Zeolith-Material vollständig gefüllt, geringfügig verdichtet und die eingesetzte Menge abgewogen. Das Material ist vor dem Einbau nicht getrocknet worden.

3.2.5.3 Versuchsdurchführung

Insgesamt wurden 4 Versuche mit jeweils 2 Säulen durchgeführt. In jede Schlauchpumpe wurden idente Schlauchquerschnitte eingespannt und die zugehörigen 2 Säulen separat beschickt. Dabei wurden 3 Versuche mit *Natural Zeolite*, *ZEOCEM*[®] durchgeführt (3 verschiedene Durchflussgeschwindigkeiten) und ein Versuch zum Vergleich mit *KÖSTROLITH*[®] 13 XBFK und *CLP85+*, *Umwelttechnik GmbH*. Zu Beginn jeder Versuchsreihe wurde ein Spülvorgang mittels Deionat durchgeführt (Dauer von ca. 60 bis 120 Minuten), wobei Proben im Ablauf entnommen wurden. Diese sind sowohl auf Ammonium-Stickstoff, Nitrat-Stickstoff, als auch auf Anionen und Kationen analysiert worden, um eine etwaige Grundlast im Material bzw. System festzustellen und berücksichtigen zu können. Des Weiteren fand dadurch eine zusätzliche Reinigung des Systems und Auswaschung an Feinteilen statt. Ebenso konnte damit Luft im System ausgetrieben werden. Probennahmen im Zulauf fanden jeweils zu Beginn jeder Versuchsreihe, parallel zu Probennahmen im Ablauf und nach jeder Änderungen des Zulaufes-Reservoirs (Nachfüllung, Neumischung) statt. Proben aus den jeweiligen Ablaufbehältern wurden in der Regel im Zeitintervall von ein bis zwei Tagen gezogen, Ausnahmen bildeten längere Spannen von drei Tagen bedingt durch Wochenenden. Dabei wurden die im Zeitintervall gesammelte Ablaufmenge abgewogen, dokumentiert und eine Sammel-Probe für die Analyse von $\text{NH}_4 - \text{N}$ und $\text{NO}_3 - \text{N}$ entnommen. Zusätzlich sind Messungen von pH-Wert und Temperatur durchgeführt worden und der Durchfluss wurde zur Kontrolle über separate Messungen errechnet. Nach den Messvorgängen wurden die Ablaufbehälter entleert, gereinigt, getrocknet und danach die Pumpen wieder aktiviert. Damit begann jeweils der nächste Beobachtungszeitraum/Sammelvorgang. Nach einer

Tab. 3.10: Überblick der durchgeführten Säulenversuche

Versuch	Säule	Zeolith	Füllmasse [g]	Korn- fraktion [mm]	ID- Schlauch [mm]	Proben batch/ direkt	Versuchs- Dauer [d]
IV-A	2	<i>Natural Zeolite</i>	82,05/76,93	0,6-1,8	3,17	5/3	8
	2	<i>Natural Zeolite</i>	82,75	0,6-1,8	3,17	5/3	8
IV-B	3	<i>Natural Zeolite</i>	80,70	0,6-1,8	1,85	7/6	13
	4	<i>Natural Zeolite</i>	75,70	0,6-1,8	1,85	7/6	13
IV-C	1	<i>Natural Zeolite</i>	78,80	0,6-1,8	2,54	8/7	11
	2	<i>Natural Zeolite</i>	80,60,80	0,6-1,8	2,54	8/7	11
IV-D-01	3	KÖSTROLITH®	72,90	1,6-2,5	2,54	7/6	13
IV-D-02	4	CLP85+	73,35	1-2,5	2,54	7/6	13

gewissen Durchlaufzeit, fanden zusätzlich direkte Probenentnahmen aus den Ablauf-Schläuchen statt, dessen Ergebnisse vergleichend herangezogen wurden. Details der Versuchsreihen (Dauer, Anzahl an Proben) und Unterschiede der bestückten Säulen (verwendetes Zeolith, Massen etc.) sind Tabelle 3.10 zu entnehmen. Es sei darauf hingewiesen, dass die angegebene Versuchsdauer nicht mit der Standzeit des Filters gleichzusetzen ist. Der Beobachtungszeitraum wurde teilweise verlängert um Gewissheit über die Erschöpfung des Filters sicherzustellen und um etwaige Schwankungen oder Änderungen in der Beladung bzw. im Ablauf feststellen zu können. Beobachtungen und Ergebnisse sind den Tabellen und Erläuterungen im Kapitel 4.5 ab Seite 94 zu entnehmen.

Bei der Durchführung kam es zu zwei Ausfällen im System, die zu berücksichtigen sind. Einerseits kam es bei Versuch IV-A-01, Säule Nr. 01 am zweiten Tag zu einer Leckage der Säule bzw. des Aufsatzes aufgrund Überdrucks. Durch Luftstau oder Quellen des Materials (siehe Abbildung 3.9) kam es zum Ausweichen des oberen Dichtstößels (allgemein geringerer Anpressdruck des Stößels) und Austreten von Lösung. Das Problem konnte durch geringfügige Entnahme von Material und Austreibung von Luft behoben werden (Entspannung des Systems). Die Massenänderung in der Befüllung der Säule sowie die Änderung des Füllvolumens wurde dokumentiert und eingerechnet. Das Material wurde an der Luft getrocknet, gewogen und die Differenz berücksichtigt.



Abb. 3.9: Säule des Versuchs IV-A-01 nach Ausbau, „Riff-Struktur“ erkennbar

Ein weiterer Vorfall betraf Versuch IV-B-01. Hier kam es zu einem Pumpausfall, wobei über Nacht kein Durchfluss stattfand. Das Problem wurde behoben und die „Partnersäule“ IV-B-02 wurde über mehrere Stunden deaktiviert um die Durchflussvolumina auszugleichen. Durch den Stillstand der beiden Säulen und dem längeren Einstau des Zeolith-Materials, kam es zu Änderungen in den Ergebnissen, die im zugehörigen Ergebniskapitel diskutiert werden. Es sei vorgreifend anzumerken, dass die Erschöpfung des Filters (Ammonium-Konzentration im Ablauf = Konzentration im Zulauf) unmittelbar vor dem Ausfall erreicht wurde und damit die Standzeit nicht verfälscht wurde.

3.2.5.4 Versuchsauswertungen

Die Adsorption in einem Festbettadsorber, wie er im gegebenen Versuch kleinmaßstäblich vorliegt, ist ein Zeit- und Distanz abhängiger Prozess. Während des Adsorptionsprozesses nimmt jedes Adsorptions-Partikel im Filter so lange Adsorbat aus der durchsickernden Lösung auf, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Das Erreichen des Gleichgewichtszustandes erfolgt schrittweise von der Einlassöffnung der Säule/des Reaktors bis zur Austrittsöffnung (im gegenständlichen Fall von unten nach oben). Aufgrund langsamer Adsorptionskinetik kann jedoch keine eindeutige Grenze zwischen beladenem und unbeladenem Zeolith festgelegt werden, sondern es ergibt sich eine mehr oder weniger breite Übergangszone des Gleichgewichts, welche die Säule „durchwandert“. Diese wird auch als „mass transfer zone“ (MTZ) bezeichnet. Für die Adsorption mittels Beschickung einer Einzellösung kann die Zone mit Abbildung 3.10 dargestellt werden. In Zone 1 ist demnach die Beladung des Adsorpt (Zeolith) bereits abgeschlossen ($q = q_{co}$ oder q_{eq}) und steht mit der Zulaufkonzentration im Gleichgewicht. In Zone 3 ist das Adsorbens noch frei von Adsorbat und die Konzentration in der fluiden Phase ist $c = 0$. Die Form der MTZ hängt von der Adsorptionsrate und der Gleichgewichtskurve ab und bewegt sich langsamer durch das Filterbett als die durchsickernde Lösung. Der Zeitpunkt, an dem die MTZ den Auslass des Festbettes oder der Säule erreicht, wird als Durchbruchzeitpunkt bezeichnet. Ab diesem Zeitpunkt steigt die Konzentration im Ablauf aufgrund des Adsorptions-Fortschritts in der MTZ und der verbleibenden, abnehmenden Adsorptionskapazität

an, bis die Konzentration im Ablauf der des Zulaufs entspricht ($c = c_0$). Sogenannte „breakthrough curves“ (BTC) die eine Spiegelung der MTZ-Kurve darstellen, stellen den Zusammenhang vom Verhältnis der Konzentration c/c_0 über die Zeit dar. Bei Batch-Versuchen kommt es aufgrund der immer geringer werdenden Konzentration zu einem Abfall der Stärke des Massentransfers bzw. der Adsorptionsrate. Im Festbettreaktor hingegen, befindet sich das Zeolith in ständigem Kontakt mit der Zulaufkonzentration und es herrscht eine hohe treibende Adsorptionskraft während des gesamten Prozesses (vgl. [62], S. 169-171). Welche Konzentrationshöhe im Ablauf und damit einhergehende Zeitdifferenz als Standzeit des Filters definiert wird, muss für den jeweiligen Filter und die Randbedingungen festgelegt werden. Dieser kann zum Beispiel der Durchbruchzeitpunkt, das Überschreiten einer festgelegten Grenzwertkonzentration im Ablauf, oder der Zeitpunkt der vollständigen Beladung des Filters (=Erschöpfung der Austauschkapazität) sein. In der vorliegenden Arbeit wurde als Standzeit des Filters die Zeitdauer bis zur vollständigen Beladung des Filters gewählt und als Durchbruchzeitpunkt, eine 5 mg $NH_4 - N/L$ Grenzwertkonzentration (= Grenzwert Ausleitung Vorfluter).

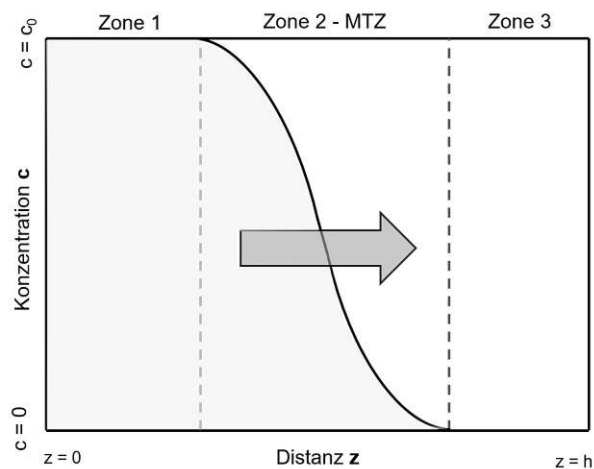


Abb. 3.10: Konzentrations-Profil für eine “single-solute adsorption“ in einem Festbett-Adsorber, nach [62] S.170, Figure 6.1

Die für die Auswertung und Ergebnisdarstellungen verwendeten Größen und Herangehensweisen werden im folgenden kurz behandelt. Der Durchfluss (L/h) der Säulenversuche wurde wie folgt ermittelt:

$$Q = \frac{V_B}{\delta t} \quad (3.13)$$

V_B in Gleichung 3.13 bezeichnet das kumulierte Volumen im Ablauf-Behälter (Index „B“ für Batch) in Liter. Dieses wurde durch abwiegen der Ablauf-Behälter unter der Vereinfachung $1,0 \text{ L} = 1,0 \text{ kg}$ ($\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$) und Abzug der jeweiligen Tara (Behältermasse) ermittelt. Um das Verhalten des Filters bzw. Durchbruchkurven vergleichbar zu machen, können diese über die Filterbettgröße mit der dimensionslosen Größe BV („Bed volume“) genormt werden (relativer zeit-proportionaler Parameter; vgl. [62] S.178). Dieses wurde für die Versuchsreihen folgend bestimmt (Gleichung 3.14, Anlehnung an [62] S. 178, Gleichung 6.17):

$$BV = \frac{V_B}{V_S} \quad (3.14)$$

Das Konzentrationsverhältnis c/c_0 wurde separat für die Sammel-Proben (Batch) und die direkt entnommenen Proben bestimmt. Für die Sammelproben wurde als Start- bzw. Stammkonzentration (c_0) das Mittel aus der vorangehenden Probe (=Startzeitpunkt der Sammelperiode) und dem Stopp zur Probenentnahme herangezogen, während für die Direkt-Proben, nur jene zum zugehörigen Zeitpunkt herangezogen wurden. c bezeichnet die Konzentration an $NH_4 - N$ oder $NO_3 - N$ in der Probe, entnommen aus dem Sammelbehälter (Batch) oder direkt aus dem Ablauf in mg/L. Für die Auswertung der Beladung q des Zeolith-Materials der unterschiedlichen Versuchsdurchführungen, ist zuerst der vom Zeolith aufgenommene Ammonium-Stickstoff bzw. Nitrat-Stickstoff, über Differenzbetrachtungen ermittelt worden. Die Beladung

aus Gleichung 3.15, ergibt sich in Anlehnung an 3.6 mit der allgemeinen Beladungsgleichung (nach [62], S. 44 Gleichung 3.9):

$$q = \frac{(V_B * (c_0 - c))}{M_{Z,S}} \quad (3.15)$$

q ... $NH_4 - N$ -Beladung pro Gramm Zeolith [mg/g]

V_B ...Volumen im Ablauf, Durchlaufvolumen [L]

c_0 ...Anfangskonzentration $NH_4 - N$ oder $NO_3 - N$, Konzentration im Zulauf [mg/L]

$M_{Z,S}$...Füllmasse Zeolith in der Säule (Masse Adsorbens) [g]

3.3 Analysemethoden, Labor

Die verwendeten Analysemethoden und Geräte zur Analyse der Proben, sind in Tabelle 3.11 zusammengefasst.

Tab. 3.11: Beschreibung und Auflistung der Analysemethoden nach [50]

Parameter	Parameter	Methode	Beschreibung
Ammonium	$NH_4 - N$	DIN EN ISO 11732	In Anlehnung an DIN EN ISO 11732 wurde Ammonium aus den entnommenen Proben mittels kontinuierlicher Durchflussanalyse (CFA) und photometrischem Nachweis mit einem Auto-Analyzer von <i>SKALAR</i> bestimmt. Die Probe wird in einen kontinuierlich-fließenden von luftgefüllten Reagenz-Strom injiziert. Das Ammonium in der Probe reagiert mit Hypochlorit und Salicylat in einer basischen Lösung und es entsteht ein blau-grüner Indophenol-Komplex. Die Farbe wird mittels Photometer mit einer Bestimmungsgrenze (LOQ) von 0,9 mg/L gemessen.
Nitrat/ Nitrit	$NO_3 - N$ $NO_2 - N$	DIN EN ISO 13395	In Anlehnung an DIN EN ISO 13395 wurde Nitrat und Nitrit aus den entnommenen Proben mittels kontinuierlicher Durchflussanalyse (CFA) und photometrischer Messung mit einem Auto-Analyzer von <i>SKALAR</i> bestimmt. Die Probe wird in einen kontinuierlich-fließenden, luftgefüllten Reagenz-Strom injiziert. Das Nitrat wird zunächst mit Cadmium zu Nitrit reduziert. Das Nitrit reagiert mit Sulfonamid und N-(1-phthyl)- Ethylenediamine in einer sauren Lösung. Der resultierende violette Farbkomplex wurde mittels Photometer, mit einer Bestimmtheitsgrenze von LOQ 0,01 mg/L für Nitrit und 0,9 mg/L für Nitrat gemessen.
Anionen (Chloride, Sulfat)	CL^- SO_4	DIN EN ISO 10304-1	Anionen (Chloride und Sulfate) in den Proben wurden nach DIN ISO 10304-1 mittels Hochleistungs-Ionenchromatographie (HPIC) analysiert. Das HPIC-System bestand aus binärer Pumpe, Suppressor und einem Ionenleitfähigkeitsdetektor von <i>Metrohm</i> (Eco IC), sowie einem Autosampler von <i>Hitachi</i> . Für die HPLC-Separation wurde eine textitDionex AS9-HC (4x250 mm) analytische HPIC-Säule und Eluent 1mM $NaHCO_3/3,2mM Na_2CO_3$ mit einem Fluss von 0,7 ml/min im isokratischen Modus verwendet. Ein Injektionsvolumen von 40 μ m Probe und einer 100 mM H_2SO_4 -Lösung wurden als Suppressor

			angewendet. Auf Grundlage des Chromatogramms der HPIC-Anionenanalyse wurden die Bestimmungsgrenzen (LOQ) und Nachweisgrenzen (LOD) bestimmt. Die Grenzen von LOQ 0,5 mg/L und LOD 0,4 mg/L wurden mittels einer Chlorid und Sulfat Standardlösung (5-100 mg/L) bestimmt.
Kationen (Kalium, Natrium, Magnesium Calcium)	K^+ Na^+ Mg^{2+} Ca^{2+}	DIN EN ISO 14911	In Anlehnung an DIN EN ISO 14911 wurden Kationen (Kalium, Natrium, Magnesium und Calcium) in den Proben detektiert durch Hochleistungs-Ionenchromatographie (HPIC). Dafür kam ein HIPC-System mit binärer Pumpe und Autosampler von <i>Hitachi</i> und ein Leitfähigkeitsdetektor von <i>Metrohm</i> zum Einsatz. Für die HPIC-Trennung wurde eine analytische Säule von <i>ReproSil</i> (100 CAT 0,5 μ m, 125x4,6 mm), Eluent 1mM Pyridincarbonsäure/4mM Weinsäure mit einem Fluss von 1,3 ml/min im isokratischen Modus, sowie Injektionsvolumina von 15 μ L der Probe verwendet. Mittels einer Standard-Kationenlösung (5-100 mg/L) wurde eine Bestimmungsgrenze von 0,8 mg/L (LOQ) und eine Nachweisgrenze von 0,4 mg/L bestimmt.

Kapitel 4

Ergebnisse

4.1 Ergebnisse Versuch I: max. Austauschkapazität

Nachfolgend sind die Ergebnisse der Analyse und Auswertungen für die Ermittlung der maximalen Austauschkapazität in Tabellenform dargestellt. In Spalte 02 sind die Kornfraktionen aufgelistet, wobei die mit „*“ markierte Fraktion der Probenreihe *I – D* das originale, ungesiebte Produkt und deren laut Produktdatenblatt angegebenen Korngrößenbereich angibt. Die Spalten 03 bis 06 der Tabelle 4.1 geben die durch NH_4^+ ausgetauschten Erdalkali-Metalle bzw. Kationen (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), der Mischroben aus dem ersten, zweiten und dritten Beladungsvorgang der Proben in Milliäquivalent pro 100 g Zeolith aus (meq/100g). Die Summe der ausgetauschten Kationen bzw. die Kationenaustauschkapazität (CEC) ist der Spalte 07 zu entnehmen.

Die Auswertung der Kationen ergab unplausibel hohe Ergebnisse vorrangig für Natrium. Eine Mögliche Erklärung könnte die fälschliche Detektion von NH_4^+ als Na^+ und Überlagerung der Konzentrationsspitzen bei der Auswertung (Ionenchromatographie) sein. Da die Werte der sich so ergebenden Austauschkapazität (CEC) weit über dem Soll-Bereich der Produktdatenblätter (CEC von 70-150 meq/100 g) liegen, wurden diese in Klammern gesetzt und für weitere Betrachtungen ausgeschlossen. Negative Werte für Ca^{2+} ergeben sich aufgrund des Abzugs der analysierten Grundlast der Stammlösung von 39 mg/L.

Tab. 4.1: Versuch I- Versuchsergebnisse der Beladungsphase, desorbierte Kationen, Bestimmung der Kationenaustauschkapazität (CEC) in meq/100g

Beladungsphase							
01	02	03	04	05	06	07	08
Probe	Kornfraktion	Kationen ausgetauscht [meq/100g]					
	[mm]	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	CEC	CEC i. M.
I-A1	< 0,20	17.555,32	n.n.	39,69	2,15	(17.596,2)	
I-A2	< 0,20	612,61	n.n.	0,45	6,63	(619,7)	(11.748,1)
I-A3	< 0,20	16.987,36	n.n.	41,84	2,22	(17.028,4)	
I-B1	0,20-0,63	6.430,42	n.n.	-2,24	0,18	(6428,4)	
I-B2	0,20-0,63	6.631,26	n.n.	-0,34	0,00	(6.630,9)	(6.426,0)
I-B3	0,20-0,63	6.215,88	n.n.	2,69	0,00	(6.218,6)	
I-C1	0,63-1,00	60.747,96	n.n.	-4,36	0,00	(60.743,6)	
I-C2	0,63-1,00	43.851,01	n.n.	14,57	0,00	(43.865,6)	(37.037,5)
I-C3	0,63-1,00	6.506,85	n.n.	-3,48	0,00	(6.503,4)	
I-D1	*0,50-1,00	6.739,15	n.n.	-4,37	0,00	(6.734,8)	
I-D2	*0,50-1,00	6.728,13	n.n.	-4,37	0,00	(6.723,8)	(6.659,5)
I-D3	*0,50-1,00	6.522,23	n.n.	-2,35	0,00	(6.519,9)	
I-S-1	Stammlösung	0,00 mg/L	n.n.	39,00 mg/L	0,00 mg/L		

Die Analyse der Blindprobe/Stammlösung *I – S – 1* ergab eine Konzentration von 13.760 mg/L $NH_4 - N$. Dies ergibt umgerechnet auf die Menge von 3 x 30 ml im Zentrifugenröhrchen, gesamt 1238,4 mg Ammonium-Stickstoff auf 1,0 g Zeolith Probe.

Tabelle A.1 im Anhang enthält die Mittelwerte der pH-Messungen der jeweiligen Proben-Triplikate und der Stammlösung ($I - S$). Der mittlere pH-Wert der Stammlösung ist mit $7,30$ annähernd gleich wie das Gesamtittel der Proben mit $7,34 \pm 0,03$. Bis auf Probenreihe I-A mit pH-Werten von $7,43$ zu Beginn (Durchgang 1) bis $7,32$ am Ende (Durchgang 3), konnte kein signifikanter Unterschied zwischen den jeweiligen Beladungsphasen (3×30 ml) festgestellt werden.

Es folgen die Ergebnisse der Desorptionsphase, bei der durch Beladung mittels KCl-Lösung Ammonium-Ionen rückgelöst und als $NH_4 - N$ gemessen wurde. Tabelle 4.2 zeigt die $NH_4 - N$ -Konzentration der analysierten Proben und die daraus errechnete Beladung (mg $NH_4 - N$ pro g Zeolith) mittels Gleichung 3.2.

Spalte 04 gibt die mittlere Beladung der Triplikate der unterschiedlichen Kornfraktionen aus. Subskript A steht im gegenständlichen Fall für *Ammonium-Beladung*. Das Gesamtittel der Ergebnisse liegt bei $14,94 \pm 0,56$ mg Ammonium-Stickstoff pro Gramm Zeolith-Probe bei einer Konzentration c_0 von 13.760 mg/L $NH_4 - N$ und ca. 3×40 Minuten Kontaktzeit.

Tab. 4.2: Versuch I: Versuchsergebnisse der Entladungsphase/Ammonium-Desorption, Rückschluss auf Beladung

$NH_4 - N$ -Desorption				
01	02	03	04	05
Probe	Konzentration c_D $NH_4 - N$ [mg/L]	Beladung q_A $NH_4 - N$ [mg/g]	Beladung i.M. $q_{A,M}$ $NH_4 - N$ [mg/g]	StAbw. s $NH_4 - N$ [mg/g]
I-A1	145,9	13,03	12,75	0,80
I-A2	129,9	11,66		
I-A3	150,9	13,56		
I-B1	171,5	15,39	15,15	0,17
I-B2	167,6	15,03		
I-B3	167,4	15,04		
I-C1	173,1	15,51	16,57	1,11
I-C2	201,6	18,10		
I-C3	179,2	16,10		
I-D1	172,8	15,52	15,27	0,18
I-D2	168,8	15,15		
I-D3	168,5	15,13		
I-S-2 (KCl)	0,1			

Zur Kontrolle und für den Vergleich mit Werten aus der Literatur bzw. den Produktdatenblättern, wurden die Ergebnisse in Milliäquivalent pro 100 g umgerechnet (siehe Tabelle 4.3). Der Vergleich mit der ermittelten Austauschkapazität (Tabelle 4.1 muss im gegenständlichen Fall, aus oben genannten Gründen ausgeschlossen werden.

Tab. 4.3: Versuch I: Versuchsergebnisse der Entladungsphase, Rückschluss auf NH_4^+ -Adsorption, meq/100g und Kontrolle CEC

Kontrolle CEC, NH_4^+-Desorption			
01	02	03	04
Probe	NH_4^+ [meq/100g]	NH_4^+ i.M. [meq/100g]	StAbw. s [meq/100g]
I-A1	93,05	91,04	5,72
I-A2	83,25		
I-A3	69,81		
I-B1	109,89	108,19	1,20
I-B2	107,32		
I-B3	107,37		
I-C1	110,73	118,31	7,91
I-C2	129,23		
I-C3	114,98		
I-D1	110,84	109,01	1,29
I-D2	108,19		
I-D3	108,00		

Die mittleren pH-Werte der Triplikate sind Tabelle A.2 im Anhang zu entnehmen. Das Gesamtmit-tel der Probenmessungen ergibt einen pH-Wert von $6,88 \pm 0,30$ und die gemittelten Messungen der Stammlösung $I - S - 2$ einen Wert von $6,07 \pm 0,03$. Es ließ sich eine Abnahme des pH-Wertes von Entladungsvorgang zu Entladungsvorgang der Proben, von im Mittel 7,13 (Durchgang 1) auf 6,66 am Ende (nach Durchgang 3) beobachten.

Die Ergebnisse weisen keinen signifikanten Unterschied der Beladung in Zusammenhang mit der Korn-größe auf. Die höchste Ammonium-Stickstoff-Beladung, konnte entgegen der Erwartungen, bei der größten Kornfraktion festgestellt werden. Die niedrigere Beladung der pulverförmigen Proben könnte in Zusammenhang mit einer schlechteren Durchmischung bzw. Beaufschlagung der Lösung aufgrund von Absetzvorgängen in Verbindung stehen. Anzumerken sei hier, dass auch beim Dekantiervorgang geringe Mengen an Zeolith als Schwebstoffe verloren gingen.

Mit einem Gesamtmittelwert von $106,64 \pm 11,02$ meq/100g konnte die Kationenaustauschkapazität (indirekt über Kontrolldurchgang) laut Produktdatenblatt [65] von 120 bis 150 meq/100g, nicht zur Gänze erreicht werden (71 bis 89%). Im erforderlichen Wertebereich liegt nur Probe C-2 mit einem Wert von 129,23 meq/100g. Wasielewski et al. ([60]) kam mit zwei Pulverprodukten (*Micro 200* und *EcoZeo* des selben Herstellers (*ZEOCEM*®) und selber Versuchsdurchführung auf eine CEC von ca 119 bis 123 meq/100g (die dabei vorrangig ausgetauschten Kationen waren dabei K^+ und Ca^{2+}) und 121 bis 125 meq/100g NH_4^+ beim Entladen mit KCl-Lösung (vgl. [60], Table 5).

4.2 Ergebnisse der Feuchtebestimmung-Versuch II + III

Für die verwendeten Zeolith-Materialien der Versuche II + III, wurde mittels Darrmethode der massen-bezogene Feuchtegehalt in Masse-% (Tabelle 4.4) bestimmt.

Tab. 4.4: Feuchtegehalt der getrockneten Probematerialien in Masse-%

Zeolith-Produkt	Masse feucht m_f [g]	Masse trocken m_{tr} [g]	Feuchtegehalt f_m [M.-%]
<i>Natural Zeolite</i> 0,60-1,80 mm	37,156	35,198	5,27
<i>Natural Zeolite</i> 0,60-1,80 mm	17,148	16,290	5,00
<i>KÖSTROLITH® 13XBFK</i> 1,6-2,5 mm	36,984	33,420	9,64
<i>CLP85+</i> 1-2,5 mm	27,013	25,677	4,95
<i>CLP85+</i> 1-2,5 mm	26,858	25,321	5,72

Die massenbezogene Feuchtegehalte der natürlichen Produkte von *ZEOCEM®* und *Umwelttechnik* liegen im Mittel bei 5,14 und 5,34%. Das synthetische *KÖSTROLITH®* weist hingegen fast einen doppelt so hohen Feuchtegehalt mit 9,64 Masse-% auf. Laut Produktdatenblatt [16] wird der Feuchtegehalt wie geliefert mit unter 1 M.-% angegeben. Die höheren Werte könnten mit längerer Lagerung und Öffnung des Produktes im Vorfeld zu den Versuchen, in Verbindung stehen (Einstellen von Ausgleichsfeuchte). Die Werte des *Natural Zeolite* von *ZEOCEM®* liegen somit innerhalb den angegebenen Parametern von unter 8 M.-% der Produktdatenblätter [65], [63]. Für das Produkt von Umwelttechnik GmbH, liegen diesbezüglich keine Angaben vor.

4.3 Ergebnisse Versuch II: Adsorption-Schüttelversuche

4.3.1 Überblick: Versuchsreihen II-A, II-B, II-C

Zur schnellen Übersicht der gewonnenen Daten, sind die Ergebnisse der Versuchsreihen für die Adsorption in den folgenden zwei Tabellen und einem Diagramm zusammen gestellt. Tabelle 4.5 gibt die mittleren Beladungen der Triplikate für $NH_4 - N$ in mg/g an. Tabelle 4.6 stellt die $NO_3 - N$ -Konzentration bzw. deren Änderung, für die jeweiligen Zeitpunkte in mg/L dar. Die Zeitpunkte (5 min, 15 min etc.) sind als ungefähres Zeitfenster angegebenen, die genauen Entnahmezeitpunkte variieren geringfügig. Die genaue Aufschlüsselung der Entnahmezeitpunkte und alle weiteren Daten sind den Detail-Kapiteln 4.3.2, 4.3.3 und 4.3.4, bzw. dem Anhang zu entnehmen.

Tab. 4.5: Vergleich der Versuchsergebnisse der Produkte zu den unterschiedlichen Entnahmezeitpunkten - $NH_4 - N$ -Beladung in mg/g im Mittel

Beladung im Mittel, Ammonium-Stickstoff/Zeolith in mg/g						
Versuchsreihe	Produkt	c_0 $NH_4 - N$ [mg/L]	Kontaktzeit			
			5 min	15 min	1 h	24 h
II-A	<i>Natural Zeolite</i> 0,6-1,8 mm Verhältnis zur Endbeladung:	276,1 ± 2,2	3,38 ± 0,55 31%	3,74 ± 0,27 34%	5,48 ± 0,38 50%	10,89 ± 0,33 100%
II-B	<i>KÖSTROLITH®</i> 1,6-2,5 mm Verhältnis zur Endbeladung:	285,0 ± 4,7	5,09 ± 0,66 16%	14,67 ± 2,61 47%	21,05 ± 0,94 68%	31,04 ± 0,77 100%
II-C	<i>CLP85+</i> 1-2,5 mm Verhältnis zur Endbeladung:	285,0 ± 4,7	3,81 ± 0,73 34%	4,27 ± 1,27 38%	6,83 ± 1,21 61%	11,11 ± 0,40 100%

Die Auswertungen zeigen mit 10,89 mg/g bei II-A (*ZEOCEM®*) und mit 11,11 mg/g bei II-C (*Umwelttechnik*), eine ähnliche $NH_4 - N$ -Beladungshöhe nach 24 Stunden. Bei der Versuchsreihe II-B

(KÖSTROLITH®) konnte mit 31,04 mg/g nach 24 Stunden, eine fast dreifach so hohe Beladung im Gegensatz zu den anderen getesteten Produkten beobachtet werden. Wird die jeweilige Beladung zu einem spezifischen Zeitpunkt im Verhältnis zur Endbeladung betrachtet, so ist zumindest in den ersten Minuten ein ähnliches Verhalten der Versuchsreihen II-A und II-C zu erkennen. Das in Versuchsreihe II-B untersuchte Material, bleibt nur in den ersten paar Minuten des Kontakts relativ gesehen träger in der Reaktion. Die einzelnen Messpunkte der Versuchsreihen sind im Diagramm 4.1 ersichtlich und wurden mit einer logarithmischen Trendlinie ergänzt.

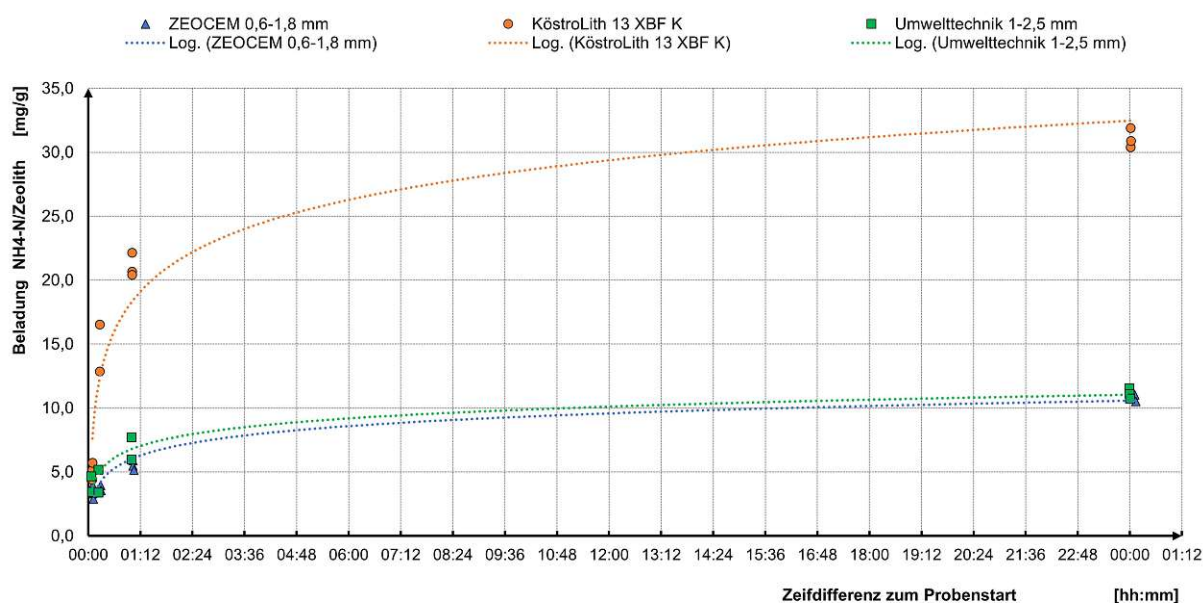


Abb. 4.1: Ammonium-Stickstoff-Beladung der Versuchsreihen A, B und C in mg/g, aufgetragen über den Zeitraum von 24h

Im Zuge der Versuchsdurchführungen sind neben Ammonium-Stickstoff, auch Analysen für eine Reaktion des Zeoliths mit in der Versuchslösung enthaltenem Nitrat-Stickstoff durchgeführt worden. Wie die gemittelten Werte aus Tabelle 4.6 zeigen, blieb eine größere Reaktion jedoch aus. Die Änderung der Beladung bei Versuch II-B, liegt im Mittel bei -5,81 mg/g. Bei einer zugehörigen Konzentration von ca. 430 mg/L in der Probe (II-B, 1h) und jedoch nur 409 mg/L in der ausgehenden Stammlösung, liegt die Änderungsrate von ca. 5,1% außerhalb eines Schwankungsbereiches für Messungenauigkeiten. Interessant ist die Erhöhung des Nitratgehaltes in der Lösung während des Versuches, die auf eine Reaktion des Ammoniums mit der Umgebung bzw. Nitrifikation und einer Umwandlung in Nitrat hindeutet. Am Ende jeder Versuchsreihe, verringerte sich der Wert wieder und es konnte generell keine Adsorption von $\text{NO}_3 - \text{N}$ am Zeolith festgestellt werden. Im zugehörigen Diagramm der Abbildung 4.2 ist der Verlauf der $\text{NO}_3 - \text{N}$ -Konzentration im Probenkolben ersichtlich. Die Zeitachse ist aus Übersichtsgründen logarithmisch dargestellt. In den jeweiligen Detailauswertungen und anschließenden Interpretation, wird näher auf das Thema eingegangen.

Tab. 4.6: Vergleich der Versuchsergebnisse der Produkte zu den unterschiedlichen Entnahmezeitpunkten - NO_3 – N-Konzentration in mg/L im Mittel

NO_3 – N-Konzentration im Kolben in mg/L					
Versuchsreihe	Produkt	Kontaktzeit			
		5 min	15 min	1 h	24 h
II-A	<i>Natural Zeolite</i>				
	0,60-1,80 mm	$403,2 \pm 7,12$	$405,8 \pm 4,7$	$407,0 \pm 1,8$	$398,1 \pm 3,2$
	Verhältnis zu c_0 : Stammkonzentration c_0 :	101% $399,8 \pm 2,8$	101% $400,2 \pm 4,3$	101% $401,7 \pm 3,15$	101% $393,4 \pm 3,9$
II-B	<i>KÖSTROLITH®</i>				
	13XBF 1,6-2,5 mm	$409,8 \pm 2,0$	$425,8 \pm 12,4$	$429,3 \pm 1,3$	$407,8 \pm 2,5$
	Verhältnis zu c_0 : Stammkonzentration c_0 :	101% $404,3 \pm 0,0$	103% $412,3 \pm 2,0$	105% $409,0 \pm 0,0$	101% $404,8 \pm 1,1$
II-C	<i>CLP85+</i>				
	1-2,5 mm	$406,1 \pm 0,8$	$403,3 \pm 1,6$	$406,0 \pm 1,0$	$405,7 \pm 3,5$
	Verhältnis zu c_0 : Stammkonzentration c_0 :	100% $404,3 \pm 0,0$	98% $412,3 \pm 2,0$	99% $409,0 \pm 0,0$	100% $404,8 \pm 1,1$

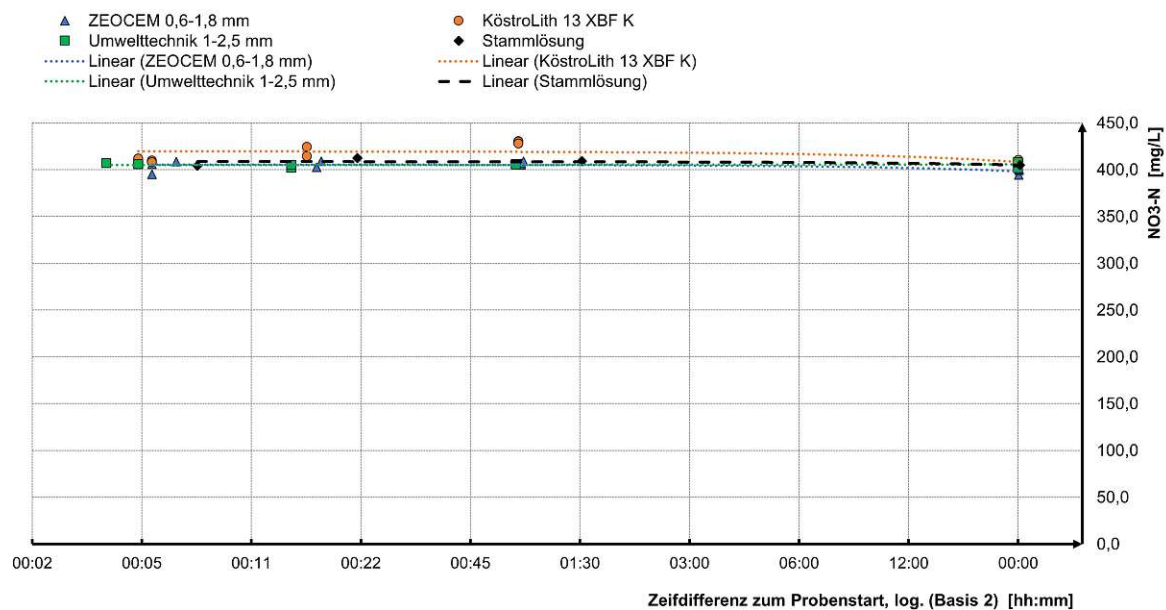


Abb. 4.2: Nitrat-Konzentration, Versuchsreihen A, B und C in mg/L inkl. Trendlinien, aufgetragen über den Zeitraum von 24 h (logarithmisch, Basis 2)

Im Anschluss folgen detaillierte Analyseergebnisse für die NH_4 – N-Beladung. Auswertungen betreffend NO_3 – N, Konzentration der Stammlösung (c_0), Temperatur und pH-Wert, sind dem Anhang zu entnehmen.

4.3.2 Detailergebnisse Versuchsreihe II-A (Natural Zeolite)

Tabelle 4.7 bildet die Basis der im Überblick gegebenen Mittelwerte der Beladung. Die Proben sind nach den Entnahmezeitpunkten (5 Min., 15 Min., 1 h und 24 h) aufgegliedert. In Spalte 02 ist die Zeitdifferenz in Stunden und Minuten zwischen des jeweiligen Starts (=Erstkontakt des Zeoliths mit der Versuchslösung) und der Zeitnahme der Probe ausgegeben. Spalte 03 enthält die eingewogene Probenmasse (M_Z) des Zeoliths. In Spalte 04 ist das Volumen der Versuchslösung im Kolben angegeben (V_L), das sich nach jeder Probenentnahme um ca. 6 ml verringert. In der Spalte 05 ist die nach Probenahme analysierte Konzentration c für Ammonium-Stickstoff ($NH_4 - N$) angegeben. Die für die Berechnung der Beladung notwendige Höhe der Stammkonzentration ist in Spalte 06 enthalten. Die Analyse der Stammlösung erfolgte parallel zu den Zeitpunkten wie angegeben. Die Werte der Stammlösung sind aus Gründen der Übersichtlichkeit eigenständig in Tabelle A.5 im Anhang dargestellt. Die Berechnungsschritte für die Ermittlung der Beladungshöhe (Spalte 07) sind im Kapitel 3.2.3.4 „Versuchsauswertung“ erläutert. Spalte 08 gibt den Mittelwert der Triplikate der Beladung aus und Spalte 09 die Standardabweichung der jeweiligen drei Werte. Die ausgeklammerten Werte wurden für die weiteren Berechnungen (auch Mittelwert und Standardabweichung), sowie Darstellungen ausgeschlossen.

Tab. 4.7: Auswertung $NH_4 - N$ -Beladung Versuchsreihe II-A (Natural Zeolite)

01 Kolben	02 Zeit- differenz	03 Zeolith gewogen M_Z	04 Vol- umen V_L	05 Konzentration c $NH_4 - N$	06 Konz. Stamml. $c_{0,M}$ $NH_4 - N$	07 Beladung q $NH_4 - N$	08 Beladung i.M. q_M $NH_4 - N$	09 Stabw. Beladung s_q $NH_4 - N$
	[hh:mm]	[g]	[L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/g]	[mg/g]	[mg/g]
A1	00:06	1,0045	0,3000	265,2	278,5	3,97		
A2	00:06	1,0020	0,3000	267,5	278,5	3,29	3,38	0,55
A3	00:07	1,0005	0,3000	268,9	278,5	2,88		
A1	00:17	1,0045	0,2939	(271,6)	275,5	(1,14)		
A2	00:17	1,0020	0,2939	262,1	275,5	3,93	3,74	0,27
A3	00:17	1,0005	0,2939	263,4	275,5	3,55		
A1	01:02	1,0045	0,2878	254,4	274,9	5,87		
A2	01:02	1,0020	0,2878	255,9	274,9	5,46	5,48	0,38
A3	01:03	1,0005	0,2878	257,1	274,9	5,12		
A1	24:04	1,045	0,2816	236,0	275,7	11,12		
A2	24:07	1,0020	0,2816	236,4	275,7	11,03	10,89	0,33
A3	24:08	1,0005	0,2816	238,3	275,7	10,51		

Die Beladungsübersicht der Tabelle 4.7 zeigt, dass die Standardabweichung der Triplikate im Schnitt bei 0,38 mg/g liegt und eine maximale Beladung nach 24 Stunden von $10,89 \pm 0,33$ mg/g $NH_4 - N$ im Mittel erreicht wurde.

Die Ergebnisse bezüglich Nitrat sind im Anhang in Tabelle A.3 enthalten und stellen unter Anderem die $NO_3 - N$ -Konzentration der Probenlösung im Kolben, im Vergleich zur Stammlösung dar. Die Stammlösung weist eine Konzentration von $398,8 \pm 4,8$ mg/L $NO_3 - N$ im Mittel und die Konzentration der Probenlösung der Kolben von $403,3 \pm 5,1$ mg/L $NO_3 - N$ im Mittel auf. Die „Beladung“ bzw. „Entladung“ der Proben mit Nitrat-Stickstoff wurde nur mehr aus Gründen der Vollständigkeit ausgewertet. Der Aufbau und die Berechnung ist äquivalent zur vorigen Tabelle (4.7). Die maximale Entladung der Triplikate im Mittel liegt bei $-1,64 \pm 1,37$ mg/g (bei $t = 15\text{min}$) und der Durchschnitt der Standardabweichungen der Triplikate bei 1,23 mg/g.

Aus den pH-Wert Messungen ist ersichtlich, dass der Wert über die Versuchsdauer, mit steigender Beladung und somit abfallender Ammonium-Konzentration in der Lösung, um ca. 0,7 von 6,58 auf 7,28 gestiegen ist. Messungen wurden nach einer, sowie nach 24 Stunden durchgeführt. Die Aufzeichnung der Messwerte sind in Tabelle A.4 im Anhang zu entnehmen. Zum Vergleich können die Werte der Stammlösung, aus Tabelle A.5 verwendet werden. Der mittlere pH-Wert der Stammlösung betrug 5,95. Die angegebene Zeitdifferenz bezieht sich auf den Entnahmezeitpunkt der Versuchsproben im Mittel.

Des Weiteren sind die Konzentrationen der Stammlösungen S1 und S2 für $NH_4 - N$ und $NO_3 - N$ aufgelistet. Dabei kann beobachtet werden, dass die Ammonium-Konzentration (Spalte 04) über die Versuchsdauer (Mittel aus S1 und S2) um ca. 5 mg/L (Änderung von ca. 1,8%) abnahm und die Nitrat-Konzentration um 9 mg/L (entspricht einer Änderung von ca. 2,3%). Die für die Differenzberechnung herangezogenen Stamm-Konzentration $c_{0,M}$ in Spalte 06 (Tabelle 4.7 und A.3, Mittelwert aus S1 und S2) sind hervorgehoben. Die Temperatur diverser Lösungen lag zwischen 22,7 und 23,9°C (Raumtemperatur) während der Versuchsdurchführung (siehe Tabelle A.4 im Anhang).

4.3.3 Detaillierergebnisse Versuchsreihe II-B (KÖSTROLITH®)

Sämtliche Auswertungen der nachstehenden Tabellen sind ident zur Vorgehensweise aus Kapitel 4.3.2. Die Berechnung der Beladung erfolgte mit der Formel 3.4 nach vorigem Kapitel. Die Versuchsreihe II-B weist nach 24 h eine maximale Ammonium-Stickstoff-Beladung von $31,04 \pm 0,77$ mg/g im Mittel auf. Die mittlere Standardabweichung der Triplikate liegt bei 1,24 mg/g (siehe Tabelle 4.8).

Tab. 4.8: Auswertung $NH_4 - N$ -Beladung, Versuchsreihe II-B KÖSTROLITH® 13XBFK

01 Kolben	02 Zeit- differenz	03 Zeolith gewogen M_Z	04 Vol- umen V_L	05 Konzen- tration c $NH_4 - N$	06 Konz. Stamml. $c_{0,M}$ $NH_4 - N$	07 Beladung q $NH_4 - N$	08 Beladung i.M. q_M $NH_4 - N$	09 Stabw. Beladung s_q $NH_4 - N$
	[hh:mm]	[g]	[L]	[mg/L]	[mg/L] i.M.	[mg/g]	[mg/g]	[mg/g]
B1	00:05	1,0045	0,3000	271,3	288,6	5,17		
B2	00:05	1,0050	0,3000	273,9	288,6	4,39	5,09	0,66
B3	00:06	1,0040	0,3000	269,5	288,6	5,71		
B1	00:16	1,0045	0,2937	230,7	287,2	16,52		
B2	00:16	1,0050	0,2937	243,3	287,2	12,83	14,67	2,61
B3	00:16	1,0040	0,2937	(257,1)	287,2	(8,80)		
B1	01:01	1,0045	0,2873	216,6	288,8	20,65		
B2	01:01	1,0050	0,2873	217,5	288,8	20,39	21,05	0,94
B3	01:01	1,0040	0,2873	211,5	288,8	22,12		
B1	24:01	1,0045	0,2810	166,2	280,2	31,88		
B2	24:01	1,0050	0,2810	171,5	280,2	30,38	31,04	0,77
B3	24:02	1,0040	0,2810	169,9	280,2	30,86		

Die $NO_3 - N$ -Konzentration c_0 der Stammlösung lag im Mittel bei $407,0 \pm 3,2$ mg/L, die Konzentration der Lösung im Probenkolben im Mittel bei $416,3 \pm 9,3$ mg/L. Die Beladung bzw. Entladung von Nitrat-Stickstoff beträgt maximal $-5,81 \pm 0,37$ mg/g im Mittel für die Proben zum Zeitpunkt $t = 1h$. Die Standardabweichung der Triplikate liegt im Schnitt bei 0,92 mg/g (siehe Tabelle A.6 im Anhang). Die Ergebnisse der pH-Wert- und Temperaturmessungen der Probenlösungen nach ein und 24 Stunden sind in Tabelle A.7 im Anhang aufgeführt. Auch hier ist eine Erhöhung des pH-Wertes gegen Ende des Versuchs um 0,6 von 7,35 auf 7,89 im Mittel erkennbar. Im Vergleich zum Versuch II-A konnte allgemein ein höherer pH-Wert, womöglich aufgrund der größeren Beladung festgestellt werden. Die Temperatur der Probenlösung betrug nach einer Stunde Kontaktzeit 23,5 bis 23,9°C und nach 24 Stunden 24,4 bis 24,6°C. Die Temperatur der Stammlösung betrug ca. 23°C (Raumtemperatur). Die Erhöhung der Temperatur gegen Ende des Versuches, ist höchstwahrscheinlich auf die Abwärme des Rotatormotors zurückzuführen. Die mittig angeordneten Probenkolben, wiesen grundsätzlich bei allen Versuchen eine geringfügig (um ca. 0,5°C) höhere Temperatur als die benachbarten Proben auf. Tabelle A.8 im Anhang zeigt die Ergebnisse der Analyse und Messungen der für diesen Versuch verwendeten Stammlösung. Es zeigte sich zum Beispiel in der Reihe S1, die in zusätzlichen Kolben analysiert wurden, ein Abfall der Ammoniumkonzentration von über 12 mg/L im Betrachtungszeitraum von 24 Stunden. Die dargestellten Daten wurden für die Berechnung der Beladung/Entladung (Tabelle 4.8 und A.6, Spalte 06) als $c_{0,M}$ verwendet. Die Zeitdifferenz ist auf den Start der Versuchsreihe bezogen und

etwas zeitversetzt, da die Stammlösung auch für den Versuch II-C verwendet und nur einmal beprobt wurde. Die letzten Werte für $t = 24$ h S1 und S2 wurden gemittelt in der Berechnung für den Zeitpunkt $t = 24$ h einbezogen.

4.3.4 Detailergebnisse Versuchsreihe II-C (CLP85+)

Die Auswertung der Beladungshöhe bezüglich der Tabelle 4.9 erfolgte nach Gleichung 3.4. Die maximale Ammonium-Stickstoff-Beladung der Versuchsreihe II-C, ergab nach 24 h einen Wert von $11,11 \pm 0,40$ mg/g im Mittel. Die Triplikate wiesen im Mittel eine Standardabweichung von 0,90 mg/g auf.

Tab. 4.9: Auswertung $NH_4 - N$ -Beladung Versuchsreihe II-C (CLP85+)

01 Kolben	02 Zeit- differenz	03 Zeolith gewogen M_Z	04 Vol- umen V_L	05 Konzen- tration c $NH_4 - N$	06 Konz. Stamml. $c_{0,M}$ $NH_4 - N$	07 Beladung q $NH_4 - N$	08 Beladung i.M. q_M $NH_4 - N$	09 Stabw. Beladung s_q $NH_4 - N$
	[hh:mm]	[g]	[L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/g]	[mg/g]	[mg/g]
C1	00:05	1,0057	0,3000	277,3	288,6	3,37	3,81	0,73
C2	00:05	1,0011	0,3000	277,2	288,6	3,42		
C3	00:04	1,0000	0,3000	273,1	288,6	4,65		
C1	00:14	1,0057	0,2937	269,5	287,2	5,17	4,27	1,27
C2	00:14	1,0011	0,2937	275,7	287,2	3,37		
C3	00:13	1,0000	0,2937	(261,4)	287,2	(7,58)		
C1	01:00	1,0045	0,2873	261,9	288,8	7,69	6,83	1,21
C2	01:00	1,0011	0,2873	268,0	288,8	5,97		
C3	00:59	1,0000	0,2873	(266,2)	288,8	(6,49)		
C1	23:59	1,0057	0,2810	238,9	280,2	11,53	11,11	0,40
C2	24:00	1,0011	0,2810	240,7	280,2	11,07		
C3	24:00	1,0000	0,2810	242,0	280,2	10,72		

Die Nitrat-Stickstoff-Analyse (siehe Tabelle A.9 im Anhang), ergab eine mittlere Konzentration c_0 , der Stammlösung von $407,0 \pm 3,2$ mg/L. Die $NO_3 - N$ -Konzentration der Lösung im Probenkolben lag im Mittel bei $405,3 \pm 2,0$ mg/L NO_3 . Die Beladung der Versuchsreihe lag maximal bei $2,59 \pm 0,63$ mg/g und die Standardabweichung der Versuchstriplikate im Mittel bei 0,48 mg/g.

Der Überblick der pH-Messungen (Tabelle A.10 im Anhang) zeigt einen Anstieg des pH-Wertes um ca. 0,6 von 5,96 auf 6,58 im Mittel, ähnlich den Versuchsreihen II-A und II-B mit Erhöhungen um 0,6 bzw. 0,7. Die Temperatur der Probelösungen betrug 24,0 bis 24,3°C nach einer Stunde, sowie 23,4 bis 23,7°C nach 24 Stunden. Die geringfügig höhere Temperatur schon zu Beginn, ist auf einen Betrieb des Schüttelgerätes im Vorfeld des Versuches zurückzuführen. Die Temperatur der Stammlösung betrug ca. 23°C (Raumtemperatur).

Die Daten der Stammlösung, zu entnehmen aus Tabelle A.11 im Anhang, sind bis auf die Entnahmezeitpunkte ident mit jenen des Versuches II-B, da diese knapp zeitversetzt, zusammen durchgeführt worden sind.

4.4 Ergebnisse Versuch III: Gleichgewichtsbestimmung-Schüttelversuche

4.4.1 Überblick: Versuchsreihen III-A, III-B, III-C

Die Mittelwerte der Ergebnisse der Gleichgewichtsversuche für die Ammonium-Stickstoff-Beladung in mg/g, sind zur Übersicht in Tabelle 4.10 für die Zeitpunkte $t=18$ h und $t=24$ h dargestellt. Die Versuchsreihen mit der Probemenge von 0,5 g Zeolith (höchste Ammonium-Konzentration bezogen auf die

Masse), weisen die höchste Beladung auf. Ähnlich wie bei Versuch II, ergaben sich für die Versuchsreihen III-A und III-C annähernd gleiche Beladungshöhen, während bei Versuchsreihe III-C eine fast dreifache Beladungshöhe festgestellt werden konnte. Unter der Annahme, dass nach 24 Stunden der Beladungsvorgang vollständig abgeschlossen ist, wurde das Verhältnis der 18-Stunden-Probe in Prozent ausgegeben. Dabei zeigt sich, dass die Beladung schon nach 18 Stunden fast den Höchstwert erreicht hat. Ausnahme bildet die Versuchsreihe III-A (*ZEOCEM*), bei der teils gegenteilige Prozesse zu beobachten waren. So nahm vor allem bei Probenreihe III-A-a mit 0,5 g Zeolith, die Beladung gegen Ende wieder ab. Detaillierergebnisse für jeden Gleichgewichtsversuch, sind den nachfolgenden Kapiteln zu entnehmen.

Tab. 4.10: Vergleich der Versuchsergebnisse der Produkte zu den unterschiedlichen Entnahmezeitpunkten - $NH_4 - N$ -Beladung in mg/g im Mittel

Versuchsreihe	Produkt	Probenmasse [g]	c_0 [mg/L]	18 h [mg/g]	24 h [mg/g]
III-A-a	<i>Natural Zeolite</i> 0,6-1,8 mm	0,5 Verhältnis zur Endbeladung:	285,1 ± 2,1	11,80 ± 1,26 112%	10,56 ± 0,38 100%
III-A-b	<i>Natural Zeolite</i> 0,6-1,8 mm	1,0 Verhältnis zur Endbeladung:	285,1 ± 2,1	11,10 ± 0,13 101%	10,98 ± 0,61 100%
III-A-c	<i>Natural Zeolite</i> 0,6-1,8 mm	3,0 Verhältnis zur Endbeladung:	285,1 ± 2,1	8,97 ± 0,27 102%	8,76 ± 0,10 100%
III-B-a	<i>KÖSTROLITH®</i> 13XBFK 1,6-2,5 mm	0,5 Verhältnis zur Endbeladung:	290,4 ± 2,5	37,69 ± 0,30 96%	39,36 ± 0,64 100%
III-B-b	<i>KÖSTROLITH®</i> 13XBFK 1,6-2,5 mm	1,0 Verhältnis zur Endbeladung:	290,4 ± 2,5	32,43 ± 0,63 98%	33,08 ± 0,64 100%
III-B-c	<i>KÖSTROLITH®</i> 13XBFK 1,6-2,5 mm	3,0 Verhältnis zur Endbeladung:	290,4 ± 2,5	19,66 ± 0,10 88%	19,82 ± 0,17 100%
III-C-a	<i>CLP85+</i> 1-2,5 mm	0,5 Verhältnis zur Endbeladung:	274,7 ± 1,3	11,75 ± 0,70 84%	14,04 ± 0,68 100%
III-C-b	<i>CLP85+</i> 1-2,5 mm	1,0 Verhältnis zur Endbeladung:	274,7 ± 1,3	11,35 ± 0,63 100%	11,34 ± 1,15 100%
III-C-c	<i>CLP85+</i> 1-2,5 mm	3,0 Verhältnis zur Endbeladung:	274,7 ± 1,3	9,43 ± 0,01 99%	9,57 ± 0,07 100%

Die Ergebnisse für die Untersuchung des Parameters Nitrat-Stickstoff, sind in Tabelle 4.11 zusammen gestellt. Dabei wurde die Änderung der $NO_3 - N$ -Konzentration der Probenlösung zur Start bzw. Stammkonzentration (c_0) ausgewertet. Wie aus den Ergebnissen ersichtlich, liegt die Änderungsrate bei maximal 2%. Eine Adsorption von Nitrat oder etwaige Nitrifikationsprozesse waren somit nicht eindeutig nachweisbar bzw. können vernachlässigt werden.

Tab. 4.11: Vergleich der Versuchsergebnisse der Produkte zu den unterschiedlichen Entnahmepunkten - $NO_3 - N$ -Konzentration im Mittel

Konzentration im Mittel, $NO_3 - N$ in mg/L				
Versuchsreihe	Produkt	Probenmasse	Kontaktzeit	
			18 h	24 h
II-A-a	<i>Natural Zeolite</i> 0,6-1,8 mm	0,5 g	408,7 ± 1,8	408,1 ± 3,3
		Verhältnis zu c_0 :	101%	102%
		Stammkonzentration c_0 :	402,7 ± 0,2	401,8 ± 1,9
II-A-b	<i>Natural Zeolite</i> 0,6-1,8 mm	1,0 g	406,9 ± 1,8	404,3 ± 1,8
		Verhältnis zu c_0 :	101%	101%
		Stammkonzentration c_0 :	402,7 ± 0,2	401,8 ± 1,9
II-A-c	<i>Natural Zeolite</i> 0,6-1,8 mm	3,0 g	403,7 ± 5,5	405,3 ± 1,5
		Verhältnis zu c_0 :	100%	101%
		Stammkonzentration c_0 :	402,7 ± 0,2	401,8 ± 1,9
II-B-a	<i>KÖSTROLITH® 13XBFK</i> 1,6-2,5 mm	0,5 g	404,3 ± 0,9	399,1 ± 6,9
		Verhältnis zu c_0 :	101%	99%
		Stammkonzentration c_0 :	401,3 ± 5,4	402,0 ± 1,8
II-B-b	<i>KÖSTROLITH® 13XBFK</i> 1,6-2,5 mm	1,0 g	402,0 ± 0,9	403,5 ± 2,8
		Verhältnis zu c_0 :	100%	100%
		Stammkonzentration c_0 :	401,3 ± 5,4	402,0 ± 1,8
II-B-c	<i>KÖSTROLITH® 13XBFK</i> 1,6-2,5 mm	3,0 g	402,5 ± 0,7	405,4 ± 1,6
		Verhältnis zu c_0 :	100%	101%
		Stammkonzentration c_0 :	401,3 ± 5,4	402,0 ± 1,8
II-C-a	<i>CLP85+</i> 1-2,5 mm	0,5 g	393,8 ± 3,2	393,1 ± 1,4
		Verhältnis zu c_0 :	100%	100%
		Stammkonzentration c_0 :	392,5 ± 0,0	393,1 ± 3,2
II-C-b	<i>CLP85+</i> 1-2,5 mm	1,0 g	390,7 ± 2,0	390,8 ± 3,2
		Verhältnis zu c_0 :	100%	99%
		Stammkonzentration c_0 :	392,5 ± 0,0	393,1 ± 3,2
II-C-c	<i>CLP85+</i> 1-2,5 mm	3,0 g	389,2 ± 1,8	395,4 ± 1,4
		Verhältnis zu c_0 :	99%	101%
		Stammkonzentration c_0 :	392,5 ± 0,0	393,1 ± 3,2

Mithilfe der Ergebnisse für die Gleichgewichtsbeladung wurden im Anschluss die Parameter für die Adsorptionsisotherme nach Freundlich und Langmuir bestimmt. In den folgenden Übersichten (Tabelle 4.12 und Tabelle 4.13) und in der Abbildung 4.3 sind die Ergebnisse der Linearisierung und die Parameter zusammen gestellt, die sich mithilfe des Datensatzes für 24 h ergaben. Die separaten Ergebnisse generiert aus den Kontaktzeiten von 18 h und 24 h, sowie die verwendeten Linearisierungen, sind den Detailergebnis-Abschnitten der einzelnen Versuche angefügt.

Tab. 4.12: Parameter nach Freundlich für Versuche III-A, III-B und III-C für 24h und $c_0 = 275 - 290 NH_4 - N - mg/L$

Versuchsreihe	Produkt	Parameter		
		$1/n_F$ [-]	K_F [L/g]	R_F^2 [-]
III-A	<i>Natural Zeolite</i> 0,60-1,80 mm	0,711	0,209	0,774
III-B	<i>KÖSTROLITH® 13XBFK</i> 1,6-2,5 mm	0,739	0,717	0,995
III-C	<i>CLP85+</i> 1-2,5 mm	0,921	0,080	0,733

Tab. 4.13: Parameter nach Langmuir für Versuche III-A, III-B und III-C für 24h und $c_0 = 275 - 290 \text{ NH}_4 - \text{N} - \text{mg/L}$

Versuchsreihe	Produkt [mm]	Parameter		
		q_{max} [mg/g]	K_L [L/mg]	R_F^2 [-]
III-A	Natural Zeolite 0,60-1,80 mm	35,71	0,0017	0,814
III-B	KÖSTROLITH® 13XBFK 1,6-2,5 mm	104,17	0,0026	0,995
III-C	CLP85+ 1-2,5 mm	39,68	0,0018	0,823

III -A/B/C NH₄-N Gleichgewichtsbeladung, Isotherme 24 h

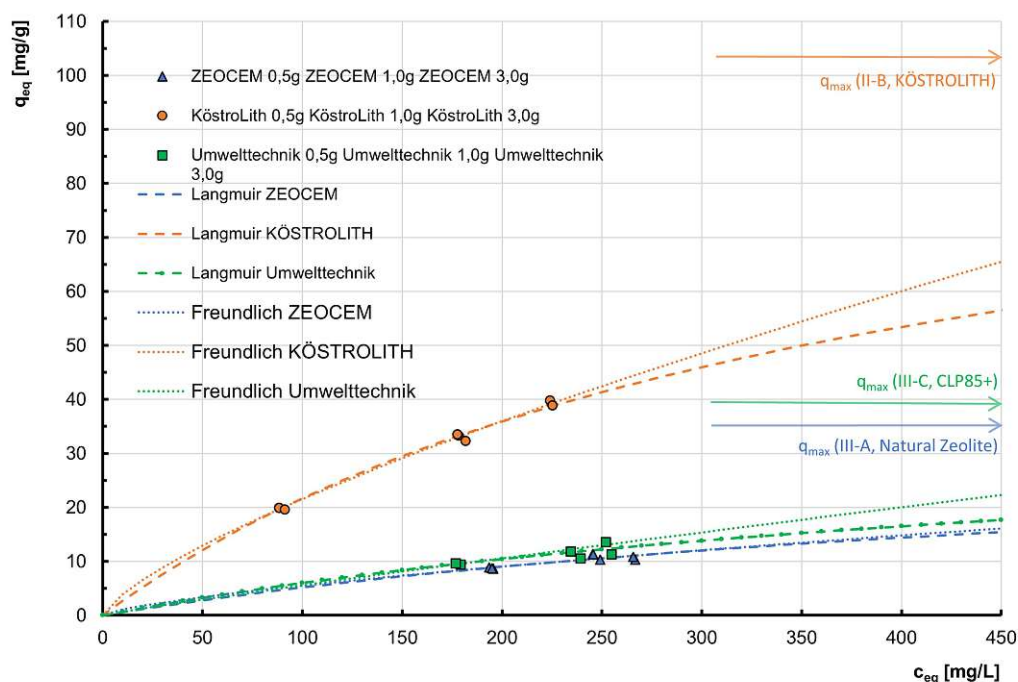


Abb. 4.3: Zusammenstellung der Ergebnisse Versuchsreihen A/B/C, Gleichgewichtsbeladung nach 24h $\text{NH}_4 - \text{N}$ inkl. Isotherme nach Langmuir und Freundlich

Der Freundlich-Exponent $1/n_F$ liegt für alle Versuchsreihen $< 1,0$, wobei von einer „günstigen“ Adsorptionsisotherme gesprochen werden kann. Die Versuchsreihe III-C (CLP85+) liegt mit dem Freundlich-Exponent $n = 0,921$ nur knapp unter eins und weist demnach fast lineares Verhalten auf (siehe Abbildung 4.3). Für die starke Abweichung der Werte für K_F der Zeolith-Produkte von Versuch III-A und III-C kann keine plausible Erklärung gegeben werden. Bei den Auswertungen nach Langmuir kommen die Versuche III-A und III-C auf ähnliche Beladungshöhen q_{max} , die maximale Beladungshöhe des synthetischen Produktes von Versuch III-B liegt mit fast 105 mg/g um ca. das 2,5 bis 3-fache höher und schließt an die Aussagen über die Beladungsverhältnisse der vorigen Versuchsdurchführungen (Beladung nach 24 h) an.

Zum Vergleich der aus den Versuchen ermittelten Konstanten und Koeffizienten, sind in Tabelle 4.14 ein paar Ergebnisse anderen Untersuchungen zusammengestellt. Die pulverförmigen Produkte aus der Slowakei untersucht von Wasielewski et al. [60], wurden zum Vergleich gewählt, da es sich um Produkte des selben Herstellers für den Versuch III-A (ZEOCEM®) handelt.

Vergleicht man die Ergebnisse für q_{max} der natürlichen Zeolithprodukte mit zum Beispiel jenen aus Tabelle 4.14 bzw. mit den Herstellerangaben und sich daraus ergebenden maximalen Ammonium-

Stickstoffbeladungen von 21 mg/g aus Tabelle 3.7, müssen die erreichten Werte von 35-40 mg/g als nicht plausibel eingestuft werden. Die Ergebnisse weisen auf zu wenige Datenpunkte und eine zu geringe Gleichgewichtskonzentration bzw. Streuung der Konzentration hin, die vermutlich eine Abflachung der Funtionskurve im höheren Konzentrationsbereich zur Folge hätte.

Tab. 4.14: Parameter nach Freundlich und Langmuir, Vergleichsergebnisse anderer Autoren für die Adsorption von Ammonium mit natürlichem Zeolith

Herkunft/ Produkt	Korngröße [mm]	Kontakt- zeit [h]	c_0 $NH_4 - N$ [mg/L]	pH [-]	Temp. [°C]	Parameter nach Freundlich			Parameter nach Langmuir			Quelle
						$1/n_F$ [-]	K_F [g/L]	R_F^2 [-]	q_{max} [mg/g]	K_L [L/mg]	R_F^2 [-]	
China	0,4-0,9	4	2-94	6-/		0,279	1,364	0,998				[19]
Australien		8	4-93*	-	25	0,480	0,655	0,952	4,89*	0,049	0,889	[61]
China	< 0,074	8	39-194*	6-7		0,280	2,710	0,982	8,70*	0,074	0,968	[58]
Slowakei/ EcoZeo	0-0,02	20	1000	5-7	22	0,553	0,343	0,953	22,15	0,002	0,577	[60]
Slowakei/ Micro 200	0-0,2	20	1000	5-7	22	0,562	0,337	0,904	23,11	0,002	0,581	[60]
Türkei	1,0-2,4	24	19-116*		25	0,517	0,612	0,952	6,31*	0,029	0,927	[36]
China	0,80-1,43	24	10-4000		35	0,355	0,985	0,973	14,27	0,009	0,993	[42]

Umrechnung von NH_4^+ auf $NH_4 - N$

4.4.2 Detailergebnisse Versuchsreihe III-A (Natural Zeolite)

Nachfolgend können aus Tabelle 4.15 die Daten des Versuches III-A für das Zeolithprodukt von *ZEOCEM*[®] entnommen werden. Die Ergebnisse sind den Triplikaten entsprechend, nach III-A-a mit 0,5 g, III-A-b mit 1,0 g und III-A-c und den Entnahmezeitpunkten der Proben aus der Lösung im Kolben (18h und 24h) geordnet. Die Zeitdifferenz aus Spalte 02 in Stunden und Minuten bezieht sich auf den Kontaktzeitpunkt des Zeoliths mit der Versuchslösung und damit dem Start des Schüttelversuchs. In Spalte 03 ist die exakte eingewogene Masse an Zeolith M ersichtlich. Spalte 04 enthält das Lösungsvolumen V_L im jeweiligen Kolben, welches sukzessive mit dem entnommenen Probenvolumen von 6 ml abnimmt. Aus Spalte 05 sind die Analysedaten der Proben für die Ammonium-Stickstoff-Konzentration im Kolben, im gegenständlichen Fall auch als Gleichgewichtskonzentration c_{eq} bezeichnet, zu entnehmen. Spalte 06 enthält die gemittelte Ammonium-Stickstoff-Konzentration $c_{0,M}$ der Stammproben für die Differenzbildung, entnommen zu gleichen oder ähnlichen Zeitpunkten. Spalte 07 gibt die nach Formel 3.6 berechnete Beladung bzw. Entladung in mg $NH_4 - N$ pro Gramm Zeolith aus. Spalten 08 gibt die schon im Kapitel 4.4.1 dargestellten Mittelwerte für die Beladung der drei Versuchsergebnisse aus. Die Standardabweichung der drei Beladungswerte wird in der letzten Spalte ausgegeben. In Klammern gesetzte Daten wurden für weitere Berechnungen und Darstellungen ausgeschlossen.

Tab. 4.15: Auswertung $NH_4 - N$ -Beladung Versuchsreihe III-A mit 0,5, 1,0 und 3,0 g Zeolith (Natural Zeolite)

01 Kolben	02 Zeit- differenz	03 Zeolith gewogen M_Z	04 Vol- umen V_L	05 Konzen- tration c_{eq} $NH_4 - N$	06 Konz. Stamml. $c_{0,M}$ $NH_4 - N$	07 Beladung q_{eq} $NH_4 - N$	08 Beladung i.M. q_M $NH_4 - N$	09 Stabw. Beladung s_{qeq} $NH_4 - N$
	[hh:mm]	[g]	[L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/g]	[mg/g]	[mg/g]
a1	18:02	0,5010	0,3000	264,7	285,9	12,69		
a2	18:02	0,5010	0,3000	(272,7)	285,9	(7,90)	11,80	1,26
a3	18:02	0,5030	0,3000	267,6	285,9	10,91		
a1	24:09	0,5010	0,2937	266,7	284,3	10,29		
a2	24:09	0,5010	0,2937	(273,0)	284,3	(6,60)	10,56	0,38
a3	24:10	0,5030	0,2937	265,7	284,3	10,83		
b1	18:10	1,0020	0,3000	249,3	285,9	10,96		
b2	18:11	1,0030	0,3000	248,6	285,9	11,16	11,10	0,13
b3	18:11	1,0020	0,3000	248,5	285,9	11,20		
b1	24:17	1,0020	0,2937	245,5	284,3	11,36		
b2	24:17	1,0030	0,2937	245,6	284,3	11,32	10,98	0,61
b3	24:17	1,0020	0,2937	249,2	284,3	10,27		
c1	18:17	3,0020	0,3000	193,1	285,9	9,27		
c2	18:17	3,0030	0,3000	197,4	285,9	8,84	8,97	0,27
c3	18:17	3,0010	0,3000	198,0	285,9	8,79		
c1	24:22	3,0020	0,2937	193,6	284,3	8,87		
c2	24:23	3,0030	0,2937	195,5	284,3	8,68	8,76	0,10
c3	24:24	3,0010	0,2937	195,0	284,3	8,73		

Wie in Tabelle 4.15 ersichtlich, beträgt die maximale Ammonium-Stickstoffbeladung einer einzelnen Probe 12,69 mg/g (Probe III-A-a1) und 11,80 mg/g im Mittel für die zugehörige Versuchsreihe (III-A-a, 0,5 g). Das Mittel der Standardabweichungen beträgt 0,46 mg/g. Hervorzuheben ist, dass sich bei allen drei Versuchsreihen nach 18 h ein Gleichgewichtsbeladungs-Niveau eingestellt hat. Danach fiel die Beladung gering ab, im Maximalfall bei der Versuchsreihe III-A-a um ca. 10%. Die Ergebnisse der Versuchsreihe III-A-b mit der Zeolith-Probenmasse von 1,0 g, liegen im Bereich des Adsorptionsversuchs II-A. Die Mittelwerte der Beladung mit $NH_4 - N$ nach 24 h betragen im gegenständlichen Versuch 10,98 mg/g und im Versuch II-A 10,89 mg/g.

Die Auswertungen bezüglich der Änderung des Nitrat-Stickstoff-Gehaltes sind in Tabelle A.12 im Anhang zusammengestellt. Der Mittelwert der Stammkonzentration beträgt $402,3 \pm 1,4$ mg/L $NO_3 - N$, die Konzentration in den Probenlösungen lag im Mittel bei $406,2 \pm 3,5$ mg/L $NO_3 - N$. Die maximale „Beladung/Entladung“ beträgt -2,99 mg/g im Mittel bei Versuchsreihe III-A-a mit der Probenmenge von 0,5 g. Der Aufbau der Übersichtstabelle ist gleich zur Auswertung der Ammonium-Stickstoff-Beladung (Tabelle 4.15). Die Berechnung von Spalte 07 erfolgt äquivalent nach Formel 3.6. Tabelle A.13 im Anhang, enthält die Messergebnisse für Temperatur und pH-Wert der einzelnen Versuchskolben. Die Zeitdifferenz aus Spalte 02 bezieht sich auf den Versuchsstart. Die Spalten 04 und 06 geben die Mittelwerte der drei Proben der Versuchsreihe für pH-Wert oder Temperatur aus. Die Temperaturen der Lösungen schwankten von 23,5 bis 24,1°C. Der pH-Wert stieg mit höherer Zeolith-Masse im Kolben an. Es konnten pH-Werte von 6,82 (Minimum bei 0,5 g) bis 7,57 (Maximum bei 3,0 g) festgestellt werden. Die Auswertungen für die im Versuch III-A verwendete Stammlösung, ist in Tabelle A.14 ersichtlich. Die Mittelwerte der Proben S1 und S2 für die Zeitpunkte $t=18$ und $t=24$ h, wurden als Werte der Stammkonzentration $c_{0,M}$ für die Ermittlung der Beladung q_{eq} herangezogen. Der pH-Wert der Stammlösung lag im Schnitt bei $5,94 \pm 0,08$. Die Temperatur in der Lösung betrug im Mittel $22,1 \pm 0,2$ °C, gleich der Raumtemperatur. Vergleicht man die Temperaturmessungen aus Tabelle A.13 mit

A.14, ist eine Erwärmung der Proben am Orbitalschüttler von ca. 2°C, vermutlich durch die Abwärme des Gerätes erkennbar.

4.4.3 Isotherme nach Freundlich/Langmuir für III-A

Es folgen Diagramme mit den aufgetragenen logarithmierten Daten für q_{eq} und c_{eq} inkl. der Linearisierungsgeraden getrennt nach 18 h, 24 h, sowie 18+24 h. Die daraus ermittelten Parameter nach Freundlich sind in Tabelle 4.16 zusammengestellt.

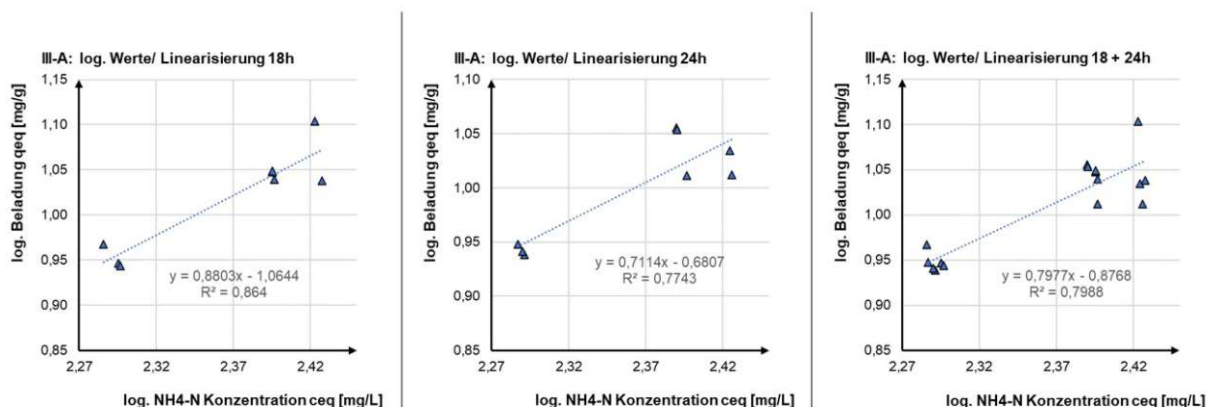


Abb. 4.4: Linearisierungen nach Freundlich für Versuch III-A

Es folgen Diagramme mit der umgerechnet gegeneinander aufgetragenen Daten für $1/q_{eq}$ und $1/c_{eq}$ (Plot Type II) inkl. der Linearisierungsgeraden getrennt nach 18 h, 24 h, sowie 18+24 h. Die daraus ermittelten Parameter nach Langmuir sind in Tabelle 4.16 zusammengestellt.

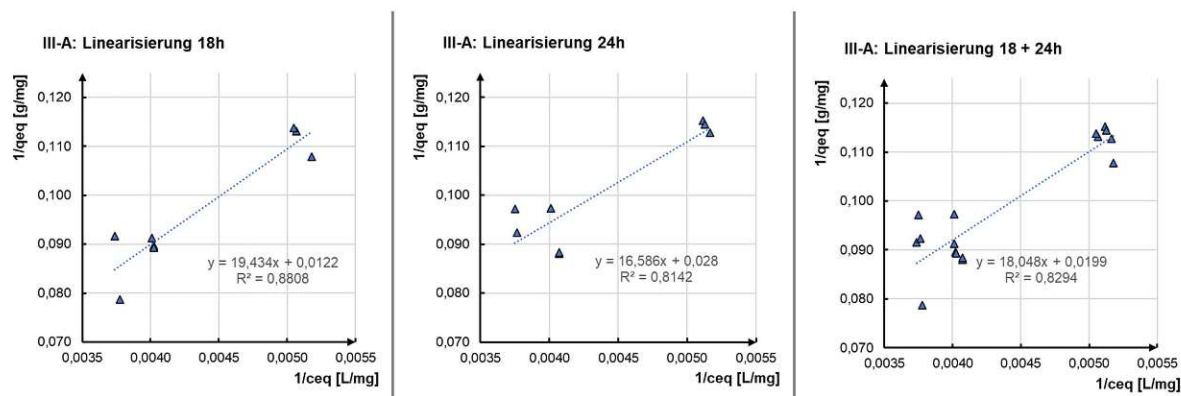


Abb. 4.5: Linearisierungen nach Langmuir für Versuch III-A

Tab. 4.16: Parameter nach Freundlich und Langmuir für Versuch III-A (ZEOCEM)

Kontaktzeit/ Auswertung für	Parameter nach Freundlich			Parameter nach Langmuir		
	$1/n_F$ [-]	K_F [g/L]	R_F^2 [-]	q_{max} [mg/g]	K_L [mg/g]	R_F^2 [-]
18 h	0,880	0,086	0,864	81,97 mg/g	0,0006	0,881
24 h	0,711	0,209	0,774	35,71 mg/g	0,0017	0,814
18 + 24 h	0,798	0,133	0,799	50,25 mg/g	0,0011	0,829

Da die Beladungshöhe im Zuge der Gleichgewichtsbestimmung beim Versuch III-A zum Zeitpunkt 18h höher als nach 24h war, weist die Auswertung für die maximale Beladung q_{max} nach Langmuir mit den Daten für 18h, in weiterer Folge höhere Werte auf. Werte von über 80 mg- $NH_4 - N$ /g, wie gegenständig ermittelt, sind nicht plausibel. Die Auswertung hängt des Weiteren stark vom Ausschluss der ausreißenden Werte (III-A-a2, 7,90 und 6,60 mg/g nach 18 und 24h) ab. Bei Inkludierung der Ausreißer wird die Funktionskurve nach Langmuir weiter nach unten gedrückt und es ergibt sich ein q_{max} von nur ca. 12 mg- $NH_4 - N$ /g. Das ermittelte q_{max} von ca. 35 mg/g des Datensatzes von 24h liegt über den Werten von anderen natürlichen Zeolith-Materialien und überschreitet die Angaben der maximalen Austauschkapazität, die nach Tabelle 3.7 umgerechnet im Bereich von 16,81 bis 21,01 mg- $NH_4 - N$ /g liegen sollen. Die Ergebnisse von Wasielewski et al. liegen bei verwendetem pulverförmigen Zeolithprodukten des selben Herstellers bei ca. 22 mg/g (siehe dazu die Vergleichstabelle 4.14 im Überblick). Abbildung 4.6 zeigt die Datenpunkte der Versuchsauswertung inkl. der mittels der Parameter ermittelten Isothermen nach Freundlich und Langmuir.

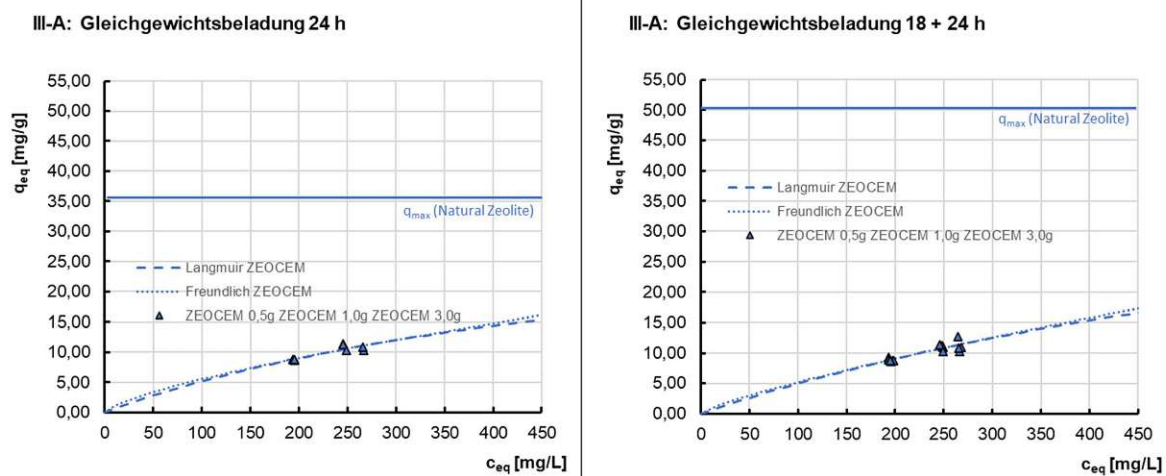


Abb. 4.6: Versuchsdaten inkl. Isotherme nach Freundlich und Langmuir für Versuch III-A

4.4.4 Detailergebnisse Versuchsreihe III-B (KÖSTROLITH®)

Die Darstellung und Auswertung der Versuchsergebnisse in Tabelle 4.17 und A.15 erfolgte in gleicher Konvention zu den Ergebnissen des Versuches III-A im vorigen Abschnitt. Die Berechnung der Beladung q_{eq} erfolgte äquivalent mit Gleichung 3.6. In Klammern gesetzte Werte wurden ausgeschlossen und dementsprechend für Mittelwertbildung, Diagrammdarstellungen etc. nicht weiter berücksichtigt.

Tab. 4.17: Auswertung NH_4 – N -Beladung Versuchsreihe III-B mit 0,5, 1,0 und 3,0 g (*KÖSTROLITH*[®])

01 Kolben	02 Zeit- differenz	03 Zeolith gewogen M_Z	04 Vol- umen V_L	05 Konzen- tration c $NH_4 - N$	06 Konz. Stamml. $c_{0,M}$ $NH_4 - N$	07 Beladung q $NH_4 - N$	08 Beladung i.M. q_M $NH_4 - N$	09 Stabw. Beladung s_q $NH_4 - N$
	[hh:mm]	[g]	[L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/g]	[mg/g]	[mg/g]
a1	18:02	0,5008	0,3000	226,4	288,8	37,38		
a2	18:02	0,5028	0,3000	225,6	288,8	37,71	37,69	0,30
a3	18:02	0,5047	0,3000	224,9	288,8	37,98		
a1	24:00	0,5008	0,2937	(216,1)	292,1	(44,54)		
a2	24:00	0,5028	0,2937	223,9	292,1	39,81	39,36	0,64
a3	24:00	0,5047	0,2937	225,2	292,1	38,90		
b1	18:10	1,0023	0,3000	181,6	288,8	32,09		
b2	18:10	1,0024	0,3000	178,0	288,8	33,16	32,43	0,63
b3	18:10	1,0208	0,3000	181,7	288,8	32,04		
b1	24:07	1,0023	0,2937	178,3	292,1	33,33		
b2	24:07	1,0024	0,2937	177,5	292,1	33,56	33,08	0,64
b3	24:07	1,0208	0,2937	181,6	292,1	32,35		
c1	18:16	3,0083	0,3000	90,7	288,8	19,76		
c2	18:16	3,0012	0,3000	91,9	288,8	19,68	19,66	0,10
c3	18:16	3,0062	0,3000	92,9	288,8	19,55		
c1	24:14	3,0083	0,2937	88,3	292,1	19,89		
c2	24:14	3,0012	0,2937	88,3	292,1	19,94	19,82	0,17
c3	24:14	3,0062	0,2937	91,1	292,1	19,63		

In der gegebenen Versuchsreihe III-B konnte eine maximale Ammonium-Stickstoff-Beladung von 37,98 mg/g mittels Einzelprobe (III-B-a3) und 37,69 mg/g im Mittel für die Versuchsreihe III-B (0,5g Zeolith), festgestellt werden. Das Mittel der Standardabweichungen der Triplikate liegt bei 0,41 mg/g. Betrachtet man die Streuung der Ergebniswerte, ist festzustellen, dass die Versuchsreihe III-B-c die geringsten Abweichungen der Proben zueinander aufweist. Die Beladung der mittleren Reihe III-B-b mit 1,0 g des verwendeten Produkts, liegt bei 33,08 mg/g nach 24 Stunden. Die 24 Stunden-Probe des Adsorptionsversuches II-B mit 1,0 g Produkt, kommt im Vergleich auf eine Ammonium-Stickstoff-Beladung von 31,04 mg/g.

Die Daten bezüglich der Analyse von Nitrat-Stickstoff in den Proben, zeigen die höchsten Änderungen mit $-2,55 \text{ mg } NO_3 - N/\text{g}$ bei Versuchsreihe III-B-a (0,5 g). Die Standardabweichung der Mittel der Triplikate liegt im Schnitt bei 0,40 mg/g. Die $NO_3 - N$ -Konzentration der Stammprobe liegt im Mittel bei $401,6 \pm 4,1 \text{ mg/L}$, die Konzentration der Probenlösung zum Vergleich bei $403,6 \pm 1,9 \text{ mg/L}$.

Aus Tabelle A.16 (Anhang) können die Messwerte für Temperatur und pH-Wert entnommen werden. Die Temperaturen der Probenlösungen lagen zwischen 23,6 bis 24,2°C. Ein Vergleich mit der Temperatur der parallel analysierten Stammlösung zeigt eine höhere Temperatur der Proben um ca. 1,4°C (siehe Mittelwert der Stammlösung, Tabelle A.17). Der pH-Wert der gegenständlichen Versuchsreihe ist mit Werten von 7,21 bis 8,35 generell höher (0,3- 1,2) als die der Vergleichsprodukte. Ähnliche Abweichungen konnten schon im Versuch II verifiziert werden. Der pH-Wert ist wieder höher, mit steigender Zeolith Menge in der Lösung. Weiters ist ein geringer Abfall des pH-Wertes von Beobachtungszeitpunkt 18 zu 24 Stunden erkennbar.

In Tabelle A.17 (Anhang) sind die Analysedaten und Messwerte der verwendeten Stammlösung ersichtlich. Das Mittel der Proben S1 und S2, wurde jeweils getrennt für die Zeitpunkte 18 und 24 Stunden, als $c_{0,M}$ für die Ermittlung der Beladung q_{eq} (Tabelle 4.17 und A.15), herangezogen. Der Gesamtmittelwert der Stammlösung betrug $290,4 \pm 2,5 \text{ mg } NH_4 - N/\text{L}$ und $401,6 \pm 4,1 \text{ mg } NO_3 - N/\text{L}$.

4.4.5 Isotherme nach Freundlich/Langmuir für III-B

Es folgen Diagramme mit den aufgetragenen logarithmierten Daten für q_{eq} und c_{eq} inkl. der Linearisierungsgeraden getrennt nach 18 h, 24 h, sowie 18+24 h. Die daraus ermittelten Parameter nach Freundlich sind in Tabelle 4.18 zusammengestellt.

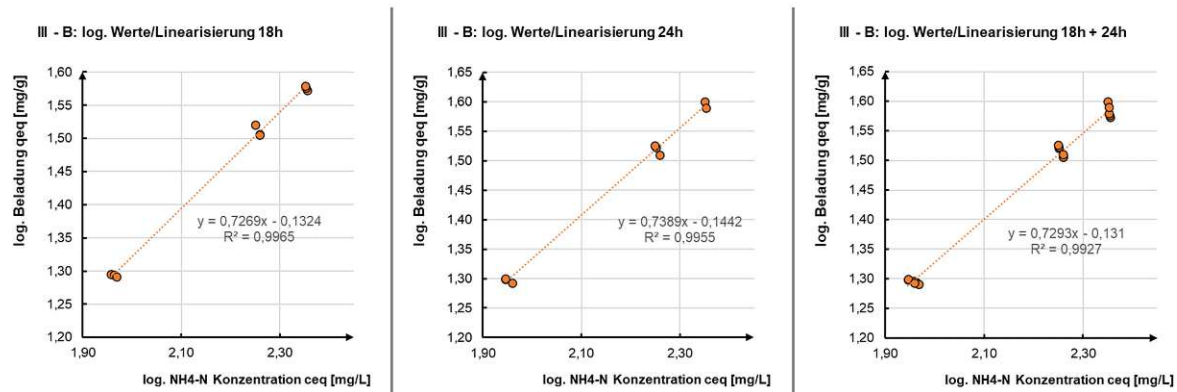


Abb. 4.7: Linearisierungen nach Freundlich für Versuch III-B

Die anschließenden Diagramme zeigen die umgerechneten und gegeneinander aufgetragenen Daten für $1/q_{eq}$ und $1/c_{eq}$ (Plot Type II) inkl. der Linearisierungsgeraden getrennt nach 18 h, 24 h, sowie 18+24 h. Die daraus ermittelten Parameter nach Langmuir sind in Tabelle 4.18 zusammengestellt.

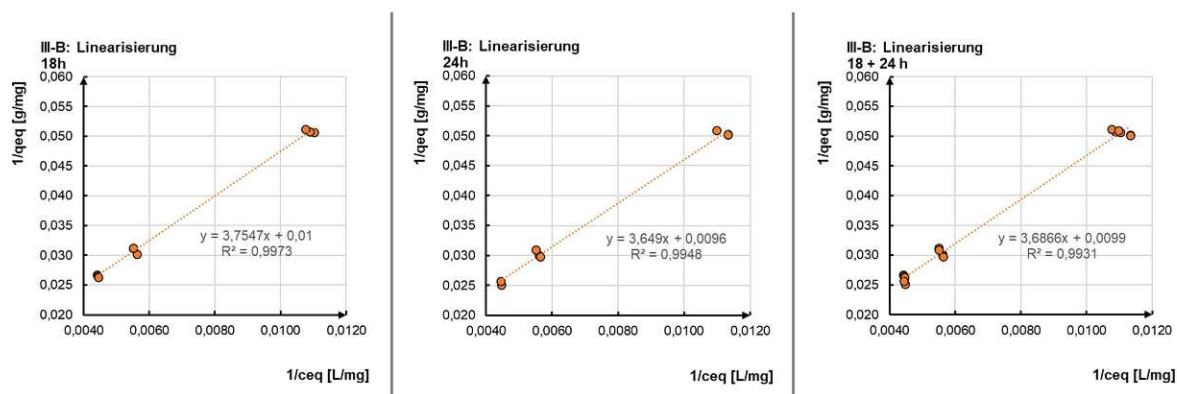


Abb. 4.8: Linearisierungen nach Langmuir für Versuch III-B

Tab. 4.18: Parameter nach Freundlich und Langmuir für Versuch III-B (KÖSTROLITH®)

Kontaktzeit/ Auswertung für	Parameter nach Freundlich			Parameter nach Langmuir		
	$1/n_F$ [-]	K_F [g/L]	R_F^2 [-]	q_{max} [mg/g]	K_L [mg/g]	R_F^2 [-]
18 h	0,727	0,737	0,997	100,00 mg/g	0,0027	0,997
24 h	0,739	0,717	0,996	104,17 mg/g	0,0026	0,995
18 + 24 h	0,729	0,740	0,993	101,01 mg/g	0,0027	0,993

Die Parameter nach Freundlich und Langmuir für die verschiedenen Auswertungszeitpunkte unterscheiden sich nur geringfügig. Die Auswertung ergibt eine hohe maximale Beladung q_{max} von ca. 100 mg-

$NH_4 - N$ /g. Abbildung 4.9 zeigt die Datenpunkte der Versuchsauswertung inkl. der mittels der Parameter ermittelten Isothermen nach Freundlich und Langmuir.

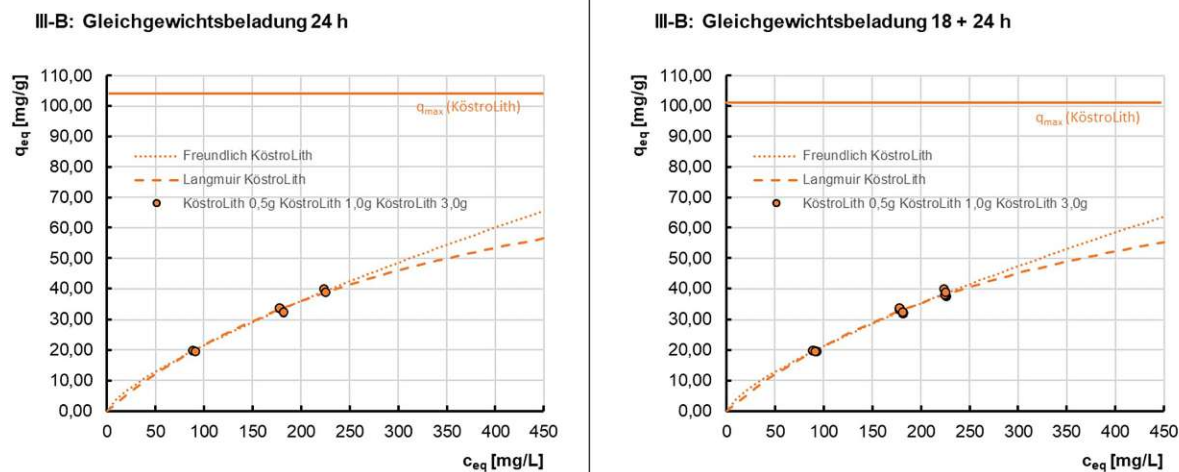


Abb. 4.9: Versuchsdaten inkl. Isotherme nach Freundlich und Langmuir für Versuch III-B

4.4.6 Detailliergebnisse Versuchsreihe III-C (CLP85+)

Die Detailliergebnisse der Beladung mit Ammonium-Stickstoff der Versuchsreihe III-C, sind der nachstehenden Tabelle 4.19 zu entnehmen. Die Darstellungskonvention und Berechnung ist äquivalent zu den vorigen Abschnitten der Versuche III-A und III-B.

Bei Versuchsreihe III-C-a (Zeolith Menge von 0,5 g), konnte eine maximale Beladung von 14,53 mg/g $NH_4 - N$ nach 24 Stunden (Einzelprobe III-C-a1) festgestellt werden. Die höchste Beladung im Mittel liegt bei 14,04 mg/g nach 24 Stunden (Versuchsreihe III-C-a). Das Mittel der Standardabweichung (der Duplikate) liegt im Schnitt bei 0,54 mg/g. Versuchsreihe III-C-c (Zeolith Menge 3,0 g) weist die geringsten Schwankungen der Ergebnisse auf.

Im Anhang sind in Tabelle A.18 die Auswertungen bezüglich $NO_3 - N$ dargestellt. Die $NO_3 - N$ -Konzentration der Stammlösung lag im Mittel bei $392,9 \pm 2,8$ mg/L. Die $NO_3 - N$ -Konzentration in der Probenlösung lag im Mittel bei $392,2 \pm 3,1$ mg/L. Die höchste „Entladung“ von Nitrat-Stickstoff, liegt bei -2,69 mg/g (Probe III-C-a2).

Die Temperaturmessungen der Probenlösungen ergaben Werte zwischen 23,2 und 24,4°C und sind zusammen mit den pH-Wert-Messungen, der Tabelle A.19 im Anhang zu entnehmen. Der pH-Wert lag je nach Versuchsreihe zwischen 6,22 und 7,16. Auch hier ist die Steigung der pH-Werte mit höherer Zeolith-Masse in Verbindung erkennbar.

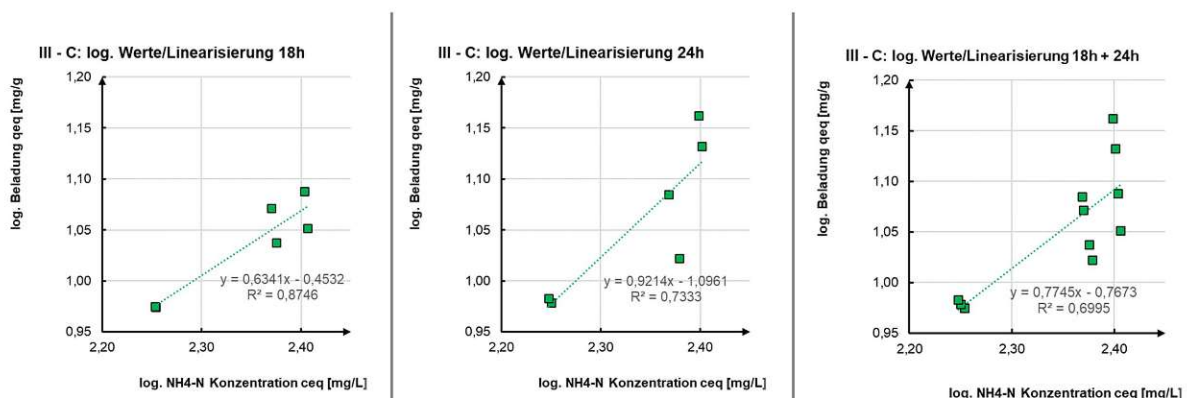
Im Anhang in Tabelle A.20 sind die Analyseergebnisse der verwendeten Stammlösung enthalten. Die als c_0 herangezogenen Werte sind farblich hervorgehoben. Für den Zeitpunkt $t=24h$ wurden Werte von S1, S2 und S3 im Mittel verwendet.

Tab. 4.19: Auswertung $NH_4 - N$ -Beladung Versuchsreihe III-B mit 0,5, 1,0 und 3,0 g Zeolith (CLP85+)

01 Kolben	02 Zeit- differenz	03 Zeolith gewogen M_Z	04 Vol- umen V_L	05 Konzen- tration c $NH_4 - N$	06 Konz. Stamml. $c_{0,M}$ $NH_4 - N$	07 Beladung q $NH_4 - N$	08 Beladung i.M. q_M $NH_4 - N$	09 Stabw. Beladung s_q $NH_4 - N$
	[hh:mm]	[g]	[L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/g]	[mg/g]	[mg/g]
a1	18:05	0,5022	0,3000	253,2	273,7	12,25		
a2	18:05	0,5010	0,3000	254,9	273,7	11,26	11,75	0,70
a1	24:02	0,5022	0,2937	250,2	275,0	14,53		
a2	24:01	0,5010	0,2937	251,9	275,0	13,56	14,04	0,68
b1	18:08	1,0013	0,3000	237,3	273,7	10,91		
b2	18:08	1,0000	0,3000	234,4	273,7	11,79	11,35	0,63
b1	24:04	1,0013	0,2937	233,6	275,0	12,16		
b2	24:04	1,0000	0,2937	239,2	275,0	10,53	11,34	1,15
c1	18:12	3,0000	0,3000	179,4	273,7	9,43		
c2	18:13	3,0008	0,3000	179,3	273,7	9,44	9,43	0,01
c1	24:08	3,0000	0,2937	177,8	275,0	9,52		
c2	24:08	3,0008	0,2937	176,8	275,0	9,62	9,57	0,07

4.4.7 Isotherme nach Freundlich/Langmuir für III-C

Die nachfolgenden Diagramme 4.10, zeigen die aufgetragenen logarithmierten Daten für q_{eq} und c_{eq} inkl. der Linearisierungsgeraden getrennt nach 18 h, 24 h, sowie 18+24 h. Die daraus ermittelten Parameter nach Freundlich sind in Tabelle 4.20 zusammengestellt.

**Abb. 4.10:** Linearisierungen nach Freundlich für Versuch III-C

Die nachfolgenden Diagramme zeigen die umgerechneten und gegeneinander aufgetragenen Daten für $1/q_{eq}$ und $1/c_{eq}$ (Plot Type II) inkl. der Linearisierungsgeraden getrennt nach 18 h, 24 h, sowie 18+24 h. Die daraus ermittelten Parameter nach Langmuir sind in Tabelle 4.20 zusammengestellt.

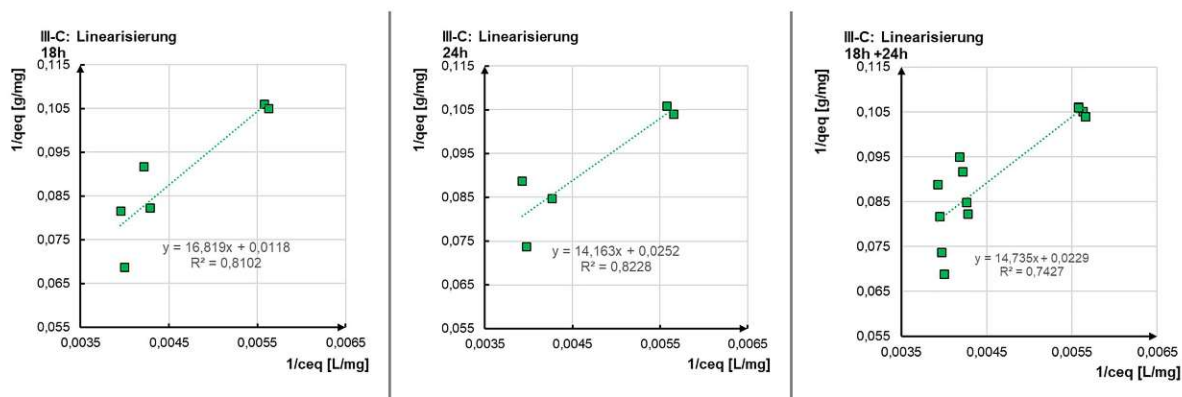


Abb. 4.11: Linearisierungen nach Langmuir für Versuch III-C

Tab. 4.20: Parameter nach Freundlich und Langmuir für Versuch III-C *CLP85+*

Kontaktzeit/ Auswertung für	Parameter nach Freundlich			Parameter nach Langmuir		
	$1/n_F$ [-]	K_F [g/L]	R_F^2 [-]	q_{max} [mg/g]	K_L [mg/g]	R_F^2 [-]
18 h	0,634	0,352	0,875	84,75	0,0007	0,810
24 h	0,921	0,080	0,733	39,68	0,0018	0,823
18 + 24 h	0,775	0,171	0,700	43,67	0,0016	0,743

Die Auswertung des Datensatzes $t=18h$, liefert eine ähnlich hohe maximale Beladung von ca. 85 mg- $NH_4 - N/g$, wie Versuchsreihe III-A, die auszuschließen ist. Mit dem Datensatz $t=24h$ errechnet sich eine maximale Beladung q_{max} von ca. 40 mg- $NH_4 - N/g$. Die errechnete Adsorption liegt verglichen mit Ergebnissen von anderen natürlichen CLI-Produkten und den Herstellerangaben um fast 100% über Werten für die maximale Beladung und ist demnach als unplausibel zu werten (siehe Tabelle 4.14 und 3.7). Abbildung 4.12 zeigt die Datenpunkte der Versuchsauswertung inkl. der mittels der Parameter ermittelten Isothermen nach Freundlich und Langmuir.

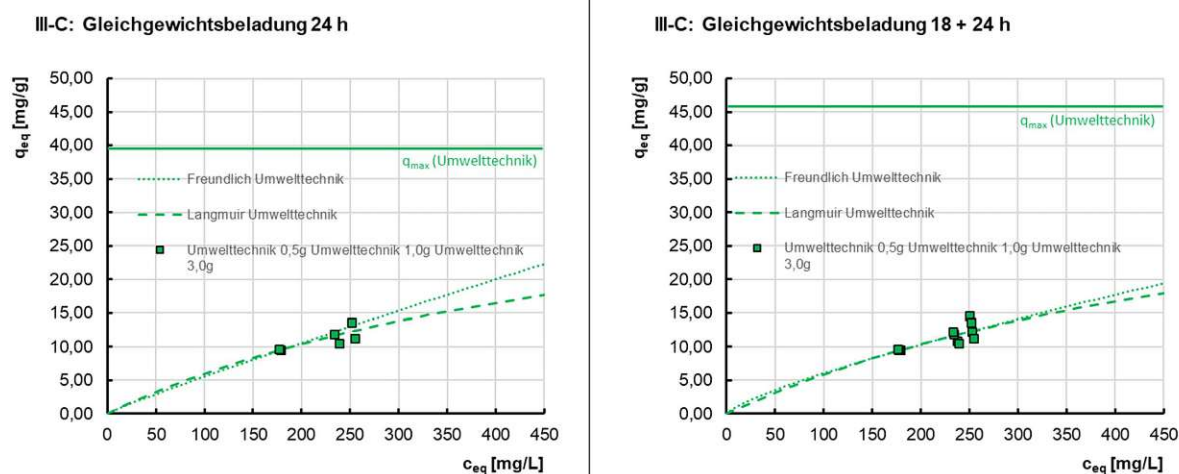


Abb. 4.12: Versuchsdaten inkl. Isotherme nach Freundlich und Langmuir für Versuch III-C

4.5 Ergebnisse Versuch IV: Säulenversuche

4.5.1 Überblick Ergebnisse Säulenversuche

Dem Versuchsablauf entsprechend, sind zuerst die Ergebnisse der durchgeführten Spülvorgänge, die zur Einschätzung einer Grundbelastung dienen, dargestellt. Tabelle 4.21 enthält die Analysedaten bezüglich Kationen und Anionen in mmol/L. Tabelle 4.22 enthält des Weiteren Ammonium- und Nitrat-Stickstoff-Konzentrationen im Ablauf der jeweiligen Versuchssäule, sowie Werte aus pH- und Temperaturmessungen im Ablauf.

Tab. 4.21: Überblick der Ergebnisse des Spülvorganges; Anionen und Kationen; Kontrolle der Vorbelastung

Versuch	Produkt	Anionen		Kationen			
		Cl^-	SO_4^-	Na^+	K^+	Ca^+	Mg^+
		[mmol/L]	[mmol/L]	[mmol/L]	[mmol/L]	[mmol/L]	[mmol/L]
IV-A-01	Natural Zeolite 0,6-1,8 mm	0,065	0,015	0,039	0,010	0,005	0,000
IV-A-02	Natural Zeolite 0,6-1,8 mm	0,065	0,017	0,043	0,018	0,005	0,000
IV-B-01	Natural Zeolite 0,6-1,8 mm	0,065	0,018	0,052	0,000	0,000	0,000
IV-B-02	Natural Zeolite 0,6-1,8 mm	0,068	0,018	0,048	0,000	0,000	0,000
IV-C-01	Natural Zeolite 0,6-1,8 mm	0,051	0,000	0,344	0,103	0,095	0,000
IV-C-02	Natural Zeolite 0,6-1,8 mm	0,051	0,000	0,304	0,062	0,050	0,000
IV-D-01	KÖSTROLITH® 1,6-2,5 mm	0,051	0,011	3,697	0,000	0,000	0,000
IV-D-02	CLP85+ 1-2,5 mm	0,054	0,014	0,130	0,051	0,000	0,000

Tab. 4.22: Überblick der Ergebnisse des Spülvorganges; Ammonium- und Nitrat-Stickstoff; pH und Temp.; Kontrolle der Vorbelastung

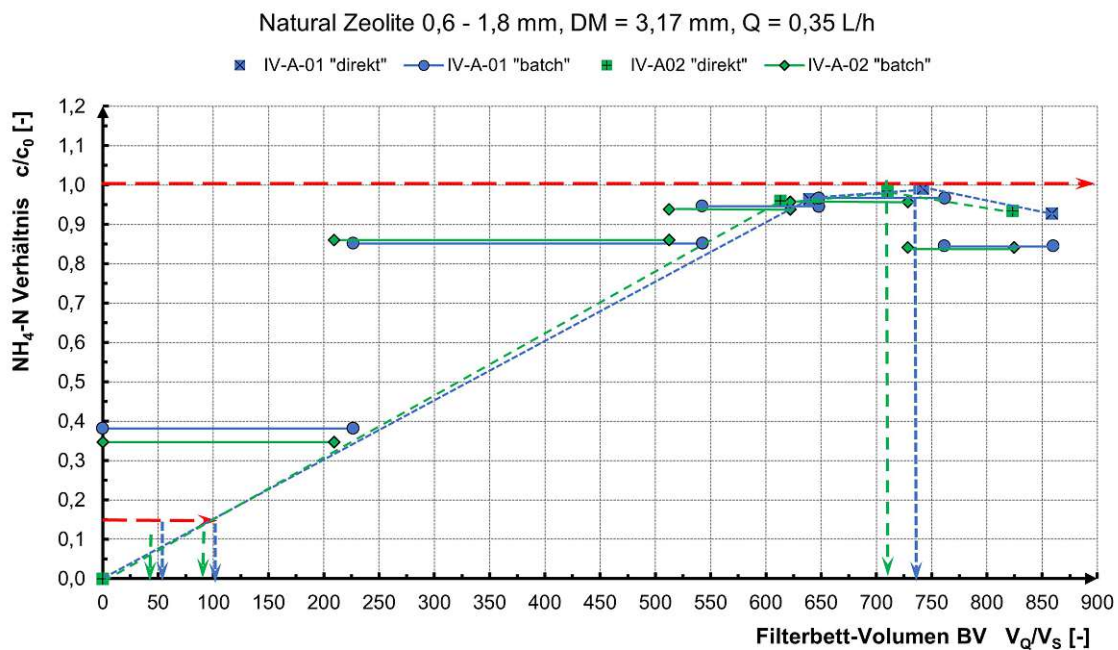
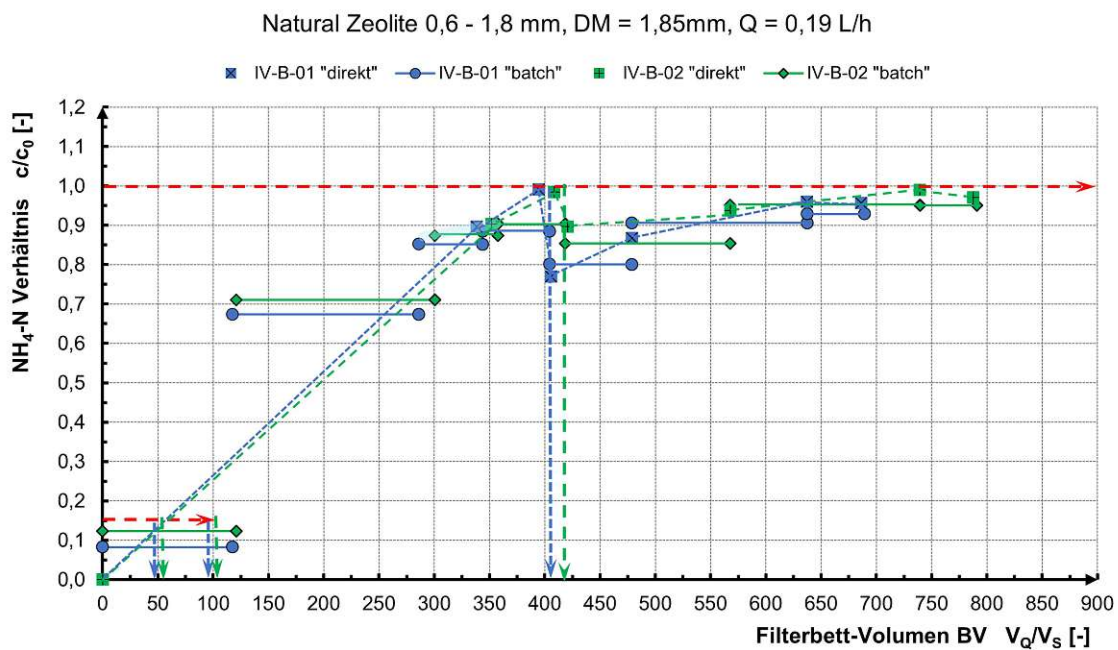
Versuch	Produkt	$NH_4 - N$		$NO_3 - N$		pH	Temp.
		[mg/L]	[mmol/L]	[mg/L]	[mmol/L]	[-]	[°C]
IV-A-01	Natural Zeolite 0,6-1,8 mm	0,12	0,0086	0,01	0,0007	7,84	21,6
IV-A-02	Natural Zeolite 0,6-1,8 mm	0,12	0,0086	0,04	0,0029	8,86	22,2
IV-B-01	Natural Zeolite 0,6-1,8 mm	0,08	0,0057	0,07	0,0050	8,60	22,2
IV-B-02	Natural Zeolite 0,6-1,8 mm	0,10	0,0071	0,04	0,0029	8,55	22,1
IV-C-01	Natural Zeolite 0,6-1,8 mm	0,20	0,0143	0,14	0,0100	9,07	22,9
IV-C-02	Natural Zeolite 0,6-1,8 mm	0,14	0,0100	0,02	0,0014	9,00	23,1
IV-D-01	KÖSTROLITH® 13XBFK 1,6-2,5 mm	0,19	0,0136	0,11	0,0079	10,98	22,2
IV-D-02	CLP85+ 1-2,5 mm	0,25	0,0178	0,05	0,0036	8,19	22,3

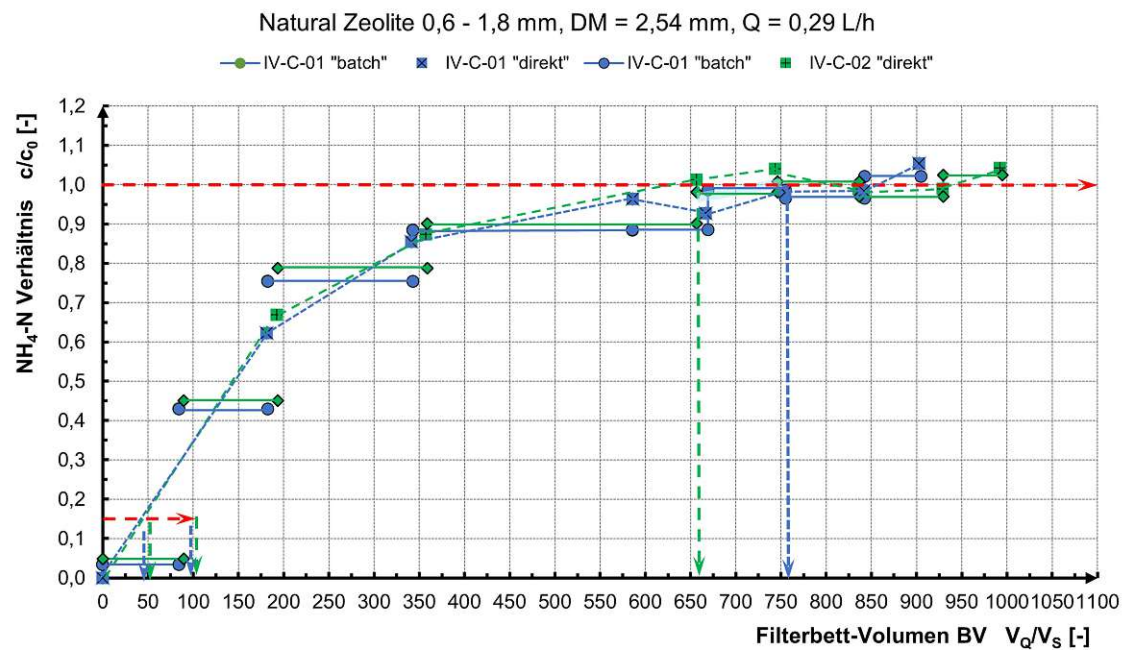
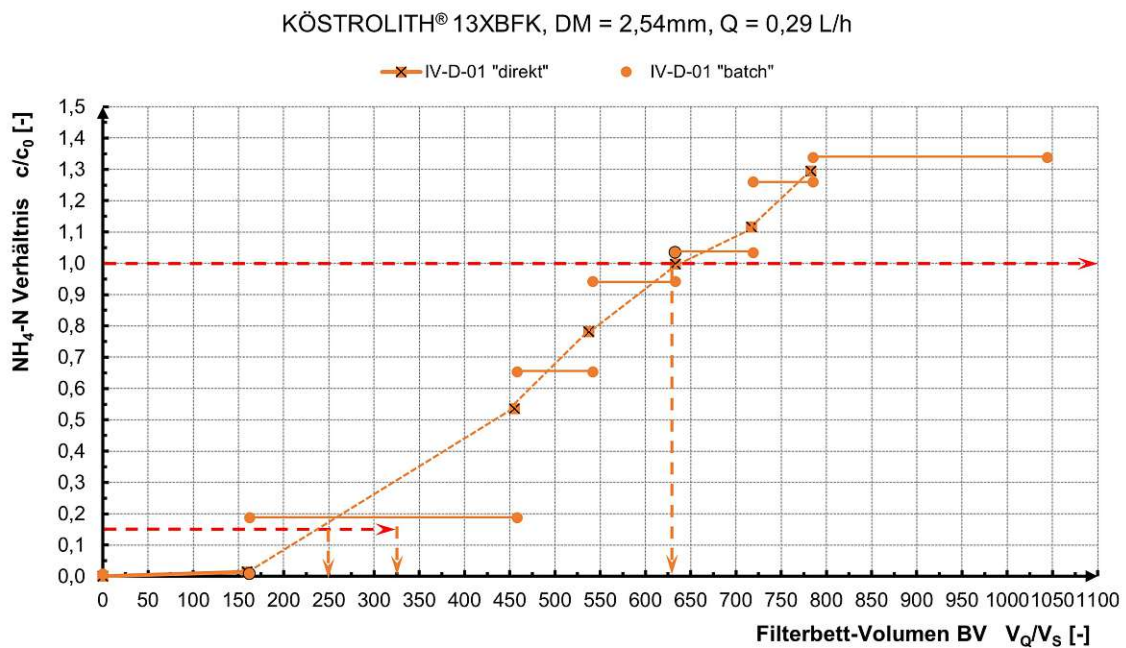
Die Auswertungen zeigen geringe Vorbelastungen durch Sulfat, Chlorid und Natrium. Ausnahme bildet Versuchssäule IV-D-01 (Produkt *KÖSTROLITH®*) bei der eine hohe Auswaschung von Natrium ($3,697 \text{ mmol/L} = 84,99 \text{ mg/L}$) festgestellt werden konnte. Auch der pH-Wert von ca. 11,0 liegt deutlich über den Messwerten im Ablauf der anderen Versuchssäulen von ca. 7,8 bis 9,1. Da im realen Filterbetrieb keine vorangehende Spülung stattfindet, ist das enthaltene Natrium in Betracht der Austauschkapazität und in Reihenfolge der Selektivität zu berücksichtigen. Bei einem Durchflussvolumen von 580 ml wurden demnach vereinfacht 49,3 mg Natrium ausgespült. Bei einer Füllmasse der Säule von 72,9 g, ergibt dies eine Beladung von 0,68 mg/g und eine nicht zur Verfügung stehende Austauschkapazität von 2,94 meq/100g. Vergleicht man dies mit der erreichten Beladungshöhe für Ammonium-Stickstoff von über 30 mg/g aus den Versuchen II und III, die umgerechnet eine CEC von $> 215 \text{ meq/100g}$ ergibt, ist die Einbuße jedoch als vernachlässigbar einzustufen.

Tab. 4.23: Überblick der Versuchsergebnisse IV

Versuch	Produkt	Schl.-DM	Durchfluss i. M. Q_M	EBCT i. M.	Durchflussvolumen V_{ges}	BV $t = c/c_0 \approx 1,0$	Standzeit Filter $t = c/c_0 \approx 1,0$	$NH_4 - N$ -Beladung q
		[mm]	[L/h]	[min]	[L]	[-]	[h] / [d]	[mg/g]
IV-A-01	<i>Natural Zeolite</i> 0,6-1,8 mm	3,17	0,35 $\pm 0,02$	13,4 $\pm 0,7$	57,9	742,1	164 /6,8	6,26
IV-A-02	<i>Natural Zeolite</i> 0,6-1,8 mm	3,17	0,35 $\pm 0,02$	13,8 $\pm 0,8$	56,8	710,0	164 /6,9	5,97
IV-B-01	<i>Natural Zeolite</i> 0,6-1,8 mm	1,85	0,19 $\pm 0,01$	25,4 $\pm 1,0$	32,3	404,7	168,8 /7,0	5,71
IV-B-02	<i>Natural Zeolite</i> 0,6-1,8 mm	1,85	0,20 $\pm 0,03$	23,4 $\pm 2,7$	32,9	418,7	168,9 /7,0	5,74
IV-C-01	<i>Natural Zeolite</i> 0,6-1,8 mm	2,54	0,28 $\pm 0,02$	16,7 $\pm 1,2$	58,9	755,2	213,2 /8,9	7,05
IV-C-02	<i>Natural Zeolite</i> 0,6-1,8 mm	2,54	0,30 $\pm 0,02$	15,5 $\pm 0,9$	51,4	656,7	165,8 /6,9	6,64
IV-D-01	<i>KÖSTROLITH®</i> 1,6-2,5 mm	2,54	0,29 $\pm 0,03$	17,0 $\pm 1,9$	50,5	633,1	166,8 /6,9	15,60
IV-D-02	<i>CLP85+</i> 1-2,5 mm	2,54	0,27 $\pm 0,05$	18,1 $\pm 4,9$	43,2	541,9	142,0 /5,9	7,53

Tabelle 4.23 stellt die Ergebnisse der Versuchsreihen gegenüber. Die Beladung q wurde aus dem bis zum Zeitpunkt der Erschöpfung der Austauschkapazität aufgenommenen Ammonium berechnet ($c/c_0 \approx 1,0$). Gleiches gilt für das bis zu dem Zeitpunkt eingetragene Durchflussvolumen, sowie Filterbettvolumen (BV). Weitere Beladungen oder Rücklösungen sind nach diesem Zeitpunkt hier nicht berücksichtigt. Der genaue Verlauf der Aufnahme an Ammonium-Stickstoff und etwaigen Schwankungen sind den Detailergebnissen des jeweiligen Versuchs im Anschluss zu entnehmen. Betrachtet man nur die Versuche IV-A bis C (Produkt *Natural Zeolite* von ZEOCEM®), zeigt sich trotz unterschiedlicher Durchflussgeschwindigkeit eine Standzeit von ca. 7 Tagen. Ausnahme bildet der Versuch IV-C-01 mit ca. 9 Tagen, wobei bereits nach ebenfalls 7 Tagen eine 96% Sättigung zu erkennen war und diese als vollständige Erschöpfung gewertet werden kann. Die Ammonium-Stickstoff Beladungshöhen pro Gramm Zeolith, liegen im Mittel bei 6,12 (IV-A), 5,73 (IV-B) und 6,85 mg/g (IV-C). Damit ist die höchste Beladung bei der mittleren Durchflussgeschwindigkeit gegeben. Ein Zusammenhang des Durchflusses mit der Standzeit oder der Beladung ist aus den Daten nicht erkennbar. Die Sättigung tritt bei den getesteten Materialien im Versuch IV-D im gleichen Zeitraum von ca. 6 und 7 Tagen auf. Die Beladungswerte der Versuchsreihe IV-D sind jedoch höher. Insbesondere bei Versuch IV-D-01 konnte eine Beladung von 15,60 mg/g festgestellt werden. Das um ca. 2,5-fach höhere Verhältnis der Beladung zu den anderen Produkten, stimmt mit den Erkenntnissen der Versuche II und III überein. Interessant ist jedoch, dass trotz der weitaus höheren Aufnahmekapazität, die BV im gleichen Rahmen zu den anderen Versuchsreihen steht. Die Ermittlung der EBCT (empty bed contact time) über das jeweilige befüllte Säulenvolumen und dem Durchfluss ergaben im Mittel Werte von ca. 13 bis 25 Minuten Kontaktzeit. Diese erfüllen die Vorgaben, wonach die EBCT für den Filter im Bereich von 10 bis 30 Minuten liegen soll. Die nachfolgenden Diagramme stellen die Beziehung der Sättigung des Zeoliths mit Ammonium (= Erschöpfung der Austauschkapazität, $c/c_0 \approx 1,0$) zum Filterbettvolumen BV dar. Die zugehörigen durchlaufenen Bettvolumina beim Erreichen der Sättigung sind hervorgehoben.

Abb. 4.13: Auswertung NH₄-N Verhältnis/Filterbettvolumen für IV-A01+02Abb. 4.14: Auswertung NH₄-N/Filterbettvolumen für IV-B-01+02

Abb. 4.15: Auswertung $\text{NH}_4\text{-N}$ -Verhältnis/Filterbettvolumen für IV-C-01+02Abb. 4.16: Auswertung $\text{NH}_4\text{-N}$ -Verhältnis/Filterbettvolumen für IV-D-01

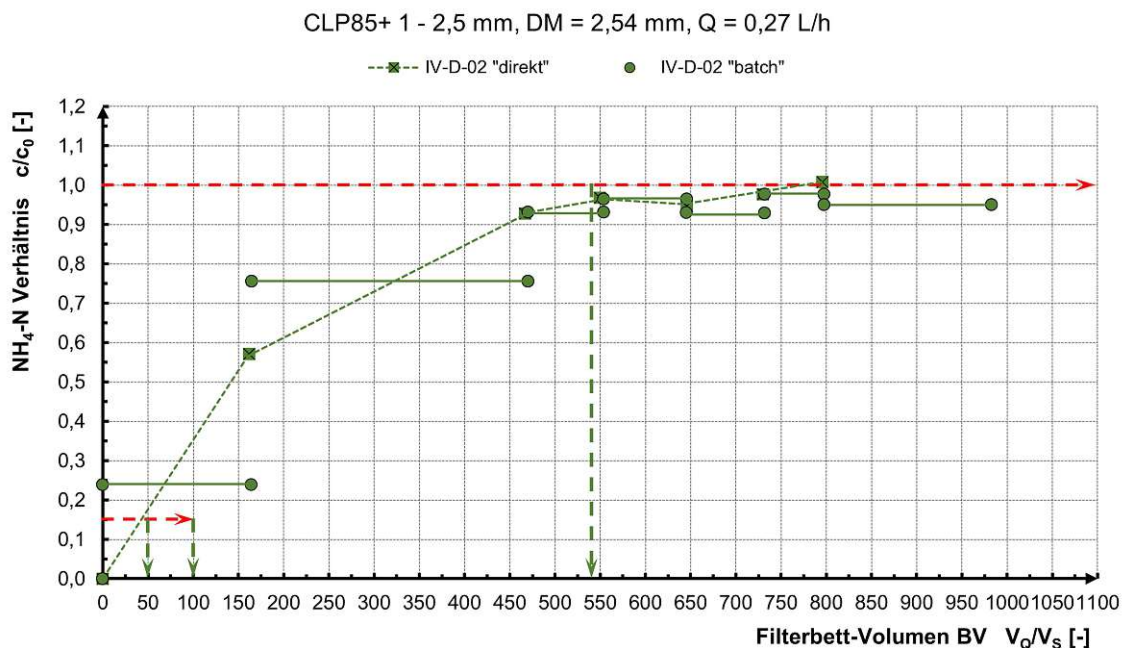


Abb. 4.17: Auswertung $\text{NH}_4\text{-N}$ -Verhältnis/Filterbettvolumen für IV-D-02

In der folgenden Grafik wurden die Werte der Versuche A bis C (jeweils aus dem Mittel der beiden Säulen) zusammengefasst.

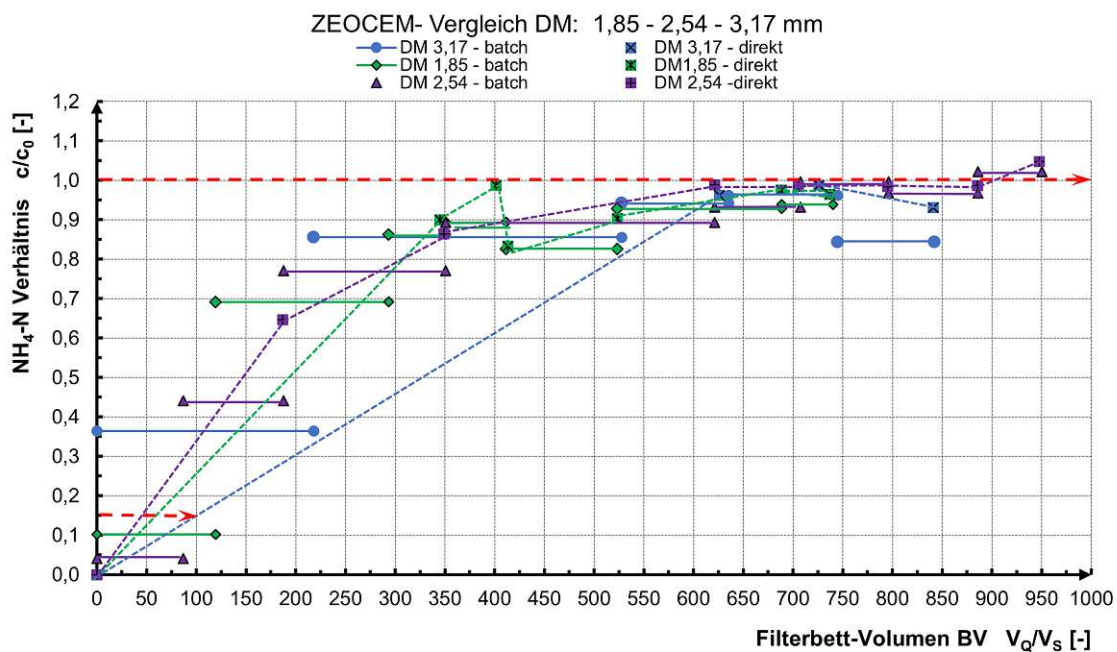


Abb. 4.18: Vergleich der Versuchsreihen IV-A bis IV-C im Mittel

Bei den natürlichen Zeolith-Produkten, die in den Versuchen A bis C und D-02 eingesetzt wurden, konnte ein ähnliches Beladungsverhalten festgestellt werden. Eine gedankliche Durchbruchkurve (BTC-break through curve), die den Datenpunkten folgt, steigt zu Beginn schnell an, flacht bei steigender

Beladung ab und nähert sich annähernd asymptotisch der Sättigungsgerade. Nach Erreichen des Sättigungsniveaus sinkt die Kurve jedoch teils wieder geringfügig ab und steigt danach wieder an. Der Effekt ist bei Versuchsreihe B stärker ausgeprägt und ist vermutlich auf den mehrstündigen Ausfall und Einstau der Säulen zurückzuführen. In der Detailaufschlüsselung ist zu erkennen, dass danach wieder vermehrt Ammonium aufgenommen wurde. Danach konnten teilweise, je nach Beobachtungsdauer, höhere Ammonium-Werte im Ablauf als im Zulauf festgestellt werden ($c/c_0 > 1,0$). Dies ist in den Diagrammen mit dem erneuten Anstieg und Überschreitung der Sättigungsgrenze von 1,0 zu erkennen. Die logische Erklärung dafür ist eine Rücklösung von bereits adsorbiertem Ammonium aus den Zeolith-Säulen. Daraus resultieren auch die negativen Werte für die Ammonium-Aufnahme in den Ergebnistabellen. Ein ähnliches Verhalten, teils in verstärkter Form, konnte auch beim synthetischen Produkt aus Versuch D-01 festgestellt werden. Die Beladungskurve steigt, relativ zu den anderen Versuchsreihen langsamer an, Verhält sich bis zum Erreichen der Sättigung annähernd linear und flacht erst nach Sättigungswerten von über $c/c_0 \approx 1,4$ wieder ab. Es hat denn Anschein, dass es bei den natürlichen Produkten (*ZEOCEM[®]*, *Umwelttechnik*) nach Erreichen des Sättigungsniveaus zu einer Art Konsolidierungsphase kommt. Wird diese überschritten, können teils negative Effekte auftreten (Rücklösung von Ammonium - Desorption). Beladungskurven die über die $c/c_0 = 1,0$ -Grenze steigen und wieder fallen können normalerweise bei Lösungen mit zwei adsorbierenden Substanzen die sich gegenseitig beeinflussen festgestellt werden. Da eine Adsorption von Nitrat und eine größere Änderung der Nitratkonzentration ausblieb, wird davon ausgegangen, dass die Änderungen eher mit Temperaturschwankungen und der Verwendung von Leitungswasser in der Zulauflösung zurückzuführen ist. Dabei können die enthaltenen, gelösten Mineralstoffe, zum Beispiel vorrangig Ca^{2+} (Wasserhärte), oder eventuell Mg^{2+} in Zusammenhang mit der Selektivitäts-Reihenfolge eine Rolle spielen. Hedström und Amofah [24] untersuchten die Adsorptionskapazität von CLI mittels Säulenversuchen bei Verwendung von Schmutzwasser, wobei auch die Sorption von Phosphor und Kalium, sowie die Ammonium Desorption mit Leitungswasser und die Verstopfung untersucht wurde. Sie beobachteten eine Desorption von 23% Ammonium bei der Verwendung von Leitungswassers, nahe des Sättigungsbereiches. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass die Adsorptionskapazität mit abnehmender Partikelgröße sinkt. Es kam wahrscheinlich aufgrund einer hohen Zulaufkonzentration, zu einem sofortigen Durchbruch. Die höchste Beladungskapazität betrug $2,7 \text{ mg} - NH_4 - N/g$ (vgl.[24]).

Entgegen der Erwartungen, kam es vor allem bei den natürlichen Zeolith-Produkten, zu einem raschen Durchbruch. Wird als Grenze die Konzentrationshöhe $c = 5,0 \text{ } NH_4 - N - \text{mg/L}$ ($c/c_0 \approx 0,15$) gesetzt, die ca. der vorgeschriebenen einzuhaltenden Konzentration zur Einleitung in den Vorfluter entspricht, wird diese Schwelle bei den natürlichen Zeolithen schon nach ca. 12 bis 32 Stunden überschritten. Aufgrund der weniger dichten Datenaufzeichnung zu Beginn der Versuche, kann der Durchbruchsbereich nur interpoliert bzw. abgeschätzt werden. Bei den natürlichen Produkten der Versuche IV-A/B/C und D-02 liegt der Bereich zwischen 50-100 BV. Bei dem synthetischen Produkt des Versuchs IV-D-01 wurde der Durchbruchzeitpunkt ca. nach 250-325 BV bzw. nach 24 bis 84 Stunden erreicht. Du et al. [19] führten Untersuchungen zur Adsorption von Ammonium mit natürlichem chinesischem CLI durch. Unter Anderem wurden Säulenversuche mit einer Korngröße von 0,45-0,90 mm, einer Säulenhöhe von 20 cm und einem Volumen von 60 cm³, mit unterschiedlicher Durchflussgeschwindigkeit durchgeführt. Bei einer Zulaufkonzentration von 25 $NH_4 - N\text{-mg/L}$, konnte der Durchbruch im Ablauf mit der Konzentration von 5,0 $NH_4 - N - \text{mg/L}$ bei 390, 355 und 305 BV in Korrelation zur Reihenfolge des Durchflusses 6, 12 und 24 BV/h (entspricht 0,36, 0,72 und 1,44 L/h) festgestellt werden. Damit konnte beobachtet werden, dass eine höhere Durchflussgeschwindigkeit zu einer kürzeren hydraulischen Aufenthaltszeit, damit geringerer Aunahme von Ammonium und zu einer geringeren Durchbruchskapazität führt. Zum Zeitpunkt des Durchbruchs wurden die Beladungshöhen bestimmt. Diese lagen im Bereich von ca. 6-8 $NH_4 - N - \text{mg/g}$ bzw. einer Höhe der CEC des Materials von 40-54%. Die Standzeit des Filters lag ca. bei 600 bis 700 BV (vgl. [19]).

Aus den durchflossenen BV bis zum Erreichen des Durchbruchpunktes und der Erschöpfung der Filterkapazität, können nun Informationen für die reale Durchbruchsdauer und die Standzeit des Filters geschlossen werden.

Betrachtet man die Versuchsreihen IV-A bis C für *Natural Zeolite*, ergibt sich für den größten Schlauchdurchmesser (3,17 mm) mit dem Durchfluss von 0,35 L/h ca. 725 BV, für den mittleren Querschnitt (2,54 mm) mit ca. 0,29 L/h ca. 700 BV und für den geringsten Schlauchquerschnitt (1,85 mm) mit ca. 0,195 L/h ca. 410 BV. Zu den Daten konnte vereinfacht eine lineare Beziehung (mittels Regressionsge-

raden) gefunden werden, die den Durchfluss und das durchflossene Bettvolumen bis zum Sättigungszeitpunkt in Beziehung setzt. Der Durchfluss kann über das jeweils vorhandene Säulen-/Filtervolumen als BV/h umgerechnet werden. Das Filtervolumen der Neutralisationsanlage mit 1800 m^3 ergibt bei projektiertem mittlerer Dauerbeschickung von 2 L/s einen Durchfluss von $4,0 \text{ BV/h}$. Dieser Durchfluss entspricht der Kontaktzeit (EBCT) im Filter von 15 min . Die grafische oder rechnerische Ermittlung des Durchflussvolumens bis zur Erschöpfung des Filters (siehe Abbildung 4.19) ergibt somit vereinfacht ca. 711 BV für eine $\text{NH}_4 - \text{N}$ -Konzentration im Zulauf von 33 mg/L . Bei einer Kontaktzeit von 15 min ($=0,25 \text{ BV/h}$), ergeben sich für 700 BV eine Standzeit von 175 h oder ca. sieben Tage. Mit $50\text{--}100 \text{ BV}$, wäre die Konzentrationsgrenze für $5 \text{ NH}_4 - \text{N} \text{ mg/L}$ nach $12,5\text{--}25$ Stunden überschritten.

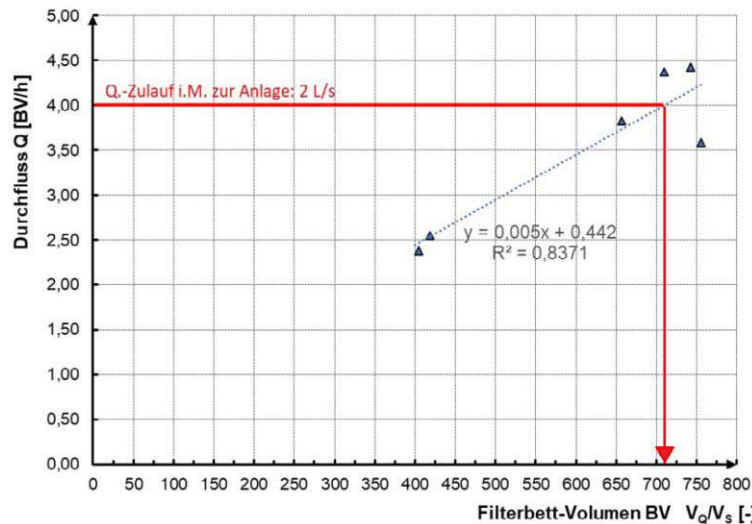


Abb. 4.19: vereinfachte lineare Beziehung Q/BV für IV-A/B/C

Berechnet man die Standzeit nicht über das durchflossene BV, sondern wie in ersten Abschätzungen über die Adsorptionkapazität des Zeolithfilters und der Ammoniumfracht, so kommt man bei einer Zulaufkonzentration von 33 mg/L und einer Dauerbeschickung von $2,0 \text{ l/s}$, auf eine Ammonium-Stickstoff-Fracht von 66 mg/s ($= 0,2376 \text{ kg/h}$). Das gegenständliche Material weist laut den Messdaten für Säulen-Füllmasse und Säulenvolumen (ca. 80 g auf 80 ml), eine Einbaudichte in der Säule von ca. 1000 kg/m^3 auf. Bei einem Filtervolumen von $1,8 \text{ m}^3$, ergibt sich daraus eine Füllmasse von 1800 kg Zeolith, die in Rechnung gestellt werden kann. Aus den Erkenntnissen der Säulenversuche geht eine Beladungshöhe von $6,85 \text{ mg/g}$ bzw. $6,85 \text{ kg/t}$ (IV-C) hervor, mit der sich eine Aufnahmekapazität des Filters von $6,85 \times 1,8 = 12,33 \text{ kg NH}_4 - \text{N}$ ergibt. Daraus errechnet sich eine Standzeit von $(12,33 \text{ kg} / 0,2376 \text{ kg/h}) / 24 \approx$ zwei Tagen, die nicht mit den Ergebnissen der Versuchsdurchführung korreliert sondern näher an der Durchbruchgrenze liegt. Die vereinfachte Berechnung liefert somit ein auf der sicheren Seite liegendes Ergebnis, die Abbildung der realen Standzeit ist jedoch zu hinterfragen. Abbildung 4.20 gibt die Höhe bzw. den Bereich der für den Versuch gewählten Zulaufkonzentration an. Diese liegt ca. im Mittel der Konzentrationen für mehrtägige Trockenperiode mit anschließendem 15-minütigem ein-jährlichem Regenereignis.

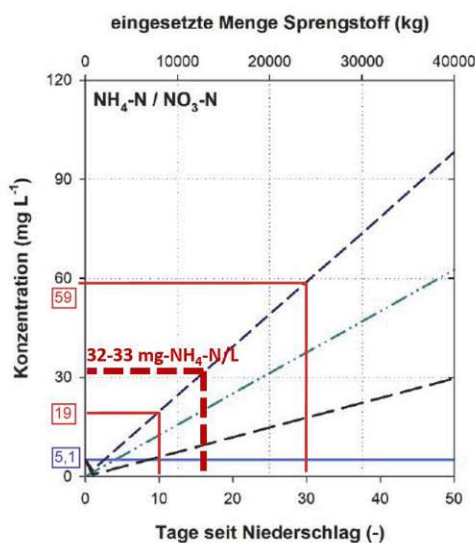


Abb. 4.20: Konzentrationsbereich der Versuchslösung bez. auf 15 min. Regenereignis, Ausschnitt aus Abbildung 1.3, nach [45]

Betrachtet man ein weniger extremes Niederschlagsereignis, das zum Beispiel zu einer Zulauffracht von $10 \text{ mg } \text{NH}_4 - \text{N/L}$ ($= 0,072 \text{ kg } \text{NH}_4 - \text{N/h}$) führt, errechnet sich aus der Abschätzung eine Standzeit von fünf bis sechs Tagen. Bei geringeren Konzentrationshöhen, kommt jedoch als weitere Unschärfe hinzu, dass die Beladungshöhe geringer ausfallen kann und sich die Standzeit dementsprechend weiter verringern könnte. Die Zusammensetzung des Sicker- bzw. Schmutzwassers darf aufgrund möglicher Adsorptions-hemmender Substanzen oder in Konkurrenz stehender Kationen nicht außer acht gelassen werden. Des Weiteren sei darauf hingewiesen, dass die Versuche bei Raumtemperatur durchgeführt wurden. Die Temperaturen des Zulaufes können im Betrieb stark schwanken. Das anfallende Sickerwasser kann sich im Sommer zum Beispiel am Gestein oder über solare Einstrahlung im Retentionsbecken, zumindest in den oberen Schichten aufwärmen. In den Herbst- und Wintermonaten muss mit Zulauf-temperaturen von unter 8°C gerechnet werden. Die Untersuchungen von Wasielewski et al. [60] zeigten eine Reduktion der Adsorptionsfähigkeit (q_{max} nach Langmuir) von Ammonium-Stickstoff mittels pulverförmigem Zeolith (CLI), bei Temperaturänderungen von 22°C auf 10°C , um 8-18%.

4.5.2 Versuch IV-A- (Natural Zeolite, DM 3,17 mm)

Tabelle A.21 (Anhang) fasst die Ergebnisse der Messwerte für die Stammlösung im 220 L Reservoir zusammen. Die Konzentrationswerte für Ammonium- und Nitrat-Stickstoff stellen die Basis für durchgeführte Differenzbetrachtungen und Berechnungen dar. Der $\text{NH}_4 - \text{N}$ -Konzentrationswert im Zulauf lag im Mittel bei $32,29 \pm \text{mg/L}$. Der pH-Wert lag im Mittel bei $7,85 \pm 0,17$, die Temperatur stellte sich auf die Raumtemperatur ein (ca. 22°C) und sank bei Neu- oder Nachmischung durch kaltes Leitungswasser über mehrere Stunden ab. Bei Neumischung der Zulauflösung, wurden vor und nach der Herstellung eine Probe aus dem Zulauf entnommen (siehe zum Beispiel A.21 Zeile 6, nach 168,6 h).

Die folgenden Auswertungstabellen beinhalten unter Anderem die Daten des Durchflusses, Filterbettvolumen (Tabelle 4.24, 4.26) und die Ergebnisse bezüglich Ammonium-Konzentrationen im Ablauf (Tabelle 4.25, 4.27), sowie Temperatur und pH-Werte. Die Daten der Nitrat-Analyse sind dem Anhang zu entnehmen. Die Ergebnisse sind für jede Versuchssäule separat dargestellt. Die Werte für die Erschöpfung der Aufnahmekapazität von Ammonium-Stickstoff (Standzeit des Filters), wurden farblich (grau) hinterlegt. Nach einer Laufzeit von sieben Tagen, konnte eine abrupte Abnahme der Ammonium-Adsorption (Spalte 08 – *Ammonium – gebunden*, Tabellen 4.25, 4.27) festgestellt werden, die mit Erreichen des Sättigungsniveaus einhergeht. Bis zu diesem Zeitpunkt wurden umgerechnet 504 (IV-A-01) und 494 $\text{mg } \text{NH}_4 - \text{N}$ (IV-A-02) von den Zeolithfiltern adsorbiert. Am 8. Tag konnten erneute Adsorptionseffekte, mit einer erweiterten Aufnahme von ca. 30 und 40 mg herausgerechnet werden. Die unterschiedlichen Größen für Füllmasse M_Z und Füllvolumen/Säulenvolumen V_S bei Versuch IV-A-

01, resultieren aus dem in Abschnitt 67 erwähntem Vorfall (Undichtigkeit, Überdruck). Die Änderung dieser Eingangsgrößen, fand am zweiten Tag der Versuchsdurchführung statt und wurde dementsprechend in der Auswertung für die Beladung berücksichtigt. Die Auswertungen für Nitrat-Stickstoff (siehe Tabelle A.22, A.23 im Anhang) ergaben keine signifikanten Erkenntnisse. Die Konzentrationen für Nitrat-Stickstoff im Ablauf, schwankten gering um die Höhe der Zulaufkonzentration. Daraus können keine Vorgänge für Adsorption/Desorption oder etwaige Nitrifikation erkannt werden. Die auffälligsten Schwankungen zeigten sich meist zu Beginn, wenn der Großteil des Ammoniums gebunden wurde. Die Auswertungen wurden zum Überblick im Diagramm A.1 im Anhang dargestellt. Die Temperaturen im Ablauf lagen im Mittel bei 21,9 und 22,4°C (Raumtemperatur). Die Aufzeichnung der pH-Messungen ergaben Werte von 7,98 bis 8,23. Änderungen des pH-Wertes in Zusammenhang mit dem Ammonium im Ablauf konnte nicht deutlich festgestellt werden. Die Werte im Ablauf waren geringfügig höher als im Zulauf, unterschieden sich jedoch nicht wesentlich.

Tab. 4.24: Durchflussvolumina, EBCT, BV; IV-A-01

IV-A-01: Säulenvolumen $V_S = 80,1/78,0 \text{ ml}$					
01 Zeit- diff.	02 Volumen V_Q	03 Durch- fluss Q	04 Kontakt- zeit EBCT	05 Volumen kum. V_k	06 Bed.vol. V_Q/V_S BV
[h/d]	[L]	[L/h]	[min]	[L]	[-]
46/1,9	18,2	0,39	12,2	18,2	232,9
119/5,0	24,2	0,33	14,2	42,3	542,6
142/5,9	8,2	0,35	13,2	50,5	648,0
169/7,0	8,9	0,34	13,8	59,4	761,9
191/7,9	7,7	0,35	13,5	67,1	860,1
Mittelwert:		$0,35 \pm 0,02$	$13,4 \pm 0,7$		

Tab. 4.25: $NH_4 - N$ Analyseergebnisse, Verhältnis c/c_0 und Beladung; IV-A-01

IV-A-01: Säulenfüllung, Masse Zeolith: $M_Z = 82,1/76,9 \text{ g}$							
01 Zeit- differenz	02 Temp Batch	03 pH Batch	04 Konz. Batch c_B $NH_4 - N$	05 $c_B/c_{0,B}$	06 Konz. direkt c_D $NH_4 - N$	07 $c_D/c_{0,D}$	08 Ammonium-N gebunden $NH_4 - N$
[h]	[°C]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg]
46,0	21,7	8,02	12,40	0,38	/	/	365,0
119,2	22,1	8,19	27,48	0,85	/	/	150,5
140,6					30,52	0,96	
164,0					31,11	0,99	
168,6	22,3	8,23	30,46	0,97			9,4
190,5					30,48	0,93	
191,7	21,2	8,15	27,9	0,87			32,4
Mittel:	$21,9 \pm 0,4$				Summe:		543,6

Tab. 4.26: Durchflussvolumina, EBCT, BV; IV-A-02

IV-A-02: Säulenvolumen $V_S = 80,0 \text{ ml}$					
01 Zeit- diff.	02 Volumen V_Q	03 Durch- fluss Q	04 Kontakt- zeit EBCT	05 Volumen kum. V_k	06 Bed-vol. V_Q/V_S BV
[h/d]	[L]	[L/h]	[min]	[L]	[-]
46,0/1,9	16,7	0,36	13,2	16,7	232,9
119,2/5,0	24,3	0,33	14,5	41,0	542,6
142,5/5,9	8,8	0,38	12,7	49,8	648,0
168,6/7,0	8,5	0,33	14,7	58,3	761,9
190,7/7,9	7,7	0,35	13,8	66,0	860,1
Mittelwerte:		$0,35 \pm 0,02$	$13,8 \pm 0,8$		

Tab. 4.27: $NH_4 - N$ Analyseergebnisse, Verhältnis c/c_0 und Beladung; IV-A-02

IV-A-02: Säulenfüllung, Masse Zeolith: $M_Z = 82,1/76,9 \text{ g}$							
01 Zeit- differenz	02 Temp Batch	03 pH Batch	04 Konz. Batch c_B $NH_4 - N$	05 $c_B/c_{0,B}$	06 Konz. direkt c_D $NH_4 - N$	07 $c_D/c_{0,D}$	08 Ammonium-N gebunden $NH_4 - N$
[h]	[°C]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg]
46,0	21,1	7,98	11,28	0,35	/	/	355,2
119,2	22,6	8,17	27,74	0,86	/	/	109,7
140,6					30,37	0,96	
142,5	22,5	7,98	29,80	0,94			17,3
164,0					30,91	0,98	
168,6	22,5	8,20	30,18	0,96			11,4
190,5					30,72	0,93	
191,7	/	8,11	27,81	0,87			40,3
Mittel:	$22,4 \pm 0,2$				Summe:		533,9

4.5.3 Versuch IV-B- (Natural Zeolite, DM 1,85 mm)

In Tabelle A.24 (Anhang) sind die Analyseergebnisse und Messdaten des Zulaufes für die Versuchsreihe IV-B gelistet. Die Konzentration an Ammonium-Stickstoff im Zulauf lag bei $33,52 \pm 0,65 \text{ mg/L}$ im Mittel, der pH-Wert bei $7,86 \pm 0,14$ und der Mittelwert der Temperatur betrug $20,1^\circ\text{C} \pm 3,7$. Bei Neumischung des Zulaufes kam es zu einem kurzfristigen Temperaturabfall (siehe Zeile 6, Stunde 168,9), woraus sich die relativ hohe Standardabweichung erklärt. Die Daten des Zulaufes sind zum Teil mit jenen des Versuchs IV-A ident, da beide Versuchsreihen von einem Zulauf gespeist wurden (gleicher Startzeitpunkt, längere Laufzeit).

Im Anschluss sind die Daten bezüglich Durchfluss, Kontaktzeit und Bettvolumina (4.28, 4.30), sowie Analysewerte und Messergebnisse der Ablaufproben bezüglich Ammonium-Stickstoff (4.29, 4.31,) bei der Versuchssäulen für diese Reihe mit Schlauchdurchmesser 1,85 mm in Tabellenform aufgelistet. Nach einem aufsummierten Durchflussvolumen von 32,3 (IV-B-01) und 32,9 L (IV-B-02) konnten $NH_4 - N$ -Konzentrationsverhältnisse ($c_B/c_{0,B}$) in den Sammelabläufen von 0,88 und 0,90, sowie Verhältniswerte $c_D/c_{0,D}$ der direkt entnommenen Proben von 0,99 und 0,98 ($c_D/c_{0,D}$) festgestellt werden. Damit war eine vollständiger Erschöpfung der Austauschkapazität, quasi gegeben. Bis zu diesem Zeitpunkt wurden ca. 461 (IV-B-01) und 435 mg $NH_4 - N$ (IV-B-02) vom Zeolith aufgenommen. Aufgrund des Pumpausfalls und des damit einhergehenden längeren Einstaus der Säulen, konnten weitere Adsorptionseffekte aufgezeichnet werden. So kam es zu einem geringen Abfall der Ammonium-Konzentration in den

Abläufen (insbesondere Ablauf IV-B-01) von ca. 1,5 mg/L und einer weiteren Ammonium-Stickstoff Adsorption von ca. 85 mg pro Säule. Die Temperaturwerte in den Abläufen lagen im Mittel bei $22,1 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Die pH-Messwerte lagen im Schwankungsbereich von 8,09 bis 8,29 (Mittelwert: $8,18 \pm 0,06$). Die Ergebnisse der Nitrat-Analyse sind dem Anhang zu entnehmen (siehe Tabelle A.25, A.26). Dabei konnte eine geringfügig höhere Konzentration von Nitrat im Ablauf als im Zulauf, zu Beginn der Versuchsdurchführung, zeitgleich zur höchsten Ammonium-Adsorption festgestellt werden. Ansonsten konnten auch bei diesem Versuch keine signifikanten Prozesse im Zusammenhang mit dem im Zulauf enthaltenem Nitrat festgestellt werden (siehe auch Diagramm A.2).

Tab. 4.28: Durchflussvolumina, EBCT, BV; IV-B-01

IV-B-01: Säulenvolumen $V_S = 79,7 \text{ ml}$					
01 Zeit- diff.	02 Volumen V_Q	03 Durch- fluss Q	04 Kontakt- zeit EBCT	05 Volumen kum. V_k	06 Bed-vol. V_Q/V_S BV
[h/d]	[L]	[L/h]	[min]	[L]	[-]
46,4/1,9	9,4	0,20	23,7	9,4	117,6
119,6/5,0	13,5	0,18	26,0	22,8	286,3
143,1/6,0	4,6	0,20	24,5	27,4	343,8
168,9/7,0	4,9	0,19	25,4	32,3	404,7
200,5/8,4	5,9	0,19	25,4	38,2	479,0
272,2/11,3	12,7	0,18	27,1	50,8	637,8
294,0/12,2	4,1	0,19	25,3	55,0	689,5
Mittelwert:		$0,19 \pm 0,01$	$25,4 \pm 1,0$		

Tab. 4.29: $\text{NH}_4 - \text{N}$ Analyseergebnisse, Verhältnis c/c_0 und Beladung; IV-B-01

IV-B-01: Säulenfüllung, Masse Zeolith: $M_Z = 80,7 \text{ g}$							
01 Zeit- differenz	02 Temp Batch	03 pH Batch	04 Konz. Batch c_B $\text{NH}_4 - \text{N}$	05 $c_B/c_{0,B}$	06 Konz. direkt c_D $\text{NH}_4 - \text{N}$	07 $c_D/c_{0,D}$	08 Ammonium-N gebunden $\text{NH}_4 - \text{N}$
[h]	[°C]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg]
46,4	21,8	8,15	2,67	0,08	/	/	279,6
119,6	22,3	8,28	21,72	0,67	/	/	141,8
140,9					28,36	0,90	
143,1	22,2	8,09	27,05	0,85			21,7
164,6					31,11	0,99	
168,9	22,3	8,26	27,89	0,88			17,6
177,8					25,31	0,77	
200,4					28,24	0,87	
200,5	22,0	8,18	26,17	0,80			38,7
272,0					31,93	0,96	
272,2	22,1	8,18	29,79	0,91			39,4
292,5					31,88	0,96	
294,0	21,9	8,13	30,91	0,93			9,8
Mittel:		$22,1 \pm 0,2$			Summe:		548,6

Tab. 4.30: Durchflussvolumina, EBCT BV: IV-B-02

IV-B-02: Säulenvolumen $V_S = 78,5 \text{ ml}$					
01 Zeit- diff.	02 Volumen V_Q	03 Durch- fluss Q	04 Kontakt- zeit EBCT	05 Volumen kum. V_k	06 Bed-vol. V_Q/V_S BV
[h/d]	[L]	[L/h]	[min]	[L]	[-]
46,4/1,9	9,5	0,20	23,0	9,5	121,0
119,6/5,0	14,1	0,19	24,5	23,6	300,5
143,1/6,0	4,5	0,19	24,7	28,1	357,6
168,9/7,0	4,8	0,19	25,3	32,9	418,7
212,7/8,9	11,7	0,27	17,6	44,6	567,9
284,4/11,9	13,5	0,19	25,1	58,0	739,6
306,2/12,8	4,0	0,19	25,4	62,1	791,1
Mittelwerte:		$0,20 \pm 0,03$	$23,6 \pm 2,6$		

Tab. 4.31: $NH_4 - N$ Analyseergebnisse, Verhältnis c/c_0 und Beladung; IV-B-02

IV-B-02: Säulenfüllung, Masse Zeolith: $M_Z = 75,7 \text{ g}$							
01 Zeit- differenz	02 Temp Batch	03 pH Batch	04 Konz. Batch c_B $NH_4 - N$	05 $c_B/c_{0,B}$	06 Konz. direkt c_D $NH_4 - N$	07 $c_D/c_{0,D}$	08 Ammonium-N gebunden $NH_4 - N$
[h]	[°C]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg]
46,4	21,9	8,16	3,99	0,12	/	/	270,7
119,6	22,3	8,25	22,91	0,71	/	/	131,6
140,9					28,59	0,90	
143,1	22,2	8,09	27,78	0,87			17,9
164,6					30,91	0,98	
168,9	22,4	8,28	28,50	0,90			14,5
177,8					29,48	0,90	
200,4					30,52	0,94	
200,5	22,1	8,12	27,91	0,85			56,1
272,0					32,93	0,99	
272,2	22,1	8,19	31,29	0,95			21,7
292,5					32,37	0,97	
294,0	21,8	8,14	31,63	0,95			6,7
Mittel:	$22,1 \pm 0,2$				Summe:		519,3

4.5.4 Versuch IV-C (Natural Zeolite, DM 2,54 mm)

In Tabelle A.27 (Anhang), sind die Messdaten und Analyseergebnisse bezüglich der Zulaufkonzentration dargestellt. Die $NH_4 - N$ -Konzentration des Zulaufes lag im Mittel bei $32,62 \pm 0,73 \text{ mg/L}$. Die mittlere Temperatur im Zulauf lag bei $21,0 \pm 2,6^\circ\text{C}$. Ein Abfall der Temperatur war zum Zeitpunkt nach ca. 89 Stunden aufgrund von Neumischung gegeben. Der mittlere pH-Wert lag bei $7,92 \pm 0,73$.

In den folgenden Übersichten werden die jeweiligen Analyseergebnisse und Messdaten aus den Abläufen der Säulen IV-C-01 und IV-C-02 dargestellt. Bei Säule C-02 konnte eine Erschöpfung der Austauschkapazität nach ca. 7 Tagen festgestellt werden (4.35). Bei Säule C-01 konnte die Grenze der vollständigen Erschöpfung nicht eindeutig festgelegt werden (siehe Tabelle 4.33). Nach ca. 7 Tagen lag auch hier bereits ein Konzentrationsverhältnis von $c_B/c_{0,B} = 0,88$ im Batch bzw. $c_D/c_{0,D} = 0,96$ direkt vor. Die Grenze für quasi vollständige Erschöpfung wurde nach ca. 9 Tagen mit Werten von $c_B/c_{0,B} = 0,99$

bzw. $c_D/c_{0,D} = 0,98$ gefunden. Das bis zu diesem Zeitpunkt kumulierte Durchflussvolumen lag bei ca. 59 L. Dabei wurden umgerechnet ca. 556 mg $NH_4 - N$ vom Zeolith der Säule IV-B-01 aufgenommen. Bei Säule IV-B-02 lag der Durchfluss zum Durchbruchzeitpunkt nach 7 Tagen bei ca. 51 L und es wurde umgerechnet ca. 535 mg $NH_4 - N$ adsorbiert. Nach 10 Tagen Betriebszeit, lagen im Ablauf höhere Ammonium-Konzentrationen als im Zulauf vor (Desorption aus dem Zeolith). Betrachtet man die Konzentrationen von Nitrat-Stickstoff im Ablauf, treten geringfügig höhere Konzentrationen im Ablauf als im Zulauf eher gegen Erreichen der Erschöpfung des Filters auf (siehe Tabellen A.28, A.29 und Abbildung A.3 im Anhang). Die Mittelwerte der Temperatur im Ablauf betrugen $21,6 \pm 0,6^\circ\text{C}$ (IV-B-01) und $21,9 \pm 0,4^\circ\text{C}$ (IV-B-02), die Messung der pH-Werte im Mittel $8,17 \pm 0,03$ ((IV-B-01) und $8,15 \pm 0,03$ (IV-B-02).

Tab. 4.32: Durchflussvolumina, EBC-T BV: IV-C-01

IV-C-01: Säulenvolumen $V_S = 78,0 \text{ ml}$					
01 Zeit- diff.	02 Volumen V_Q	03 Durch- fluss Q	04 Kontakt- zeit EBC-T	05 Volumen kum. V_k	06 Bed-vol. V_Q/V_S BV
[h/d]	[L]	[L/h]		[L]	[-]
21,0/0,9	6,6	0,31	14,9	6,6	84,4
46,4/1,9	7,6	0,30	15,6	14,1	182,4
88,8/3,7	12,5	0,30	15,8	26,8	343,0
165,8/6,9	19,0	0,25	19,0	45,7	586,1
188,5/7,9	6,5	0,29	16,3	52,2	669,4
213,2/8,9	6,7	0,27	17,3	58,9	755,2
237,9/9,9	6,8	0,28	16,9	65,7	842,7
256,4/10,7	4,9	0,26	17,8	70,6	905,1
Mittelwert:		$0,28 \pm 0,02$			

Tab. 4.33: $NH_4 - N$ Analyseergebnisse, Verhältnis c/c_0 und Beladung; IV-C-01

IV-C-01: Säulenfüllung, Masse Zeolith: $M_Z = 78,8 \text{ g}$							
01 Zeit- differenz	02 Temp Batch	03 pH Batch	04 Konz. Batch c_B $NH_4 - N$	05 $c_B/c_{0,B}$	06 Konz. direkt c_D $NH_4 - N$	07 $c_D/c_{0,D}$	08 Ammonium-N gebunden $NH_4 - N$
[h]	[°C]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg]
21,0	22,3	8,15	1,12	0,03	/	/	211,8
46,2					20,47	0,62	
46,4	21,9	8,13	14,22	0,43	/	/	144,4
88,3					27,87	0,86	
88,8	22,3	8,13	24,69	0,75			100,8
165,7					31,4	0,96	
165,8	21,6	8,18	28,99	0,88			72,0
187,8					28,89	0,93	
188,5	21,1	8,16	28,19	0,88			23,9
213,0					32,58	0,98	
213,2	21,0	8,20	31,76	0,99			3,0
237,7					23,29	0,98	
237,9	21,8	8,20	31,89	0,97			7,8
255,6					33,00	1,05	
256,4	20,4	8,20	32,73	1,02			-3,2
Mittel:	21,6 ± 0,6				Summe:		560,5

Tab. 4.34: Durchflussvolumina, BV: IV-C-02

IV-C-02: Säulenvolumen $V_S = 78,3 \text{ ml}$					
01 Zeit- diff.	02 Volumen V_Q	03 Durch- fluss Q	04 Kontakt- zeit EBCT	05 Volumen kum. V_k	06 Bed-vol. V_Q/V_S BV
[h/d]	[L]	[L/h]	[min]	[L]	[-]
21,0/0,9	7,0	0,33	14,1	7,0	89,4
46,4/1,9	8,1	0,32	14,7	15,1	193,3
88,8/3,7	13,0	0,31	15,3	28,1	358,8
165,8/6,9	23,3	0,30	15,5	51,4	656,7
188,5/7,9	7,0	0,31	15,2	58,4	746,1
213,2/8,9	7,1	0,29	16,4	65,5	836,6
237,9/9,9	7,3	0,29	16,0	72,8	929,4
256,4/10,7	5,1	0,28	16,9	77,9	995,0
Mittelwerte:	0,28 ± 0,02	15,5 ± 0,9			

Tab. 4.35: $NH_4 - N$ Analyseergebnisse, Verhältnis c/c_0 und Beladung; IV-C-02

IV-C-02: Säulenfüllung, Masse Zeolith: $M_Z = 80,6 \text{ g}$							
01 Zeit- differenz	02 Temp Batch	03 pH Batch	04 Konz. Batch c_B $NH_4 - N$	05 $c_B/c_{0,B}$	06 Konz. direkt c_D $NH_4 - N$	07 $c_D/c_{0,D}$	08 Ammonium-N gebunden $NH_4 - N$
[h]	[°C]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg]
21,0	22,4	8,20	1,62	0,05	/	/	221,8
46,2					22,02	0,67	
46,4	22,1	8,09	14,94	0,45	/	/	147,7
88,3					28,46	0,87	
88,8	22,3	8,12	25,8	0,79			89,9
165,7					32,98	1,01	
165,8	22,3	8,13	29,54	0,90			75,7
187,8					32,44	1,04	
188,5	21,7	8,12	31,25	0,98			4,3
213,0					32,89	0,99	
213,2	21,7	8,17	32,44	1,01			-1,7
237,7					32,48	0,99	
237,9	21,9	8,15	32,05	0,97			7,2
255,6					32,66	1,04	
256,4	21,0	8,18	32,86	1,02			-4,0
Mittel:	21,9 ± 0,4				Summe:		541,0

4.5.5 Versuch IV-D-01 (KÖSTROLITH®, DM 2,54 mm)

Aus Tabelle A.30 sind die Analysewerte und Messergebnisse des Zulaufs für den zugehörigen Versuch zu entnehmen. Die $NH_4 - N$ -Konzentration lag im Mittel bei $32,08 \pm 1,26 \text{ mg/L}$. Die Temperatur der Zulauflösung lag im Schnitt bei $20,8 \pm 2,6^\circ\text{C}$ und der pH-Wert bei $7,93 \pm 0,08$.

Beim gegenständlichen Versuch konnte ebenfalls nach ca. 7 Tagen ein Konzentrationsverhältnis von $c_B/c_{0,B} = 0,94$ (Batch), bzw. von $c_D/c_{0,D} = 1,00$ (direkt) und damit das Erreichen des Sättigungsniveaus für Ammonium-Stickstoff, festgestellt werden (Tabelle 4.37). Bis zu diesem Zeitpunkt wurde die Säule von ca. 51 L Zulauflösung durchflossen (Tabelle 4.36). Dabei wurden umgerechnet ca. 1137 mg $NH_4 - N$ vom Zeolith-Material adsorbiert. Die Beobachtungszeit inkl. Probennahme wurde einige Tage darüber hinaus verlängert. Nach knapp 13 Tagen wurden Konzentrationsverhältnisse von $c_B/c_{0,B} = 1,34$ im Sammelablauf festgestellt. Bis zu diesem Zeitpunkt desorbierten ca. 260 mg $NH_4 - N$ wieder aus dem synthetischen Material. Das Ausmaß der Desorption bzw. der Rücklösung von Ammonium-Stickstoff aus dem bereits vollständig beladenem Zeolith-Filtermaterial konnte aufgrund der Versuchsdauer nicht festgestellt werden und bedarf einer eigenen längeren Untersuchung. Zu den auffälligsten Nitrat-Konzentrationsschwankungen im Ablauf, kam es zu Beginn und zum Teil wieder am Ende der Versuchsdurchführung (siehe Tabelle A.31 und Abbildung A.4 im Anhang). Signifikante Konzentrationsänderungen die auf eine Reaktion des Nitrats bzw. Adsorptions- oder Nitrifikationsprozesse schließen lassen, konnten jedoch nicht festgestellt werden.

Tab. 4.36: Durchflussvolumina, BV: IV-D-01

IV-D-01: Säulenvolumen $V_S = 79,7 \text{ ml}$					
01 Zeit- diff.	02 Volumen V_Q	03 Durch- fluss Q	04 Kontakt- zeit EBCT	05 Volumen kum. V_k	06 Bed-vol. V_Q/V_S BV
[h/d]	[L]	[L/h]	[min]	[L]	[-]
41,7/1,7	12,9	0,31	15,7	12,9	162,2
119,6/5,0	23,6	0,31	15,6	36,5	458,2
142,0/5,9	6,7	0,30	16,1	43,2	541,9
166,8/6,9	7,3	0,29	16,3	50,5	633,1
191,3/8,0	6,9	0,28	17,1	57,3	719,0
209,4/8,7	5,3	0,29	16,4	62,6	785,1
302,1/12,6	20,7	0,22	21,1	83,3	1044,1
Mittelwerte:		$0,29 \pm 0,03$	$17,0 \pm 1,9$		

Tab. 4.37: $NH_4 - N$ Analyseergebnisse, Verhältnis c/c_0 und Beladung; IV-D-01

IV-D-01: Säulenfüllung, Masse Zeolith: $M_Z = 72,9 \text{ g}$							
01 Zeit- differenz	02 Temp Batch	03 pH Batch	04 Konz. Batch c_B $NH_4 - N$	05 $c_B/c_{0,B}$	06 Konz. direkt c_D $NH_4 - N$	07 $c_D/c_{0,D}$	08 Ammonium-N gebunden $NH_4 - N$
[h]	[°C]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg]
41,7					0,46	0,01	
42,4	22,2	8,99	0,26	0,01	/	/	420,1
118,8					17,46	0,54	
119,6	22,2	8,49	6,12	0,19	/	/	629,3
140,8					24,36	0,78	
142,0	21,2	8,21	20,79	0,65			74,0
166,7					33,16	1,00	
166,8	21,4	8,17	30,34	0,94			13,6
190,8					36,65	1,12	
191,3	21,7	8,14	34,15	1,03			-7,6
208,8					40,54	1,29	
209,4	21,3	8,11	40,41	1,26			-43,9
302,1	21,6	8,18	40,40	1,34			-210,6
Mittel:	$21,7 \pm 0,4$				Summe:		874,7

4.5.6 Versuch IV-D-02 (CLP85+, DM 2,54 mm)

Die Daten für den Zulauf sind ident mit jenen von Versuch IV-D-01 (Tabelle A.30) und werden diesbezüglich nicht erneut angeführt. Beim gegenständlichen Versuch konnte eine Erschöpfung der Austauschkapazität bezüglich Ammonium-Stickstoff mit Konzentrationswerten von $c_B/c_{0,B} = 0,94$ bzw. $c_D/c_{0,D} = 1,00$, nach knapp 6 Tagen festgestellt werden (siehe Tabelle 4.39). Das bis dahin zugehörige Durchflussvolumen betrug ca. 44 L und die Filterbettvolumina 554 (Tabelle 4.38). Die Menge an adsorbiertem Ammonium-Stickstoff betrug ca. 528 mg. Die Auswertungen bezüglich Nitrat-Stickstoff sind im Anhang dargestellt (Tabelle A.32 und Abbildung A.5). Ähnlich wie bei Versuch IV-D-01, kam es zu Beginn und am Ende zu gering erhöhten Nitrat-Stickstoff Werten im Ablauf, größere Schwankungen blieben jedoch aus.

Tab. 4.38: Durchflussvolumina, BV: IV-D-02

IV-D-02: Säulenvolumen $V_S = 78,5 \text{ ml}$					
01 Zeit- diff.	02 Volumen V_Q	03 Durch- fluss Q	04 Kontakt- zeit EBCT	05 Volumen kum. V_k	06 Bed-vol. V_Q/V_S BV
[h/d]	[L]	[L/h]	[min]	[L]	[-]
00/0,0	0,0	0,00	0,0	0,0	0,0
41,7/1,7	12,7	0,30	15,4	12,7	164,6
119,6/5,0	24,0	0,31	15,2	36,9	470,1
142,0/5,9	6,6	0,29	16,1	43,5	553,8
166,8/6,9	7,2	0,29	16,2	50,7	645,6
191,3/8,0	6,8	0,28	17,1	57,4	731,7
209,4/8,7	5,2	0,29	16,4	62,6	797,8
302,1/12,6	14,5	0,16	30,1	77,1	982,8
Mittelwerte:		$0,27 \pm 0,05$	$18,1 \pm 4,9$		

Tab. 4.39: $NH_4 - N$ Analyseergebnisse, Verhältnis c/c_0 und Beladung; IV-D-02

IV-D-02: Säulenfüllung, Masse Zeolith: $M_Z = 73,4 \text{ g}$							
01 Zeit- differenz	02 Temp Batch	03 pH Batch	04 Konz. Batch c_B $NH_4 - N$	05 $c_B/c_{0,B}$	06 Konz. direkt c_D $NH_4 - N$	07 $c_D/c_{0,D}$	08 Ammonium-N gebunden $NH_4 - N$
[h]	[°C]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg]
41,7					18,62	0,57	
42,4	21,9	8,20	7,81	0,24	/	/	322,0
118,8					30,21	0,93	
119,6	21,9	8,13	24,77	0,76	/	/	192,2
140,8					30,17	0,97	
142,0	21,3	8,12	29,69	0,93			14,3
166,7					31,46	0,95	
166,8	21,7	8,13	31,08	0,97			8,1
190,8					32,06	0,98	
191,3	21,7	8,15	30,70	0,93			15,8
208,8					31,59	1,01	
209,4	21,3	8,10	31,34	0,98			3,8
302,1	21,7	8,12	28,69	0,95			21,9
Mittel:	$21,6 \pm 0,3$				Summe:		578,1

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die erweiterte Reinigungsanlage eines projektierten Straßenausbauprojektes, zur Entfernung von Ammonium (NH_4) untersucht. Bei der Herstellung eines Tunnelbauwerkes, wird durch Vortrieb mittels Sprengung vorrangig Ammonium-Stickstoff in die Umgebung ausgetragen, der über ein Drainagesystem gesammelt, zur Reinigungsanlage geleitet und von einem Zeolith-Schnellfilter adsorbiert werden soll. Dabei wurden mithilfe von vier Versuchen, Interpretation und Literaturrecherche verschiedene Fragestellungen zur gegebenen Thematik bearbeitet. Zeolith ist ein mikroporöses Gestein vulkanischen Ursprungs, dass vorwiegend aus Aluminosilikat-Kristallgerüsten aufgebaut ist. Durch Eigenschaften wie negative Ladung, der gegebenen Porengröße und seine große spezifische Oberfläche, weist es eine hohe Selektivität für die Adsorption von Ammonium-Ionen auf. Natürliches Zeolith steht weltweit in größeren Mengen zur Verfügung, es ist im Gegensatz zu anderen Verfahren einfacher zu implementieren und umweltfreundlicher. Ist die Ionen-Austauschkapazität des Materials erschöpft, besteht die Möglichkeit es durch geeignete Verfahren zu regenerieren und mehrmals zu verwenden. Die erzielten NH_4 – N-Beladungshöhen der verschiedenen Versuchsreihen, sind in der Übersichtstabelle 5.1 zusammengestellt. Im ersten Versuch (I) wurde natürliches Klinoptilolith-Zeolith (CLI) in vier Korngrößen aufgeteilt und in 3 Durchgängen mit Ammoniumlösung beladen. Die dabei durch NH_4^+ ausgetauschten Kationen wurden dabei analysiert. In einem Kontrolldurchgang wurde das Zeolith mit KCl-Lösung regeneriert und das dabei desorbierte Ammonium gemessen. Ziel war die maximale Ionenaustauschkapazität des Materials zu bestimmen. Die Beladungsvorgänge setzen sich aus jeweils 30 Minuten Schüttelvorgang und anschließendem 10 minütigem Zentrifugievorgang zusammen, wobei in Summe eine Kontaktzeit von mind. 120 Minuten erreicht wurde. Die Kapazität des Produktes ist mit 120 bis 150 meq/100g vom Hersteller angegeben. Diese konnte mit einem mittlerem CEC von $106,64 \pm 11,02$ meq/100g, ermittelt über das desorbierte Ammonium, nicht zur Gänze erreicht werden. Die Ergebnisse weisen bei den untersuchten Gegebenheiten und Kontaktzeiten, entgegen Erwartungen eher auf eine höhere Beladung der größeren Kornfraktion hin. Aus diesen Erkenntnissen und aus betriebstechnisch günstigeren Bedingungen für den geplanten Filter (Handhabung, Staubbelastung, Verstopfungsgefahr des Filters etc.), wurden im Anschluss drei Produkte in granulierter Form mit Korngrößen von 0,5 bis 2,5 mm, für weitere Versuche gewählt (zwei natürliche CLI aus der Slowakei, ein synthetisiertes Granulat). Im Zuge des Versuchs II, wurden 24-stündige Schüttelversuche durchgeführt, wobei nach verschiedenen Zeitpunkten Probenentnahmen erfolgten, um die Abhängigkeit der Kontaktzeit auf die Ammonium-Beladungshöhe bestimmen zu können. So zeigte sich für die beiden natürlichen Zeolith-Produkte (*Natural Zeolite*, *CLP85+*) ein ähnliches Verhalten bezüglich der Kontaktzeit-Beladungs-Relation, als auch generell der Beladungshöhe. Nach fünf minütiger Kontaktzeit, konnte bereits ein Drittel (31-34%) und nach einer Stunde ca. die Hälfte (50-61%) der dabei zu erreichenden Endbeladungshöhe, festgestellt werden. Die für den Filterbetrieb relevante Beladungszeit von 15 min ergab 34-38% der Endbeladungshöhe (3,74 und 4,27 mg/g). Das synthetische Produkt (*KÖSTROLITH® 13XBFK*), verhielt sich zu Beginn, relativ gesehen träger, die Adsorptionsgeschwindigkeit steigerte sich jedoch rasch. Nach einer Stunde, konnte fast 70% der Endbeladungshöhe festgestellt werden. Die endgültige Beladungshöhe des synthetischen Materials überstieg jene der natürlichen Produkte um ca. 280%. Im nächsten Schritt erfolgte die Bestimmung der Gleichgewichtsbeladung nach 24h zur Bestimmung der Adsorptionsisotherme nach Freundlich und Langmuir. Dafür wurde anstatt der Höhe der Lösungskonzentration, die Menge an Zeolith variiert. Die Beladungshöhen der Zeolithe aus Versuch II konnten mit Versuch III für die gleiche Menge an Zeolith bestätigt werden. Die ermittelten Parameter weisen auf eine „günstige oder favorisierte“ Adsorption hin. Die Funktionsisotherme konnten die Ergebnisdaten teils gut abbilden, die Isotherme nach Langmuir führte zu einer besseren Annäherung. Die ermittelten Werte für die höchste Beladung q_{max} nach Langmuir, sind dem

Verlauf der Isotherme nach plausibel, jedoch im Falle der natürlichen Produkte inkompatibel mit den Ergebnissen der maximalen Kapazität bzw. den Herstellerangaben und Ergebnissen anderer Autoren. Als Schlussfolgerung wird von einer maximalen Beladungshöhe von ca. 14 bis 21 mg- $NH_4 - N/g$ für die verwendeten natürlichen Zeolith-Produkte ausgegangen. Die höheren Werte für q_{max} ergeben sich höchstwahrscheinlich aus der Ermittlung von (vereinfacht nur) drei Datenpunkten und der im Vergleich zu anderen Untersuchungen vergleichsweise geringeren Startkonzentration. So kann es im Hinblick auf die Ermittlung der Isotherme zu Ungenauigkeiten bzw. nicht genügend Daten für das prognostizieren der Funktion nahe der Asymptote ($= q_{max}$) kommen.

Die im Vergleich geringere Konzentration wurde jedoch gewählt, um sich von der erwarteten Zulaufkonzentration der Anlage nicht zu weit zu entfernen. Für zukünftige Versuchsreihen wird daher empfohlen, weitere Datenpunkte zu generieren und oder diese besser zu streuen.

Für den vierten Versuch, wurde der natürliche CLI von *ZEOCEM*[®] in labormaßstäblichen Filtersäulen eingebaut und in Duplikaten mit drei unterschiedlichen Durchflusssgeschwindigkeiten (0,35/0,29/0,195 L/h $\cong$ 4,38/3,63/2,44 BV/h) mit Ammonium-/Nitratlösung beschickt. Zum Vergleich wurden die Produkte *CLP85+* und *KÖSTROLITH*[®] mit der mittleren Durchflusssgeschwindigkeit untersucht. Die Zulaufkonzentration entsprach mit 32-33 mg $NH_4 - N/L$ und ca. 40 mg $NO_3 - N/L$ einer möglichen Konzentrationshöhe im Zulauf zur Neutralisationsanlage, die sich nach ca. 16 Tagen Trockenperiode mit anschließendem 15-minütigen Regenereignis ergeben kann. Die Lösung wurde mit Leitungswasser hergestellt. Die Standzeit der Filtersäulen, respektive die vollständige Erschöpfung der Adsorptionsfähigkeit des Zeoliths im Filter, lag für das natürliche CLI von *ZEOCEM*[®] bei 405 bis 742 BV. Die geringste Standzeit ergab sich kontroverser Weise bei der geringsten Durchflusssgeschwindigkeit (IV-B, $Q = 0,195 L/h \cong 2,44 BV/h$) im Bereich von ca. 400 BV. Es ließ sich daraus für die Ergebnisdaten eine lineare Beziehung für Durchfluss und BV ableiten, die bei geringerem Durchfluss und folglich längerer Kontaktzeit, entgegen der Erwartungen eine geringere Standzeit impliziert. Mit Erreichen des Sättigungsniveaus, wurde die erzielte Beladungshöhe ermittelt. Diese lag für die Versuchsreihen IV-A/B/C zwischen 5,71 und 7,05 mg $NH_4 - N/g$ (entspricht ca. 27-42% der angegebenen CEC). Ein Zusammenhang mit der Durchflusssgeschwindigkeit konnte dabei nicht festgestellt werden. Mit einer Schwelle für die Konzentrationshöhe von 5 mg $NH_4 - N/L$, die der Vorgabe der Einleitungskonzentration in den Vorfluter entspricht, konnte der Durchbruch bereits im Bereich von 50-100 BV abgeschätzt werden. Die Standzeit des natürlichen Vergleichszeoliths *CLP85+* (Versuchsreihe IV-D-02) lag bei der mittleren Durchflusssgeschwindigkeit, trotz höherer errechneter Beladung von 7,20 mg/g, bei ca. 550 BV (entspricht ca. 34-43% der CEC). Der Durchbruch konnte ebenfalls im Bereich von 50-100 BV abgeschätzt werden. Das synthetische Produkt *KÖSTROLITH*[®] 13XBFK (Versuchsreihe IV-D-01), wies eine Standzeit von ca. 630 BV und einen Durchbruch im Bereich von 250-325 BV auf. Die Beladungshöhe bei Erreichen der Sättigung, errechnete sich zu 15,60 mg- $NH_4 - N/g$. Die typische S-Form der Durchbruchskurve ließ sich nur bei Versuch IV-D-01 erkennen. Generell konnten Schwankungen in der Ammonium-Konzentration des Ablaufs im Sättigungsbereich beobachtet werden, die womöglich mit Temperaturschwankungen oder Desorption durch Leitungswasser aufgrund der darin enthaltenen Kationen (z.B. Calcium) zurückzuführen sind. Beim synthetischen Zeolithprodukt (IV-D-01) kam es im Zuge der Spülung mit Deionat zu Beginn des Versuches zu geringer Desorption von Natrium. Im Zuge des folgenden Versuchsdurchlaufs, konnten durch eine längere Versuchsdurchführung, nach Erreichen der Sättigungsgrenze, Desorptions-Prozesse von über 30% des bereits adsorbierten Ammonium-Stickstoffes beobachtet werden. Die Untersuchungen bezüglich Nitrat-Stickstoff ergaben keine signifikanten Erkenntnisse. Die $NO_3 - N$ -Konzentration in den Abläufen der untersuchten Filtersäulen wiesen nur geringe Schwankungen auf, die in der initialen Phase der größten $NH_4 - N$ -Adsorption, mit ca. + 4% am höchsten festzustellen waren.

Für die Inbetriebnahme der Neutralisationsanlage können daraus folgende Schlüsse gezogen werden:

- Unter den untersuchten Randbedingungen (kontinuierlicher Einbau von belastetem Spreng-Ausbruchsmaterial, Trockenperiode von 16 Tagen), muss bei einem kurzen Starkregenereignis mit anschließendem mittleren Drosselabfluss zur Anlage von 2 L/s bzw. 4,0 BV/h (für eine EBCT von 15 min und BV = 1800 L) unter Einsatz des untersuchten natürlichen Klinoptilolith-Zeoliths, mit einer Standzeit eines Filters von ca. 500-700 BV bzw. ca. 5-7 Tagen, sowie Erreichen der Grenzwertkonzentration von 5 mg- $NH_4 - N/L$ innerhalb eines Tages gerechnet werden. Der Durchfluss sollte daher, soweit anlagentechnisch und in Abhängigkeit des Zulaufes, gering gehalten werden um die Kontaktzeit im Filter zu erhöhen.

- Der rasche Durchbruch, lässt auf eine zu hohe Konzentration bzw. eine zu geringe Kontaktzeit schließen.
- Bei Erreichen des Sättigungsniveaus, kann es in Abhängigkeit der Abwasserzusammensetzung zur Rücklösung von adsorbiertem Ammonium aus dem Filter kommen.
- Die im Filterbetrieb zu erwartende $NH_4 - N$ -Beladungshöhe, liegt deutlich unter der Austauschkapazität der untersuchten Materialien. Die in den Säulenversuchen erreichte Beladungshöhe bis Sättigung lag im Bereich von ca. 30-50% der CEC. Aufgrund der realen Randbedingungen (Schwankungen im Zulauf, Zusammensetzung des Sickerwassers etc.) kann es jedoch zu einer weiteren Reduktion der Adsorptionsfähigkeit kommen. Eine niedrigere Zulaufkonzentration, kann zum Beispiel zu einer geringeren Beladungshöhe führen. Die Zulauftemperaturen können mitunter stärkeren Schwankungen unterliegen und vor allem in den Wintermonaten zu einer Verringerung der Adsorptionsfähigkeit beitragen.
- Durch die oben genannten Punkte erschließt sich, dass die serielle Schaltung eines zweiten Filters, nicht nur aus Gründen des Filtertauschs, sondern auch aus Sicherheitsgründen notwendig ist.
- Der pH-Wert im unmittelbaren Zulauf des Zeolithfilters sollte im Bereich von 5-8 liegen.
- Aus den Versuchsergebnissen, lassen sich keine Rückschlüsse auf eine Nitrat-Adsorption des Zeoliths ziehen.
- Bei Erreichen einer Grenzwertkonzentration (z.B. 3,0 mg $NH_4 - N/L$) im Ablauf, ist vom Monitoringsystem eine Warnmeldung auszugeben, die es ermöglicht das Filtermaterial rechtzeitig zu tauschen. Aufgrund der kurzen Durchbruchsdauer bzw. im Falle einer längeren Trockenperiode mit folgenden Belastungsspitzen aus darauffolgenden Niederschlagsereignissen, ist eine Vorhaltung von genügend Ersatzmaterial vorzusehen. Bei Verwendung von natürlichem CLI in granulierter Form (Korngrößenbereich 0,5-2,5 mm) kann eine Einbaudichte von ca. 1000 kg/m³ angenommen werden.

Tab. 5.1: Zusammenfassung der $NH_4 - N$ -Beladung

Versuch	Reihe	Kornfraktion	Zeolith-Füllmenge	$NH_4 - N$ -Konz.	Kontaktzeit	$NH_4 - N$ -Beladung i. M.
		[mm]	[g]	c_0 [mg/L]	[h]	[mg/g]
Natural Zeolite						
I max. Kap.	A	< 0,20	1,0	13.760	2,0	12,75 ± 0,80
	B	0,20-0,63	1,0	13.760	2,0	15,15 ± 0,17
	C	0,63-1,00	1,0	13.760	2,0	16,57 ± 1,11
	D	0,50-1,00	1,0	13.760	2,0	15,27 ± 0,18
II Ads.	A	0,6-1,8	1,0	276	24,0	10,89 ± 0,33
III Equ.	A-a	0,6-1,8	0,5	285	24,0	10,56 ± 0,38
	A-b	0,6-1,8	1,0	285	24,0	10,98 ± 0,61
	A-c	0,6-1,8	3,0	285	24,0	8,76 ± 0,10
	q_{max} -Langmuir:			285	24,0	(35,71)
IV Säule	A (0,35 L/h)	0,6-1,8	76,9-80,0	32	164,0	6,11 ± 0,15
	B (0,20 L/h)	0,6-1,8	78,5-80,7	33	168,9	5,73 ± 0,02
	C (0,29 L/h)	0,6-1,8	78,8-80,6	33	165,8-213,2	6,85 ± 0,21
KÖSTROLITH® 13XBFK						
II Ads.	B	1,6-2,5	1,0	285	24,0	31,07 ± 0,77
III Equ.	B-a	1,6-2,5	0,5	290	24,0	39,36 ± 0,64
	B-b	1,6-2,5	1,0	290	24,0	33,08 ± 0,64
	B-c	1,6-2,5	3,0	290	24,0	19,82 ± 0,17
	q_{max} -Langmuir:			290	24,0	(104,17)
IV Säule	D-1 (0,29 L/h)	1,6-2,5	72,9	32	166,7	15,60
CLP85+						
II Ads.	C	1-2,5	1,0	285	24,0	11,11 ± 0,40
III Equ.	C-a	1-2,5	0,5	275	24,0	14,04 ± 0,68
	C-b	1-2,5	1,0	275	24,0	11,34 ± 0,15
	C-c	1-2,5	3,0	275	24,0	9,57 ± 0,07
	q_{max} -Langmuir:			275	24,0	(39,68)
IV Säule	D-2 (0,27 L/h)	1-2,5	73,4	32	142,0	7,20

Anhang A

Anhang A

A.1 ad Versuch I -maximale Austauschkapazität

Tab. A.1: Versuch I- Versuchsergebnisse der Beladungsphase mit $NH_4 - N$: Mittel der pH-Wert-Messungen

Beladungsphase- pH-Wert				
01 Probe	02 Kornfraktion [mm]	03 pH-Wert i.M. Durchgang 1	04 pH-Wert i.M. Durchgang 2	05 pH-Wert i.M. Durchgang 3
I-A	< 0,20	7,43 ± 0,02	7,34 ± 0,00	7,32 ± 0,01
I-B	0,20-0,63	7,31 ± 0,02	7,35 ± 0,01	7,34 ± 0,00
I-C	0,63-1,00	7,32 ± 0,01	7,34 ± 0,00	7,33 ± 0,00
I-D	*0,50-1,00	7,32 ± 0,02	7,33 ± 0,00	7,31 ± 0,00
I-S-1	Stammlösung	7,29	7,31	7,29

Tab. A.2: Versuch I- Versuchsergebnisse der Desorption: Mittel der pH-Wert-Messungen

Entladungsphase				
01 Probe	02 Kornfraktion [mm]	03 pH-Wert i.M. Durchgang 1	04 pH-Wert i.M. Durchgang 2	05 pH-Wert i.M. Durchgang 3
I-A	< 0,20	6,79 ± 0,09	6,44 ± 0,03	6,39 ± 0,08
I-B	0,20-0,63	7,08 ± 0,14	6,85 ± 0,05	6,75 ± 0,03
I-C	0,63-1,00	7,24 ± 0,10	7,01 ± 0,12	6,73 ± 0,09
I-D	*0,50-1,00	7,41 ± 0,06	7,06 ± 0,07	6,78 ± 0,04
I-S-2(KCL)	Stammlösung	6,10	6,02	6,08

A.2 ad Versuch II–Adsorption

A.2.1 ad Detaillergebnisse Versuchsreihe II-A (*Natural Zeolite*)

Tab. A.3: Auswertung $\text{NO}_3 - \text{N}$ -Beladung/Entladung, Versuchsreihe II-A (*Natural Zeolite*)

01 Kolben	02 Zeit- differenz	03 Zeolith gewogen M_Z	04 Vol- umen V_L	05 Konzen- tration c $\text{NO}_3 - \text{N}$	06 Konz. Stamml. $c_{0,M}$ $\text{NO}_3 - \text{N}$	07 Beladung q $\text{NO}_3 - \text{N}$	08 Beladung i.M. q_M $\text{NO}_3 - \text{N}$	09 Stabw. Beladung s_q $\text{NO}_3 - \text{N}$
	[hh:mm]	[g]	[L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/g]	[mg/g]	[mg/g]
A1	00:06	1,0045	0,3000	395,1	399,8	1,39		
A2	00:06	1,0020	0,3000	405,8	399,8	-1,81	-1,03	2,13
A3	00:07	1,0005	0,3000	408,6	399,8	-2,65		
A1	00:17	1,0045	0,2939	(389,0)	400,2	(3,28)		
A2	00:17	1,0020	0,2939	402,5	400,2	-0,67	-1,64	1,37
A3	00:17	1,0005	0,2939	409,1	400,2	-2,61		
A1	01:02	1,0045	0,2878	405,2	401,7	-1,02		
A2	01:02	1,0020	0,2878	406,9	401,7	-1,51	-1,53	0,52
A3	01:03	1,0005	0,2878	408,8	401,7	-2,06		
A1	24:04	1,045	0,2816	394,5	393,4	-0,31		
A2	24:07	1,0020	0,2816	399,4	393,4	-1,69	-1,32	0,89
A3	24:08	1,0005	0,2816	400,4	393,4	-1,97		

Tab. A.4: Ergebnisse pH-Wert- und Temperaturmessungen, Versuchsreihe II-A (*Natural Zeolite*)

01 Kolben	02 Zeitdifferenz	03 pH-Wert	04 pH-Wert i. M.	05 Temp.	06 Temp. i. M.
	[hh:mm]	[-]	[-]	[°C]	[°C]
A1	01:05	6,63		22,8	
A2	01:08	6,58	6,58 ± 0,04	22,8	22,8 ± 0,0
A3	01:11	6,53		22,7	
A1	24:10	7,28			
A2	24:13	7,28	7,29 ± 0,01		
A3	24:15	7,30			

Tab. A.5: Analyseergebnisse Ammonium und Nitrat, sowie pH- und Temperaturmesswerte der Stammlösung, II-A-S (*Natural Zeolite*)

01 Kolben	02 Zeitdifferenz	03 Vol. V_L	04 Konz. c_{S,NH_4-N} $NH_4 - N$	05 Konz. c_{S,NO_3-N} $NO_3 - N$	06 pH-Wert	07 Temp.
	[hh:mm]	[L]	[mg/L]	[mg/L]	[-]	[°C]
S1	-00:20	0,3000	278,8	396,5		
S1	00:05	0,2939	275,3	397,0		
S1	00:16	0,2878	274,8	395,9		
S1	00:56	0,2816	274,8	398,5	6,26	23,0
S1	01:20	0,2755	275,4	394,1	5,93	22,6
S1	24:02	0,2694	274,5	389,5	6,10	23,9
S2	-00:12	0,3000	280,7	400,7		
S2	00:05	0,2939	281,7	402,5		
S2	00:16	0,2878	276,2	404,5		
S2	00:56	0,2816	275,0	404,8	5,92	23,0
S2	01:20	0,2755	278,4	407,0	5,80	22,7
S2	24:02	0,2694	276,8	397,3	5,95	23,9
Mittelwert:			$276,9 \pm 2,4$	$399,0 \pm 4,8$	$5,99 \pm 0,15$	$23,2 \pm 0,5$

A.2.2 ad Detailliergebnisse Versuchsreihe II-B (KÖSTROLITH®)**Tab. A.6:** Auswertung NO_3 -Beladung, Versuchsreihe II-B, KÖSTROLITH®

01 Kolben	02 Zeit- differenz	03 Zeolith gewogen M_Z	04 Vol- umen V_L	05 Konzen- tration c $NO_3 - N$	06 Konz. Stamml. $c_{0,M}$ $NO_3 - N$	07 Beladung q $NO_3 - N$	08 Beladung i.M. q_M $NO_3 - N$	09 Stabw. Beladung s_q $NO_3 - N$
	[hh:mm]	[g]	[L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/g]	[mg/g]	[mg/g]
B1	00:06	1,0045	0,3000	409,61	404,3	-1,58		
B2	00:05	1,0050	0,3000	411,8	404,3	-1	-1,63	0,58
B3	00:06	1,0040	0,3000	407,9	404,3	-1,08		
B1	00:16	1,0045	0,2937	414,3	412,3	-0,85		
B2	00:16	1,0050	0,2937	424,2	412,3	-3,48	-2,03	2,05
B3	00:16	1,0040	0,2937	(438,9)	412,3	(-7,78)		
B1	01:01	1,0045	0,2873	430,2	409,0	-6,06		
B2	01:01	1,0050	0,2873	429,9	409,0	-5,98	-5,81	0,37
B3	01:01	1,0040	0,2873	427,8	409,0	-5,38		
B1	24:01	1,0045	0,2810	405,4	406,9	0,42		
B2	24:01	1,0050	0,2810	410,3	406,9	-0,95	-0,24	0,69
B3	24:02	1,0040	0,2810	407,6	406,9	-0,20		

Tab. A.7: Ergebnisse pH-Wert- und Temperaturmessungen, Versuchsreihe II-B, *KÖSTROLITH*[®]

01 Kolben	02 Zeitdifferenz	03 pH-Wert	04 pH-Wert i. M.	05 Temp.	06 Temp. i. M.
	[hh:mm]	[-]	[-]	[°C]	[°C]
B1	01:05	7,33	$7,35 \pm 0,02$	23,5	$23,7 \pm 0,2$
B2	01:06	7,37		23,7	
B3	01:08	7,35		23,9	
B1	24:15	7,91	$7,89 \pm 0,02$	24,4	$24,5 \pm 0,1$
B2	24:16	7,91		24,6	
B3	24:17	7,86		24,6	

Tab. A.8: Analyseergebnisse Ammonium und Nitrat, sowie pH- und Temperaturmesswerte der Stammlösung, II-B-S, *KÖSTROLITH*[®]

01 Kolben	02 Zeitdifferenz	03 Vol. V_L	04 Konz. c_{S,NH_4-N} $NH_4 - N$	05 Konz. c_{S,NO_3-N} NO_3	06 pH-Wert	07 Temp.
	[hh:mm]	[L]	[mg/L]	[mg/L]	[-]	[°C]
S1	-01:37	0,3000	288,6	404,3	5,61 5,40	23,3 23,0
S1	-01:23	0,2937	287,2	412,3		
S1	-00:14	0,2837	288,8	409,0		
S1	22:31	0,2694	276,2	405,9		
S2	22:32		284,1	403,7	5,67	22,9
Mittelwert:			$285,0 \pm 4,7$	$407,0 \pm 3,2$	$5,56 \pm 0,12$	$23,1 \pm 0,2$

A.2.3 ad Detailergebnisse Versuchsreihe II-C (*CLP85+*)**Tab. A.9:** Auswertung NO_3 -Beladung Versuchsreihe II-C (*CLP85+*)

01 Kolben	02 Zeit- differenz	03 Zeolith gewogen M_Z	04 Vol- umen V_L	05 Konz- entration c $NO_3 - N$	06 Konz. Stamml. $c_{0,M}$ $NO_3 - N$	07 Beladung q $NO_3 - N$	08 Beladung i.M. q_M $NO_3 - N$	09 Stabw. Beladung s_q $NO_3 - N$
	[hh:mm]	[g]	[L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/g]	[mg/g]	[mg/g]
C1	00:05	1,0057	0,3000	405,7	404,3	-0,42	-0,54	0,24
C2	00:05	1,0011	0,3000	405,6	404,3	-0,39		
C3	00:04	1,0000	0,3000	407,0	404,3	-0,81		
C1	00:14	1,0057	0,2937	401,9	412,3	3,04	2,59	0,63
C2	00:14	1,0011	0,2937	405,0	412,3	2,14		
C3	00:13	1,0000	0,2937	(403,0)	412,3	(2,73)		
C1	01:00	1,0045	0,2873	405,6	409,0	0,97	1,02	0,06
C2	01:00	1,0011	0,2873	405,3	409,0	1,06		
C3	00:59	1,0000	0,2873	(407,2)	409,0	(0,52)		
C1	23:59	1,0057	0,2810	401,6	406,9	1,48	0,34	0,99
C2	24:00	1,0011	0,2810	407,4	406,9	-0,14		
C3	24:00	1,0000	0,2810	408,0	406,9	-0,31		

Tab. A.10: Ergebnisse pH-Wert- und Temperaturmessungen, Versuchsreihe II-C (*CLP85+*)

01 Kolben	02 Zeitdifferenz	03 pH-Wert	04 pH-Wert i. M.	05 Temp.	06 Temp. i. M.
	[hh:mm]	[-]	[-]	[°C]	[°C]
C1	01:07	6,03	$5,96 \pm 0,05$	24,0	$24,1 \pm 0,1$
C2	01:08	5,92		24,1	
C3	01:09	5,94		24,3	
C1	24:14	6,72	$6,58 \pm 0,10$	23,4	$23,6 \pm 0,1$
C2	24:17	6,48		23,7	
C3	24:19	6,54		23,7	

Tab. A.11: Analyseergebnisse Ammonium und Nitrat, sowie pH- und Temperaturmesswerte der Stammlösung, II-C-S (*CLP85+*)

01 Kolben	02 Zeitdifferenz	03 Vol. V_L	04 Konz. c_{S,NH_4-N} $NH_4 - N$	05 Konz. c_{S,NO_3-N} $NO_3 - N$	06 pH-Wert	07 Temp.
	[hh:mm]	[L]	[mg/L]	[mg/L]	[-]	[°C]
S1	01:47	0,3000	288,6	404,3	5,61 5,40	23,3 23,0
S1	02:02	0,2937	287,2	412,3		
S1	03:10	0,2837	288,8	409,0		
S1	25:55	0,2694	276,2	405,9		
S2	25:56		284,1	403,7	5,67	22,9
Mittelwert:			$285,0 \pm 4,7$	$407,0 \pm 3,2$	$5,56 \pm 0,12$	$23,1 \pm 0,2$

A.3 ad Versuch III–Gleichgewicht

A.3.1 ad Detaillergebnisse Versuchsreihe III-A (*Natural Zeolite*)

Tab. A.12: Auswertung NO_3 -Beladung/Änderung Versuchsreihe III-A mit 0,5, 1,0 und 3,0 g Zeolith (*Natural Zeolite*)

01 Kolben	02 Zeit- differenz	03 Zeolith gewogen M_Z	04 Vol- umen V_L	05 Konzen- tration c_{eq} $\text{NO}_3 - \text{N}$	06 Konz. Stamml. $c_{0,M}$ $\text{NO}_3 - \text{N}$	07 Beladung q_{eq} $\text{NO}_3 - \text{N}$	08 Beladung i.M. q_M $\text{NO}_3 - \text{N}$	09 Stabw. Beladung s_{qeq} $\text{NO}_3 - \text{N}$
	[hh:mm]	[g]	[L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/g]	[mg/g]	[mg/g]
a1	18:02	0,5010	0,3000	408,9	402,7	-3,71		
a2	18:02	0,5010	0,3000	(410,8)	402,7	(-4,85)	-2,99	1,02
a3	18:02	0,5030	0,3000	406,5	402,7	-2,27		
a1	24:09	0,5010	0,2937	408,5	401,8	-3,93		
a2	24:09	0,5010	0,2937	(412,0)	401,8	(-5,98)	-2,58	1,91
a3	24:10	0,5030	0,2937	403,9	401,8	-1,23		
b1	18:10	1,0020	0,3000	409,1	402,7	-1,92		
b2	18:11	1,0030	0,3000	407,0	402,7	-1,29	-1,26	0,67
b3	18:11	1,0020	0,3000	404,6	402,7	-0,57		
b1	24:17	1,0020	0,2937	402,3	401,8	-0,15		
b2	24:17	1,0030	0,2937	404,1	401,8	-0,67	-0,74	0,63
b3	24:17	1,0020	0,2937	406,6	401,8	-1,41		
c1	18:17	3,0020	0,3000	396,1	402,7	0,66		
c2	18:17	3,0030	0,3000	406,5	402,7	-0,38	-0,10	0,67
c3	18:17	3,0010	0,3000	408,6	402,7	-0,59		
c1	24:22	3,0020	0,2937	403,5	401,8	-0,17		
c2	24:23	3,0030	0,2937	407,2	401,8	-0,53	-0,34	0,18
c3	24:29	3,0010	0,2937	405,1	401,8	-0,32		

Tab. A.13: Ergebnisse pH-Wert- und Temperaturmessungen, Versuchsreihe III-A (*Natural Zeolite*)

01 Kolben	02 Zeitdifferenz	03 pH-Wert	04 pH-Wert i. M.	05 Temp.	06 Temp. i. M.
	[hh:mm]	[-]	[-]	[°C]	[°C]
a1	18:27	6,91	$6,86 \pm 0,04$	23,5	$23,8 \pm 0,2$
a2	18:29	6,83		24,0	
a3	18:30	6,83		23,8	
a1	24:39	6,90	$6,85 \pm 0,04$	23,5	$23,7 \pm 0,1$
a2	24:40	6,82		23,8	
a3	24:42	6,83		23,7	
b1	18:32	7,12	$7,15 \pm 0,02$	23,8	$23,9 \pm 0,1$
b2	18:33	7,17		24,1	
b3	18:34	7,15		23,9	
b1	24:37	7,13	$7,15 \pm 0,02$	23,6	$23,8 \pm 0,1$
b2	24:38	7,17		23,9	
b3	24:38	7,15		23,8	
c1	18:35	7,57	$7,56 \pm 0,01$	23,6	$23,8 \pm 0,2$
c2	18:36	7,54		24,0	
c3	18:37	7,57		23,7	
c1	24:49	7,55	$7,54 \pm 0,01$	23,5	$23,6 \pm 0,1$
c2	24:50	7,52		23,8	
c3	24:51	7,54		23,6	

Tab. A.14: Analyseergebnisse Ammonium und Nitrat, sowie pH- und Temperaturmesswerte der Stammlösung, III-S (*Natural Zeolite*)

01 Kolben	02 Zeitdifferenz	03 Vol. V_L	04 Konz. c_{S,NH_4-N} $NH_4 - N$	05 Konz. c_{S,NO_3-N} $NO_3 - N$	06 pH-Wert	07 Temp.
	[hh:mm]	[L]	[mg/L]	[mg/L]	[-]	[°C]
S1	-00:05	0,3000	284,0	398,7	5,98	21,9
S1	17:59	0,2937	283,3	402,5		
S1	24:09	0,2874	285,3	402,9		
S2	-00:04	0,3000	286,0	407,8	6,00 5,83	21,9 22,4
S2	18:00	0,2937	288,5	402,9		
S2	24:09	0,2874	283,2	399,9		
Mittelwert:			$285,1 \pm 0,08$	$402,6 \pm 2,9$	$5,94 \pm 0,08$	$22,1 \pm 0,2$

A.3.2 ad Detailliergebnisse Versuchsreihe III-B, KÖSTROLITH®

Tab. A.15: Auswertung $\text{NO}_3 - \text{N}$ -Beladung/Änderung Versuchsreihe III-B mit 0,5, 1,0 und 3,0 g Zeolith, KÖSTROLITH®

01 Kolben	02 Zeit- differenz	03 Zeolith gewogen M_Z	04 Vol- umen V_L	05 Konzen- tration c $\text{NO}_3 - \text{N}$	06 Konz. Stamml. $c_{0,M}$ $\text{NO}_3 - \text{N}$	07 Beladung q $\text{NO}_3 - \text{N}$	08 Beladung i.M. q_M $\text{NO}_3 - \text{N}$	09 Stabw. Beladung s_q $\text{NO}_3 - \text{N}$
	[hh:mm]	[g]	[L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/g]	[mg/g]	[mg/g]
a1	18:02	0,5008	0,3000	405,5	401,3	-2,55		
a2	18:02	0,5028	0,3000	403,5	401,3	-1,34	-1,80	0,65
a3	18:02	0,5047	0,3000	403,8	401,3	-1,52		
a1	24:00	0,5008	0,2937	(389,4)	402,0	(7,36)		
a2	24:00	0,5028	0,2937	403,8	402,0	-1,08	-1,19	0,16
a3	24:00	0,5047	0,2937	404,2	402,0	-1,31		
b1	18:10	1,0023	0,3000	402,2	401,3	-0,28		
b2	18:10	1,0024	0,3000	400,9	401,3	0,10	-0,23	0,32
b3	18:10	1,0208	0,3000	403	401,3	-0,52		
b1	24:07	1,0023	0,2937	400,8	402,0	0,34		
b2	24:07	1,0024	0,2937	402,3	402,0	-0,10	-0,44	1,00
b3	24:07	1,0208	0,2937	407,3	402,0	-1,57		
c1	18:16	3,0083	0,3000	401,5	401,3	-0,02		
c2	18:16	3,0012	0,3000	403,2	401,3	-0,19	-0,12	0,09
c3	18:16	3,0062	0,3000	402,8	401,3	-0,15		
c1	24:14	3,0083	0,2937	403,2	402,0	-0,12		
c2	24:14	3,0012	0,2937	406,8	402,0	-0,47	-0,34	0,19
c3	24:14	3,0062	0,2937	406,3	402,0	-0,42		

Tab. A.17: Analyseergebnisse Ammonium und Nitrat, sowie pH- und Temperaturmesswerte der Stammlösung, III-S, *KÖSTROLITH*[®]

01 Kolben	02 Zeitdifferenz	03 Vol. V_L	04 Konz. c_{S,NH_4-N} $NH_4 - N$	05 Konz. c_{S,NO_3-N} $NO_3 - N$	06 pH-Wert	07 Temp.
	[hh:mm]	[L]	[mg/L]	[mg/L]	[-]	[°C]
S1	-00:03	0,3000	283,0	395,8	5,59	23,2
S1	17:57	0,2937	286,1	395,8	5,59	22,1
S1	23:57	0,2874	291,6	400,1	5,65	22,1
S2	-00:02	0,3000	289,7	405,4	5,59	23,2
S2	17:58	0,2937	291,5	406,7	5,49	22,1
S2	23:58	0,2874	292,5	403,8	5,55	22,2
Mittelwert:			$289,1 \pm 3,4$	$401,3 \pm 4,4$	$5,58 \pm 0,05$	$22,5 \pm 0,5$

Tab. A.16: Ergebnisse pH-Wert- und Temperaturmessungen, Versuchsreihe III-B, *KÖSTROLITH*[®]

01 Kolben	02 Zeitdifferenz	03 pH-Wert	04 pH-Wert i. M.	05 Temp.	06 Temp. i. M.
	[hh:mm]	[-]	[-]	[°C]	[°C]
a1	18:42	7,26	$7,26 \pm 0,01$	23,6	$23,9 \pm 0,2$
a2	18:44	7,27		24,1	
a3	18:45	7,25		23,9	
a1	24:40	7,21	$7,21 \pm 0,00$	23,7	$23,9 \pm 0,1$
a2	24:43	7,21		24,1	
a3	24:46	7,22		23,8	
b1	18:46	7,63	$7,63 \pm 0,01$	23,9	$24,0 \pm 0,2$
b2	18:48	7,64		24,2	
b3	18:49	7,62		24,0	
b1	24:49	7,50	$7,51 \pm 0,00$	23,8	$23,9 \pm 0,1$
b2	24:51	7,51		24,1	
b3	24:53	7,51		23,9	
c1	18:51	8,35	$8,33 \pm 0,02$	23,7	$23,8 \pm 0,2$
c2	18:54	8,35		24,0	
c3	18:56	8,30		23,8	
c1	24:56	8,03	$8,03 \pm 0,01$	23,7	$23,8 \pm 0,1$
c2	24:59	8,04		23,9	
c3	25:02	8,02		23,8	

A.3.3 ad Detaillerggebnisse Versuchsreihe III-C (CLP85+)

Tab. A.18: Auswertung $\text{NO}_3 - \text{N}$ -Beladung/Änderung Versuchsreihe III-B mit 0,5, 1,0 und 3,0 g Zeolith (CLP85+)

01 Kolben	02 Zeit- differenz	03 Zeolith gewogen M_Z	04 Vol- umen V_L	05 Konzen- tration c $\text{NO}_3 - \text{N}$	06 Konz. Stamml. $c_{0,M}$ $\text{NO}_3 - \text{N}$	07 Beladung q $\text{NO}_3 - \text{N}$	08 Beladung i.M. q_M $\text{NO}_3 - \text{N}$	09 Stabw. Beladung s_q $\text{NO}_3 - \text{N}$
	[hh:mm]	[g]	[L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/g]	[mg/g]	[mg/g]
a1	18:05	0,5022	0,3000	390,6	392,5	1,14	-0,78	2,71
a2	18:05	0,5010	0,3000	397,0	392,5	-2,69		
a1	24:02	0,5022	0,2937	391,7	393,1	0,80	-0,02	1,16
a2	24:01	0,5010	0,2937	394,5	393,1	-0,84		
b1	18:08	1,0013	0,3000	388,7	392,5	1,14	0,54	0,85
b2	18:08	1,0000	0,3000	392,7	392,5	-0,06		
b1	24:04	1,0013	0,2937	387,6	393,1	1,60	0,66	1,33
b2	24:04	1,0000	0,2937	394,0	393,1	-0,27		
c1	18:12	3,0000	0,3000	387,4	392,5	0,51	0,33	0,25
c2	18:13	3,0008	0,3000	390,9	392,5	0,16		
c1	24:08	3,0000	0,2937	394,0	393,1	-0,09	-0,23	0,19
c2	24:08	3,0008	0,2937	396,8	393,1	-0,37		

Tab. A.19: Ergebnisse pH-Wert- und Temperaturmessungen, Versuchsreihe III-C (*CLP85+*)

01 Kolben	02 Zeitdifferenz [hh:mm]	03 pH-Wert [-]	04 pH-Wert i. M. [-]	05 Temp. [°C]	06 Temp. i. M. [°C]
a1	18:21	6,32	$6,27 \pm 0,05$	23,2	$23,5 \pm 0,3$
a2	18:25	6,22		23,8	
a1	24:06	6,42	$6,34 \pm 0,09$	23,4	$23,5 \pm 0,1$
a2	24:09	6,25		23,6	
b1	18:27	6,38	$6,45 \pm 0,07$	24,1	$24,3 \pm 0,1$
b2	18:30	6,52		24,4	
b1	24:12	6,35	$6,42 \pm 0,07$	23,9	$24,0 \pm 0,1$
b2	24:16	6,48		24,1	
c1	18:31	7,16	$7,07 \pm 0,10$	23,9	$24,0 \pm 0,1$
c2	18:31	6,97		24,1	
c1	24:19	7,16	$7,06 \pm 0,11$	23,8	$23,9 \pm 0,1$
c2	24:23	6,95		24,0	

Tab. A.20: Analyseergebnisse Ammonium und Nitrat, sowie pH- und Temperaturmesswerte der Stammlösung, III-S (Teil von II-S, Tabelle A.5) (*CLP85+*)

01 Kolben	02 Zeitdifferenz [hh:mm]	03 Vol. V_L [L]	04 Konz. c_{S,NH_4-N} $NH_4 - N$ [mg/L]	05 Konz. c_{S,NO_3-N} $NO_3 - N$ [mg/L]	06 pH-Wert [-]	07 Temp. [°C]
S1	-00:07	0,2755	275,4	394,1	5,93	22,6
S1	22:25	0,2694	274,5	389,5	6,10	23,9
S2	-00:07	0,2755	278,4	407,0	5,80	22,7
S2	22:25	0,2694	276,8	397,3	5,95	23,9
S3	-00:06	0,3000	278,1	406,9	6,03	23,2
S3	17:52	0,2938	273,7	392,5	5,79	22,0
S3	23:49	0,2875	273,8	392,4	5,80	22,2
Mittelwert:			$275,8 \pm 1,8$	$397,1 \pm 6,6$	$5,91 \pm 0,11$	$22,9 \pm 0,7$

A.4 ad Versuch IV- Säulenversuche

A.4.1 ad Versuch IV-A- (Natural Zeolite, DM 3,17 mm)

Tab. A.21: $NH_4 - N$ und $NO_3 - N$ -Konzentration der Stammlösung/Zulauf; pH und Temp. IV-A-01/02

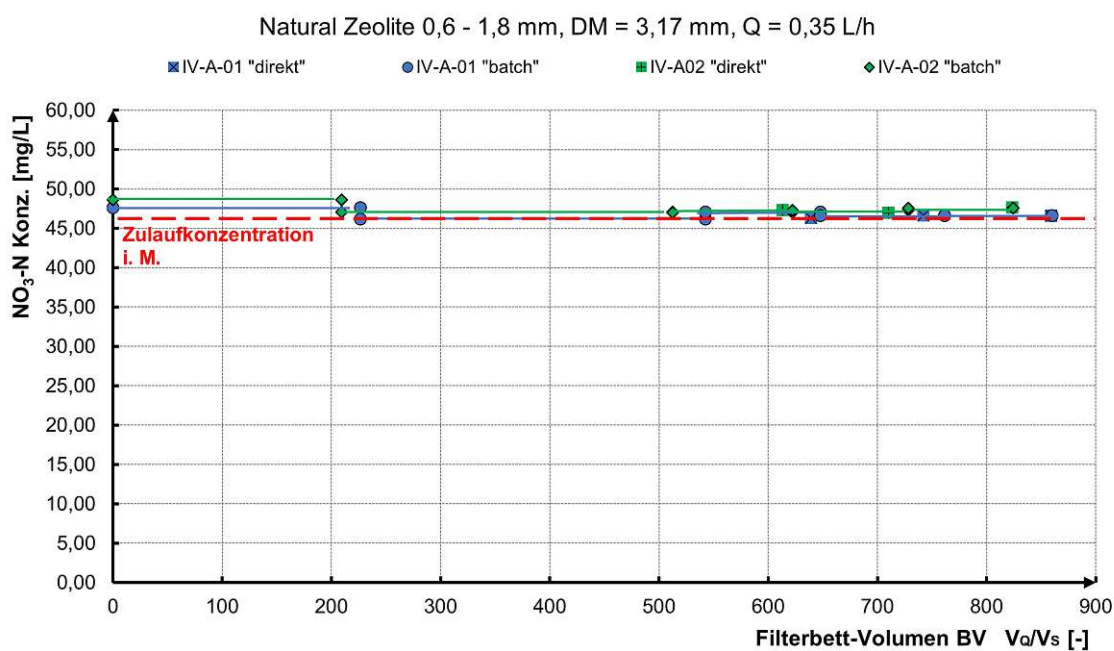
01 Zeit- diff.	02 Konz. Stamml.	03 Konz. Batch Stamml.	04 Stamml.	05 Konz. Batch Stamml.	06 Konz. Temp. Stamml.	07 pH Stamml.
	$c_{0,D}$ $NH_4 - N$	$c_{0,B}$ $NH_4 - N$	$c_{0,D}$ $NO_3 - N$	$c_{0,B}$ $NO_3 - N$		
[h/d]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[°C]	[-]
00/0,0	32,37	/	45,86	/	14,0	7,66
46/1,9	32,62	32,50	47,44	46,65	21,7	7,61
119/5,0	31,90	32,26	46,30	46,87	22,1	7,99
142/5,9	31,65	31,78	46,40	46,35	22,0	7,93
169/7,0	31,39	31,52	46,52	46,46	22,2	8,13
168,6/7,0	33,23	/	46,03		11,8	7,8
191/7,9	32,87	33,05	46,65	46,59	20,0	7,85
Mittelwerte:	32,13		46,46		19,1	7,85
StAbw:	$\pm 0,62$		$\pm 0,47$		$\pm 4,0$	$\pm 0,17$

Tab. A.22: $NO_3 - N$ Analyseergebnisse, Verhältnis c/c_0 und Beladung/Entladung; IV-A-01

IV-A-01: Säulenfüllung, Masse Zeolith: $M_Z = 82,1/76,9 \text{ g}$							
01 Zeit- differenz	02 Temp Batch	03 pH Batch	04 Konz. Batch c_B $NO_3 - N$	05 $c_B/c_{0,B}$	06 Konz. direkt c_D $NO_3 - N$	07 $c_D/c_{0,D}$	08 Nitrat-N gebunden $NO_3 - N$
[h]	[°C]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg]
46,0	21,7	8,02	47,57	1,02	/	/	-16,71
119,2	22,1	8,19	46,14	0,98	/	/	17,64
140,6					46,33	1,00	
142,5	22,1	8,05	46,40	1,01			-5,67
146,0					46,63	1,00	
168,6	22,3	8,23	46,52	1,00			-1,15
190,5					46,60	1,00	
191,7	21,2	8,15	46,65	1,00			-0,04
Mittel:	$21,9 \pm 0,4$				Summe:		-5,9

Tab. A.23: $\text{NO}_3 - \text{N}$ Analyseergebnisse, Verhältnis c/c_0 und Beladung/Entladung; IV-A-02

IV-A-01: Säulenfüllung, Masse Zeolith: $M_Z = 82,1/76,9 \text{ g}$							
01 Zeit- differenz	02 Temp Batch	03 pH Batch	04 Konz. Batch c_B $\text{NO}_3 - \text{N}$	05 $c_B/c_{0,B}$	06 Konz. direkt c_D $\text{NO}_3 - \text{N}$	07 $c_D/c_{0,D}$	08 Nitrat-N gebunden $\text{NO}_3 - \text{N}$
[h]	[°C]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg]
46,0	21,1	7,98	48,64	1,04	/	/	-36,15
119,2	22,6	8,17	47,07	1,00	/	/	-4,83
140,6					47,32	1,02	
142,5	22,5	7,98	47,02	1,01			-5,51
146,0					47,00	1,01	
168,6	22,5	8,20	47,27	1,02			-7,19
190,5					47,67	1,02	
191,7	/	8,11	47,54	1,02			-7,32
Mittel:	$22,4 \pm 0,2$					Summe:	-61,0

**Abb. A.1:** Auswertung $\text{NO}_3\text{-N}$ -Konzentration/Filterbettvolumen für IV-A

A.4.2 ad Versuch IV-B (Natural Zeolite, DM 1,85 mm)

Tab. A.24: NH_4-N und NO_3-N -Konzentration der Stammlösung, pH und Temp: IV-B-01/02

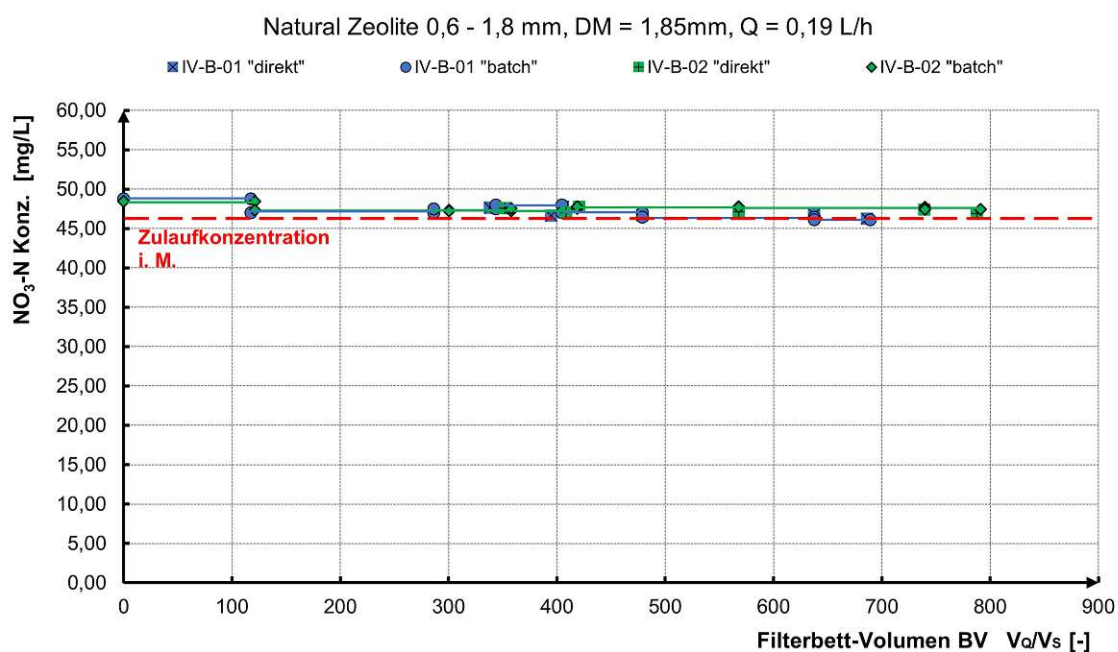
01 Zeit- diff.	02 Konz. Stamml.	03 Konz. Batch Stamml.	04 Konz. Stamml.	05 Konz. Batch Stamml.	06 Temp. Stamml.	07 pH Stamml.
	$NH_4 - N$	$c_{0,D}$ $NH_4 - N$	$c_{0,B}$ $NO_3 - N$	$c_{0,D}$ $NO_3 - N$	$c_{0,B}$	
[h/d]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[°C]	[-]
00/0,0	32,37	/	45,86		14,0	7,66
46,4/1,9	32,62	32,50	47,44	46,65	21,7	7,61
119,6/5,0	31,90	32,26	46,3	46,87	22,1	7,99
143,1/6,0	31,65	31,78	46,40	46,35	22,0	7,93
168,9/7,0	31,39	31,52	46,52	46,46	22,2	8,13
168,9/7,0	33,23	/	46,03		11,8	7,81
199,0/8,3	32,87	33,05	46,65	46,34	20,0	7,85
200,5/8,4	32,54	32,71	46,23	46,44	21,7	7,88
272,2/11,3	33,26	32,90	46,81	46,52	22,3	7,91
294,0/12,2	33,33	33,30	46,22	46,52	22,7	7,87
Mittelwerte:	32,52		46,45		20,1	7,86
StAbw:	$\pm 0,65$		$\pm 0,42$		$\pm 3,7$	$\pm 0,14$

Tab. A.25: $NO_3 - N$ Analyseergebnisse, Verhältnis c/c_0 und Beladung; IV-B-01

IV-A-01: Säulenfüllung, Masse Zeolith: $M_Z = 80,7 \text{ g}$							
01 Zeit- differenz	02 Temp Batch	03 pH Batch	04 Konz. Batch c_B $NO_3 - N$	05 $c_B/c_{0,B}$	06 Konz. direkt c_D $NO_3 - N$	07 $c_D/c_{0,D}$	08 Nitrat-N gebunden $NO_3 - N$
[h]	[°C]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg]
46,4	21,8	8,15	48,74	1,04	/	/	-19,59
119,6	22,3	8,28	46,93	1,00	/	/	-0,81
140,9					47,61	1,03	
143,1	22,2	8,09	47,47	1,02			-5,14
164,6					46,63	1,00	
168,9	22,3	8,26	47,96	1,03			-7,28
177,8					47,71	1,02	
200,4					46,70	1,01	
200,5	22,0	8,18	46,93	1,01			-2,90
272,0					46,80	1,00	
272,2	22,1	8,18	46,38	1,00			1,77
292,5					46,23	1,00	
294,0	21,9	8,13	46,06	0,99			1,88
Mittel:	$22,1 \pm 0,2$				Summe:		-32,1

Tab. A.26: $\text{NO}_3 - \text{N}$ Analyseergebnisse, Verhältnis c/c_0 und Beladung; IV-B-02

IV-A-01: Säulenfüllung, Masse Zeolith: $M_Z = 75,7 \text{ g}$							
01 Zeit- differenz	02 Temp Batch	03 pH Batch	04 Konz. Batch c_B $\text{NO}_3 - \text{N}$	05 $c_B/c_{0,B}$	06 Konz. direkt c_D $\text{NO}_3 - \text{N}$	07 $c_D/c_{0,D}$	08 Nitrat-N gebunden $\text{NO}_3 - \text{N}$
[h]	[°C]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg]
46,4	21,9	8,16	48,43	1,04	/	/	-16,69
119,6	22,3	8,25	47,33	1,01	/	/	-6,19
140,9					47,55	1,02	
143,1	22,2	8,09	47,20	1,02			-3,90
164,6					47,00	1,01	
168,9	22,4	8,28	47,53	1,02			-5,19
177,8					47,74	1,02	
200,4					47,12	1,02	
200,5	22,1	8,12	47,76	1,03			-7,82
272,0					47,39	1,01	
272,2	22,1	8,19	47,68	1,02			-14,68
292,5					46,88	1,01	
294,0	21,8	8,14	47,43	1,02			-3,77
Mittel:		22,1 ± 0,2					Summe:
							-58,2

**Abb. A.2:** Auswertung $\text{NO}_3\text{-N}$ -Konzentration/Filterbettvolumen für IV-B

A.4.3 ad Versuch IV-C (Natural Zeolite, DM 2,54 mm)

Tab. A.27: $NH_4 - N$ und $NO_3 - N$ -Konzentration der Stammlösung, pH und Temp.: IV-C-01/02

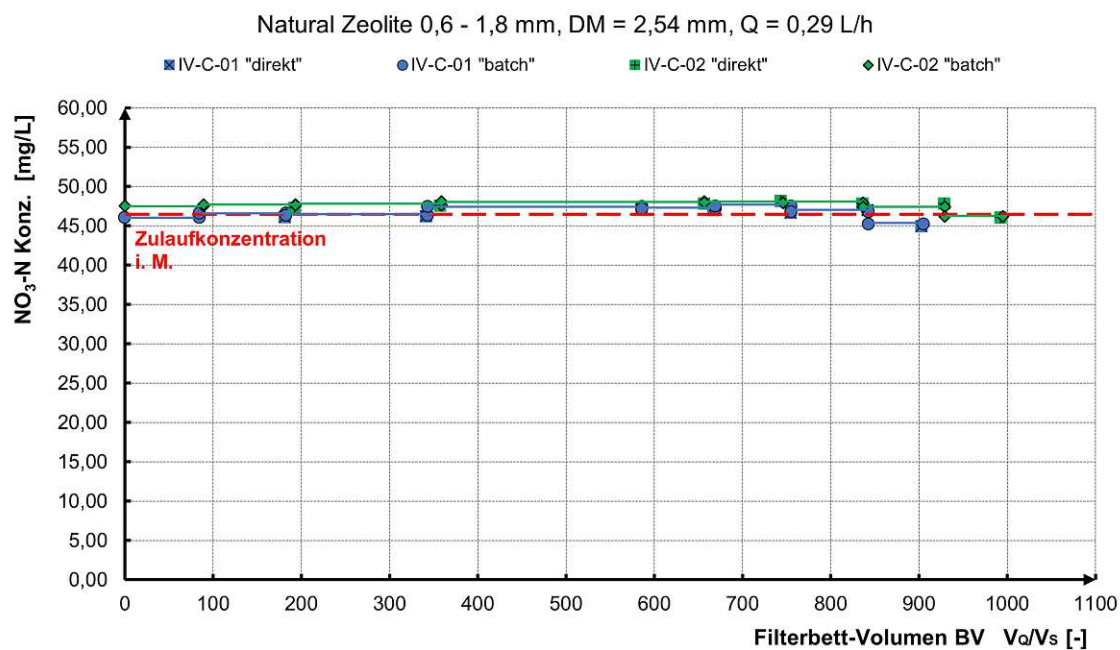
01 Zeit- diff.	02 Konz. Stamml.	03 Konz. Batch Stamml.	04 Konz. Stamml.	05 Konz. Batch Stamml.	06 Temp. Stamml.	07 pH Stamml.
	$c_{0,D}$ $NH_4 - N$	$c_{0,B}$ $NH_4 - N$	$c_{0,D}$ $NO_3 - N$	$c_{0,B}$ $NO_3 - N$		
[h/d]	[mg/L]	[mg/L]		[mg/L]	[mg/L] [°C]	[-]
00/0,0	33,26	/	46,81	/	/	/
21,0/0,9	33,33	33,30	46,22	46,52	22,7	7,87
46,4/1,9	32,89	33,11	46,30	46,26	22,5	7,85
88,8/3,7	32,59	32,74	46,39	46,35	22,3	7,97
89,3/3,	33,00		46,91		14,5	7,88
165,8/6,9	32,57	32,79	46,68	46,80	21,9	7,94
188,5/7,9	31,17	31,87	47,14	46,91	22,1	7,95
213,2/8,9	33,24	32,21	46,94	47,04	22,0	8,01
237,9/9,9	32,83	33,04	46,69	46,82	22,1	8,05
256,4/10,7	31,33	32,08	44,85	45,77	18,7	7,80
Mittelwerte:	32,62		46,69		21,0	7,92
StAbw:	± 0,73		± 0,62		± 2,6	± 0,08

Tab. A.28: $NO_3 - N$ -Analyseergebnisse, Verhältnis c/c_0 und Beladung; IV-C-01

IV-A-01: Säulenfüllung, Masse Zeolith: $M_Z = 78,8 \text{ g}$							
01 Zeit- differenz	02 Temp Batch	03 pH Batch	04 Konz. Batch c_B $NO_3 - N$	05 $c_B/c_{0,B}$	06 Konz. direkt c_D $NO_3 - N$	07 $c_D/c_{0,D}$	08 Nitrat-N gebunden $NO_3 - N$
[h]	[°C]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg]
21,0	22,3	8,15	46,09	0,99	/	/	2,80
46,2					46,11	1,00	
46,4	21,9	8,13	46,62	1,01	/	/	-2,75
88,3					46,23	1,00	
88,8	22,3	8,13	46,33	1,00			0,19
165,7					47,11	1,01	
165,8	21,6	8,18	47,48	1,01			-12,99
187,8					47,03	1,00	
188,5	21,1	8,16	47,17	1,01			-1,69
213,0					46,69	0,99	
213,2	21,0	8,20	47,50	1,01			-3,08
237,7					47,03	1,01	
237,9	21,8	8,20	46,81	1,00			0,03
255,6					44,96	1,00	
256,4	20,4	8,20	45,24	0,99			2,58
Mittel:	21,6 ± 0,6				Summe:		-14,9

Tab. A.29: $\text{NO}_3 - \text{N}$ Analyseergebnisse, Verhältnis c/c_0 und Beladung; IV-C-02

IV-A-01: Säulenfüllung, Masse Zeolith: $M_Z = 80,6 \text{ g}$							
01 Zeit- differenz	02 Temp Batch	03 pH Batch	04 Konz. Batch c_B $\text{NO}_3 - \text{N}$	05 $c_B/c_{0,B}$	06 Konz. direkt c_D $\text{NO}_3 - \text{N}$	07 $c_D/c_{0,D}$	08 Nitrat-N gebunden $\text{NO}_3 - \text{N}$
[h]	[°C]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg]
21,0	22,4	8,20	47,55	1,02	/	/	-6,81
46,2					47,30	1,02	
46,4	22,1	8,09	47,72	1,03	/	/	-11,16
88,3					47,59	1,03	
88,8	22,3	8,12	47,66	1,03			-16,47
165,7					47,86	1,03	
165,8	22,3	8,13	48,08	1,03			-24,36
187,8					48,18	1,02	
188,5	21,7	8,12	48,00	1,02			-7,06
213,0					47,84	1,02	
213,2	21,7	8,17	47,95	1,02			-6,09
237,7					47,83	1,02	
237,9	21,9	8,15	47,44	1,01			-4,27
255,6					46,06	1,03	
256,4	21,0	8,18	46,18	1,01			-1,99
Mittel:	$21,9 \pm 0,4$				Summe:		-78,2

**Abb. A.3:** Auswertung $\text{NO}_3\text{-N}$ -Verhältnis/Filterbettvolumen für IV-C

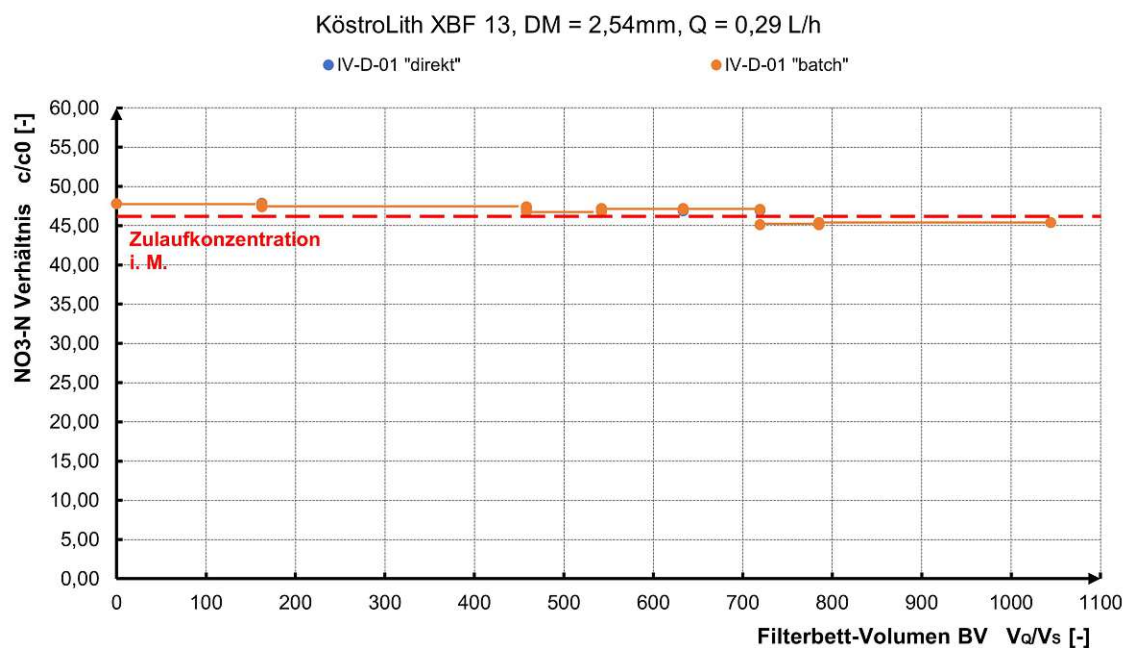
A.4.4 ad Versuch IV-D-01 (KÖSTROLITH®, DM 2,54 mm)

Tab. A.30: $NH_4 - N$ und $NO_3 - N$ Konzentration der Stammlösung: IV-D-01/02

01 Zeit- diff.	02 Konz. Stamml.	03 Konz. Batch Stamml.	04 Konz. Stamml.	05 Konz. Batch Stamml.	06 Temp. Stamml.	07 pH Stamml.
	$c_{0,D}$ $NH_4 - N$	$c_{0,B}$ $NH_4 - N$	$c_{0,D}$ $NO_3 - N$	$c_{0,B}$ $NO_3 - N$		
[h/d]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[°C]	[-]
00/0,0	32,89	/	46,30	/	22,5	7,85 /
41,7/1,7	32,59	32,74	46,39	46,35	22,3	7,97
42,4/1,8	33,00	/	46,91	/	14,5	7,88
119,6/5,0	32,57	32,79	46,68	46,80	21,9	7,94
142,0/5,9	31,17	31,87	47,14	46,91	22,1	7,95
166,8/6,9	33,24	32,21	46,94	47,04	22,0	8,01
191,3/8,0	32,83	33,04	46,69	46,82	22,1	8,05
209,4/8,7	32,33	31,33	44,85	45,77	18,7	7,80
302,1/12,6	29,07	29,07	45,07	44,96	/	/
Mittelwerte:	32,08		46,33		20,8	7,93
StAbw:	$\pm 1,26$		$\pm 0,77$		$\pm 2,6$	$\pm 0,08$

Tab. A.31: $NO_3 - N$ Analyseergebnisse, Verhältnis c/c_0 und Beladung/Entladung; IV-D-01

IV-A-01: Säulenfüllung, Masse Zeolith: $M_Z = 72,9 \text{ g}$							
01 Zeit- differenz	02 Temp Batch	03 pH Batch	04 Konz. Batch c_B $NO_3 - N$	05 $c_B/c_{0,B}$	06 Konz. direkt c_D $NO_3 - N$	07 $c_D/c_{0,D}$	08 Nitrat-N gebunden $NO_3 - N$
[h]	[°C]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg]
41,7					47,87	1,03	
42,4	22,2	8,99	47,78	1,03	/	/	-18,56
118,8					47,24	1,01	
119,6	22,2	8,49	47,38	1,01	/	/	-13,81
140,8					47,11	1,00	
142,0	21,2	8,21	46,82	1,00			0,60
166,7					46,88	1,00	
166,8	21,4	8,17	47,20	1,00			-1,16
190,8					46,95	1,01	
191,3	21,7	8,14	47,06	1,01			-1,68
208,8					45,23	1,01	
209,4	21,3	8,11	45,10	0,99			3,53
302,1	21,6	8,18	45,39	1,01			-8,88
Mittel:	$21,7 \pm 0,4$				Summe:		-40,0

Abb. A.4: Auswertung NO₃-N-Verhältnis/Filterbettvolumen für IV-B-01

A.4.5 ad Versuch IV-D-02 (CLP85+, DM 2,54 mm)

Tab. A.32: NO₃ – N Analyseergebnisse, Verhältnis c/c_0 und Beladung; IV-D-02

IV-A-01: Säulenfüllung, Masse Zeolith: $M_Z = 73,4 \text{ g}$							
01 Zeit- differenz	02 Temp Batch	03 pH Batch	04 Konz. Batch c_B NO ₃ – N	05 $c_B/c_{0,B}$	06 Konz. direkt c_D NO ₃ – N	07 $c_D/c_{0,D}$	08 Nitrat-N gebunden NO ₃ – N
[h]	[°C]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg/L]	[-]	[mg]
41,7					47,32	1,02	
42,4	21,9	8,20	47,41	1,02	/	/	13,78
118,8					47,85	1,03	
119,6	21,9	8,13	47,67	1,02	/	/	-20,65
140,8					47,64	1,01	
142,0	21,3	8,12	47,83	1,02			-6,14
166,7					47,87	1,02	
166,8	21,7	8,13	47,93	1,02			-6,47
190,8					48,11	1,03	
191,3	21,7	8,15	47,41	1,01			-4,08
208,8					45,95	1,02	
209,4	21,3	8,10	45,97	1,00			-1,05
302,1	21,7	8,12	45,73	1,02			-15,90
Mittel:		21,6 ± 0,3			Summe:		-68,1

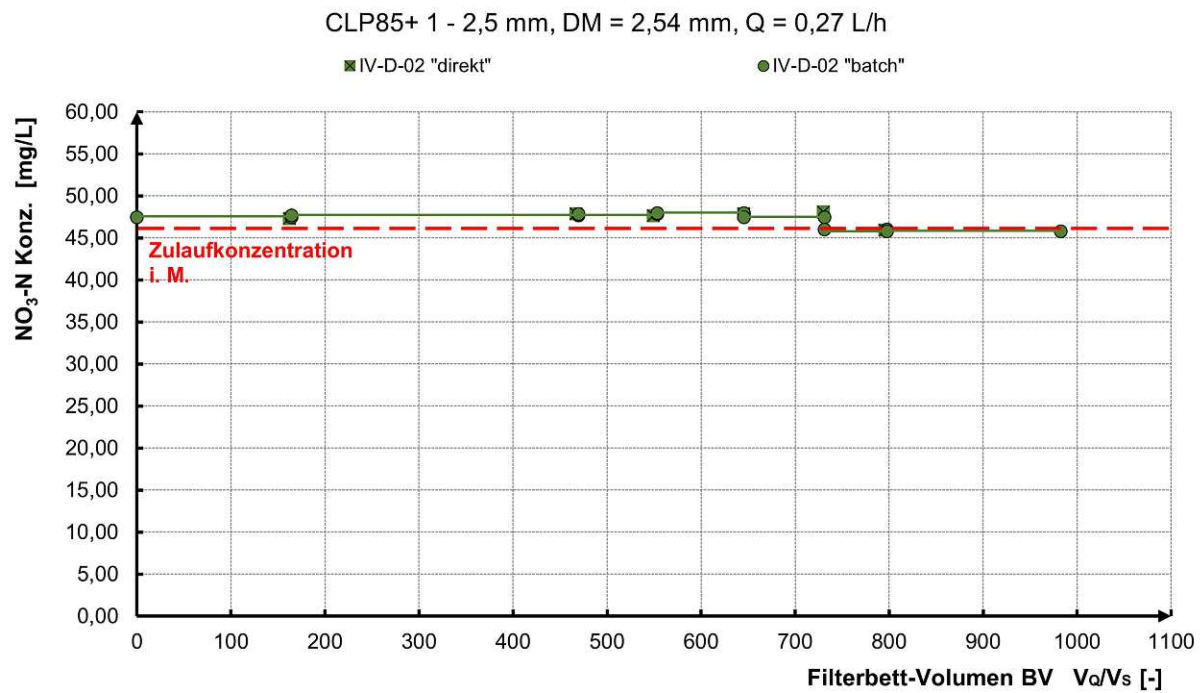


Abb. A.5: Auswertung NO₃-N-Verhältnis/Filterbettvolumen für IV-B-02

Literatur

- [1] B. Abebe, H. C. A. Murthy und E. Amare. „Summary on Adsorption and Photocatalysis for Pollutant Remediation: Mini Review“. In: *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences* 08.04 (2018), S. 225–255. DOI: 10.4236/jeas.2018.84012.
- [2] *Absorption*. URL: <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/Absorption?lang=de> (Zugriff am 07.05.2023).
- [3] *Absorption*. URL: <https://www.spektrum.de/lexikon/physik/absorption/127> (Zugriff am 07.05.2023).
- [4] *Absorption*. URL: <https://www.u-helmich.de/che/lexikon/A/absorption.html> (Zugriff am 07.05.2023).
- [5] *Adsorption*. URL: <https://www.spektrum.de/lexikon/physik/adsorption/230> (Zugriff am 06.05.2023).
- [6] P. Ambrozova, J. Kynicky, T. Urubek und V. Nguyen. „Synthesis and Modification of Clinoptilolite“. In: *Molecules* 22.7 (Juli 2017), S. 1107. DOI: 10.3390/molecules22071107.
- [7] *Ammonium*. 30. Apr. 2023. URL: https://www.springermedizin.de/emedpedia/lexikon-der-medizinischen-laboratoriumsdiagnostik/ammonium?epediaDoi=10.1007/978-3-662-49054-9_168&q=Ammonium68.
- [8] *Ammonium*. URL: <https://austria-forum.org/af/AustriaWiki/Ammonium> (Zugriff am 30.04.2023).
- [9] *Ammonium*. URL: <https://www.chemie.de/lexikon/Ammonium.html> (Zugriff am 19.06.2023).
- [10] C. Baerlocher, L. B. McCusker und D. H. Olson. *Atlas of Zeolite Framework Types, Sixth Edition*. Elsevier Science, 2007, S. 404. ISBN: 9780444530646.
- [11] S. Beier, D. Ardnt, S. Köster und J. Pinnekamp. *Begleitprojekt zu FuE-Vorhaben im Bereich der Membrantechnik in Nordrhein-Westfalen (FEMem). AZ IV – 9 – 042 1C4*. Kurzbericht zum Forschungsvorhaben. Techn. Ber. Version AZ IV – 9 – 042 1C4. Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, März 2008. URL: https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/forschung/wasser/klaieranlage_abwasser/Abschlussbericht_Membran.pdf (Zugriff am 17.05.2023).
- [12] *Biofiltration*. URL: <https://www.arawasserschloss.ch/technik/biochemische-reinigung/biofiltration> (Zugriff am 11.05.2023).
- [13] M. T. M. Boller. *Abwasserreinigung mit submersen Festbettreaktoren*. gwa. Nov. 1997. URL: [https://www.dora.lib4ri.ch/eawag/islandora/object/eawag:3749/datasstream/PDF/Tschui-1997-Abwasserreinigung_mit_submersen_Festbettreaktoren-\(published_version\).pdf](https://www.dora.lib4ri.ch/eawag/islandora/object/eawag:3749/datasstream/PDF/Tschui-1997-Abwasserreinigung_mit_submersen_Festbettreaktoren-(published_version).pdf) (Zugriff am 11.05.2023).

- [14] R. u. W. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft. *Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus Abwasserreinigungsanlagen für Siedlungsgebiete (1. AEV für kommunales Abwasser) StF: BGBl. Nr. 210/1996*. Juni 2023. URL: <https://www.ris.bka.gv.at/GeltendeFassung/Bundesnormen/10010980/1.%20AEV%20f%C3%BCr%20kommunales%20Abwasser,%20Fassung%20vom%2018.06.2023.pdf> (Zugriff am 18.06.2023).
- [15] R. u. W. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft. *Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über den guten chemischen Zustand des Grundwassers (Qualitätszielverordnung Chemie Grundwasser – QZV Chemie GW) StF: BGBl. II Nr. 98/2010 [CELEX-Nr: 31991L0692, 32006L0118]*. 20. Mai 2023. URL: <https://www.ris.bka.gv.at/GeltendeFassung/Bundesnormen/20006738/QZV%20Chemie%20GW,%20Fassung%20vom%2020.05.2023.pdf> (Zugriff am 20.05.2023).
- [16] CWK - Bad Köstritz, Heinrichshall 2, 07586 Bad Köstritz - Germany. *KÖSTROLITH®*. Molecular Sieve, KÖSTROLITH® 13XBFK. EN. Jan. 2013.
- [17] A. u. A. e. (L. B. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft. *Leitfaden Nr. 2-14, Betrieb von Abwasseranlagen; Die Stickstoffbilanz im kommunalen Abwasser*. Version 2/2011. Feb. 2011. URL: https://www.dwa-bayern.de/de/lv-publikationen.html?file=files/_media/content/PDFs/LV_Bayern/6%20LV-Publikationen/Leitfaden_DWA_Bayern_2-14_Stickstoffbilanz-kommAbwasser.pdf&cid=45345 (Zugriff am 18.06.2023).
- [18] G. Döberl, M. Weisgram und D. Müller-Grabherr. *Recycling-Baustoffe: Grundlagen zur Beurteilung von Auswirkungen auf das Grundwasser. Endbericht*. Forschungsber. Wien: Umweltbundesamt GmbH (im Auftrag des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Abteilungen IV/4 und V/6,) Nov. 2014. 74 S. URL: https://www.bmk.gv.at/dam/jcr:871e57bd-dc93-42c3-8c21-79bdd7435857/Studie_Recycling_Baustoffe_Grundwasser.pdf (Zugriff am 16.05.2023).
- [19] Q. DU, S. LIU, Z. CAO und Y. WANG. „Ammonia removal from aqueous solution using natural Chinese clinoptilolite“. In: *Separation and Purification Technology* 44.3 (Aug. 2005), S. 229–234. DOI: 10.1016/j.seppur.2004.04.011.
- [20] *Elektrodialyse*. URL: <https://www.spektrum.de/lexikon/chemie/elektrodialyse/2822> (Zugriff am 15.05.2023).
- [21] D. Feigl. „Bestandserhebung von Kleinkläranlagen und kleinen Kläranlagen (in Kärnten, Salzburg und Tirol)“. Magisterarb. Universität für Bodenkultur Wien, 11. Okt. 2018.
- [22] GEO Partner AG. *Umweltrelevante Erfahrungen beim Tunnelbau mit Sprengvortrieb. Massnahmen zur Optimierung einer umweltgerechten Entsorgung und Verwertung von Tunnelausbruchsmaterial*. Bericht. 8. März 2018. URL: https://www.kvu.ch/getdownloadfile.cfm?filename=180409065659_Bericht_WS_Tunnelausbruchsmaterial_2017_Stand_2018_03_08.pdf (Zugriff am 30.04.2023).
- [23] M. Hann. *S10 Mühlviertler Schnellstraße Freistadt Nord-Rainbach Nord Einreichprojekt 2017, Umweltverträglichkeitserklärung, Maßnahmen Betriebsphase und Bauphase, EZ 6-1.02 Wasserrecht - Technischer Bericht*. Techn. Ber. Schneider Consult & ARGE Geologie, Anfinag Bau Management GmbH, 2017. 378 S.
- [24] A. Hedström und L. R. Amofah. „Adsorption and desorption of ammonium by clinoptilolite adsorbent in municipal wastewater treatment systems“. In: *Journal of Environmental Engineering and Science* 7.1 (Jan. 2008), S. 53–61. DOI: 10.1139/s07-029.

- [25] K. Heinrich. *S10 Mühlviertler Schnellstraße Freistadt Nord-Rainbach Nord, Einreichprojekt 2017, Wasserrecht, Technischer Bericht und hydraulische Berechnungen, EZ 4-1.03 Maßnahmenbericht*. Techn. Ber. Anfinag Bau Management GmbH, freiland Umweltconsulting ZT GmbH, 2017. 131 S.
- [26] T. Helmers und H. Wessolowski. *Ammonium*. URL: <http://www.wasser-wissen.de/abwasserlexikon/a/ammonium.htm> (Zugriff am 30.04.2023).
- [27] T. Helmers und H. Wessolowski. *Planzenkläranlage*. URL: <http://www.wasser-wissen.de/abwasserlexikon/p/pflanzenklaeranlage.htm> (Zugriff am 11.05.2023).
- [28] H.-J. Henzler, J. Kauling und J. E. I. Pascik. „Wirbelbettreaktor zur biologischen Abwasserreinigung“. Europ. Pat. EP 0 356 879 B1. B. AG. 2. Dez. 1992. URL: <https://patentimages.storage.googleapis.com/pdfs/4a6fdd26a4d0adcd821e/EP0356879B1.pdf> (Zugriff am 20.06.2023).
- [29] G. Hobiger. *Ammoniak in Wasser. Ableitung einer Formel zur Berechnung von Ammoniak in wässrigen Lösungen*. Berichte - UBA-BE-076. Umweltbundesamt, Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie, Nov. 1996.
- [30] Hollinger AG, Schwyz. *Abwasserreinigungsanlage Schwyz*. Abwasserverband Schwyz. URL: https://ara-schwyz.ch/download.php?download_file=AVS_PROSPEKT.pdf (Zugriff am 20.06.2023).
- [31] J. Huang, N. R. Kankanamge, C. Chow, D. T. Welsh, T. Li und P. R. Teasdale. „Removing ammonium from water and wastewater using cost-effective adsorbents: A review“. In: *Journal of Environmental Sciences* 63 (Jan. 2018), S. 174–197. DOI: 10.1016/j.jes.2017.09.009.
- [32] Ingenieurbüro Ott-Consult - Hans Peter Ott. *Biologische Abwasserbehandlung mit Wirbelbettreaktoren (MBBR-prozess)*. URL: <https://www.ott-consult.net/wirbelbettreaktoren-moving-bed-reactors-mbbr-process/wirbelbettreaktor/> (Zugriff am 11.05.2023).
- [33] C. S. Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Unfallversicherung (IFA), Hrsg. *Aus der Arbeit des IFA, Sprengschwaden im Tunnelvortrieb* 0162 (10/2014, 617.0-IFA:638.1 Okt. 2014). ISSN: 2190-006X. URL: <https://publikationen.dguv.de/widgets/pdf/download/article/2258> (Zugriff am 02.05.2023).
- [34] Y. Jiang, K. Minami, K. Sakurai, A. Takahashi, D. Parajuli, Z. Lei, Z. Zhang und T. Kawamoto. „High-capacity and selective ammonium removal from water using sodium cobalt hexacyanoferrate“. In: *RSC Advances* 8.60 (2018), S. 34573–34581. DOI: 10.1039/c8ra07421f.
- [35] T. Jorgensen und L. Weatherley. „Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants“. In: *Water Research* 37.8 (Apr. 2003), S. 1723–1728. DOI: 10.1016/s0043-1354(02)00571-7.
- [36] D. KARADAG, Y. KOC, M. TURAN und B. ARMAGAN. „Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite“. In: *Journal of Hazardous Materials* 136.3 (Aug. 2006), S. 604–609. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.12.042.
- [37] *Klärwärter Grundkurs*. Mit einem Vorw. von H. Kroiß. 2.Auflage. Wiener Mitteilungen Band 114. TU Wien: H. Kroiß, Technische Universität Wien, Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft, Feb. 1994. ISBN: 3-85234-000-4.

- [38] S. Köppel und M. Denner. *DOC/TOC im Eluat von Abfällen aus der MBA. Evaluierung der Bestimmungsverfahren*. REP-0298. Forschungsber. Spittelauer Lände 5, 1090 Wien/Österreich: Umweltbundesamt GmbH, 2010. ISRN: 978-3-99004-100-0. URL: https://www.bmk.gv.at/themen/klima_umwelt/abfall/Kreislaufwirtschaft/verwertung/mechanisch/studien/doc-toc.html (Zugriff am 16.05.2023).
- [39] J. Krampe. *Vorlesung Abwasserreinigung, Membrantechnik, Membranverfahren in der kommunalen Abwasserreinigung*. TU Wien: Technische Universität Wien, Institut für Wassergütewirtschaft und Ressourcenmanagement, 2021.
- [40] Lenntech (European Head Office), Distributieweg 3 - 2645 EG Delfgauw - Niederlande. *Membrantechnologie, Elektrodialyse (ED)*. URL: <https://www.lenntech.de/membrantechnologie/elektrodialyse.htm> (Zugriff am 15.05.2023).
- [41] J. Leszczyński. „Removal of Ammonium Ions from Aqueous Solutions Using Weathered Halloysite“. In: *Materials* 14.16 (Aug. 2021), S. 4359. DOI: 10.3390/ma14164359.
- [42] L. Lin, Z. Lei, L. Wang, X. Liu, Y. Zhang, C. Wan, D.-J. Lee und J. H. Tay. „Adsorption mechanisms of high-levels of ammonium onto natural and NaCl-modified zeolites“. In: *Separation and Purification Technology* 103 (Jan. 2013), S. 15–20. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.10.005.
- [43] Mastinu, Kumar, Maccarinelli, Bonini, Premoli, Aria, Gianoncelli und Memo. „Zeolite Clinoptilolite: Therapeutic Virtues of an Ancient Mineral“. In: *Molecules* 24.8 (Apr. 2019), S. 1517. DOI: 10.3390/molecules24081517.
- [44] T. Nonnen. „Salz/Zeolith-Komposite für die Sorptionswärmespeicherung“. Diss. Universität Leipzig, Fakultät für Chemie und Mineralogie, 28. Juni 2016.
- [45] K. Norbert und D. Reif. *Anhang, Weiterhegende Gewässerschutzanlage zur Behandlung von mit Sprengmitteln belasteten Drainagewässern im Container, Lastenheft*. Ausschreibung. Version 15.10.2022 korr. 09.12.2022. Technische Universität Wien, Institut für Wassergütewirtschaft und Ressourcenmanagement, Forschungsbereich Wassergütewirtschaft, 9. Dez. 2022. 25 S.
- [46] *ÖNORM B 2502-2:2003: Kleine Kläranlagen für Anlagen von 51 bis 500 EInwohnerwerten - Anwendung, Bemessung, Bau und Betrieb*. 2003.
- [47] *ÖNORM B 2505:2009: Kläranlagen - Intermittierend beschickte Bodenfilter ("Pflanzenkläranlagen Anwendung, Bemessung, Bau, Betrieb, Wartung und Überprüfung*. 2009.
- [48] P. Schirg - PS-Prozesstechnik GmbH. *Einführung in Theorie und Praxis der Membrantechnik*. PS-Prozesstechnik GmbH, Neuhausstrasse 36, CH-4057 Basel. URL: <https://www.ps-prozesstechnik.com/images/membrane/Membrantechnik.pdf> (Zugriff am 17.05.2023).
- [49] T. Prodinger und T. Steidl. *Bepflanzte Bodenfilter (Pflanzenkläranlage)*. Fachabteilung 4/3 Wasserwirtschaft des Amtes der Salzburger Landesregierung. Feb. 2011. URL: https://www.salzburg.gv.at/umweltnaturwasser/_Documents/Publikationen%20Wasser/Pub-Abwasser/bepflanzte-bodenfilter.pdf (Zugriff am 11.05.2023).
- [50] D. Reif, O. Zoboli, G. Wolfram, A. Amann, E. Saracevic, P. Riedler, R. Hainz, S. Hintermaier, J. Krampe und M. Zessner. *Supplementary Material; Pollutant Source or Sink? Adsorption and Mobilization of PFOS and PFOA in a Large Shallow Lake with Extended Reed Belt*. Institute for Water Quality und Resource Management- TU Wien; Karlsplatz 13/226-1, 1040 Vienna; Austria DWS Hydro-Ökologie GmbH, Zentagasse 47, 1050 Vienna, Austria.

- [51] M. Rozic. „Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites“. In: *Water Research* 34.14 (Okt. 2000), S. 3675–3681. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00113-5.
- [52] K. Svardal und J. Krampe. *Vorlesung Abwasserreinigung, Teil 1, Einführung*. TU Wien: Technische Universität Wien, Institut für Wassergütwirtschaft und Ressourcenmanagement, Forschungsbereich Wassergütwirtschaft, 2021.
- [53] K. Svardal und J. Krampe. *Vorlesung Abwasserreinigung, Teil 2*. TU Wien: Technische Universität Wien, Institut für Wassergütwirtschaft und Ressourcenmanagement, Forschungsbereich Wassergütwirtschaft, 2021.
- [54] K. Svardal und J. Krampe. *Vorlesung Abwasserreinigung, Teil 5, Biofilterverfahren (BFV) zur Abwasserreinigung (fixed film reactors)*. TU Wien: Technische Universität Wien, Institut für Wassergütwirtschaft und Ressourcenmanagement, 2021.
- [55] A. Trauner, G. Krois, M. Wenzel Bettina an Mahringer und F. Nösterer. *Ratgeber Abwasserentsorgung in Streulage, Informationsbroschüre des Landes Oberösterreich*. Amt der OÖ Landesregierung, Wasserwirtschaft. Aug. 2006. URL: https://www.land-oberoesterreich.gv.at/files/publikationen/w_abwasser_streulage.pdf (Zugriff am 11.05.2023).
- [56] I. f. P. C. TU Clausthal. *07. ADSORPTIONS-ISOTHERME. Praktikum Teil A und B*. 6. Apr. 2021. URL: <https://www.pc.tu-clausthal.de/fileadmin/homes/praktikum/07-ADSORPTIONS-ISOTHERME.pdf> (Zugriff am 20.06.2023).
- [57] S. Wang und Y. Peng. „Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment“. In: *Chemical Engineering Journal* 156.1 (Jan. 2010), S. 11–24. DOI: 10.1016/j.cej.2009.10.029.
- [58] Y.-F. Wang, F. Lin und W.-Q. Pang. „Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite“. In: *Journal of Hazardous Materials* 142.1-2 (Apr. 2007), S. 160–164. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.07.074.
- [59] S. Wasielewski. „Ammoniumrückgewinnung aus Schlammwasser mittels Ionenaustausch an Klinoptilolith“. Diss. Universität Stuttgart, Fakultät für Bau- und Umweltingenieurwissenschaften; Forschungs- und Entwicklungsinstitut für Industrie- und Siedlungswasserwirtschaft sowie Abfallwirtschaft E.V. (FEI); Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Band 248, 2020.
- [60] S. Wasielewski, E. Rott, R. Minke und H. Steinmetz. „Evaluation of Different Clinoptilolite Zeolites as Adsorbent for Ammonium Removal from Highly Concentrated Synthetic Wastewater“. In: *Water* 10.5 (Apr. 2018), S. 584. DOI: 10.3390/w10050584.
- [61] N. Widiastuti, H. Wu, H. M. Ang und D. Zhang. „Removal of ammonium from greywater using natural zeolite“. In: *Desalination* 277.1-3 (Aug. 2011), S. 15–23. DOI: 10.1016/j.desal.2011.03.030.
- [62] E. Worch. *Adsorption technology in water treatment*. De Gruyter, 2012. ISBN: 9783110240221.
- [63] ZEOCEM, a.s. - 094 34 Bystré - 282 Slovak Republic. *Natürlich körniger Zeolith ZeoAqua. (der Kornfraktionen 0,5-1mm, 0,6-1,8mm, 0,6-2,0mm, 1-2,5mm, 2,5-5,0mm, 4-8mm, 8-16mm, 16-32mm)*. Deutsch. sent via mail. technical datasheet. Version 01/21. 2021.
- [64] ZEOCEM, a.s. - 094 34 Bystré - 282 Slovak Republic. *Über Zeolith – Klinoptilolith*. URL: <https://www.zeocem.com/de/zeolith> (Zugriff am 20.06.2023).
- [65] ZEOCEM, a.s. - 094 34 Bystré - 282 Slovak Republic. *Zeolite Data Sheet*. Material Name: Natural Zeolite. EN. sent via mail. Version 18.03.2019. 18. März 2019.

- [66] Zeolith Umwelttechnik Berlin GmbH, Goarzallee 305b, 14167 Berlin. *Datenblatt Zeolith CLP85+*. sent via mail.
- [67] Zeolith Umwelttechnik Berlin GmbH, Goarzallee 305b, 14167 Berlin. *Klinoptilolith-Zeolith. Vulkanisches Sedimentgestein mit vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten*. sent via mail. Produktblatt. URL: https://www.zeolith-gmbh.com/wp-content/uploads/2021/07/Zeolith-Produktblatt_Klinoptilolith-Zeolith.pdf (Zugriff am 04.03.2023).