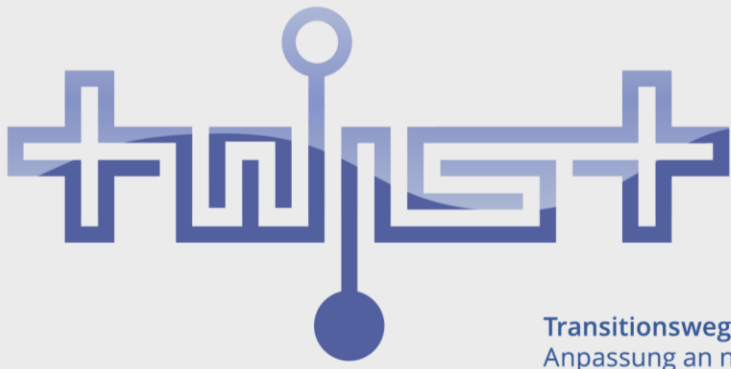




Transitionswege WasserInfraStruktursysteme:
Anpassung an neue Herausforderungen im städtischen und ländlichen Raum



Intelligente und multifunktionelle Infrastruktursysteme für eine zukunftsfähige Wasserversorgung und Abwasserentsorgung

Ammoniumrückgewinnung durch Ionenaustausch mittels Zeolith

S. Wasielewski, C. Morandi, R. Minke, H. Steinmetz

ISWA Universität Stuttgart

Stand 14.02.2017

1 Hintergrund

Die Elimination von Stickstoffverbindungen auf kommunalen Kläranlagen erfordert im Vergleich zur Elimination von Kohlenstoffverbindungen große Beckenvolumina und einen erheblichen Energieaufwand für die Belüftung. Andererseits ist Ammonium ein guter Pflanzennährstoff. Zur Herstellung von Stickstoffdünger wird häufig das energieintensive Haber-Bosch-Verfahren zur Ammoniaksynthese angewendet. Sowohl für die Elimination von Ammonium als auch für die Produktion von Ammonium für Düngemittel wird somit viel Energie eingesetzt. Es liegt daher nahe, das im Abwasser enthaltene Ammonium nicht erst über die Prozesse Nitrifikation und Denitrifikation in gasförmigen Stickstoff zu überführen, der dann wiederum Quelle für die Ammoniaksynthese ist, sondern das im Abwasser enthaltene Ammonium direkt zur Produktion eines Pflanzendüngers zu nutzen. Dies kann z. B. durch Adsorption oder Ionenaustausch erfolgen.

Bei der Transition zu Neuartigen Sanitärsystemen (NASS) fallen Abwasserteilströme mit vergleichsweise hohen Ammoniumkonzentrationen an, z.B. im Urin oder im Trübwasser nach anaerober-Behandlung von Schwarzwasser und Klärschlamm. Auch nach einer Phosphorrückgewinnung durch Fällung von Magnesium-Ammonium-Phosphat verbleiben Überstände mit hohen Ammoniumkonzentrationen, welche zur Rückgewinnung genutzt werden können.

Dazu kann sich das Zeolith Klinoptilolith eignen, welches selektiv Ammonium-Ionen aufnimmt, die in einem zweiten Schritt gegen andere Ionen wie z. B. Natrium ausgetauscht und in einer separaten Regenerationslösung aufkonzentriert werden können. Die Nutzung dieser Eigenschaft zur Herstellung einer Ammoniumsulfat-Lösung aus Abwasser mittels Ionenaustausch an Klinoptilolith wurde untersucht.

2 Zielsetzung innerhalb des Forschungsvorhabens TWIST++

Im Rahmen des Forschungsvorhabens TWIST++ wurden Übergangszuständen (Transition der bestehenden Abwasserinfrastruktur zu Neuartigen Sanitärsystemen) nachgebildet. Die dadurch veränderten Abwasserströme können für eine Rückgewinnung der enthaltenen Nährstoffe, vornehmlich Phosphor und Stickstoff, genutzt werden. Für die Ammoniumrückgewinnung wurde die Eignung von Klinoptilolith zur Sorption und Desorption untersucht. Dabei lag der Fokus auf:

- Abläufen der anaeroben Abwasserbehandlung, v. a. UASB-Ablauf (engl. Upflow Anaerobic Sludge Blanket) und Filtratwasser aus dem CSTR (engl. Continuously Stirred Tank Reactor), bezeichnet als Trübwasser CSTR,
- dem Ablauf der Phosphatrückgewinnung (Ablauf MAP)



3 Untersuchungen

3.1 Adsorption

Für die Adsorptionsversuche wurde das zu untersuchende Abwasser vorab zur Entfernung von Feststoffen faltenfiltriert und mit HCl auf einen pH-Wert von 6 angesäuert. Das wasserfreie Klinoptilolith wurde in Schliffglasflaschen eingewogen, mit 200 mL des zu untersuchenden Ablaufs vermischt und 20 Stunden gerührt. Danach wurde das Klinoptilolith-Abwasser-Gemisch mittels Faltenfiltration getrennt und das Filtrat auf Ammonium untersucht.

Die Elimination des Ammoniums aus dem Abwasser wurde über die Konzentrationsdifferenz vor und nach Zugabe und Reaktionszeit mit dem Klinoptilolith berechnet.

Bei den Versuchen konnte eine pH-Anhebung beobachtet werden. Daher wurden Filtrate, deren pH über 7,5 betrug, nicht in die Auswertung einbezogen, da Ammonium bei pH-Werten über 7,5 teilweise als (nicht nachweisbarer) dissoziierter Ammoniak vorliegt und ggf. in die Umgebungsatmosphäre entweicht. Dadurch ist eine Bilanzierung und Bestimmung von Rückgewinnungsraten nicht möglich.

3.2 Desorption

Für die Desorptionsversuche wurde das beladene Klinoptilolith mit Natriumchlorid- und Natriumsulfatlösung regeneriert. Die Konzentration der Natriumionen in der Regenerationslösung wurde dabei schrittweise erhöht.

Hierfür wurden 2 g Klinoptilolith mit 200 mL Regenerationslösung vermischt und 20 h gerührt. Danach wurde das Klinoptilolith mittels Faltenfiltration abgetrennt und die Ammoniumkonzentration im Filtrat gemessen.

4 Ergebnisse

4.1 Adsorption

Die Eliminaiton von Ammonium in Abhängigkeit von der spezifischen Dosierung von Klinoptilolith aus unterschiedlichen ammoniumhaltigen Abwässern ist in Abbildung 4–1 dargestellt.



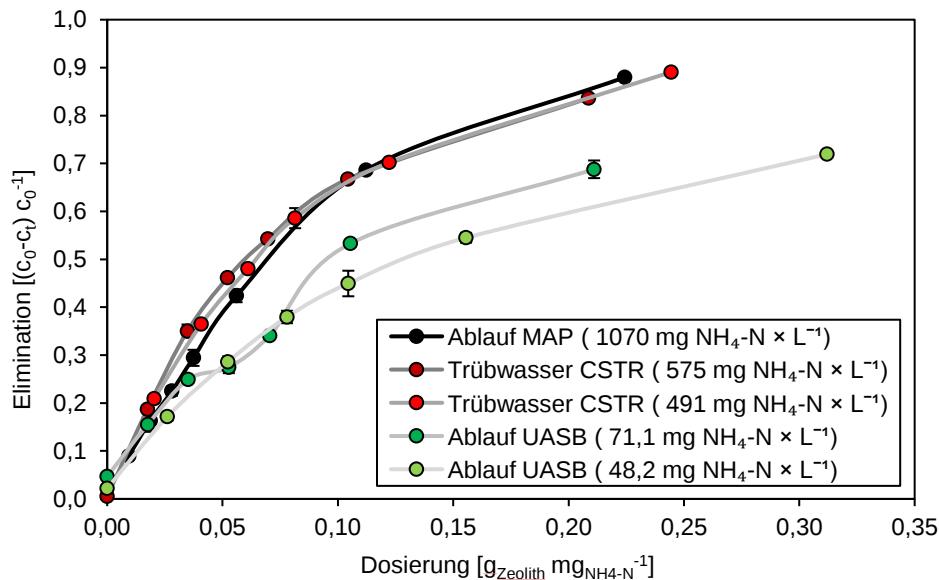


Abbildung 4–1: Elimination von Ammonium aus unterschiedlichen Abwässern bei zunehmender spezifischer Klinoptilolith-Dosierung

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass bei gleicher spezifischer Klinoptilolith-Dosierung die Elimination bei Stoffströmen mit hoher Ammoniumkonzentration (mehrere hundert mg/L) deutlich besser ist, als bei den Abläufen des UASB Reaktors mit deutlich geringeren Ammoniumkonzentrationen (kleiner 100 mg/L). So wird z. B. Ammonium aus dem Ablauf des UASB Reaktors bei einer Dosierung von 0,12 g Klinoptilolith / mg NH₄-N zu 40 – 50 % eliminiert, wohingegen bei gleicher Dosierung das Ammonium aus dem Trübwasser des CSTR zu 70 % eliminiert wird. Aufgrund der unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen sind allerdings die Restkonzentrationen an Ammonium nach Behandlung mit Klinoptilolith beim Trübwasser des CSTR stets deutlich höher als beim UASB- Ablauf.

Beim Vergleich Trübwasser CSTR und Ablauf MAP-Stufe zeigt sich jedoch auch, dass eine höhere Ammoniumkonzentration nicht zwangsläufig zu höheren Eliminationsraten bei gleicher Klinoptilolith - Dosierung führt. Bei fast doppelter Ammoniumkonzentration im MAP - Ablauf (1070 mg NH₄-N/L) im Vergleich zum Trübwasser aus dem CSTR (491 bzw. 575 mg NH₄-N/L) wird bei gleicher Dosierung etwa die gleiche Eliminationsrate erreicht. Dies ist vermutlich auf die höhere Konzentration an Störionen zurückzuführen, da bei der MAP-Fällung aufgrund der prozessbedingten sauren Lösung des Phosphats aus Faulschlamm auch weitere ein- und zweiwertige Ionen gelöst werden, welche den der MAP-Fällung nachgeschalteten Ionenaustausch beeinflussen.

Insgesamt verdeutlichen die Versuchsergebnisse, dass Abwasserströme mit hoher Ammoniumkonzentration besser für die Behandlung mit Klinoptilolith geeignet sind, und bei

einer Dosierung von ca. 0,25 g Klinoptilolith / mg $\text{NH}_4\text{-N}$ bis zu 90 % des Ammoniums entfernt werden können.

4.2 Desorption

Abbildung 4–2 zeigt die erreichte Desorption von Ammonium aus beladenem Klinoptilolith in Abhängigkeit der Übersättigung mit Natriumionen.

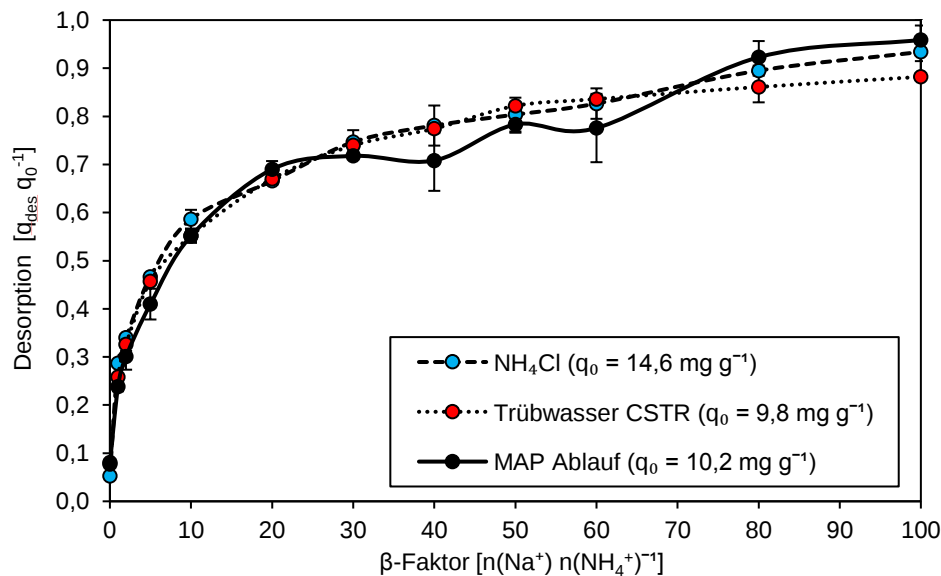


Abbildung 4–2: Desorption von Ammonium aus beladenem Klinoptilolith

Mit steigender Übersättigung an Na^+ -Ionen in der Lösung steigt die Desorption des Ammoniums. Bei einem β -Wert von 10 zu 1 $n(\text{Na}^+)/n(\text{NH}_4^+)$ werden ca. 60 % des Ammoniums von dem beladenen Klinoptilolith desorbiert. Mit einer Erhöhung des Übersättigungsverhältnisses auf 1 zu 30 wird eine Desorption von ca. 75 % erreicht; das untersuchte Maximum liegt bei 1:100 mit einer Desorption von ca. 95 %. Für die Desorption des Ammoniums ist es offensichtlich unerheblich, ob Ammonium aus einer Modelllösung (hier Ammoniumchlorid) oder realem Abwasser beladen wurde. Des Weiteren kann kein Unterschied bei der Desorption durch die unterschiedlichen verwendeten Na^+ -Lösung (Natriumchlorid- oder Natriumsulfatlösung) beobachtet werden.

5 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass bei einer Dosierung von ca. 0,25 g Klinoptilolith/mg $\text{NH}_4\text{-N}$ eine hohe Elimination (ca. 90%) von Ammonium aus hochkonzentrierten Abwässern wie z. B. Trübwasser des CSTR oder Ablauf der MAP-Stufe erreicht werden

kann. Abwässer mit geringen Ammoniumkonzentrationen (z. B. UASB Ablauf) weisen bei gleicher Dosierung eine wesentlich geringere Elimination von Ammonium auf.

Die Regeneration von beladenem Klinoptilolith ist unabhängig von der Herkunft des Ammoniums gleichermaßen effektiv. Bei einer Übersättigung an Natriumionen von ca. 30 kann Ammonium, welches im Klinoptilolith eingelagert ist, zu ca. 75% ausgetauscht werden. Damit ergibt sich eine Rückgewinnungsrate von knapp 70% bezogen auf die Ammoniumfracht im Ausgangsstoffstrom.

Die Ergebnisse zeigen die prinzipielle Machbarkeit des Verfahrens auf. Dennoch sind weitere Versuche zum Up-Scaling und zur Zusammensetzung der Desorptionslösung hinsichtlich ihres Sulfatgehaltes vor einer großtechnischen Umsetzung erforderlich.



Anschrift
ISWA
Bandtäle 2

70569 Stuttgart – Büsnau

