

## Masterarbeit

# Das Ionentauscher-Loop-Stripping Verfahren im Pilotbetrieb

Inbetriebnahme und Prozessoptimierung

erstellt für

**Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen  
Umweltschutzes**

**Vorgelegt von:**

Andreas Erwin Lechleitner  
1135052

**Betreuer/Gutachter:**

Dipl.-Ing. Jan Lubensky  
Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont Markus Ellersdorfer

Leoben, 05.09.2017

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Masterarbeit/Bachelorarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

## **AFFIDAVIT**

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

---

Datum

---

Unterschrift

# DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich mich an all jene Menschen wenden, die mich die letzten Jahre und vor allem in den letzten Monaten unterstützten. Ohne diese Personen könnten Sie jetzt nicht diese Arbeit in den Händen halten.

Ich möchte dem gesamten Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes danken, in dessen familiären Umgebung jeder Tag zum Genuss wird. Dabei gilt ein besonderer Dank meinen Betreuern, Jan Lubensky und Markus Ellersdorfer. Mit ihrer grenzenlosen Geduld, verbunden mit Fachwissen, wiesen sie mir den Weg nicht nur für diese Arbeit, sondern auch für meinen zukünftigen Werdegang. Zusätzlich gebührt Kristina Stocker, die mich aus mineralogischer Sicht unterstützt, großer Dank. „Team ReNOx“ konnte die Masterarbeit nicht nur durch wissenschaftliche Diskurse wesentlich beeinflussen, sondern lockerte meine Arbeit durch diverse Exkursionen und Feste auf.

Des Weiteren möchte ich allen Freunden und Studienkollegen, insbesondere meinen Mitbewohnern, danken, die mir immer mit ihrem Rat zur Seite standen. Durch euch werde ich mich immer mit Freude an die Studienzeit zurückerinnern. Außerdem konnte ich aus den vielen gemeinsamen Freizeitaktivitäten immer wieder neue Energie schöpfen, was den Studienerfolg maßgeblich vorantrieb.

Erwähnen möchte ich auch meine ehemaligen Arbeitskollegen der Anapol Kunststoff GmbH in Imst. Katharina Fink und Franz Rimml brachten mich zum ersten Mal der Technik näher. Ohne diese ersten Erfahrungen im Labor, in der Forschung und im Schichtbetrieb hätte ich wahrscheinlich nie den Sprung gewagt, auf der Montanuniversität Leoben zu studieren.

Außerdem will ich einen großen Dank an meine Familie richten, die mich stets unterstützt und mir mit aufbauenden Worten immer wieder Hoffnung gibt. Nicht zuletzt gilt mein Dank meiner Freundin Nathalie, die nicht nur immer hinter mir steht, sondern mir das Leben auch abseits des stressigen Alltags versüßt.

**Auf a Lärcherl und Glück Auf!**

Leoben, September 2017  
Andreas E. Lechleitner

## **Kurzfassung**

### **Das Ionentauscher-Loop-Stripping Verfahren im Pilotbetrieb Inbetriebnahme und Prozessoptimierung**

Das Ionentauscher-Loop-Stripping Verfahren ist ein neuartiges, hybrides Verfahren zur Gewinnung eines stickstoffreichen Produkts aus ammoniumbelasteten Trübwässern. Trübwässer entstehen im Zuge der mechanischen Schlammwässerung an kommunalen Kläranlagen und weisen Ammoniumkonzentrationen zwischen 1 und 3 g/l auf. Im Verfahren wird das zu reinigende Trübwasser über ein Festbett aus natürlichem Zeolith (Hauptmineral Klinoptilolith) geleitet, an welchem Ammonium durch Ionentausch gebunden wird. In Folge dessen kann das behandelte Trübwasser als Prozesswasser wiederverwendet werden. Das beladene Zeolith-Festbett wird mit einer Natronlaugelösung regeneriert, wobei das dabei gebildete Ammoniak simultan aus der Lösung gestrippt wird. Mit einem darauffolgenden sauren Wäscher wird das ausgetriebene Ammoniak wieder fixiert und ein verkaufsfähiges Entstickungsmittel für Rauchgasreinigungsanlagen hergestellt.

Um das Verfahren in einer realen Einsatzumgebung testen zu können, wurde eine Pilotanlage gebaut und an einer kommunalen Kläranlage in Betrieb genommen. Durch entsprechende Versuche vor Ort wurden die Abscheideraten für Ammonium bestimmt und die wichtigsten Einflussfaktoren darauf, wie die Zulaufkonzentration von Ammonium, das Bettvolumen, die Korngröße des eingesetzten Zeoliths sowie die Parameter für eine ausreichende Regeneration des Zeolithbetts identifiziert. Zusätzlich wurde die Standfestigkeit des Zeoliths als Ionentauschermaterial für den Pilotbetrieb getestet. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der Arbeit dargestellt. Neben einer kritischen Diskussion der gewonnenen Erkenntnisse, wird abschließend ein Ausblick auf eine mögliche Umsetzung des Verfahrens im Rahmen einer industriellen Anlage gegeben.

## **Abstract**

### **Pilot operation of the ion exchanger loop stripping process**

#### **Start up and process optimization**

The ion exchanger loop stripping process is a novel, hybrid process to obtain a nitrogen-rich product from ammonium-contaminated liquid digestates. The effluents from mechanical sludge dewatering at municipal sewage treatment plants can contain ammonium concentrations up to 3 g/l. During the ion exchanger loop stripping wastewater passes through a fixed bed of natural zeolite (main mineral: clinoptilolite), to which ammonium is bound by ion exchange. As a result, the treated water can be reused as process water. The loaded zeolite is regenerated repeatedly with a sodium hydroxide solution. Thus, ammonia is formed simultaneously, which is stripped from the NaOH-solution using a packed stripping column. Utilizing an ensuing acidic scrubber the expelled ammonia is fixed again and can be used as a marketable reducing agent for industrial NO<sub>x</sub> removal.

In order to test the process in a real environment, a pilot plant was built and put into operation at a municipal sewage treatment plant (Knittelfeld). The separation rates for ammonium were determined by on-site tests. The most influential factors were identified, which are the feed concentration of ammonium, the bed volume, the grain size of the zeolite. Furthermore, the operational parameters for a sufficient regeneration of the zeolite bed were determined. In addition, the stability of the zeolite was tested in long-term-experiments with consecutive loading/regeneration cycles. The results of these experiments are presented in this thesis. In addition to a critical discussion of the findings, an outlook is given on the possibility of implementing an upscaled process at the sewage treatment plant Knittelfeld.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>3</b>
<b>2 AUFGABENSTELLUNG.....</b>	<b>6</b>
2.1 Problemstellung .....	6
2.2 Zielsetzung .....	6
<b>3 GRUNDLAGEN ZUM IONENTAUSSCHER-LOOP-STRIPPING.....</b>	<b>7</b>
3.1 Verfahrensbeschreibung .....	7
3.2 Natürliche Zeolithe als Ionentauscher .....	8
3.3 Grundlagen der Absorption und Desorption von Ammoniak .....	12
<b>4 INBETRIEBNAHME (PRINZIPVERSUCHE) .....</b>	<b>15</b>
4.1 Analytik .....	15
4.1.1 Online-Messungen.....	15
4.1.2 Flüssiganalytik .....	16
4.2 Grundlagen der Zeolithcharakterisierung und Zeolithauswahl für die Prinzipversuche .....	17
4.3 Aufbau der Pilotanlage während der Prinzipversuche .....	20
4.4 Durchführung der Prinzipversuche.....	21
4.5 Auswertung der Prinzipversuche .....	22
4.6 Ergebnisse der Prinzipversuche .....	27
4.7 Diskussion der Prinzipversuche .....	32
<b>5 VERSUCHSBETRIEB DER PILOTANLAGE (ZIELVERSUCHE) .....</b>	<b>36</b>
5.1 Zeolithcharakterisierung und Auswahl .....	36
5.2 Anlagentechnische Aspekte der Pilotanlage.....	38
5.2.1 Optimierungsschritte aus den Erkenntnissen der Prinzipversuche .....	38
5.2.2 Optimierter Aufbau der Pilotanlage .....	40
5.2.3 Detailbeschreibung der Anlagenteile.....	42
5.3 Versuchsdurchführung der Zielversuche .....	46
5.4 Versuchsauswertung der Zielversuche .....	47
5.5 Versuchsergebnisse der Zielversuche .....	50
5.6 Diskussion der Zielversuche .....	54
5.7 Kostenabschätzung einer industriellen Anlage am Standort Knittelfeld .....	61

---

<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</b>	<b>62</b>
<b>7</b>	<b>VERZEICHNISSE .....</b>	<b>64</b>
7.1	Abkürzungsverzeichnis .....	66
7.2	Tabellen .....	67
7.3	Abbildungen .....	68
<b>8</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>I</b>

# 1 Einleitung

Die anaerobe Fermentation wird an Kläranlagen zur Schlammstabilisierung in sogenannten „Faultürmen“ und an Biogasanlagen zur gezielten Gewinnung eines erneuerbaren Brennstoffes verwendet. Dabei fallen neben einem energiereichen Gas (Biogas, Faulgas) auch Gärreste an, welche nachbehandelt oder verwertet werden müssen. Diese enthalten nicht vergärbare Bestandteile der eingesetzten Roh- und Reststoffe, sowie unterschiedliche Mengen an Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ). Ammonium entsteht im Zuge der Fermentation durch Umwandlung von Stickstoff und ist vor allem im flüssigen Gärrest in hoher Konzentration (1-3 g/l) wiederzufinden. (Ellersdorfer 2012)

Ammonium wirkt bereits bei niedrigen Konzentrationen als Fischgift und kann zu Geruchsbelästigungen im Umkreis der Anlage führen, vor allem wenn der Gärrest zur weiteren Verwertung mechanisch entwässert und thermisch getrocknet wird. Eine Rückführung des im Zuge einer mechanischen Entwässerung anfallenden, flüssigen Gärrestes als Prozesswassers in den Fermenter einer Biogasanlage ist nur eingeschränkt möglich, da Ammonium eine Hemmwirkung für anaerobe Abbauprozesse besitzt. An Kläranlagen kann der mechanisch abgetrennte, flüssige Gärrest (Trübwasser) zur Ammoniumreduktion in die biologische Stufe zurückgeleitet werden, verursacht dabei aber eine mehr oder weniger ausgeprägte Stickstoffrückbelastung. Bisherige Aufbereitungsverfahren von Gärresten sind in Abbildung 1 dargestellt. (Ellersdorfer 2012)

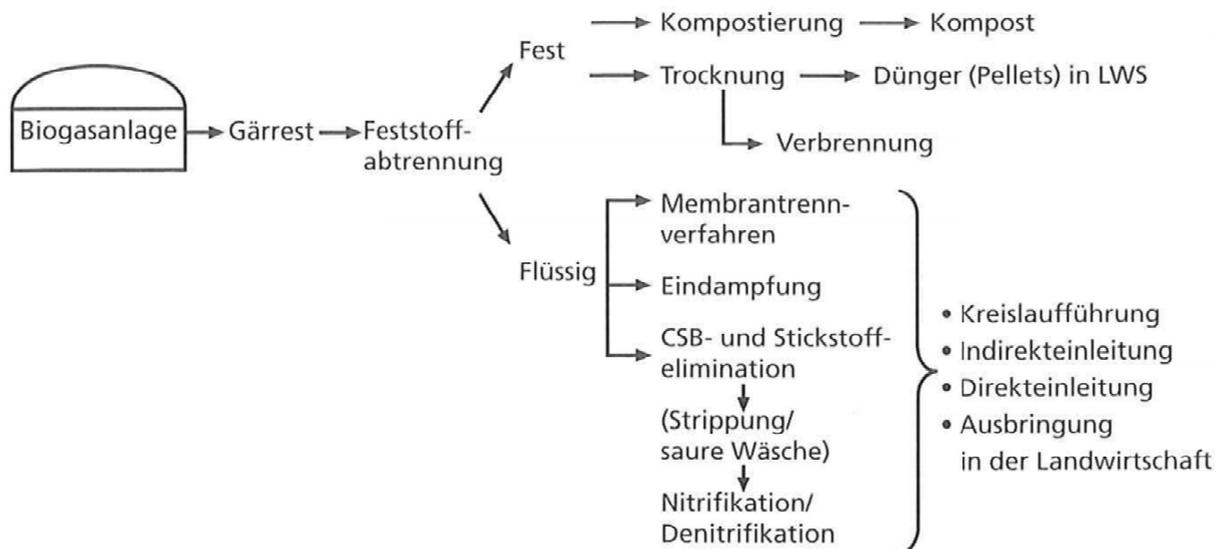


Abbildung 1: Behandlungswege von Gärresten nach (Dornack 2011)

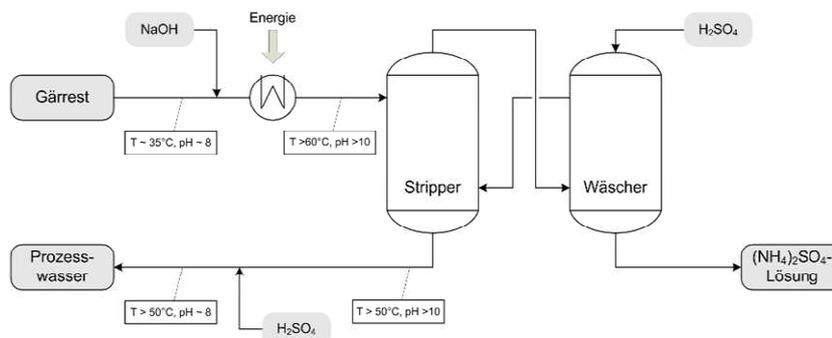
Als erster Schritt einer gesonderten Komplettaufbereitung von Gärresten wird meist eine Fest-Flüssig-Separation durchgeführt. Die weiteren Behandlungsmöglichkeiten hängen im Wesentlichen von der Zusammensetzung des Gärrests ab. Das Ausbringen in der Landwirtschaft wird aktuell stark reglementiert, sodass der Feststoffanteil oft einer kostenintensiven Verbrennung zugeführt werden muss. Der flüssige Gärrest kann auf

verschiedene Arten aufbereitet werden, wobei häufig biologische Verfahren verwendet werden (z.B. SBR-Anlagen, Anammox-Verfahren), welche zeitaufwendig und mit hohen Energiekosten für die Belüftung bzw. Strippung verbunden sind. Zusätzlich ermöglichen derartige Verfahren keine Rückgewinnung des Ammoniums (Ellersdorfer 2012). Die konventionelle Ammoniakstrippung des gesamtanfallenden Gärrestes mittels Luft oder Dampf erzeugt zwar ammoniumhaltige Produktlösungen, ist aber wegen hoher Apparate- und Chemikalienkosten nur bedingt wirtschaftlich (Hofstetter et al.).

Das Ionentauscher-Loop-Stripping soll eine neue kostengünstigere Alternative zur Behandlung von Gärresten und Trübwässern mit hohen Ammoniumgehalten um 1000 mg/l darstellen und ein Entstickungsmittel für die industrielle Rauchgasreinigung erzeugen. Das Verfahren wurde von (Ellersdorfer 2012) entwickelt und im Labormaßstab getestet. Im Zuge des von der österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft (FFG) geförderten Projekts „ReNOx“ wurde mit Hilfe einer Technikumsanlage der Prozess hochskaliert, um eine Pilotanlage zu planen und zu errichten, mit der sich die vorliegende Arbeit beschäftigt.

Das Verfahren beruht auf einer Ammoniakstrippung, welcher ein Ionentauscher vorgeschaltet wird. Dadurch muss zum Unterschied zur herkömmlichen Luftstrippung nicht das gesamte Gärrestvolumen gestrippt werden, sondern nur eine konzentrierte, ammoniumhaltige Regenerationslösung aus dem Ionentauscher-Festbettreaktor (Abbildung 2).

#### Luftstrippung konventionell



#### Ionentauscher-Loop-Stripping

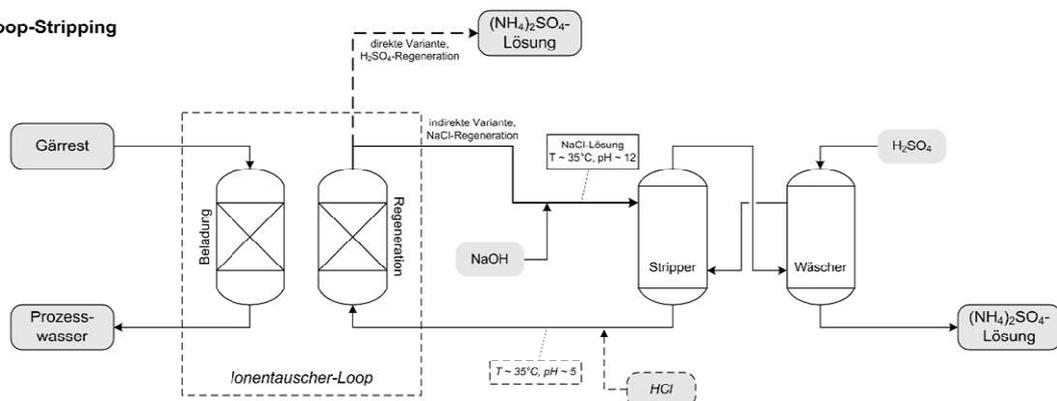


Abbildung 2: Fließbilder der konventionellen Luftstrippung von Gärresten und des Ionentauscher-Loop-Strippings im Vergleich (Ellersdorfer 2012)

Vorteile des Ionentauscher-Loop mit simultaner Luftstrippung sind im Vergleich zu konventionellen Strippverfahren eine Verringerung der eingesetzten Chemikalien- und Energiemengen, es kommt zu keiner Aufsatzung des Gärrests und die Aggregate können entsprechend kleiner dimensioniert werden, insbesondere die Stripp- und Wäscherkolonne. Als Ionentauschermaterial wird natürlicher Zeolith (Klinoptilolith) verwendet, welcher kostengünstig, gut verfügbar und selektiv für die Aufnahme von Ammonium ist. Das erzeugte Produkt, eine Ammoniumsulfatlösung, kann als industrielles Entstickungsmittel in Rauchgasreinigungsanlagen zur selektiven (nicht) katalytische Reduktion (SCR bzw. SNCR) von Stickoxiden eingesetzt werden. (Ellersdorfer et al. 2016)

## 2 Aufgabenstellung

In den folgenden Kapiteln werden die Rahmenbedingungen, Gliederung und Ziele der Diplomarbeit erläutert.

### 2.1 Problemstellung

Im Technikumsmaßstab (15-30l/h) konnte mit dem Verfahren des Ionentauscher-Loop-Strippings eine vielversprechende Abscheidung von Ammonium aus realen Gärresten erreicht werden. Auf dessen Grundlage wurde eine Containeranlage mit einem Up-Scale-Faktor von ca. 30 an der Kläranlage des Abwasserverbandes Knittelfeld und Umgebung errichtet. Diese Pilotanlage soll in Betrieb genommen und optimiert werden um einen geregelten Versuchsbetrieb zu erreichen und Ergebnisse für eine mögliche reale Produktionsanlage zu gewinnen.

### 2.2 Zielsetzung

Anhand zweier Versuchsserien wird die Ionentauscher-Loop-Stripping Pilotanlage am Standort Knittelfeld optimiert und bewertet. Die erste Versuchsserie (Prinzipversuche) stellt zugleich die Inbetriebnahme dar. Die Prinzipversuche haben den Zweck um einen reproduzierbaren und geregelten Versuchsbetrieb zu erreichen. Die darauffolgenden Zielversuche beschreiben die zweite Versuchsserie. Mit Hilfe deren Ergebnisse wird die Machbarkeit des Verfahrens bewertet. Bei den wesentlichen Einflussfaktoren, welche auf das Verfahren wirken, handelt es sich um die Ammoniumkonzentration des Trübwassers, die pH-Werte der Regenerationslösung bzw. der Waschflüssigkeit und die Standfestigkeit des Ionentauschmaterials. Das Ziel wird schlussendlich sein, Prozessparameter zu definieren, um ein weiteres Scale-Up zu einer industriellen Anlage durchzuführen. Ergänzend werden Investitionskosten einer entsprechenden Produktionsanlage für den Standort Knittelfeld kalkuliert.

### 3 Grundlagen zum Ionentauscher-Loop-Stripping

Die womöglich erste Nutzung von Zeolith zur Ammoniumentfernung aus kommunalen Abwässern ist von Ames (1967) beschrieben worden. Dieses Konzept wurde weiterentwickelt bis Sherman (1978) ein Verfahren beschreibt, das dem Ionentauscher-Loop-Stripping ähnelt. Damals sind Ammoniumkonzentrationen bis 20 mg/l behandelt worden, wohingegen die für das Ionentauscher-Loop-Stripping angedachten Gärreste Ammoniumkonzentrationen bis 3000 mg/l aufweisen können. Das frühere Verfahren scheint sich nicht durchgesetzt zu haben, da keine neuere Literatur dazu auffindbar ist. Erst Deng et al. (2016) greift das Thema erneut auf, indem versucht wird, natürlichen Zeolith mit einer kombinierten Luftstrippung zu regenerieren. Auch hier sind die Ammoniumkonzentrationen im Bereich bis 40 mg/l deutlich niedriger als in typischen Gärresten von Biogas- und Kläranlagen.

Weiters ist die Regeneration der Zeolithe mit einer Natronlaugenlösung ein wesentlicher Unterschied zu Sherman (1978) als auch zu Deng et al. (2016). Beide Literaturquellen regenerieren den Ionentauscher mit einer Natronlauge/Natriumchlorid-Lösung. Das Ionentauscher-Loop-Stripping wird von Ellersdorfer et al. (2016) folgendermaßen beschrieben: Das Verfahren beruht auf der Kombination eines Festbett-Ionentauschersystems zur Aufnahme von  $\text{NH}_4^+$  aus Trübwassern auf Basis von natürlichem Zeolith und simultaner Strippung der NaOH-hältigen Regenerationslösung.

#### 3.1 Verfahrensbeschreibung

Das von Ellersdorfer et al. (2016) entwickelte Verfahren ist in Abbildung 3 dargestellt. Das Verfahren soll gleichermaßen für den Einsatz an Biogasanlagen zur Behandlung flüssiger Gärreste wie auch zur Rückgewinnung von  $\text{NH}_4^+$  aus Trübwassern an (kommunalen) Kläranlagen geeignet sein.

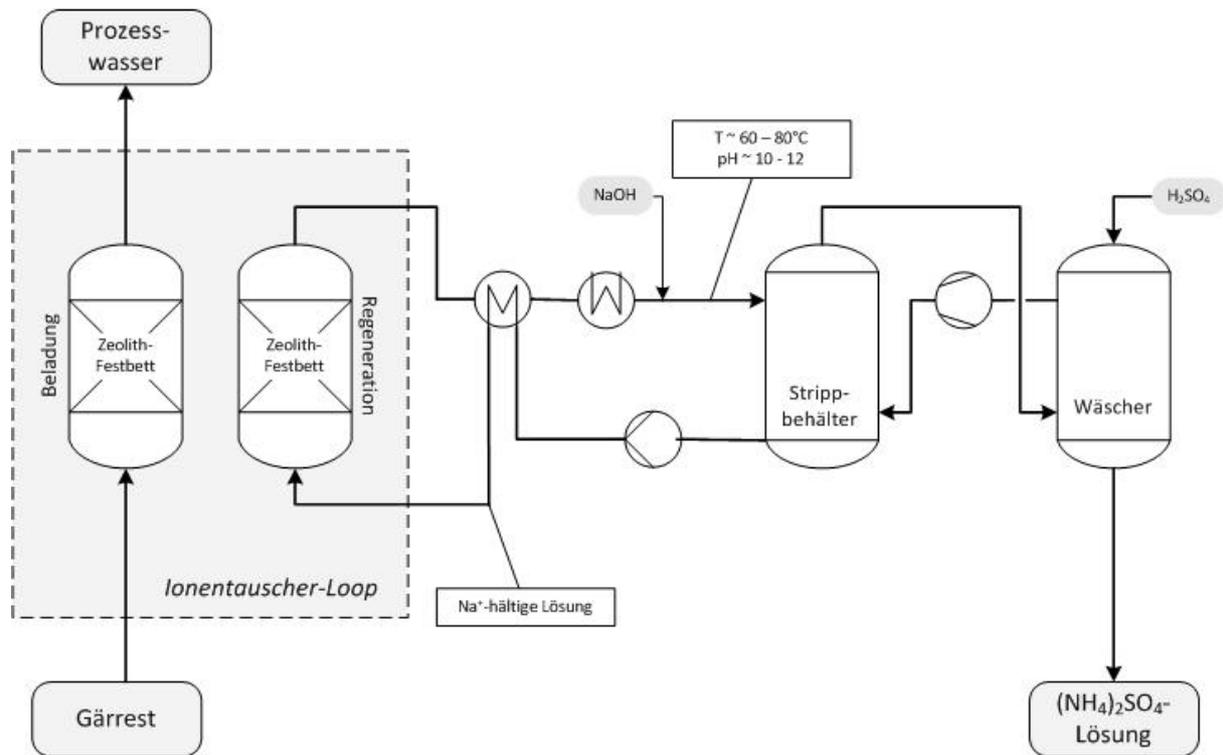


Abbildung 3: Grundlegendes Fließbild des Ionentauscher-Loop-Strippings (Lubensky et al. 2017)

Bei diesem Verfahren wird der Gärrest bzw. das Trübwasser über einen Festbettreaktor geleitet. Durch Kationentausch an natürlichen Zeolith wird dieser von Ammonium befreit und verlässt das System wieder. Nach der Beladung des Zeolithbetts wird dieses mit einer Na<sup>+</sup>-haltigen Lösung regeneriert. Dabei wird eine Natriumhydroxid-Lösung verwendet, um gleichzeitig den pH-Wert der Regenerationslösung anzuheben. Ausgetauschtes Ammonium wird dadurch in Ammoniak umgewandelt, welches bei erhöhter Temperatur aus der Lösung ausgestrippt und in einem sauren Wäscher als Ammoniumsulfat in konzentrierter Form aufgefangen wird. (Ellersdorfer et al. 2016)

### 3.2 Natürliche Zeolithe als Ionentauscher

Natürliche Zeolithe sind eine Gruppe von Mineralen, welche aus hydratisierten Alumosilikaten mit einer dreidimensionalen Gitterstruktur bestehen. Das Gitter wird aus SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>-Tetraedern aufgebaut, welche über Sauerstoffbrücken miteinander verbunden sind. Durch einen teilweisen Ersatz von Si<sup>4+</sup> durch Al<sup>3+</sup> als zentrales Tetraederion entstehen freie, negative Ladungsplätze, welche durch den Einbau von austauschbaren Kationen ausgeglichen werden. Die Kationen sind dabei nur schwach gebunden und können leicht durch andere Ionen ausgetauscht werden. Üblicherweise werden die Freistellen von Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> und Ba<sup>2+</sup> Ionen besetzt. (Sherman 1984)

Bereits seit den 50er Jahren sind Zeolithe aufgrund ihrer Eigenschaften in industrieller Verwendung. Als erstes wurden sie als Adsorptionsmittel eingesetzt, später wurden deren katalytische Eigenschaften und Fähigkeit Ionen auszutauschen erkannt (Flanigen 1984).

Dadurch ergibt sich eine Vielzahl von Einsatzgebieten, Beispiele davon sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1: Einsatz von Zeolith in industriellen Anwendungen (Flanigen 1984)

<b>Adsorptive Anwendungen</b>	<b>Katalytische Anwendungen</b>	<b>Ionentausch Anwendungen</b>
Trocknung	Methanisierung	Entfernung von $\text{Cs}^+$ , $\text{Sr}^{2+}$ oder $\text{NH}_4^+$ aus Abwässern
Hg, $\text{NO}_x$ , $\text{SO}_x$ Abtrennung	Umsetzung von Kohlenwasserstoffe	Metallentfernung und Wiedergewinnung
$\text{CO}_2$ Abtrennung	Cracking	Aufbau von Detergenzien
Trennung von Luft	Alkylierung	Ionentauschfähiger Dünger
Trennung von Zucker	Isomerisation	Behandlung von radioaktiven Abfall
Trennung von Olefine	Hydrierung und Dehydrierung	Regeneration von Dialyse-lösungen

Alle diese Anwendungen profitieren unter anderem von der großen inneren Oberfläche der Minerale, welche sich aus der Kristallstruktur ergibt. (Flanigen 1984)sagte ein nennenswertes Potential der Minerale auch für zukünftige Anwendungen voraus, welche sich von Adsorptions-, Agrarkultur-, nukleare Industrie- und Umwelthanwendungen bis hin zu Verbrauchsgütern wie Waschmittel, Feuerlöscher, Keramiken und neue Katalysatoren erstrecken. In den Anwendungen als Ionentauscher wurden Zeolithe oft durch Ionentauscherharze verdrängt. Die Ionentauscherfähigkeit der Zeolithe ist abhängig von deren Zusammensetzung und Struktur, sowie vom Hydratisierungsgrad und Größe der Fremdionen (Flanigen 1984). Deshalb besitzen Zeolithe eine besondere Selektivität, wodurch Zeolithe in gewissen Anwendungsgebieten, wie zum Beispiel bei der Ammoniumentfernung aus Abwässern, einen Vorteil gegenüber Ionentauscher-Harze haben (Sherman 1984).

Das Silizium zu Aluminium Verhältnis ( $\text{Si}/\text{Al}$ ) ist eine wichtige Größe um Zeolithe zu charakterisieren (Tabelle 2). Bei Zeolithen mit hohem Siliziumanteil ( $\text{Si}/\text{Al} > 100$ ) adsorbieren unpolare Moleküle stark an der freien Oberfläche. Diese Zeolithe interagieren wenig mit Wasser. Mit kleiner werdenden  $\text{Si}/\text{Al}$  geht der Zeolith zu hydrophilen Eigenschaften über.

Ebenso steigt die Fähigkeit Ionen auszutauschen, da mit steigendem Aluminiumanteil durch das Ladungsdefizit ein anionisches Feld entsteht. Abhängig von der Stärke dieses anionischen Feldes ergeben sich für Zeolithe typische Selektivitätsreihen für mono- und divalente Kationen (Sherman 1984).

Die erhöhte Selektivität einwertiger Kationen bei höheren Si/Al Verhältnissen gegenüber niedrigeren Si/Al ist darauf zurückzuführen, dass die freien, negativen Ladungsplätze im Kristallgitter größere räumliche Abstände zueinander besitzen. In aluminiumreicheren Zeolithen liegen negative Ladungsstellen näher zueinander, sodass höherwertige Kationen mehrere negative Andockstellen besetzen können (Sherman 1984). Neben der Selektivität bezüglich der Kationenwertigkeiten, weisen Zeolithe eine weitere Selektivität auf, welche von den Radien der jeweiligen Ionen abhängt (Tabelle 3). Dabei gilt die Regel, dass gering hydratisierte Kationen aufgrund geringerer Ionenradien bevorzugt werden, je schwächer die Feldstärke ist. Als Beispiel wird die Kationen-Affinität von Phillipsit, Chabazit und Erionit, mit schwachen anionischen Feldstärken, wie folgt gereiht:  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$  (Sherman 1984). Zum Unterschied dazu sieht die Affinitätsreihe von LINDE Typ A (ein künstlicher Zeolith) mit einem starken anionischen Feld folgendermaßen aus:  $\text{Cs}^+ < \text{Li}^+ < \text{Rb}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+$  (Sherman 1984). Demnach kann Ammonium beim Ionentausch gegenüber Natrium bevorzugt werden, wenn Zeolithe eine schwache anionische Feldstärke besitzen. Bei hohen Feldstärken bzw. hohen Aluminium-Gehalten, können sich Affinitätsreihen umkehren, sodass ein  $\text{Na}^+$ -tausch vor  $\text{Rb}^+$  und  $\text{Cs}^+$  stattfindet (Sherman 1984).

Tabelle 2: Auswirkungen des Si/Al Verhältnisses auf Zeolitheigenschaften (Tomlinson)

<b>Steigendes Si/Al:</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Erhöhte Säurebeständigkeit</li><li>• Erhöhte Temperaturbeständigkeit</li><li>• Erhöhte Hydrophobie</li><li>• Sinkende Affinität für polare Adsorbate</li><li>• Sinkender Kationenanteil</li></ul>
<b>Sinkendes Si/Al:</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Erhöhte Hydrophilie</li><li>• Erhöhte kationenaustauschende Eigenschaften</li></ul>

Tabelle 3: Ionenradien von Natrium, Ammonium, Cäsium und Strontium (frei/hydratisiert)

Kation	Ionenradius [Å]	Ionenradius (hydratisiert) [Å]
Na <sup>+</sup> (Jorgensen und Weatherley 2002)	0,95	7,9
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (Jorgensen und Weatherley 2002)	1,43	5,35
Rb <sup>+</sup> (Sherman 1984)	1,48	3,29
Cs <sup>+</sup> (Sherman 1984)	1,69	3,29

Da die Minerale ein Netzwerk von Kanälen in der Größenordnung von einigen Ångström besitzen, sind besonders die Durchmesser dieser Kanäle, welche bei jedem Zeolithtyp unterschiedlich sind, wichtig. So können Kationen mit größeren Ionendurchmessern als die Porendurchmesser nicht in die Struktur eindringen. Zusätzlich können Ionen die im hydratisierten Zustand größere Ionendurchmesser als die Porenöffnungen der Zeolithe besitzen unter gewissen Bedingungen trotzdem ausgetauscht werden (Sherman 1984).

Mit steigender Temperatur steigt auch der Diffusionskoeffizient und der Hydratisierungsgrad der Kationen nimmt ab, sodass der Ionentauschvorgang erleichtert wird. Dadurch können auch größere Ionen in die Struktur eindringen und sich an das Gitter anlagern.

Nach Barrer (1984a) wird die Sorption von Gastmolekülen im Zeolith durch sechs Faktoren beeinflusst:

- die Durchmesser und Form der Kanäle und Hohlräume des Zeolithminerals
- die Größe und Form des Moleküls
- die Anzahl, Größe und Position der austauschbaren Kationen
- mögliche Gitterfehlstellungen, welche Diffusionswege einschränken können
- das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von detritischem Material, das sich in den Kanälen z.B. während der Zeolith-Synthese abgelagert hat
- das Vorhandensein von stärker gebundenen Molekülen wie Wasser oder Salze

In vielen industriellen Anwendungen wird vor allem natürlicher Klinoptilolith eingesetzt. Klinoptilolith ist ein Zeolith der Heulanditgruppe. Minerale der Heulanditgruppe (Klinoptilolith-Heulandit) besitzen ein zweidimensionales Kanalsystem, in dem sich Gastmoleküle in einer Ebene frei bewegen, aber nicht in eine parallele Ebene gelangen können (Barrer 1984a). Das Si/Al Verhältnis liegt zwischen 3 und 5 (Flanigen 1984) mit der typischen Zusammensetzung der Einheitszelle von  $(\text{Na,K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$  (Gottardi und Galli 1985). Das Mineral besitzt ein monoklines Kristallsystem ( $a=17,64$ ,  $b=17,90$ ,  $c=7,40$  Å,  $\beta=116^\circ 22'$ ) (Barrer 1984b), mit tabularem Habitus (Gottardi und Galli 1985). Durch die

Struktur ergeben sich drei verschiedene, elliptische Kanäle (A,B,C) (Abbildung 4), welche Porenöffnungen von  $A=3,1 \times 5,5 \text{ \AA}$ ,  $B=4,1 \times 4,1 \text{ \AA}$  und  $C=2,8 \times 3,4 \text{ \AA}$  haben (Database of Zeolite Structures 2017).

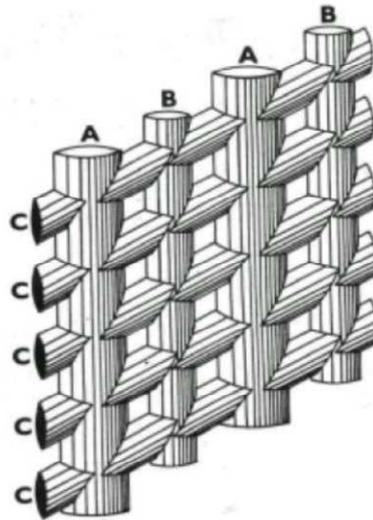


Abbildung 4: Schematische Darstellung des zweidimensionalen Kanalsystems tabularer Zeolithe (Tsisishvili et al. 1992)

Flanigen (1984) und Sherman (1984) zeigen, dass Klinoptilolith besonders selektiv für Ammonium ist. Einige synthetisch hergestellte Molekularsiebe (z.B. Linde F, Linde W) können zwar eine weit höhere Abscheidung von  $\text{NH}_4^+$  als Klinoptilolith erreichen (Sherman 1984), werden aus Kostengründen nicht für das Ionentauscher-Loop-Stripping Verfahren eingesetzt.

### 3.3 Grundlagen der Absorption und Desorption von Ammoniak

Mit dem gekoppelten Verfahren des Ionentauscher-Loop-Strippings wird ein Produkt hergestellt, indem Ammoniak aus der Regenerationslösung gestrippt und anschließend durch eine saure Wäsche fixiert wird. Die Vorgänge in den verwendeten Apparaten, Stripper und Wäscher, werden durch eine Desorption bzw. Absorption beschrieben. „Unter Absorption versteht man die Aufnahme und Auflösung von Gasen und Dämpfen in Flüssigkeiten.“ (Sattler 1988) Bei der Desorption handelt es sich demnach um den Umkehrvorgang, der Freisetzung von einem oder mehreren Gasen aus einer Flüssigkeit. In der Pilotanlage sind beide Aggregate als Packungskolonnen aufgebaut, wobei dies nur eine von vielen Möglichkeiten ist, um Absorptions- oder Desorptionsvorgänge zu realisieren. Die unterschiedlichen Bauformen können verschiedene Kontaktregime hervorrufen. Bei einer Packungskolonne handelt es sich um jeweils zusammenhängende Gas- und Flüssigkeitsströmungen, welche im Gegenstrom zueinander geführt werden. In der Strippkolonnen ist das auszutreibende Ammoniak physikalisch in der Regenerationslösung gelöst, wohingegen im Schwefelsäurewäscher eine physikalische Absorption von einer reversiblen chemischen Reaktion überlagert wird.

Bei der Regeneration der Ionentauscher wird eine Natronlaugelösung verwendet, welche simultan gestrippt wird. Am Ionentauschermaterial findet ein Ionentausch zwischen  $\text{Na}^+$ - und  $\text{NH}_4^+$ -Ionen statt und um Ammonium aus der Regenerationslösung strippen zu können, muss dieses in Ammoniak überführt werden. Aus diesem Grund muss laut (Hobinger 1996) die Regenerationslösung bei einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  einen pH-Wert von mindestens 10 aufweisen, um sämtliches Ammonium in gasförmig gelöstes Ammoniak zu überführen. In folgender Abbildung ist das Gleichgewicht zwischen Ammonium und Ammoniak bei unterschiedlichen Temperaturen über den pH-Wert aufgetragen.

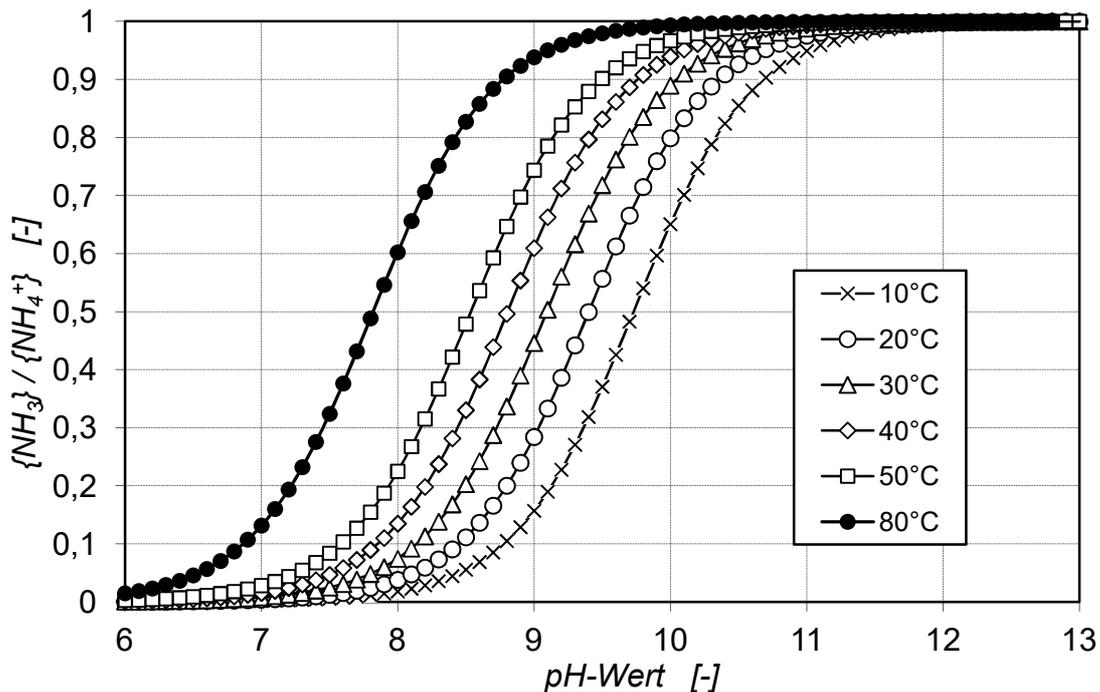


Abbildung 5: Ammonium/Ammoniak Gleichgewicht (ideal berechnet nach Hobinger (1996))

Bei ideal verdünnten Lösungen und schwer löslichen Gasen ist eine Betrachtung der Absorption und Desorption über das Henry'sche Gesetz, welches in folgender Formel abgebildet ist, möglich.

$$y_i = \frac{H_i}{p_{\text{ges}}} \cdot x_i \quad \text{Formel 1}$$

Dabei ist  $y_i$  der Molenbruch der Komponente  $i$  in der Gasphase,  $x_i$  der Molenbruch der Komponente  $i$  in der Flüssigphase,  $H_i$  die temperaturabhängige Henrykonstante der Komponente  $i$  in Wasser und  $p_{\text{ges}}$  der Gesamtdruck. Dadurch kann sofort die Wirkung des Druckes erkannt werden. Hohe Drücke begünstigen die Absorption, wohingegen niedrigere Drücke bzw. ein Unterdruck die Stripping verstärken.

In der folgenden Tabelle sind Henrykonstanten bei unterschiedlichen Temperaturen aufgelistet. Aus diesen Daten lässt sich erkennen, dass eine höhere Temperatur die

Strippung unterstützt. Demnach soll ein Absorber bei Umgebungstemperatur betrieben werden.

Tabelle 4: Henrykonstanten von Ammoniak gelöst in Wasser bei einigen Temperaturen

Temperatur	Henrykoeffizienten NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O		
Quelle	(Goedecke 2008)	(Rolf 2014)	(Henley et al. 2011)
[°C]	[bar*mol/mol]	[bar*mol/mol]	[atm*mol/mol]
25	0,94	0,90	2,6
50	2,7	2,64	
60		3,88	
70		5,57	
80		7,83	

Beim Ionenaustauscher-Loop-Stripping handelt es sich weder bei der Strippung, noch beim sauren Wäscher um verdünnte Lösungen und Ammoniak ist in Wasser ein gut lösliches Gas. Daher ist eine genaue Betrachtung nach dem Henry'schen Gesetz unzulässig. Um genauere Erkenntnisse zu gewinnen, müssen experimentelle Daten herangezogen werden. Dafür sind Experimente im Rahmen einer Bachelorarbeit (Lechleitner 2015) durchgeführt worden, mithilfe jener die Parameter der Strippung optimiert wurden.

## 4 Inbetriebnahme (Prinzipversuche)

Die Inbetriebnahme der Pilotanlage wurde im Rahmen von acht Prinzipversuchen durchgeführt, mithilfe deren Ergebnisse das Anlagenkonzept optimiert wurde. Zunächst wird die verwendete Ammonium-Analytik vorgestellt und die Auswahlkriterien der verwendeten Zeolithe erklärt. Anschließend wird der Aufbau der Anlage zum Zeitpunkt der Inbetriebnahme dargestellt. Schlussendlich werden in diesem Kapitel die Ergebnisse zusammengefasst und die Optimierungsschritte für die Zielversuche beschrieben.

### 4.1 Analytik

Da es sich beim Ionentauscher-Loop-Stripping um einen zweistufigen Prozess handelt, welcher einer Vielzahl an Einflussfaktoren unterliegt, ist im Pilotmaßstab eine durchgehende Ammoniumbilanzierung durch die Verfahrensweise nicht möglich. Deshalb wird einerseits der Beladevorgang sowohl durch eine Online-Messung (ISE – ionenselektive Elektrode) als auch durch eine systematische Beprobung des Trübwasserzulaufs und Ablaufs überwacht. Andererseits werden auch die Regenerationslösung und die Wäscherlösung durch eine Online-Messung (pH-Sonde) überwacht und zusätzlich wird die Wäscherlösung nach jedem Versuch beprobt, um die Menge an erzeugtem Produkt (Ammoniumsulfat) festzustellen. Des Weiteren werden die Stripper- und die Wäscherleistung durch eine Online-Gasanalytik (FTIR - Fourier-Transform-Infrarotspektrometer) überwacht. Prozesstechnisch kann die Analytik in Online-Messungen und flüssigen systematischen Proben unterteilt werden, welche nun im Detail erläutert werden.

#### 4.1.1 Online-Messungen

Jene Art der Messung dient der Prozessüberwachung. Dies geschieht einerseits über eine ISE, welche den Ammoniumgehalt des Trübwasserzulaufs und Ablaufs misst, andererseits über ein FTIR, das die Ammoniakkonzentration im Gaskreislauf aufzeichnet. Anhand jener Daten kann während eines Versuchs entschieden werden, wann das Ionentauscherbett regeneriert werden soll bzw. der Strippprozess abgeschlossen ist.

Des Weiteren werden die pH-Werte der Sumpfe des Stripper bzw. des Wäscher von zwei pH-Elektroden überwacht. Die Zweipunkt-Kalibration beider Sonden erfolgt bei Umgebungstemperatur mit NIST-Pufferlösungen. Diese Kalibrationslösungen sind in der Sonden-Software mit einer Temperaturkorrektur hinterlegt. So ist während die Sumpfe auf Prozesstemperatur (60°C) gebracht werden ein Abfallen der pH-Werte zu beobachten. Anhand der pH-Sonden kann während des Betriebs festgestellt werden, ob sich noch genügend Natronlauge im Stripper bzw. Schwefelsäure im Wäscher befinden.

Im Folgenden werden die verwendeten Online Messungen für Ammonium bzw. Ammoniak beschrieben.

#### Ionenselektive Elektroden (ISE)

Um in den Prozessablauf direkt eingreifen zu können, ist die Containeranlage mit zwei ISEs ausgestattet. Jene sitzen unmittelbar im Trübwasserzulauf und Ablauf der Reaktoren, um die Abscheideleistung des Zeolithbetts darzustellen. Das Funktionsprinzip von ionenselektiven Elektroden beruht auf einer speziellen Membran, an welcher bestimmte Ionen haften (Hach Lange 2012). Dadurch entsteht ein ionenspezifisches Potential, dessen Differenz anhand einer Referenzelektrode gemessen wird. Die in die Containeranlage eingebauten ISEs (AISE sc Sonde) besitzen eine Ammonium selektive Membran und diese kann Störeinflüsse durch Kalium und Temperatur durch geeignete Zusatz-Elektroden kompensieren. Die ISEs sind auf Ammonium kalibriert und müssen regelmäßig über eine Matrixkorrektur nachjustiert werden. Dies geschieht anhand eines Kalibrationsverfahrens, wofür Photometermessungen herangezogen werden, da diese schnell und vor Ort durchgeführt werden können. Durch die Onlinecharakteristik der ISE kann ein gesamter Versuch über der Zeit visualisiert werden. Dabei muss berücksichtigt werden, dass zu Beginn eines Beladeversuchs der pH-Wert des Trübwassers durch Reste von Natronlauge im Zeolithbett auf weit über 9 steigt und sich das Ammonium/Ammoniak Gleichgewicht (Abbildung 5) in Richtung Ammoniak verschiebt. Dies führt zu einem Unterbefund der ISE-Messwerte.

### **Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR)**

Als zweite Messung, um den Prozess online nachverfolgen zu können, wurde ein mobiles Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR) an der Rohgas- bzw. an der Reingasseite des Wäschers angeschlossen. Durch die Aufzeichnung der Konzentrationsverläufe sowohl auf der Rohgas- als auch auf der Reingasseite kann mit Hilfe des FTIRs ermittelt werden, wann ein Regenerationskreislauf beendet werden kann. Das FTIR misst die Ammoniak-Konzentration im Roh- und im Reingas in ppm. Zur Auswertung wurden die FTIR-Daten nicht herangezogen, da es u.a. nicht für jeden Versuch zur Verfügung stand.

### **4.1.2 Flüssiganalytik**

Der Zu- und der Ablauf des Trübwassers werden in definierten Zeitintervallen beprobt, um einen zeitlichen Verlauf der Ammoniumabscheidung über den Ionentauscher zu erhalten. Diese Proben sollten einen pH-Wert über 8,5 nicht überschreiten, damit kein Ammoniak entweicht. Um die Ammonium-Anlagenbilanz zu vervollständigen, werden vor und nach jedem Versuch Wäscherproben aus dessen Sumpf gezogen. Für die Analyse der Flüssigproben werden zwei unterschiedliche Methoden herangezogen, welche in den folgenden Abschnitten erläutert werden.

#### **Photometer**

Eine schnelle Methode ist die Analyse über das Photometer (Hach Lange DR3900), welches auf der Kläranlage in Knittelfeld zur Verfügung steht. Hierfür werden Einwegküvetten (LCK 302 und 303) für zwei verschiedene Konzentrationsbereiche der Firma HACH Lange verwendet, welche alle benötigten Chemikalien enthalten und mit einem Strichcode versehen sind. Der Strichcode wird automatisch vom Photometer erkannt, sodass nur die richtige

Verdünnung der Proben hergestellt werden muss und davon eine definierte Menge in die Küvetten pipettiert werden muss. Die Standardabweichung einer Photometermessung liegt bei 1% (Hach Lange 2017), wobei die Genauigkeit durch die Probenvorbereitung (verdünnen und pipettieren) noch berücksichtigt werden muss.

### Kjeldahlwasserdampfdestillation

Dieses Messverfahren beruht auf einer Wasserdampfdestillation mit anschließender Titration. Dazu wird eine bestimmte Probenmenge bei erhöhtem pH-Wert destilliert, Ammoniak ausgetrieben und in einer schwachen Säure (4%ige Borsäure) fixiert. Die schwache Säure hat den Vorteil, dass anschließend mit einer starken Säure titriert werden kann und die Borsäure nicht berücksichtigt werden muss. Die zu titrierende Lösung wird mit einem Tashiroindikator versetzt und mit 0,1 molarer Salzsäure bis zu einem grautransparenten Umschlagpunkt titriert. Anschließend kann durch die Probenmenge, der Konzentration der Salzsäure, des verbrauchten Volumens der Salzsäure und der Molmasse von Ammonium die Ammonium-Konzentration der Probe berechnet werden (Formel 2).

$$c = \frac{V_{HCl} * C_{HCl}}{V_p} * MM_{NH_4^+} \quad \text{Formel 2}$$

Die Konzentration von Ammonium (c) wird in g/l, das Volumen der Salzsäure ( $V_{HCl}$ ) und der Probe ( $V_p$ ) in ml angegeben.  $C_{HCl}$  ist die Molarität der Salzsäure und die Molmasse von Ammonium ( $MM_{NH_4^+}$ ) beträgt 18,04 g/mol. Die Standardabweichung, welche in drei Versuchsserien mit 1000 mg/l Modelllösungen (zwei Ammoniumsulfatlösungen bzw. eine Ammoniumchloridlösung) zu je zehn Analysen berechnet wurde, beträgt 0,75%.

## 4.2 Grundlagen der Zeolithcharakterisierung und Zeolithauswahl für die Prinzipversuche

Zum Zeitpunkt der Inbetriebnahme waren nur zwei Zeolithe in der großen Menge verfügbar, welche für mindestens eine Reaktorfüllung benötigt wird: Z-15 (2-4mm) und Z-16 (0,5-2mm). Beide Zeolithe stammen aus Rumänien und wurden vom gleichen österreichischen Händler bezogen. Laut den Angaben des Händlers sind die Zeolithe ident, nur auf unterschiedliche Korngröße zerkleinert. In den Prinzipversuchen sollen beide Zeolithe getestet werden. Eine genauere Charakterisierung aller eingesetzten Zeolithe ist in Kapitel 5.1 ersichtlich.

Die Charakterisierung der Zeolithe für diese Diplomarbeit wird mittels Adsorptionsisothermen nach Langmuir (Formel 3) durchgeführt. Adsorptionsisothermen gelten eigentlich für Adsorptionsmechanismen, nicht für den Ionentausch. Trotzdem werden Gleichgewichtsbedingungen für molekularsieb Zeolithe häufig mit Isothermen beschrieben (Sherman 1978).

Die Vorgehensweise um eine solche Isotherme zu erstellen ist wie folgt: je 20 Gramm mit deionisiertem Wasser gewaschener und getrockneter Zeolith (zwölf Stunden bei 105°C) werden in sechs Lösungen unterschiedlicher Konzentration von Ammoniumsulfat (500 mg/l,

1000 mg/l, 1500 mg/l, 2000 mg/l, 2500 mg/l und 5000 mg/l) gegeben. Die sechs Lösungen, von je einem halben Liter, werden 24 Stunden in einem Überkopfschüttler geschüttelt. Der Zeolith befindet sich dabei in Teesäcken, um ein Abreiben der Körner zu unterbinden. Vor und nach dem Versuch wird die Ammoniumkonzentration mit Hilfe einer Kjeldahlwasserdampfdestillation ermittelt. Dadurch kann die Beladung in mg Ammonium pro g getrockneten Zeolith nach 24 Stunden für sechs unterschiedliche Anfangskonzentrationen bestimmt werden. Durch jene sechs Punkte kann eine Trendlinie in Form einer erweiterten Langmuir Isotherme (Formel 3) gelegt werden.

$$q = \frac{a * b * c_e^{1-c}}{1 + b * c_e^{1-c}} \quad \text{Formel 3}$$

Diese Formel beschreibt das Gleichgewicht zwischen Beladung (q) auf dem Zeolith und dazugehöriger Endkonzentration ( $c_e$ ) nach 24h in der Ammonium-Lösung. a, b und c sind Koeffizienten, wobei a die horizontale Asymptote bildet, b und c die Krümmung beeinflussen. In Abbildung 6 sind die Adsorptionsisothermen von Z-15 und Z-16 dargestellt. Die Daten sind im Diagramm eingetragen, aus welchen hervorgeht, dass der Ionentausch der Langmuir-Isotherme folgt. Weitere Isothermen verschiedener Zeolithe, welche bereits am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes erstellt wurden, sowie eine genauere Versuchsbeschreibung sind bei Quehenberger (2016) und (Badstöber 2017) einzusehen.

4000 5000

Abbildung 6: Adsorptionsisothermen der Zeolithe Z-15 und Z-16 nach einer 24 stündigen Einwirkzeit in unterschiedlichen  $\text{NH}_4^+$ -Lösungen, hergestellt aus Ammoniumsulfat in deionisiertem Wasser

Z-15 scheint bei niedrigen und sehr hohen Ammoniumkonzentrationen eine höhere maximale Aufnahmekapazität als Z-16 zu besitzen. An der Kläranlage wird zur Zeit der Inbetriebnahme eine niedrige Konzentration ( $\sim 300\text{mg/l NH}_4^+$ ) erwartet. Weiters ist die Korngröße von Z-15 gröber, was einen geringeren Staubanteil mit sich bringt. Aus diesen beiden Gründen wird Z-15 für die ersten Versuche verwendet.

### 4.3 Aufbau der Pilotanlage während der Prinzipversuche

Das grundlegende Fließbild des Ionentauscher-Loop-Strippings ist in Kapitel 3.1 auf Seite 8 dargestellt. Aus diesem Schema wurde ein Rohrleitungs- und Instrumentierungsfließschema (R&I) entwickelt, welches folgendermaßen aussieht:

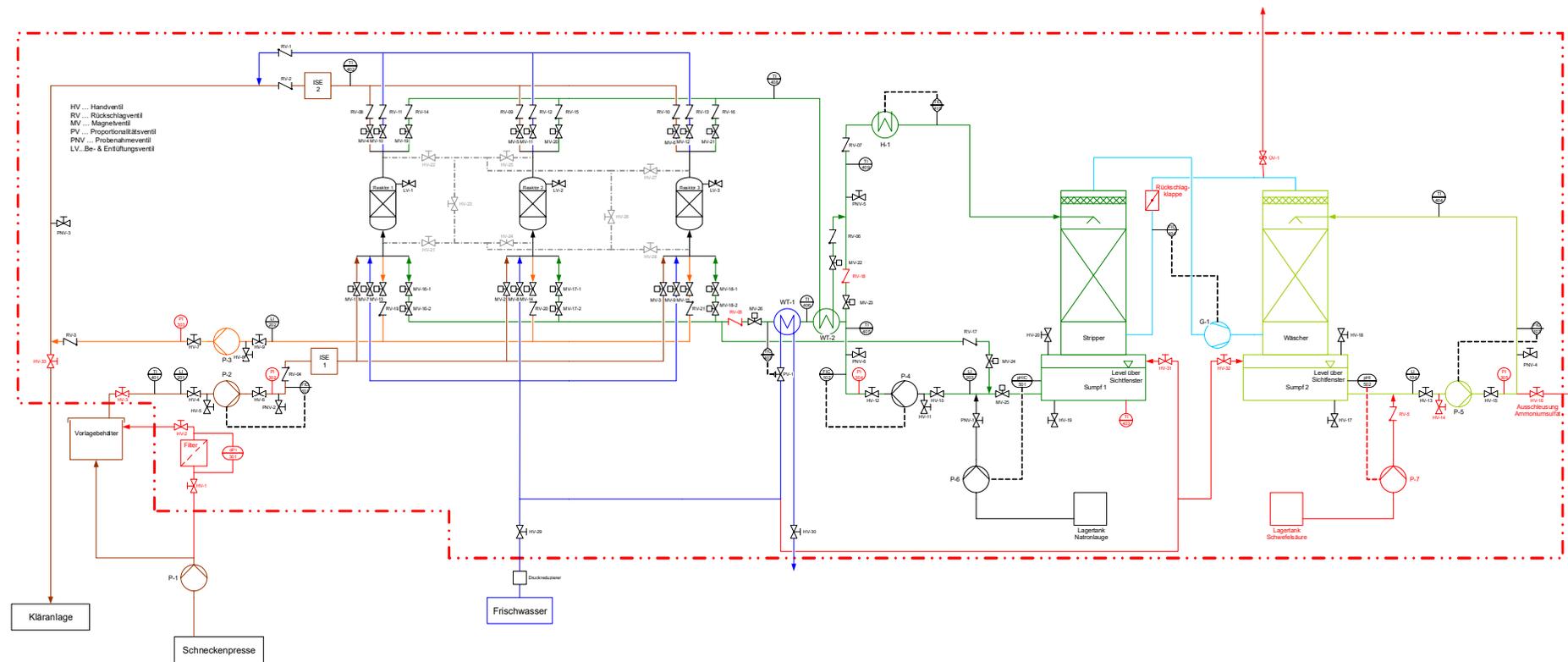


Abbildung 7: R&I der Containeranlage während der Inbetriebnahme

Wie zu erkennen ist, wurde die Anlage mit drei Reaktoren ausgestattet, um eventuell verschiedene Ionentauscher für den Versuchsbetrieb auszutesten. Im derzeitigen Versuchsbetrieb wurde jedoch vorerst nur ein Reaktor betrieben. Die Beschickung der Reaktoren geschieht mittels Pumpe P2 aus dem Vorlagebehälter. Der Vorlagebehälter wird durch Pumpe P1 direkt aus der Schneckenpresse der Kläranlage gespeist. Um grobe Schwebstoffe im Vorlagebehälter zu vermeiden, ist im Zulauf vor dem Vorlagebehälter ein Lochblech mit einer Maschenweite von 1mm eingebaut.

Die Regeneration der Reaktoren erfolgt über einen Kreislauf, der folgende Komponenten aufweist: zwei Wärmetauscher, einen Filter, einen Durchlauferhitzer, eine Strippkolonne mit Sumpf und eine Pumpe (P4). Von den beiden Wärmetauschern ist WT-2 ein Wärmerekuperator, welcher der Regenerationslösung vor den Reaktoren Wärme entzieht und diese der Regenerationslösung nach den Reaktoren wieder zuspeist. Der zweite Wärmetauscher (WT-1) befindet sich direkt vor den Reaktoren und kühlt die Regenerationslösung mit Leitungswasser. Dadurch wird gewährleistet, dass die Reaktoren bei maximal 20°C betrieben werden. Ein Durchlauferhitzer vor dem Strippereinlass erwärmt die Regenerationslösung auf 60°C, um optimale Bedingungen für das Austreiben des Ammoniaks im Stripper herzustellen.

Zur Produktgewinnung wird ein Wäscherkreislauf über die Pumpe P5 realisiert. Der für die Wäsche und auch Strippung benötigte Gasstrom wird über ein Gebläse G1 im Kreis geführt. Eine genaue Beschreibung aller Anlagenteile ist in Kapitel 5.2.3 aufgelistet.

#### **4.4 Durchführung der Prinzipversuche**

Die ersten Testversuche dienen zugleich der Inbetriebnahme der Containeranlage. Ein Versuch setzt sich aus einer Beladung und anschließender Regeneration des Ionentauschermaterials (Zeolith) unter simultaner Strippung des Regenerationsmittels zusammen. Die Beladung erfolgt dabei mit der Pumpe P2, welche Trübwasser vom Vorlagebehälter, von unten nach oben durch den Festbettreaktor und anschließend wieder zurück in die Kläranlage befördert. Der Beladevorgang wird durch zwei eingebaute ISEs vor und nach dem Reaktor überwacht und die Abscheidung kann online dargestellt werden. Während der Beladung wird parallel über den Aufheizzyklus die Regenerationslösung des Strippers auf Temperatur gebracht. Die Dauer des Beladevorgangs variiert zwischen 90 und 180 Minuten.

Um eine Trübwasserverfrachtung in den Regenerationskreislauf zu vermeiden, wird der Reaktor nach jedem Beladeversuchs mit Leitungswasser, durch den Leitungswasserdruck gespült. Anschließend wird das noch im Reaktor befindliche Spülwasser mit einer druckgeregelten Pumpe (P3) abgepumpt. Der anschließende verfahrenstechnische Schritt ist das Regenerieren des Zeoliths mittels einer Natronlaugelösung. Hierfür wird die Regenerationslösung aus dem Sumpf des Strippers mit der Pumpe P4 gefördert und weiter über beide Wärmetauscher, den Reaktor, den Durchlauferhitzer und die Strippkolonne wieder zurück in den Sumpf geleitet. Falls während der Regeneration der pH-Wert im

Stripper zu weit abfällt, wird mit einer Schlauchpumpe 25%ige Natronlauge nachdosiert. Das Gebläse G1 treibt den Luftkreislauf zwischen Stripper und Wäscher an und parallel dazu wird über die Pumpe P5 eine Schwefelsäurelösung über den Wäscher gefördert. Vor dem Versuch ist mit Hilfe der pH-Sonde darauf zu achten, dass genügend 25%ige Schwefelsäure im Sumpf vorliegt. Der Regenerationszyklus wird nach ca. 2 Stunden beendet. Anschließend wird der Rest der Regenerationslösung über die Pumpe P4 zurück in den Strippersumpf geleitet. Es folgt erneut ein Spülen und Entleeren des Reaktors auf die gleiche Weise, wie nach dem Beladezyklus. Anschließend kann ein weiterer Beladeversuch gestartet werden.

## 4.5 Auswertung der Prinzipversuche

Die Bewertung des Ionentauscher-Loop-Stripping Verfahrens muss einerseits über die Abscheidung von Ammonium geschehen, andererseits über die Menge an erzeugtem Produkt. Die Abscheidung kann über die Konzentrationsverläufe von Ammonium im Trübwasserzulauf und -ablauf betrachtet werden. Anhand der Wäscherproben, welche vor und nach jedem Versuch genommen werden, wird die Menge an Produkt in Form von Ammoniumsulfat ermittelt. Mittels dieser beiden Informationen lässt sich eine Gesamtbilanz erstellen, wobei angenommen wird, dass der Wäscher ideal arbeitet. Die Annahme stützt sich auf bereits vorhandene FTIR- Daten.

Die Beladung des Ionentauschermaterials, also die Entfrachtung von Ammonium aus dem Trübwasser, kann in einem Diagramm veranschaulicht werden, in dem die Zu- und Ablaufkonzentration von Ammonium über die Zeit aufgetragen sind, wie in Abbildung 8 ersichtlich ist. Als Beispiel wird in diesem Kapitel immer der Prinzipversuch 1 herangezogen.

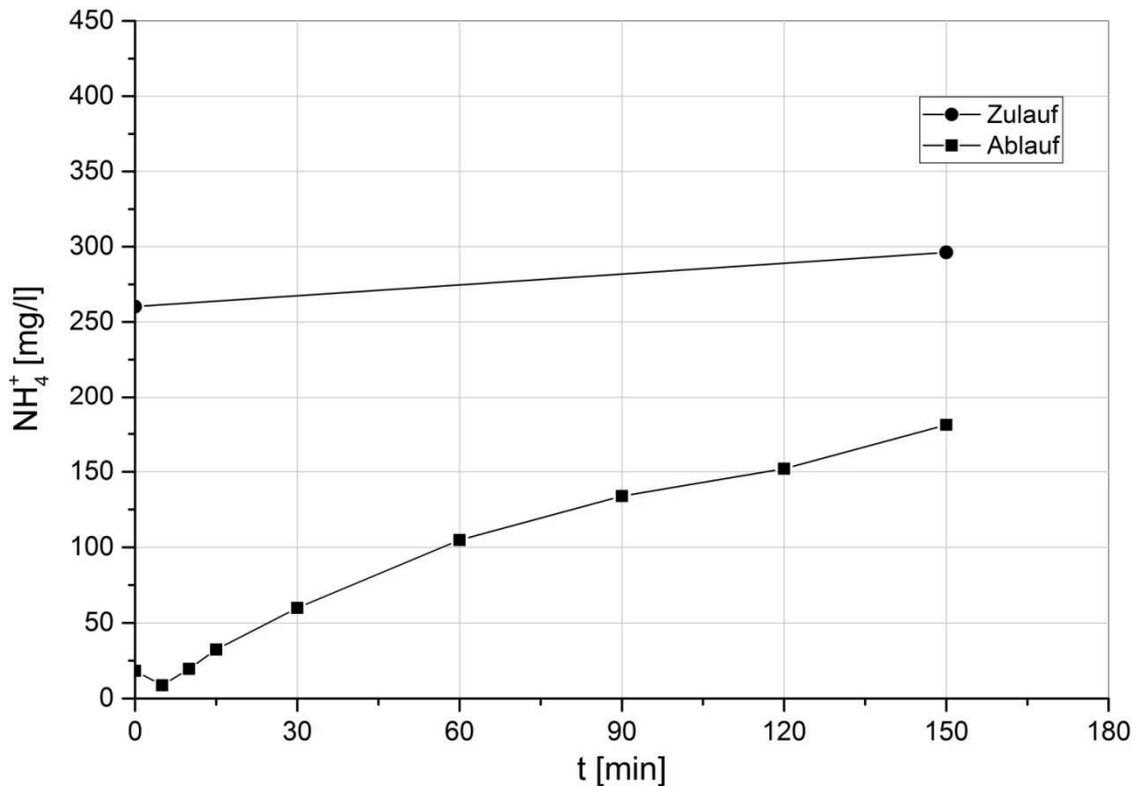


Abbildung 8: Ammoniumkonzentrationsverlauf des ersten Prinzipversuchs; Z-15 (Korngröße 2-4mm);  $\dot{V}=800$  l/h

Die Messpunkte mit kreisförmigen Symbolen stehen für Proben vor dem Reaktor (Zulauf), nach dem Festbettreaktor (Ablauf) sind Messpunkte mit Quadraten markiert. Der Zulauf wurde pro Versuch nur zweimal beprobt, zu Beginn und am Ende des Beladeversuchs, da sich die Konzentrationen sowohl durch den Betrieb der Kläranlage als auch durch den Vorlagebehälter nur gering veränderten. Folglich wurde für die Berechnungen ein linearer Verlauf der Zulaufkonzentration verwendet.

Aus den Konzentrationen ( $c_i$ ) des Zulaufs und Ablaufs kann die Ammoniumabscheidung ( $A_i$ ) berechnet werden (Formel 4):

$$A_i = \frac{c_i^{Zu} - c_i^{Ab}}{c_i^{Zu}} \quad \text{Formel 4}$$

Der Zeitpunkt, bei der eine 50% Abscheideleistung erreicht wird, ist eine Kennzahl, damit die Prinzipversuche vergleichbar werden. Der Verlauf der Abscheidung ist in Abbildung 9 zu sehen.

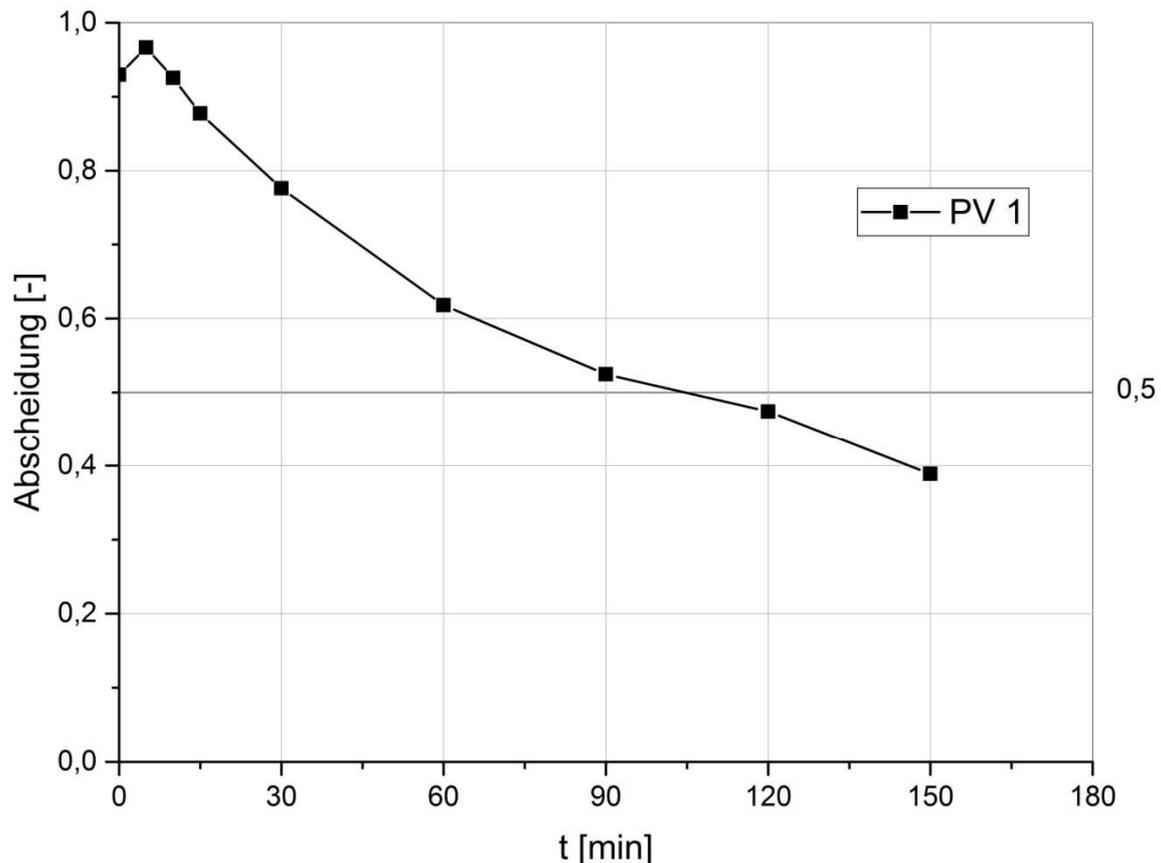


Abbildung 9: Abscheidung über die Zeit des ersten Prinzipversuchs; Z-15 (Korngröße 2-4mm),  $\dot{V}=800$  l/h, mittlere Zulaufkonzentration=260 mg/l.

Die 50% Abscheiderate ist zusätzlich durch eine Hilfslinie gekennzeichnet und wird bei diesem Versuch nach ca. 105 Minuten erreicht.

Die Wäscherproben können nicht für die Auswertung der Prinzipversuche herangezogen werden, weil Probleme während des Betriebs der Anlage aufgetreten sind (siehe Kapitel 4.7 Diskussion der Prinzipversuche). Stattdessen wird aus den Daten von Abbildung 8 ein Verlauf der Teilbeladung des Zeoliths berechnet:

$$q_i = \frac{\int_0^t c_i^{Zu} - c_i^{Ab} dt}{1000} * \frac{F}{60} \quad \text{Formel 5}$$

$q_i$  bezeichnet die Teilbeladung [g/kg] des Versuchs  $i$ ,  $c_i^{Zu}$  und  $c_i^{Ab}$  die Zulauf- bzw. Ablaufkonzentration in mg/l zum Zeitpunkt  $t$  [min],  $m_Z$  ist die Masse an Zeolith in kg und  $F$  der Durchfluss der Pumpe P2 in l/h. Da die Flüssiganalytik nur eine gewisse Anzahl an Messpunkten liefert, kann nicht direkt integriert werden, sondern die Berechnung wird mit Matlab über eine trapezförmige numerische Integration durchgeführt. Diese geht, wie in Abbildung 8 ersichtlich ist, von einem geradlinigen Verlauf zwischen den Messpunkten aus. Da aus Erfahrung der Staubanteil von Z-15 ca. 2% beträgt, welcher ausgewaschen wird,

wurde für die Berechnung eine konstante Schüttung von 98kg angenommen. Für den ersten Prinzipversuch ergibt sich nach einer Stunde eine Beladung von 3,46 g Ammonium pro kg Zeolith. Jedoch muss beachtet werden, dass die tatsächliche Beladung etwas höher liegt. Gründe dafür sind, dass der Versuch erst startet, wenn im Ablauf des Reaktors das Trübwasser fließt. So wird der Beladevorgang während noch das Befüllen des Reaktors von statten geht, nicht berücksichtigt. Dasselbe gilt für das Versuchsende. Die Zeit, bis der gesamte Gärrest aus dem Reaktor ausgespült wird, kann ebenfalls nicht mit eingerechnet werden. Die Teilbeladung kann über die Zeit dargestellt werden, woraus sich ein Verlauf wie in Abbildung 10 ergibt.

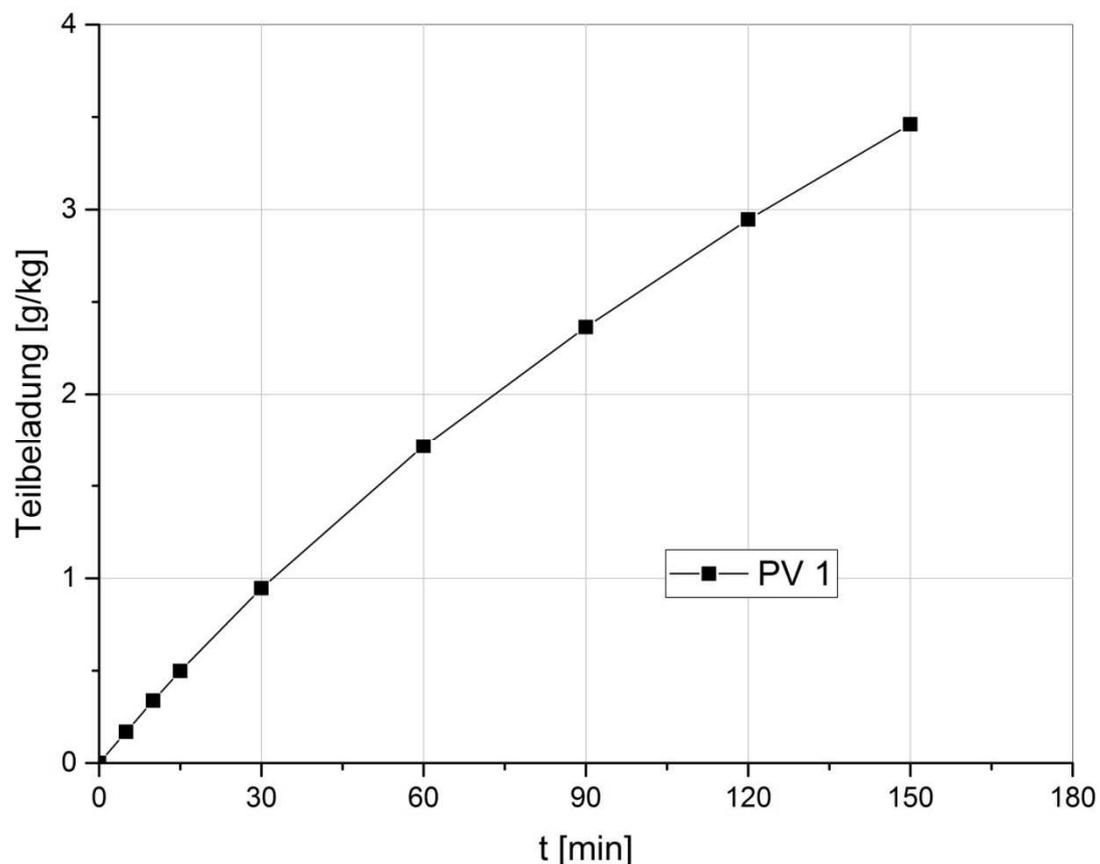


Abbildung 10: Zeolithbeladung des ersten Prinzipversuchs; Z-15 (Korngröße 2-4mm);  $\dot{V}=800$  l/h; mittlere Zulaufkonzentration = 260 mg/l

Aus Teilbeladungsdiagrammen kann die Restbeladung des Zeolithbettes durch den vorherigen Versuch nicht erkannt werden. Die Vorbeladung an Ammonium kann aber Auswirkungen auf den folgenden Beladevorgang haben.

Um die Versuche besser vergleichen zu können, wird die Teilbeladung nach 60 Minuten und die Zeit, nachdem eine 50 prozentige Abscheidung erreicht wird, herangezogen. Zusätzlich müssen andere Parameter wie Volumendurchsatz an Trübwasser und die Menge des Zeolithbetts angegeben werden. In der Literatur für Ionentauschharze wird deshalb die

Kennzahl Bettvolumen, welche den flüssigen Durchsatz pro Volumen Harz in einer Stunde beschreibt, verwendet. Da bei Zeolithe mit unterschiedlicher Korngröße die Schüttdichte schwankt, ist die Angabe eines spezifischen Bettvolumens vorteilhaft (Formel 6).

$$\dot{v}_B = \frac{\dot{V}}{m_Z} \quad \text{Formel 6}$$

Diese drei Vergleichswerte sind in Tabelle 5: Versuchsüberblick im nächsten Kapitel ersichtlich.

## 4.6 Ergebnisse der Prinzipversuche

Ein Versuchsüberblick ist in nachstehender Tabelle zu sehen. Enthalten sind die Kenngrößen jedes Versuchs, wie die Daten des eingesetzten Zeoliths, die wichtigsten Verfahrensparameter, die Ammoniumzulaufkonzentration, die berechnete Teilbeladung, der Zeitpunkt der 50% Abscheidung und mit welchem Messverfahren die Proben analysiert wurden.

Tabelle 5: Versuchsüberblick mit Parametern und Ergebnissen der Prinzipversuche

Versuch	Datum	Belade-Zeit	Regenerationszeit	Zeolith	Zeolithmasse	Korngröße	$c_0$	Durchfluss P2 und P4	Spez. Bett-Volumen	Gebälse-durchfluss	Durchfluss P5 (Wäscher)	Analyse-Verfahren	50% Abscheidung	Teilbeladung nach 1h
		[min]	[min]		[kg]	[mm]	[mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /l]	[l/h]	[l/(h*kg)]	[Nm <sup>3</sup> /h]	[l/h]		[min]	[g/kg]
PV 1	29.09.16	150	120	Z-15	98	2-4	278,2	800	8,16	160	530	Photom.	105	1,72
PV 2	05.10.16	180	120	Z-15	98	2-4	261,3	800	8,16	120	530	Photom.	90	1,22
PV 3	11.10.16	150	150	Z-15	98	2-4	306,5	800	8,16	157	530	Photom.	30	0,973
PV 4	12.10.16	90	120	Z-15	98	2-4	395,7	800	8,16	143	530	Photom.	32	1,35
PV 5	17.10.16	60	143	Z-15	98	2-4	352,4	800	8,16	121	530	Photom.	29	1,46
PV 6	18.10.16	90	140	Z-15	98	2-4	343,3	800	8,16	156	530	Photom.	0	1,21
PV 7	17.11.16	5	-	Z-15	98	2-4	1.327,7	800	8,16	-	530	Kjeldahl	-	-
PV 8	18.11.16	105	-	Z-16	98	0,5-2	1.479,4	800	8,16	-	530	Kjeldahl	34	7,45

In Abbildung 11 werden die Konzentrationsverläufe vor und nach dem Reaktor jedes einzelnen Versuchs gezeigt.

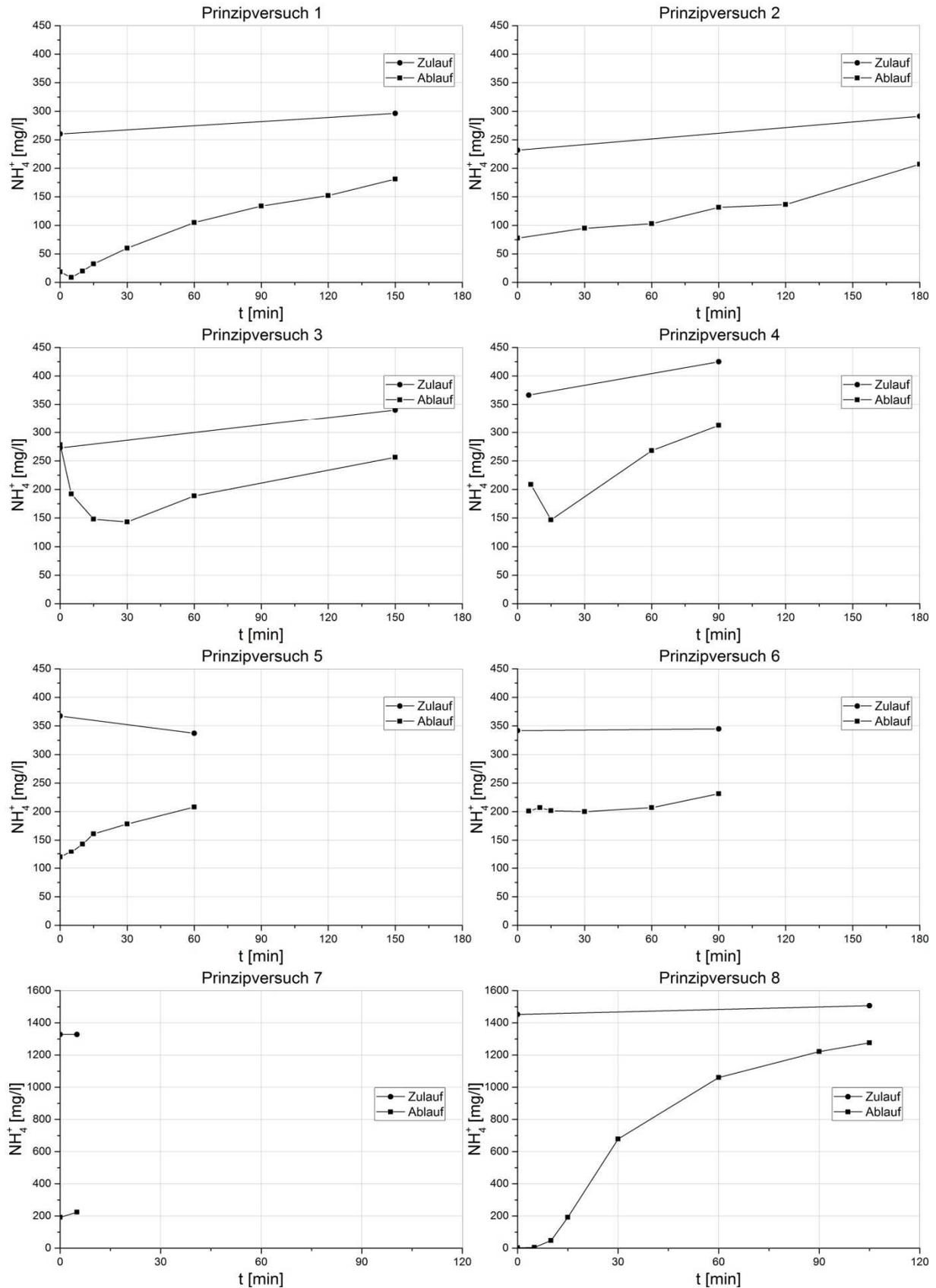


Abbildung 11: Ammoniumkonzentrationsverlauf vor und nach dem Reaktor der Prinzipversuche, Z-15 Korngröße 2-4mm (Prinzipversuche 1-7) und Z-16 Korngröße 0,5-2mm (Prinzipversuch 8),  $\dot{V}=800$  l/h

Die verwendeten Zeolithe für die Prinzipversuche 1 (Z-15) und 8 (Z-16) sind unbehandelt, abgesehen von einer Wasserspülung, welche zur Staubentfrachtung bzw. Entschlammung durchgeführt wird.

Im Wesentlichen ist in der nächsten Darstellung das selbe Bild wie in Abbildung 11 zu beobachten. In Abbildung 12 ist anstatt der Zu- und Ablaufkonzentration die relative Abscheidung eingezeichnet. So können alle Verläufe in einem Diagramm dargestellt werden.

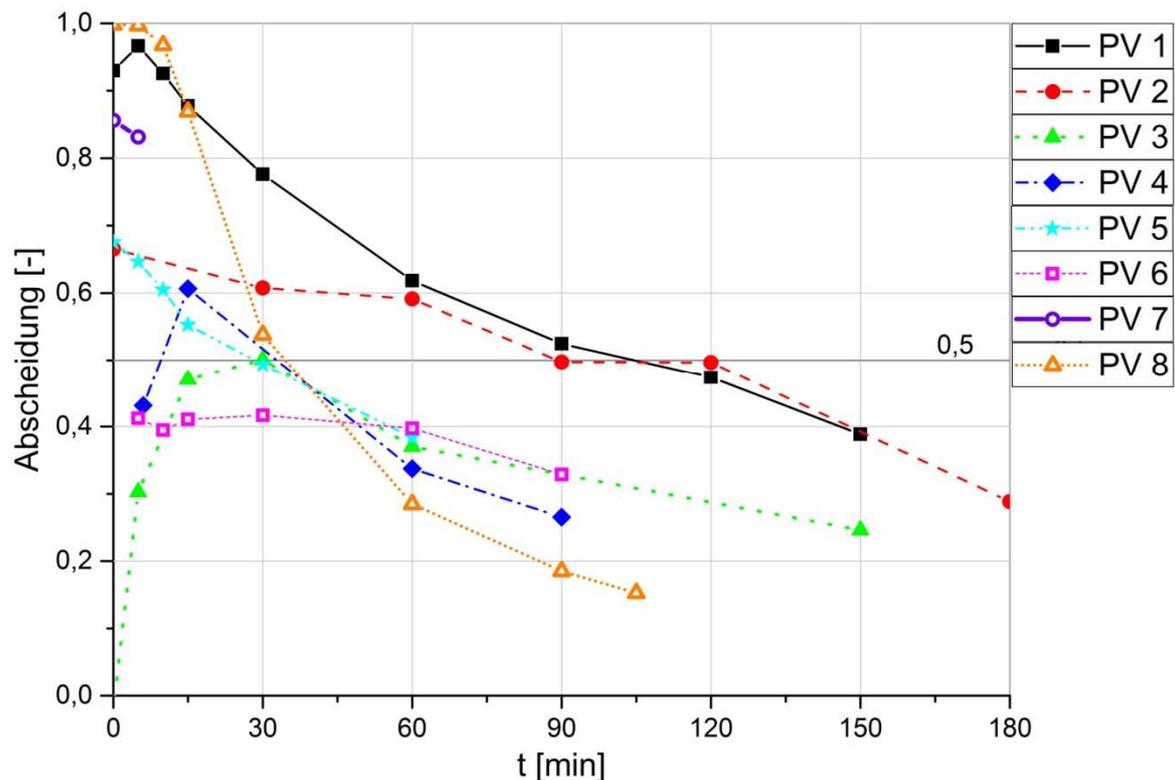


Abbildung 12: Abscheidung aller Prinzipversuche, Z-15 Korngröße 2-4mm (Prinzipversuche 1-7) und Z-16 0,5-2mm (Prinzipversuch 8),  $\dot{V}=800\text{l/h}$ , mittlere Zulaufkonzentration: 350 bis 450mg/l (Versuche 1-6) und ca. 1450mg/l (Versuche 7 und 8)

Hier ist zu erkennen, dass Prinzipversuche 1 und 8 einen Verlauf von einer nahezu 100 prozentigen Abscheidung starten und dann abflachen. Versuch 8 fällt dabei signifikant schneller ab, was durch die höhere Zulaufkonzentration bewirkt wird, welche eine schnellere Beladung des Zeolithbetts zur Folge hat. Die weiteren Versuche (2-7), welche bereits regeneriert wurden und eine von Beginn an erhöhte Ablaufkonzentration aufweisen, starten jeweils bei verschiedenen Abscheidegraden. Die Steigungen der Versuche 1 bis 6 sind zwischen 60 und 90 Minuten nahezu ident, was wiederum auf eine ähnliche Zulaufkonzentration zurückzuführen ist. Versuch 4 besitzt die stärkste Steilheit, da auch die Zulaufkonzentration am höchsten ist.

Der Prozess kann auch aus Sicht des Ionentauscherbettes betrachtet werden, was in Abbildung 13 gezeigt wird. Zu sehen ist, wie sich die Teilbeladung für den jeweiligen Versuch über die Zeit entwickelt.

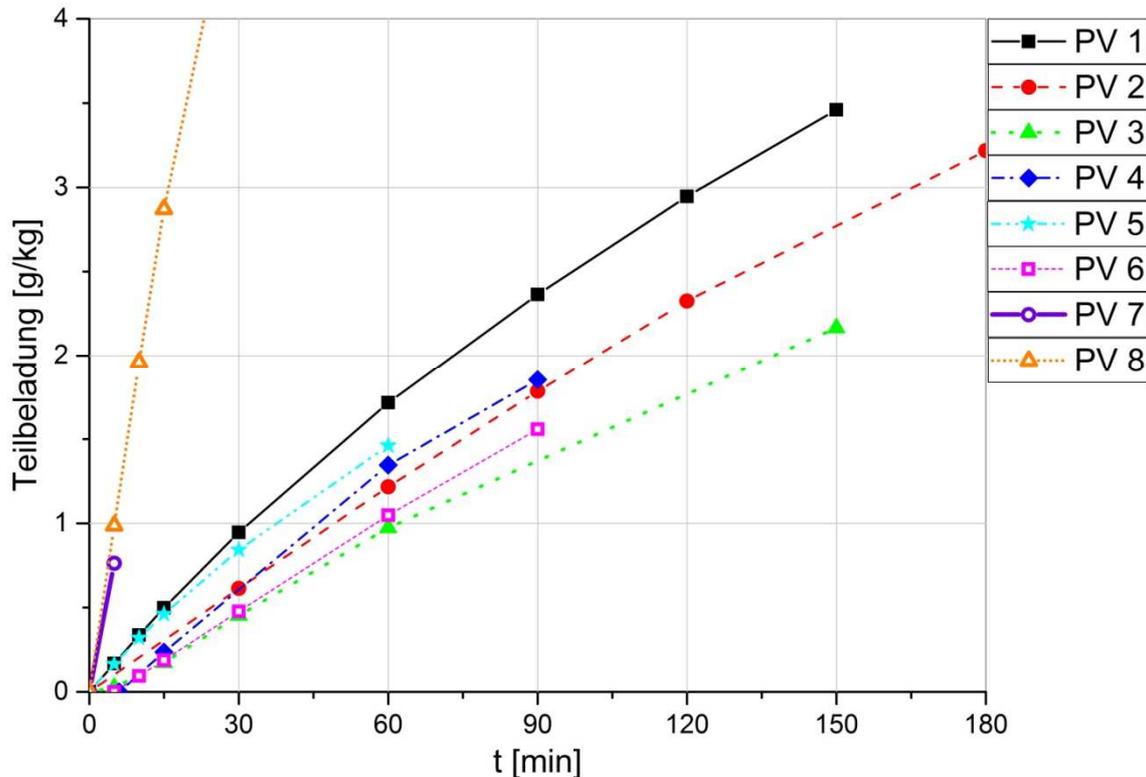


Abbildung 13: Teilbeladungsverläufe aller Prinzipversuche, Z-15 Korngröße 2-4mm (Prinzipversuche 1-7) und Z-16 0,5-2mm (Prinzipversuch 8),  $\dot{V}=800\text{l/h}$ , mittlere Zulaufkonzentration: 350 bis 450mg/l (Versuche 1-6) und ca. 1450mg/l (Versuche 7 und 8)

Die Versuche mit höherer Zulaufkonzentration heben sich von den anderen Versuchen ab, in dem Versuch 7 und 8 einen deutlich steileren Anstieg aufweisen. Um alle Versuche in einem Diagramm zu vereinen wurde Prinzipversuch 8 bei 4 g/kg abgeschnitten. Der Verlauf würde jedoch noch bis zu einer End-Teilbeladung von 9,4 g/kg ansteigen. Aus diesem Diagramm ist auch ersichtlich, dass die Beladeleistung des ersten Versuchs, mit Zeolith ohne Vorbeladung, höher als jene der Prinzipversuche 2 bis 6 ist. Die Verläufe der anderen Versuche folgen keinem Trend, da zum Beispiel Prinzipversuch 5 anfangs eine nahezu so gute Beladung aufweist wie Versuch 1, wobei hingegen die Versuche 3 und 6 einen besonders flachen Verlauf zeigen. Folgendes Balkendiagramm (Abbildung 14) zeigt die erreichte Teilbeladung der jeweiligen Versuche am Ende der Versuche.

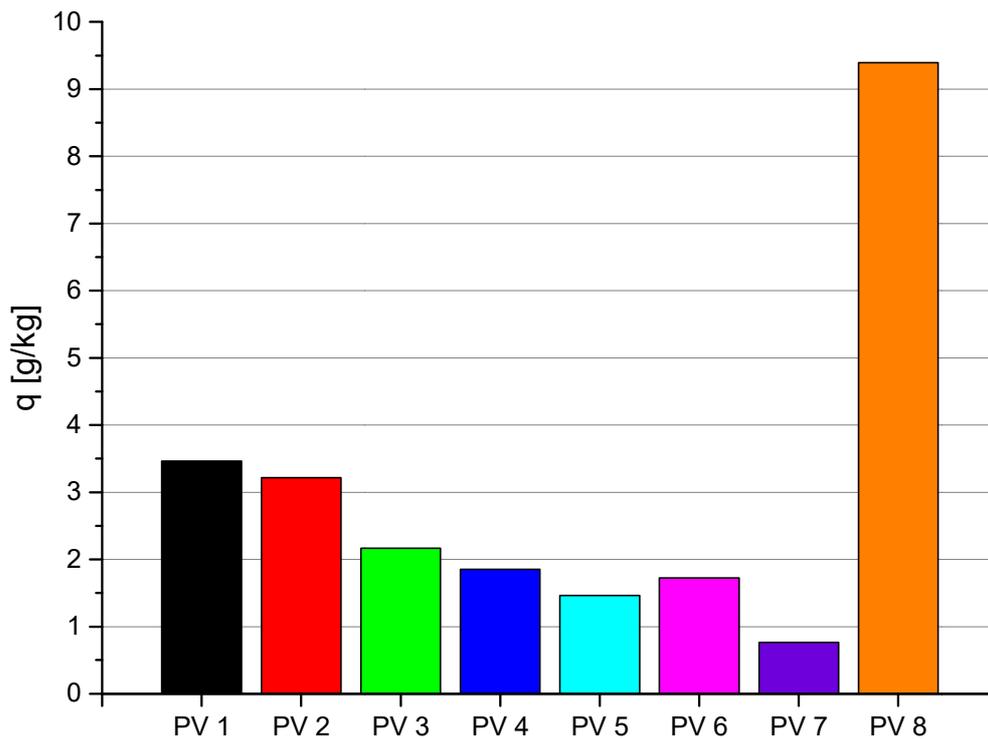


Abbildung 14: Teilbelastungen aller Prinzipversuche zu Versuchsende, Z-15 Korngröße 2-4mm (Prinzipversuche 1-7) und Z-16 0,5-2mm (Prinzipversuch 8),  $\dot{V}=800\text{l/h}$ , mittlere Zulaufkonzentration: 350 bis 450mg/l (Versuche 1-6) und ca. 1450mg/l (Versuche 7 und 8)

Dieses Diagramm zeigt die Menge an Ammonium, die pro kg Zeolith aus dem Trübwasser entfrachtet werden konnte. Durch die unterschiedliche Versuchsdauer der Versuche sind diese Werte nicht in Verbindung zu setzen. Um die Prinzipversuche besser vergleichen zu können, ist in Abbildung 15 die Teilbelastung nach 60 Minuten aufgetragen. Prinzipversuch 7 wird nicht angezeigt, da dieser keine solange Versuchszeit besitzt.

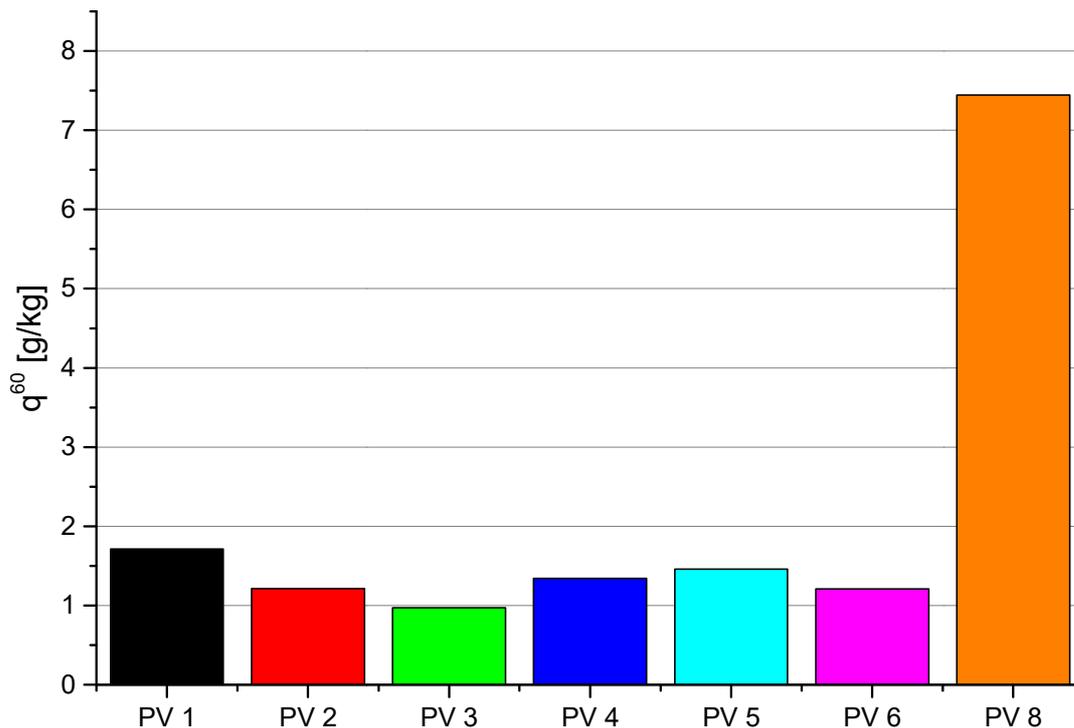


Abbildung 15: Teilbelastungen aller Prinzipversuche nach 60 Minuten, Z-15 Korngröße 2-4mm (Prinzipversuche 1-7) und Z-16 0,5-2mm (Prinzipversuch 8),  $\dot{V}=800\text{l/h}$ , mittlere Zulaufkonzentration: 350 bis 450mg/l (Versuche 1-6) und ca. 1450mg/l (Versuche 7 und 8)

Wie in Abbildung 13 ist kein Trend der ersten sechs Versuche zu erkennen. Jedoch ist zu sehen, dass die Folgeversuche 2 bis 6 eine geringere Teilbelastung aufweisen als der erste Versuch. Das Ionentauscherbett des Prinzipversuchs 8 wird durch eine vierfach höhere Zulaufkonzentration fünffach mehr beladen als der erste Versuch. Allerdings sind in beiden Versuchen Zeolithe unterschiedlicher Korngröße als Ionentauscher verwendet worden.

## 4.7 Diskussion der Prinzipversuche

Die ersten acht Versuche mit der Containeranlage werden Prinzipversuche genannt, da sie einerseits im Zuge der Inbetriebnahme und andererseits zum Optimieren des Versuchsbetriebs dienen sollten. In der Zeit als diese Versuche durchgeführt wurden, arbeitete die Kläranlage Knittelfeld mit einer zusätzlichen biologischen Stufe um die Ammoniumkonzentration niedrig zu halten. Das hatte zur Folge, dass bei den ersten sechs Versuchen mit Z-15 die Ammoniumzulaufkonzentration sehr gering war. Diese zusätzliche Behandlung wurde im Laufe der Versuche still gelegt, was eine Anhebung der Ammoniumkonzentrationen auf über 1000 mg/l bewirkte. Das Verfahren bzw. die Pilotanlage wurde auf hohe Ammoniumkonzentrationen über 1000 mg/l ausgelegt. Aus diesem Grund wurden noch zwei Versuche (Prinzipversuch 7 und Prinzipversuch 8) angehängt, um das Verhalten des Verfahrens bei dieser Konzentration zu beurteilen. Leider stehen von

Prinzipversuch 7 nur zwei Messpunkte zur Verfügung, weil eine unvollständige Absperrung eines Magnetventils einen Störfall auslöste. Dieser wurde wahrscheinlich durch Kalkablagerungen an der Absperrmembran des Ventils verursacht. Die Grundbelastung des natürlichen Zeoliths weist Kalzium auf, wodurch dieses während den ersten Regenerationszyklen in das System eingetragen wird. Durch den hohen pH-Wert der Regenerationslösung löst sich Kohlendioxid in dieser, welches mit dem vorbeladenen Kalzium des Zeolithbetts zu feinverteilt Kalkpulver ausfällt. Dies sollte nur in den ersten Regenerationszyklen auftreten, bis das Kalzium am Zeolith durch Ammonium oder Natrium verdrängt wird. Um den Kalk aus dem System abzutrennen, ist für die Zielversuche ein Filter (F-3) im Regenerationszyklus nachgerüstet worden (siehe Kapitel 5.2.1).

Ein weiterer Auslöser für eine unvollständige Absperrung eines Ventils sind Trübstoffe im Trübwasser. Als Gegenmaßnahme ist vor den Zielversuchen ein Filter (F-2) nach der Pumpe P2 eingebaut worden (siehe Kapitel 5.2.1).

Der bei Versuch 8 verwendete Zeolith Z-16 hatte eine Korngröße von 0,5 bis 2 mm. Bei diesem Versuch konnte solch eine Korngröße getestet werden, da die großen Mengen an Feinanteil nicht in das System eindringen konnten, weil nicht regeneriert wurde. Der Versuch zeigt auch, dass trotz ausgiebiger Entschlammung des Zeoliths der Ablauf aus dem Reaktor sehr trüb blieb, was bei einer Regeneration zu Problemen in den darauffolgenden Anlagenteilen führen könnte. Auch bei den Waschprozessen der Isothermenbestimmung (siehe Kapitel 5.1) zeigt sich ein ähnliches Verhalten. Deshalb ist eine Mindestkorngröße von 1 mm für das Einsatzmaterial festgelegt worden.

Die ersten acht Versuche auf der Containeranlage haben gezeigt, dass der Versuchsbetrieb noch optimiert werden muss. So ist für eine quantitative Auswertung wichtig, dass Versuchsstart und Versuchsende jedes Versuchs standardisiert werden. Die Versuche 1-6 sind deshalb schwer zu vergleichen. Für eine Gesamtbilanz fehlen zusätzlich aussagekräftige Wäscherproben, da sich durch undichte Ventile und Kondensatverfrachtungen vom Stripper zum Wäscher das Volumen der Sumpfe ständig veränderte. Zusätzlich ist der Füllstand der Sumpfe mit dem bestehenden System schwer zu bestimmen, da kein Füllstandsrohr eingebaut ist, sondern lediglich ein Füllstandsfenster, welches u.a. durch Kondensatbildung schwer abzulesen ist. Dazu wurden in der Winterpause Füllstandsrohre an beiden Sumpfen nachgerüstet, eine zusätzliche Heizung im Wäschersumpf installiert und das Gebläse um 90° nach vorne gekippt und auf eine höhere Lage versetzt um den Volumenänderungen der Sumpfe durch Kondensatverfrachtungen entgegenzuwirken (siehe Kapitel 5.2.1.).

Weiters soll durch die Ergebnisse der Prinzipversuche festgestellt werden, welcher Zeolith sich am besten für die Pilotanlage eignet bzw. welche minimale Korngröße noch eingesetzt werden kann. Dazu wird versucht die Prinzipversuche 1 und 8, trotz der unterschiedlichen Ammoniumzulaufkonzentrationen, zu vergleichen. Beide Versuche sind mit einem Durchfluss von 800l/h durchgeführt worden, was zu einem spezifischen Bettvolumen von 8,16 l/(h\*kg) und zu einer Verweilzeit von ca. 6 Minuten im Reaktor führt. Wird nun angenommen, dass

die Versuchszeit unendlich groß wäre, würde der Ionentausch zum Erliegen kommen, der Ablauf die gleiche Konzentration annehmen wie der Zulauf (=Endkonzentration) und eine theoretische Maximalbeladung würde sich am Ionentauschermaterial einstellen. Dieser theoretische Wert kann nur mit erheblichem Aufwand ermittelt werden. Deshalb wird für Vergleichszwecke die Maximalbeladung im Batchbetrieb nach 24h herangezogen, welcher von den Isothermen aus der Zeolithcharakterisierung abgelesen werden kann, wenn die Endkonzentration eingetragen wird (Abbildung 16). Durch Vergleich der Ist- und dieser Maximalbeladung kann eine Aussage darüber gemacht werden, wie weit der Ionentausch fortgeschritten ist.

Der erste Versuch ist mit einem Zeolith (Z-15) der Körnung 2-4 mm betrieben worden und erreichte nach 60 Minuten bei einer mittleren Zulaufkonzentration von 266,26 mg/l eine Beladung von 1,71 g Ammonium pro kg Zeolith. Also beträgt die Endkonzentration für den Prinzipversuch 266,26 mg/l. In der Trendlinie der Isotherme für Z-15 wird der nächste Datenpunkt mit 265,8 mg/l mit einer vertikalen Linie markiert. Daraus wird eine Maximalbeladung von 10,81 g/kg festgestellt (Abbildung 16 links). Demnach konnte in PV1 ca. 18,8 % der theoretisch maximalen Menge aufgenommen werden. Zum Vergleich wird dasselbe für den Prinzipversuch 8 durchgeführt.

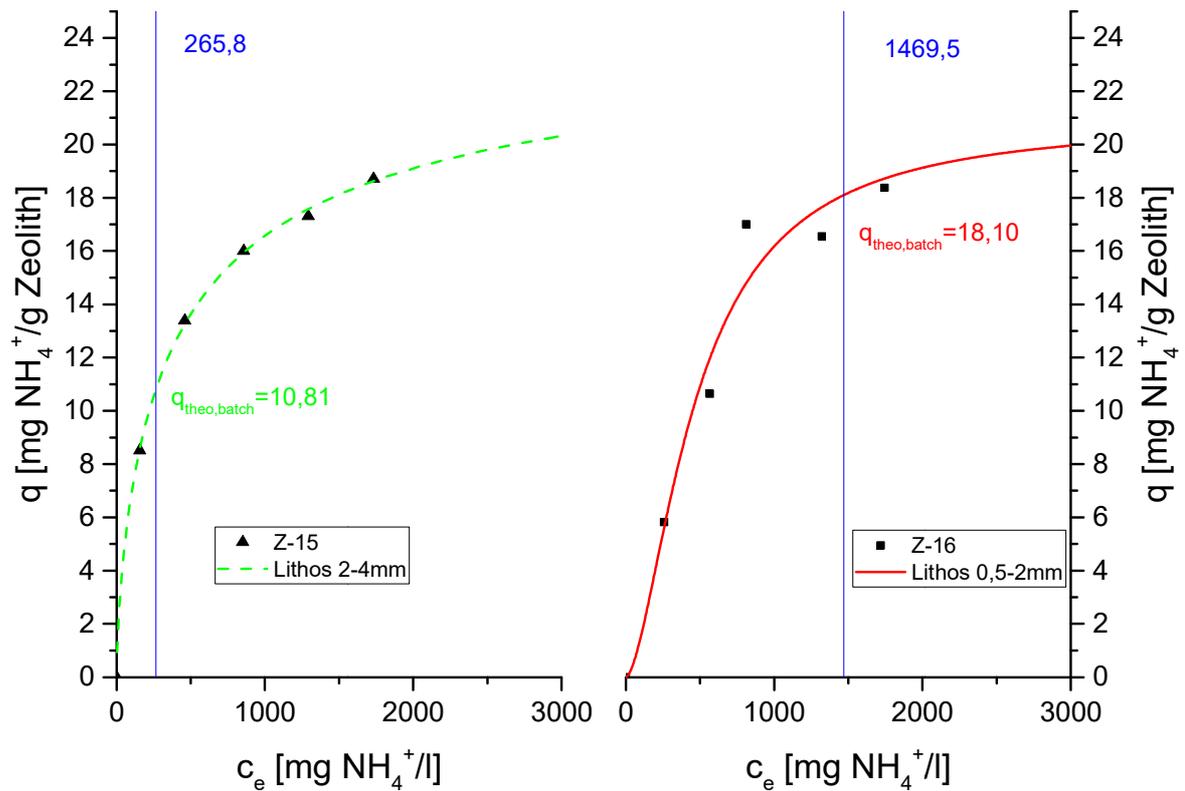


Abbildung 16: Isothermen der Zeolithe Z-15 und Z-16, mit eingetragener Endkonzentration der Prinzipversuche 1 und 8 (Vertikale Linie), mit der zugehörigen theoretischen maximalen Beladung im Batchbetrieb

Versuch 8 wurde mit einem Zeolith (Z-16) der Korngröße 0,5-2 mm durchgeführt. Nach der Versuchsdauer von 60 Minuten bei einer mittleren Zulaufkonzentration von 1467,87 mg/l war eine Beladung von 7,44 g/kg nachzuweisen. Die theoretisch maximale Beladung aus der Isotherme ergibt 18,10 g/kg (Abbildung 16 rechts). Das bedeutet, dass 41,1 % der Maximalbeladung in PV8 erreicht werden konnten.

Somit ist der Ionentausch in Prinzipversuch 8 weiter fortgeschritten als in Prinzipversuch 1. Eine mögliche Erklärung dafür wäre, dass die Beladung bei feinkörnigerem Zeolith schneller vonstattengeht, da die Diffusionswege erheblich kürzer sind. Diese Erkenntnis bringt Grund zur Annahme, dass für die Zielversuche ein Zeolith mit kleinerer Korngröße anzustreben ist, wobei durch anlagentechnische Gründe ein minimaler Korndurchmesser von 1mm festgelegt wurde.

Unter Anbetracht dieser Punkte wurde das Ziel der Prinzipversuche, eine Erstabschätzung des Verfahrens zu erhalten, den Weg für einen optimierten Versuchsbetrieb vorzubereiten und einen bestmöglichen Zeolith auszuwählen, erreicht.

## 5 Versuchsbetrieb der Pilotanlage (Zielversuche)

In diesem Kapitel wird die Auswahl des Ionentauschermaterials beschrieben, sowie die Ergebnisse der Zeolithcharakterisierung des ausgewählten Zeoliths dargestellt. Daraufhin wird, auf Basis von den Ergebnissen der Prinzipversuche, ein optimierter Aufbau der Containeranlage vorgestellt. Zuletzt werden die Durchführung und Ergebnisse der Zielversuche diskutiert.

### 5.1 Zeolithcharakterisierung und Auswahl

Zum Vergleich werden nochmals alle verfügbaren Zeolithe gegenübergestellt, obwohl in den Prinzipversuchen eine Mindestkorngröße von >1mm festgelegt wurde. Eine Liste der Zeolithe ist nachstehend dargestellt.

Tabelle 6: maximalen Aufnahmekapazitäten der verfügbaren Zeolithe aus den Daten der Zeolithcharakterisierung

Zeolith	Herkunft	Korngröße	Versuch	max.-Beladung nach 24h
		[mm]		[g NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /kg]
Z-15	Rumänien	2-4	PV 1-7	21,19
Z-16	Rumänien	0,5-2	PV 8	20,75
Z-23	Slowakei	1-2,5	ZV 1-26	18,94

Wie bereits in Kapitel 4.2 erwähnt wurde, sind Z-15 und Z-16 vom gleichen österreichischen Händler bezogen worden. Z-23 hingegen wird direkt von einem slowakischen Unternehmen, welches Hersteller, Anbieter und Lieferant zugleich ist, bezogen. Die maximale Ammoniumaufnahme Kapazität wird anhand Adsorptionsisothermen bestimmt, welche in Tabelle 6 dargestellt sind.

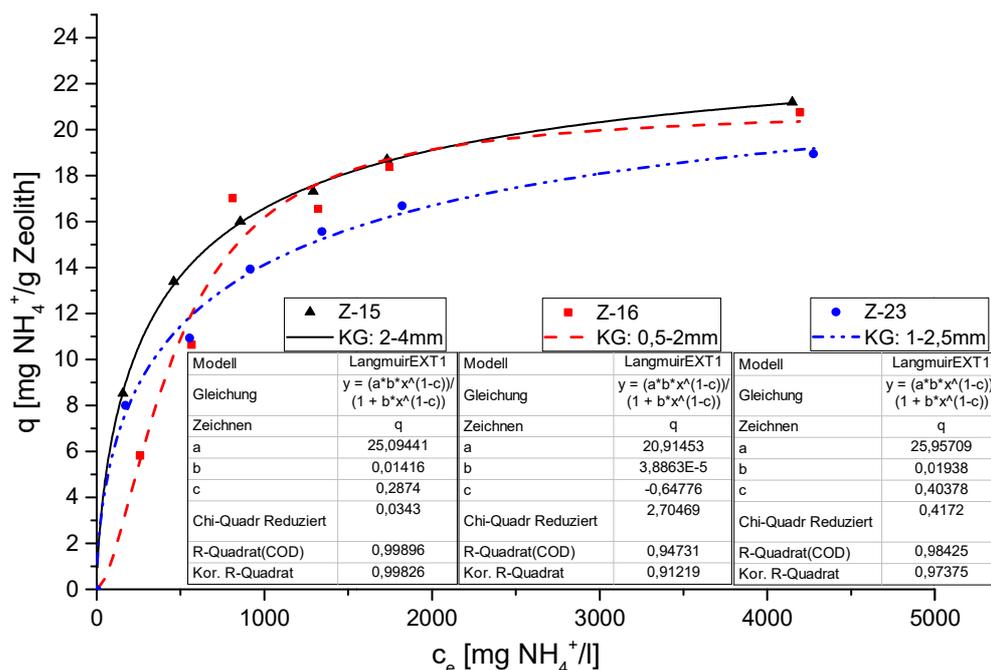


Abbildung 17: Zeolithcharakterisierung anhand Adsorptionsisothermen von Z-15, Z-16 und Z-23 nach einer 24h Einwirkzeit in unterschiedlichen  $\text{NH}_4^+$ -Lösungen ( $c_0 = 500, 1000, 1500, 2000, 2500 \text{ \& } 5000 \text{ [mgNH}_4^+/\text{l]}$ )

Während der Zielversuche ist eine Ammoniumzulaufkonzentration von 1000-1500mg/l zu erwarten. In diesem Bereich ist die theoretisch mögliche Aufnahmekapazität von Z-15 und Z-16 nahezu ident, trotz unterschiedlicher Korngröße. Z-23 hingegen besitzt in diesem Bereich eine schlechtere Aufnahmefähigkeit.

Aus den Ergebnissen der Prinzipversuche ist ersichtlich, dass die Korngröße einen wesentlichen Einfluss auf die Abscheideleistung mit dem Ionentauscher-Loop-Stripping-Verfahren hat. Dies lässt sich auf die unterschiedliche Prozessgestaltung zurückführen, da das kontinuierliche Verfahren im Vergleich zur Zeolithcharakterisierung eine geringe Verweilzeit (bei einem Durchfluss von 500 l/h in etwa 6 min) des Trübwassers mit dem Ionentauschermaterial gewährleistet. So kann das 24 Stunden-Gleichgewicht, welche die Isothermen zeigen, niemals erreicht werden. Höhere Austauschgeschwindigkeiten werden bei kleineren Korngrößen erwartet, da die Diffusionswege kürzer sind. Aus diesem Grund wird ein feinerer Zeolith bevorzugt.

Da Z-16 wegen des zu hohen Fein- und Staubanteils (<1mm) nicht eingesetzt werden kann, wird für die Zielversuche Z-23 verwendet. Ein weiterer Grund, welcher für den Einsatz von Z-23 spricht ist, dass dieser Zeolith direkt von einem Hersteller aus der Slowakei bezogen wird, welcher lediglich an einer Lagerstätte abbaut. Somit kann davon ausgegangen werden, dass dieser Zeolith eine gleichbleibende Qualität, in Bezug auf den Klinoptilolithanteil, aufweist.

## 5.2 Anlagentechnische Aspekte der Pilotanlage

In diesem Kapitel sind zuerst die Optimierungsschritte, welche auf Grund der Erkenntnisse während der Prinzipversuche gewonnen wurden, angeführt. Anschließend wird der modifizierte Aufbau der Pilotanlage beschrieben und wichtige Anlagenteile im Detail betrachtet.

### 5.2.1 Optimierungsschritte aus den Erkenntnissen der Prinzipversuche

Durch die Erfahrungen, welche im Zuge der Prinzipversuche gewonnen wurden, sind entsprechende Optimierungsarbeiten durchgeführt worden. Da auf Grund von frei liegenden Leitungen in den Wintermonaten kein Versuchsbetrieb realisiert werden kann, ist dieser Zeitraum für entsprechende Adaptierungstätigkeiten genutzt worden. In den folgenden Punkten werden die entsprechenden Umbauaktivitäten aufgelistet und beschrieben.

#### **Transparentes Schlauchleitungsstück im Trübwasserrücklauf nach der ionenselektiven Messstelle**

Um einen einheitlichen Versuchsstart zu gewährleisten, ist in der Rücklaufleitung zur Kläranlage nach der ISE 2 Messstelle eine transparente Schlauchleitung von ca. einem Meter eingefügt worden, in welcher der erste Trübwasserrücklauf zu sehen ist.

#### **Filtersysteme**

Insgesamt sind 3 Filter nachgerüstet worden. Die ersten beiden Filter befinden sich unmittelbar nach der Pumpe P1 bzw. der Pumpe P2 in der Trübwasserzulaufleitung. Deren Aufgabe ist, die Trübstoffe aus dem Gärrest zu entfernen, welche sich im Vorlagebehälter bzw. in den Reaktoren absetzen könnten. Der dritte Filter sitzt direkt nach den Reaktoren in der Regenerationsleitung und soll Kalziumcarbonat aus der Regenerationslösung abtrennen, welches sich besonders während der Regeneration eines neuen Zeolithbetts bildet.

#### **Wäscherheizung und Umbau der Gasleitung**

Da der Stripper bei 60°C betrieben wird, nimmt die Strippluft einen nicht zu vernachlässigen Teil an Wasserdampf auf. Die saure Wäsche wurde bei den Prinzipversuchen bei Umgebungstemperatur durchgeführt, was zu einer Kondenswasserbildung in den Gasleitungen, Gebläse und Wäscherkolonne führte. Ursprünglich war aus Konstruktionsgründen im Container das Gebläse am Boden montiert, nun ist die Gasleitung umgebaut worden, damit das Gebläse nicht mehr tiefster Punkt des Rohrleitungssystems ist. Zusätzlich besteht nun die Möglichkeit Kondenswasser, das sich trotzdem beim Gebläse sammelt, in den Strippersumpf rückzuführen. Um der Verdünnung der Waschflüssigkeit durch Kondenswasser entgegenzuwirken, wurde eine Wäscherheizung nachgerüstet, damit sich die Waschflüssigkeit auf gleicher Temperatur wie die Regenerationslösung befindet. So wird bewerkstelligt, dass gleich viel Wasserdampf zum Wäscher, wie auch zum Stripper verfrachtet wird und sich das Volumen der Sümpfe nicht verändert.

### **Zusätzliche Pumpe P7 für das Entleeren der Reaktoren nach der Regeneration**

Pumpe P4 wurde nicht nur für die Regeneration herangezogen, sondern auch um nach der Regeneration die verbleibende Regenerationslösung im Reaktor zurück in den Strippersumpf zu pumpen. Da der Zeolith die Flüssigkeit stark zurückhält, konnte nicht eindeutig festgelegt werden, zu welchem Zeitpunkt der Reaktor ausreichend entleert wurde. Deshalb hatte die Pumpe eine Nachlaufzeit, während dieser die Pumpe Luft ansaugte, was zu Anfahproblemen beim nächsten Regenerationszyklus führte. Deshalb ist eine saugfähige Membranpumpe (P7) nachgerüstet worden, welche nun zum Entleeren der Regenerationslösung aus den Reaktoren herangezogen wird.

### 5.2.2 Optimierter Aufbau der Pilotanlage

Aus den vorhergenannten Optimierungsschritten ist das R&I aus Kapitel 4.3 folgendermaßen weiterentwickelt worden:

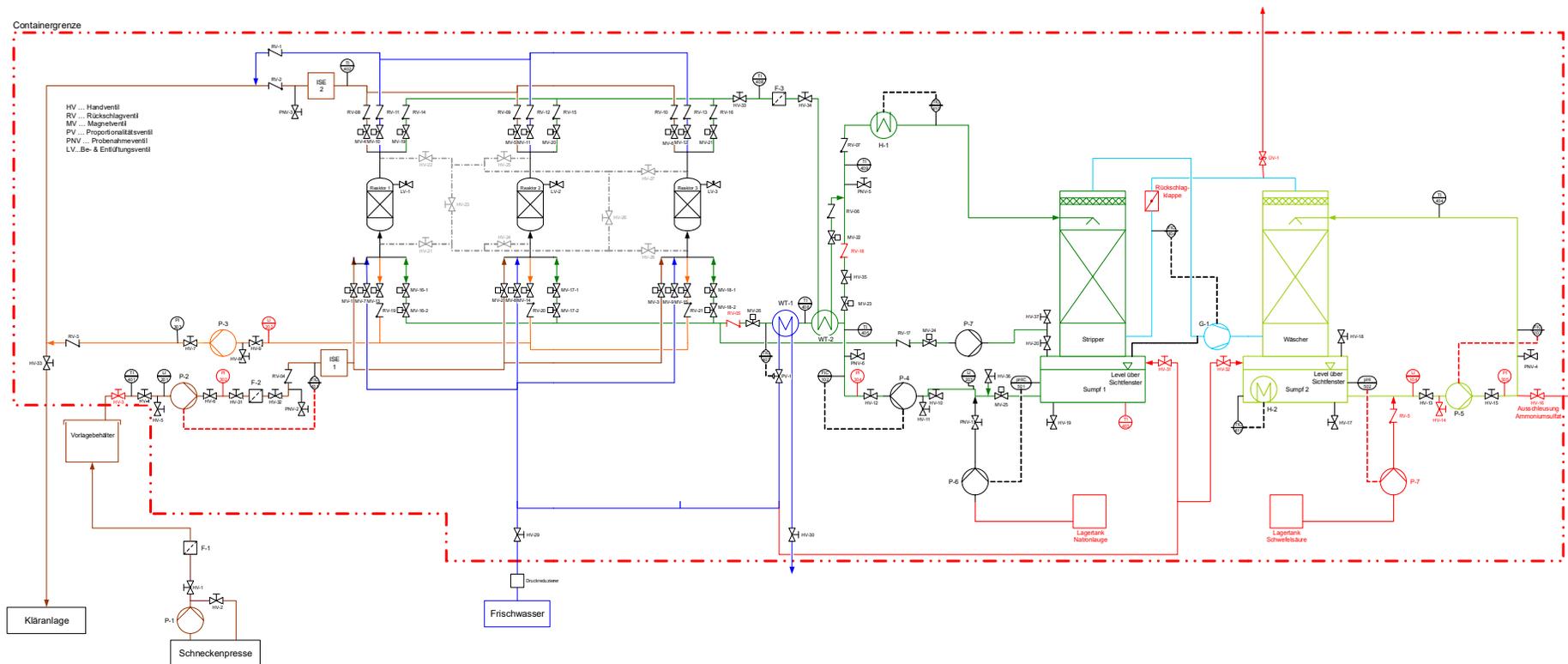


Abbildung 18: R&I der Pilotanlage während der Zielversuche

In folgender Abbildung ist die maßstabsgetreue 3D-Zeichnung der Pilotanlage zu sehen.

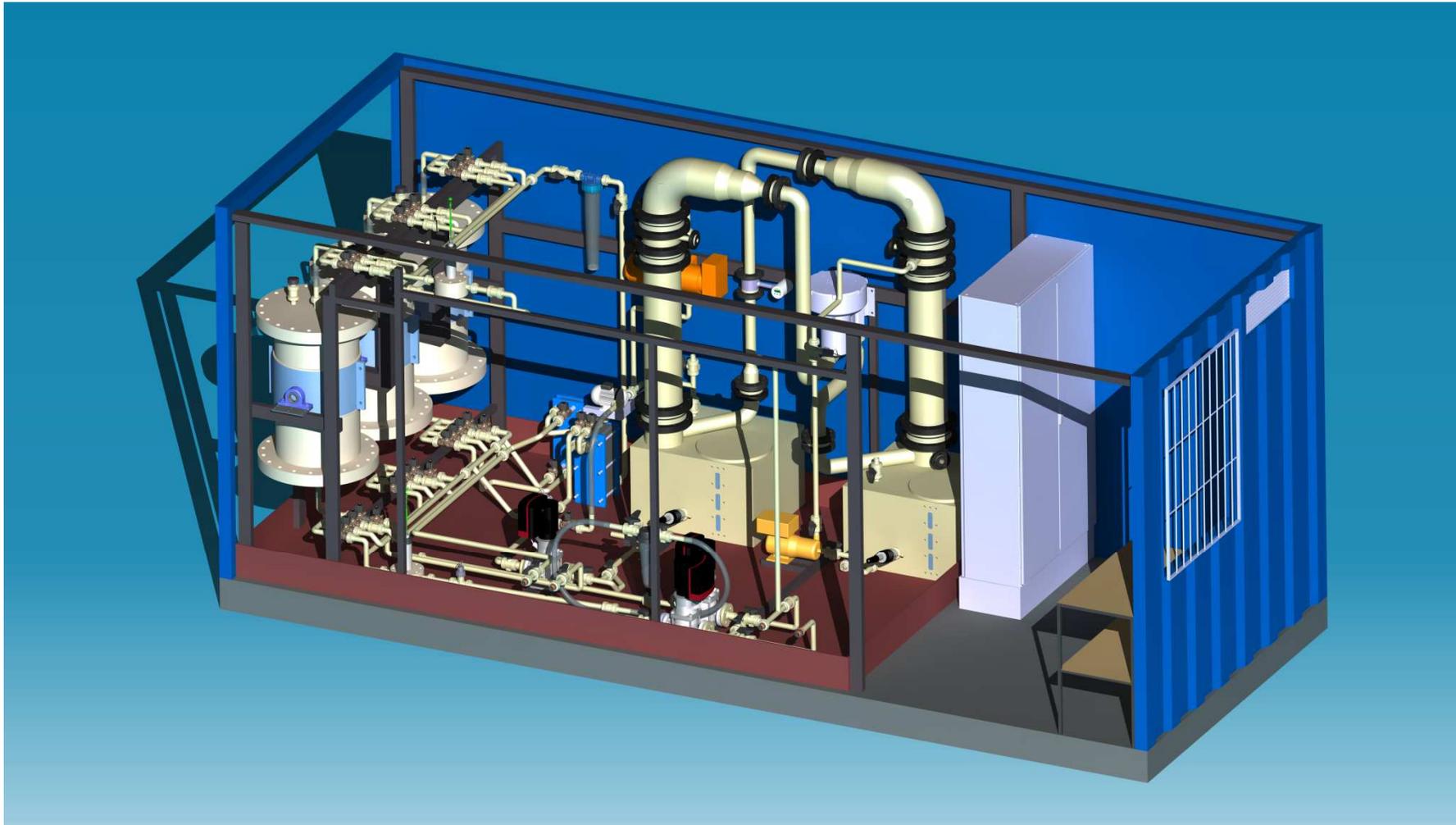


Abbildung 19: Maßstabsgetreue 3D-Zeichnung der Pilotanlage

Der Aufbau hat sich grundsätzlich nicht verändert und kann entsprechend in Kapitel 4.3 nachgelesen werden. Zusammengefasst sind die im vorherigen Kapitel beschriebenen Verbesserungen, welche im aktualisierten R&I abgebildet sind, in folgender Liste dargestellt:

- Filter F-1 nach der Gärrest-Pumpe P-1 im Vorlagebehälterzulauf
- Filter F-2 nach der Belade-Pumpe P-2 im Trübwasserzulauf
- Filter F-3 zwischen den Reaktoren und dem Wärmetauscher WT-2 in der Regenerationsleitung
- Pumpe P-7 zwischen den Reaktoren und dem Strippersumpf
- Heizung H-2 im Wäschersumpf

### 5.2.3 Detailbeschreibung der Anlagenteile

In diesem Kapitel sind die Hauptanlagenteile mit den wichtigsten Kennzahlen angeführt. Die Hauptapparaturen wie Reaktoren, Stripper, Wäscher und Auffangwanne wurden selbst dimensioniert und von einer Kunststoffbearbeitungsfirma gefertigt worden. Geräte und Anlagenteile wie Pumpen oder Rohrleitungen sind durch diverse Hersteller zugekauft worden. Die Verwendung von Polypropylen (PP) als Hauptwerkstoff vereinfachte den Bau der Anlage, da dieser Werkstoff einfach zu schweißen und zu bearbeiten ist. Daher wurde die Verrohrung am VTiU ohne externe Firmen vorgenommen. PP ist beständig gegen die eingesetzten Chemikalien, insbesondere gegen 30%ige Natronlauge und 50%ige Schwefelsäure, bei einer Einsatztemperatur von bis zu 80°C. Für Flüssigkeiten werden Rohrleitungen d32 PN10 verwendet. Für die Gasleitung werden PP-Rohre d90 PN6 und d63 PN6 herangezogen. Übergänge zu Ventilen oder andere Anlagenteile sind durch Einschraubteile aus Messing für Wasser oder Edelstahl für Natronlauge bewerkstelligt worden. Die gesamte Anlage ist, abgesehen vom Vorlagebehälter, in einem 20' Baustellencontainer verbaut (vgl. Abbildung 19 und Abbildung 20). Dies bietet die Möglichkeit die Pilotanlage an unterschiedlichen Standorten einsetzen zu können.



Abbildung 20: Aufbau der Containerversuche während der Zielversuche: von links nach rechts: P2 mit Filter, P3, P4, drei Festbettreaktoren, Stripper und Wäscher. © Christof Industries

## Reaktoren

Die drei baugleichen Reaktoren, mit einem inneren Durchmesser von 443,4mm, sind aus PP gefertigt. Der Einlaufstutzen bzw. Auslaufstutzen befindet sich im Boden bzw. am Deckel, welche konisch ausgefräst sind, um eine gleichmäßigere Verteilung der Flüssigkeit zu unterstützen. 80 mm über den Boden befindet sich eine Lochplatte mit einer Stärke von 10 mm, auf welcher ein Sieb der Maschenweite 0,25mm aufgelegt wird. Die innere Höhe eines Reaktors beträgt 900 mm, wodurch eine Füllhöhe für das Ionentauschermaterial von 810 mm zur Verfügung steht. Dies entspricht ca. dem Schüttvolumen von 100 kg Zeolith. Auf die Schüttung wird ebenfalls ein Sieb gelegt. So ist gewährleistet, dass kein Ionentauschermaterial ausgetragen werden kann. Die Reaktoren sind außen von Schellen erfasst, die drehbar gelagert sind (vgl. Abbildung 21). Auf diese Weise wird das Entleeren der Reaktoren bewerkstelligt.



Abbildung 21: drehbar gelagerte Reaktoren, zur erleichterten Entleerung der Zeolithschüttung

### Ventile

Bei den eingesetzten Ventilen handelt es sich um zwangsgesteuerte (Kombination aus Direkt- und Vorsteuerung) 2/2 Wege Magnetventile (MV-1-26). Bei diesem Ventiltyp wird der Kern mit der Membran (Dichtelement) durch eine Feder auf die Sitzdichtung gepresst, was durch den anstehenden Mediumdruck unterstützt wird. Um das Ventil zu öffnen, wird eine Spule mit Strom versorgt, wodurch der Kern mit dem Dichtelement durch das erzeugte Magnetfeld angehoben wird. (SVS Automation)

Durch die vielen Betriebsarten der Reaktoren (u.a. Beladen, Spülen, Regenerieren) und durch die kompakte Bauweise der Pilotanlage, weisen die Rohrleitungen viele Verzweigungen und Verbindungen auf, wodurch nicht bei jedem Ventil ein anstehender Vordruck gewährleistet werden kann. Um die Dichtheit der Ventile im geschlossenen Zustand sicher zu stellen, wurden zusätzlich zu kritischen Magnetventilen federverstärkte Rückschlagventile nachgerüstet.

Zur Regelung der Wasserkühlung ist ein Proportionalitätsventil (PV-1) in der Kühlwasserleitung nach WT-1 eingebaut.

## Pumpen

Pumpe P1 ist eine selbstansaugende Kreiselpumpe mit halboffenem Laufrad. Diese Pumpe kann bei einem Überdruck von 0,8bar einen Volumenstrom von ca.  $2,7\text{m}^3/\text{h}$  fördern und ist für Schmutzwasser geeignet.

Pumpen P2, P3 und P4 sind vertikale, mehrstufige Kreiselpumpen. Pumpe P2 fördert das Trübwasser vom Vorlagebehälter über einen der Reaktoren zurück zur Schneckenpresse. Pumpe P3 ist für die Entleerung der Reaktoren nach dem Beladezyklus verantwortlich und die Regenerationslösung wird mit Pumpe P4 vom Strippersumpf über einen der Reaktoren geleitet. Die Pumpen P2 und P4 erreicht bei 1 barg Druckverlust einen Förderstrom von  $2\text{m}^3/\text{h}$  und P3 ist auf  $2,2\text{m}^3/\text{h}$  bei 2,8 barg Druckverlust ausgelegt.

Die Kreislaufführung der Schwefelsäurelösung vom Wäschersumpf über die Kolonne ist durch eine Magnetkreiselpumpe verwirklicht (P5), welche bis zu  $8,4\text{m}^3/\text{h}$  bei 1,4 bar Druckverlust fördern kann. Bei diesem Pumpentyp bestehen alle medienberührenden Teile (Laufrad, Pumpenkopf) aus PP und das Laufrad ist über eine Magnetkupplung mit dem Elektromotor verbunden.

Pumpe P6 ist eine Schlauchpumpe mit einem maximalen Durchfluss von  $0,15\text{m}^3/\text{h}$ , welche zum Zudosieren von Natronlauge dient.

Die selbstansaugende Membranpumpe P7 schafft einen Volumenstrom von  $2,10\text{m}^3/\text{h}$ .

## Seitenkanalverdichter

Für die Umwälzung der Stripp- bzw. Wäscherluft wird ein Seitenkanalverdichter eingesetzt, welcher einen maximalen Volumenstrom von  $318\text{m}^3/\text{h}$  und einen maximalen Überdruck von 330mbar generieren kann.

## Stripper und Wäscher

Sumpf und Packungskolonne des Strippers und des Wäschers sind von den Hauptabmessungen identisch. Die Innenmaße der Sumpfe betragen  $770 \times 670 \times 465\text{mm}$ , die Höhe der Kolonnen  $1432\text{mm}$  bei einem Innendurchmesser von  $184\text{mm}$ . Am oberen Ende der Stripperkolonne scheidet ein Demister DN184 Tropfen ab. Für einen besseren Stoffaustausch werden strukturierte Packungen (DN184) aus PPH verwendet. Diese haben eine Oberfläche von  $250\text{m}^2/\text{m}^3$ . Die Packungshöhe beträgt  $1200\text{mm}$  bei beiden Kolonnen.

## Heizungen

Die Beheizung des Regenerations- bzw. Stripperkreislaufes erfolgt über einen Durchflusserhitzer (H-1) mit einer Leistung von  $15\text{kW}$ .

Die Wäscherlösung wird direkt im Sumpf über zwei mit Teflon überzogenen Heizspiralen beheizt. Diese Heizung (H-2) besitzt eine Gesamtleistung von  $4\text{kW}$ .

## Wärmetauscher

Beide geschraubten Plattenwärmetauscher sind baugleich. Der Wärmetauscher WT2, welcher als Wärmerekuperator für die Regenerationslösung dient, besitzt eine Übertragungsleistung von 49kW, was über 57 Platten geschieht. WT1 enthält 12 Platten mit einer Kühlleistung von bis zu 20kW. Dieser Wärmetauscher dient zum Kühlen der Regenerationslösung mittels Leitungswasser.

## Filter

Nach den Prinzipversuchen wurden insgesamt drei Filter nachgerüstet. Der Oberflächenfilter F-1, mit einer Maschenweite von 300µm, befindet sich nach Pumpe P1.

Nach der Pumpe P2 ist ein Oberflächenfilter F-2 eingebaut, welcher eine Maschenweite von 100µm besitzt, damit Feinanteile des Trübwassers vor der Zeolithschüttung abgeschieden werden.

Im Regenerationskreislauf wird aufgrund von Kalkausscheidungen ein Tiefenfilter F-3 mit einer Maschenweite von 10µm eingesetzt.

## Mess- und Regeltechnik

Die in die Anlage integrierte Messtechnik besteht aus zwei ionenselektiven Elektroden (ISE1 und ISE2), zwei pH-Sonden (pHIC501 und pHI502), drei Schaufelraddurchflussmessern (FIC 101-103), einem Wirbelstromdurchflussmesser (FIC104), eine Druckmessung (LI202) und 11 PT100 (TI 401-406, TI 408-410, TIC407 und TIC410-411 ). Neben direkten Anzeigemodulen für die Durchflussmesser, ISEs und PH-Sonden, werden alle Messwerte in einer speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS) eingelesen.

## 5.3 Versuchsdurchführung der Zielversuche

Die Zielversuche wurden im Wesentlichen wie die Prinzipversuche, welche in Kapitel 4.4 beschrieben sind, durchgeführt. Die Unterschiede zu den Prinzipversuchen werden nun folgend aufgelistet:

- Z-23 (Korngröße: 1-2,5mm) wird als Ionentauschermaterial verwendet
- der Durchfluss von Pumpe P2 für die Beladung wird auf 500l/h reduziert, womit die Verweilzeit des Trübwasser im Reaktor 390 Sekunden beträgt
- der Durchfluss von Pumpe P4 wird für die Regeneration ebenfalls auf 500l/h reduziert, was zu einer Berieselungsdichte von  $18,8\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$  führt
- der Durchfluss vom Gebläse G1 wird auf  $228\text{Nm}^3/\text{h}$  erhöht, was zu einem F-Faktor von  $2,15\text{m/s}\cdot(\text{kg}/\text{m}^3)^{0,5}$  führt
- die Trübwasservorlage wird mit Schwefelsäure von pH 8,5 auf 6-7 reduziert, wodurch die ISE durch einen geringeren Ablauf-pH (<9) realistische Messwerte generiert

- die Zielversuche ZV-8 bis ZV-26 werden in einer Serie ohne Unterbrechung durchgeführt, dadurch wird die Kondensatbildung durch das An- und Abfahren der Anlage minimiert

Die Versuchsparameter wurden für die Zielversuche standardisiert und sind in Tabelle 7 aufgelistet. Nur Versuch 26 wurde über 180 Minuten beladen und über 120 Minuten regeneriert, ansonsten wurden jedoch die hier angeführten Parameter gewählt.

Tabelle 7: Versuchsparameter der Zielversuche ZV-1 bis ZV-25

Ionentauscher						
Zeolith		Korngröße		Menge		
Z-23		1-2,5 mm		98 kg		
Beladung						
Beladezeit		Durchfluss P2		spez. Bettvolumen		
60 min		500 l/h		5,10 l/(h*kg)		
Regeneration						
Regenerationszeit		Durchfluss P4		spez. Bettvolumen	Temperatur	
90 min		500 l/h		5,10 l/(h*kg)	20°C	
Strippung						
Durchfluss P4		Volumenstrom G1		Temperatur <sup>1</sup>	Berieselungsdichte	F-Faktor
500 l/h		228 Bm <sup>3</sup> /h		60°C	18,8 m <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> *h)	2,15 m/s*(kg/m <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup>
Wäsche						
Durchfluss P5		Volumenstrom G1		Temperatur <sup>1</sup>	Berieselungsdichte	F-Faktor
550 l/h		228 Bm <sup>3</sup> /h		60°C	20,7 m <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> *h)	2,15 m/s*(kg/m <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup>

<sup>1</sup> Temperatur der Regenerationslösung im Stripperzulauf und der Wäscherlösung

Weitere wichtige Einflussfaktoren, wie Ammoniumkonzentration im Zulauf und pH-Werte im Stripper bzw. Wäscher, werden im Detail (siehe Kapitel 5.6) diskutiert.

## 5.4 Versuchsauswertung der Zielversuche

Für die Auswertung der Zielversuche wird eine Massenbilanz herangezogen, indem die Konzentrationen in g NH<sub>4</sub><sup>+</sup> berechnet werden. Die Konzentration von Ammonium im Wäschersumpf wurde mit Kjehldahlwasserdampfanalysen bestimmt. Die

Ammoniumkonzentration im Zulauf und im Ablauf wurde mit einem Photometer analysiert. Für die Berechnung der Ammoniummenge aus den Ergebnissen des Photometers wurde ein Trapezintegral über die 60 minütige Versuchszeit im OriginPro 1016 verwendet.

$$m_{\text{NH}_4^+}^{\text{Zu}} = \frac{\int_0^t c_i^{\text{Zu}} dt}{1000} * \frac{\dot{V}}{60} \quad \text{Formel 7}$$

Das gesamte Ammonium im Zulauf in Gramm wird anhand eines Integrals der Zulaufkonzentration [mg/l] und des Volumenstroms [l/h] über die Versuchszeit [min] bestimmt.

$$m_{\text{NH}_4^+, \text{abgeschieden}} = \frac{\int_0^t c_i^{\text{Zu}} - c_i^{\text{Ab}} dt}{1000} * \frac{\dot{V}}{60} \quad \text{Formel 8}$$

Die aus dem Zulauf abgeschiedene Menge bzw. vom Zeolithbett aufgenommene Menge von Ammonium in Gramm wird über den Durchfluss [l/h], der Zulauf- und Ablaufkonzentration [mg/l] errechnet.

$$m_{\text{NH}_4^+, \text{Produkt}} = \frac{(c_i - c_{i-1})}{1000} * V_W \quad \text{Formel 9}$$

Aus der Differenz der Ammoniumkonzentration ( $c_i$  in [mg/l]) im Wäschersumpf am Versuchsende und der Ammoniumkonzentration ( $c_{i-1}$  in [mg/l]) des Vorversuchs im Wäschersumpf am Versuchsende kann durch Multiplikation mit dem Volumen des Wäschers [l] die Ammoniummenge in Gramm errechnet werden.

$$q_i = \frac{m_{\text{NH}_4^+}^{\text{Zu}}}{m_Z} \quad \text{Formel 10}$$

Die Ammoniumteilbeladung  $q_i$  in [g/kg] des Versuchs  $i$  kann durch Bildung des Quotienten mit der Zeolithmasse  $m_Z$  [kg] erhalten werden. Diese Beladung beinhaltet nur die Ammoniummenge, welche in diesem Versuch aus dem Trübwasser abgeschieden werden konnte. Die Restbeladung des vorhergehenden Versuchs kann in diesem System nicht gemessen bzw. berücksichtigt werden.

$$A_i = \int_0^t \frac{c_i^{\text{Zu}} - c_i^{\text{Ab}}}{c_i^{\text{Zu}}} * \frac{1}{t_i} dt \quad \text{Formel 11}$$

Die Gesamtabcheidung A [-] für den i-ten Versuch kann durch ein Trapezintegral der Differenz aus Zu- und Ablaufkonzentrationen normiert auf die Zulaufkonzentration berechnet werden.

$$m_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = m_{\text{NH}_4^+, \text{Produkt}} * \frac{MM_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}}{2 * MM_{\text{NH}_4^+}}$$

Die Menge an Ammoniumsulfat (Produkt) ergibt sich aus der Menge Ammonium multipliziert durch das Verhältnis der Molmassen von Ammoniumsulfat und Ammonium.

## 5.5 Versuchsergebnisse der Zielversuche

Für die Zielversuche wird die in Kapitel 4.1 beschriebenen Analytik verwendet. Zusätzlich sind hier vor bzw. nach jedem Versuch Wäscherproben genommen worden, welche nach Kjeldahl analysiert werden. Dadurch kann auf die erzeugte Menge an Ammoniumsulfat nach jedem Versuch geschlossen werden. In folgender Tabelle sind alle Versuchsergebnisse zusammengefasst. Die konstant eingestellten Versuchsparameter sind in Tabelle 7 ersichtlich.

Tabelle 8: variable Parameter und Ergebnisse der 26 Zielversuche nach einem Versuchsbetrieb von 60 Minuten

	Durchfluss (P2) <sup>1</sup>	Ammonium Zulauf- konzentration <sup>1,2</sup>	Ammonium (gesamt) im Zulauf <sup>1,2</sup>	Ammonium <sup>2</sup> (abgeschieden)	Ammonium- teilbeladung <sup>2</sup>	Gesamt- Abscheidung <sup>2</sup>	Ammonium <sup>3</sup> (im Produkt)	Ammoniumsulfat <sup>3</sup> (im Produkt)
	$\dot{V}$	$c_{\text{NH}_4^+}^{\text{Zu}}$	$m_{\text{NH}_4^+}^{\text{Zu}}$	$m_{\text{NH}_4^+, \text{abgeschieden}}$	$q_i$	$A_i$	$m_{\text{NH}_4^+, \text{Produkt}}$	$m_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$
Versuch	[l/h]	[g NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /l]	[g NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]	[g NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]	[g NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /kg]	[%]	[g NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]	[g (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]
ZV 1	483,2	991,7	479,2	317,8	3,2	66,0	346,1	1267,5
ZV 2	490,0	1070,3	524,4	452,4	4,6	86,6	397,8	1456,8
ZV 3	523,6	1048,4	548,9	474,8	4,8	86,4	440,5	1613,4
ZV 4	510,3	1029,7	525,5	469,3	4,8	88,4	487,5	1785,5
ZV 5	500	951,8	475,9	443,6	4,5	93,2	395,8	1449,7
ZV 6	519,4	774,7	402,4	366,7	3,7	91,2	429,1	1571,7
ZV 7	510,7	1119,2	571,6	499,6	5,1	87,5	438,2	1604,7
ZV 8	518,3	1326,6	687,6	574,8	5,9	83,5	752,1	2754,6

ZV 9	505,6	1282,8	648,5	563,5	5,7	86,9	645,2	2363,1
ZV 10	494,1	1300,8	642,8	591,0	6,0	91,9	567,8	2079,4
ZV 11	488,9	1240,3	606,4	555,2	5,7	91,6	500,4	1832,6
ZV 12	556,6	1183,6	658,8	554,1	5,7	84,6	622,4	2279,5
ZV 13	520,3	1289,2	670,7	578,5	5,9	86,1	537,5	1968,6
ZV 14	514,0	1244,2	639,4	554,6	5,7	86,7	596,6	2184,9
ZV 15	492,1	1137,9	559,9	506,4	5,2	90,5	567,0	2076,7
ZV 16	492,1	1300,8	640,1	579,9	5,9	89,2	721,2	2641,4
ZV 17	484,5	1436,1	695,7	610,8	6,2	87,9	487,8	1786,4
ZV 18	510,1	1416,8	722,6	604,4	6,2	83,6	649,9	2380,2
ZV 19	497,0	1391,0	691,3	592,1	6,0	85,6	603,8	2211,2
ZV 20	506,4	1468,3	743,6	632,9	6,5	85,0	641,5	2349,3
ZV 21	511,4	1481,1	757,4	617,8	6,3	81,6	273,2	1000,4
ZV 22	505,5	1262,8	638,4	516,6	5,3	81,0	553,6	2027,7
ZV 23	499,2	1436,1	716,9	560,3	5,7	78,2	687,0	2516,1
ZV 24	466,6	1410,3	658,1	486,9	5,0	73,9	417,1	1527,5
ZV 25	503,9	1365,2	688,0	566,7	5,8	82,4	705,1	2582,4
ZV 26	514,6	1315,4	677,0	534,4	5,5	78,9	-	-

<sup>1</sup> Die Zulaufkonzentration und der Durchfluss der Pumpe P2 sind über die Versuchsdauer gemittelt worden.

<sup>2</sup> Daten aus Photometeranalytik

<sup>3</sup> Daten aus Kjedahlanalytik

In nachstehender Abbildung ist die gewonnene Menge an Ammoniumsulfat ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) je Versuch abgebildet.

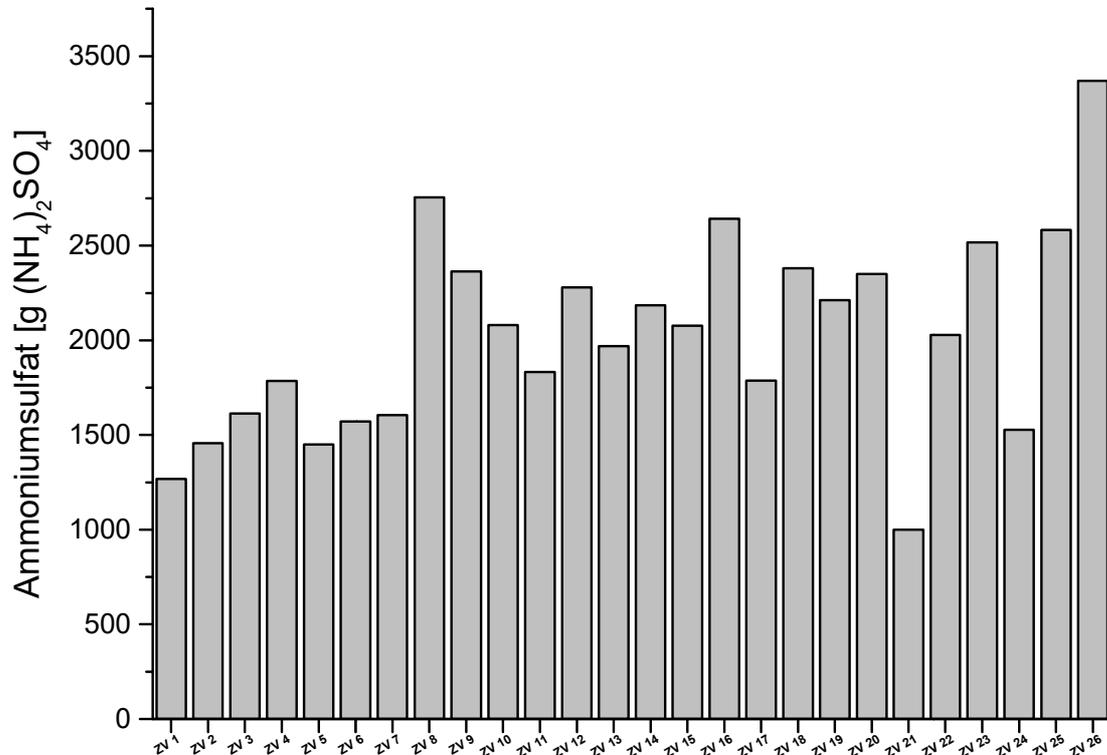


Abbildung 22: gewonnene Menge an Ammoniumsulfat im Wäschersumpf der Zielversuche 1-26 nach 60min Belade- bzw. 90min Regenerationszeit (180min bzw. 120min bei ZV 26)

Zu sehen ist eine stark variierende Menge an erzeugtem Ammoniumsulfat. ZV 26 wurde über 180 Minuten beladen, was die hohe Produktmenge erklärt. Im folgenden Kapitel werden die Parameter aller Versuche nochmals gegenübergestellt.

Exemplarisch werden in der nächsten Abbildung die Konzentrationsverläufe ( $\text{NH}_4^+$ ) des Trübwasserzu- und -ablaufs von vier Zielversuchen (2, 9, 19 und 25) dargestellt.

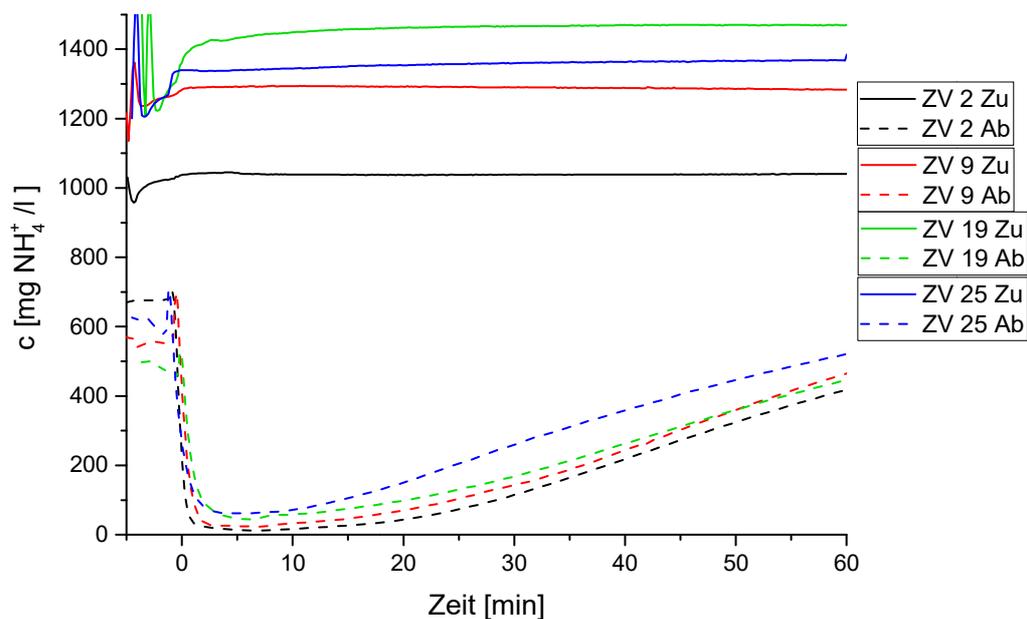


Abbildung 23: Konzentrationsverläufe ( $\text{NH}_4^+$ ) des Trübwasserzu- und -ablaufs ausgewählter Zielversuche (ISE-Daten)

Die Zulaufkonzentrationen aller Zielversuche bewegen sich zwischen 1000 und 1500 mg  $\text{NH}_4^+$ /l. Die ersten sieben Versuche sind bei relativ niedrigen Zulaufkonzentrationen durchgeführt worden (vgl. Tabelle 8). Dies korreliert mit der erzeugten Menge an Ammoniumsulfat (siehe Abbildung 22), welche u.a. bei diesen Versuchen geringer ausfällt. ZV-19 hat zum Vergleich eine sehr hohe Zulaufkonzentration und weist trotzdem eine ähnlich niedrige Ablaufkonzentration von Ammonium auf. Deshalb wird in ZV-19 auch dementsprechend mehr Ammoniumsulfat als in ZV-2 erzeugt. Die gewonnene Menge an Ammoniumsulfat ist allerdings auch von der Regeneration, der Strippung und der sauren Wäsche abhängig, was im folgenden Kapitel diskutiert wird.

Um die Standfestigkeit des Zeoliths zu überprüfen wird in folgender Abbildung die gesamte Abscheidung, also die prozentuelle Menge an Ammonium, welche erfolgreich aus dem Trübwasser entfrachtet werden konnte, dargestellt (vgl. Formel 11).

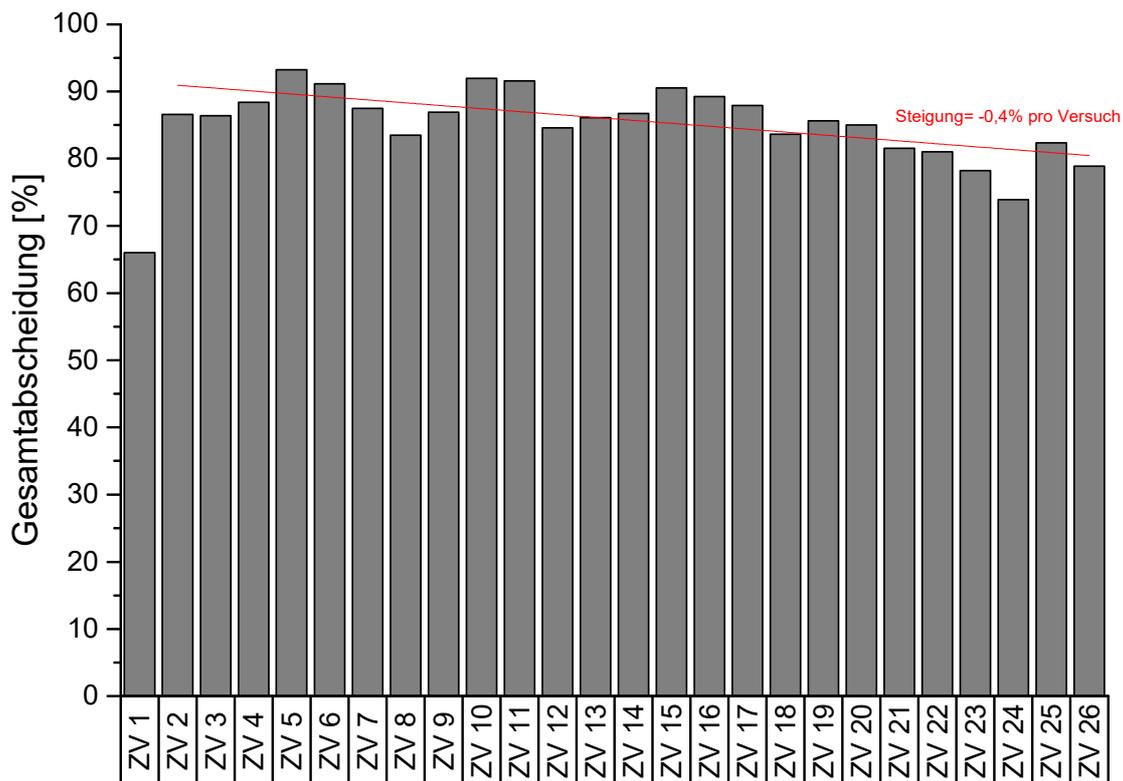


Abbildung 24: aufsummierte Abscheidung der Zielversuche 1-26 über 60 Minuten Versuchszeit (Photometeranalytik)

Zu erkennen ist, dass der erste Versuch eine deutlich niedrigere Abscheidung aufweist als der Rest der Versuche, was durch den noch unbehandelten natürlichen Zeolith und dessen natürlicher Vorbeladung erklärbar ist. Wenn alle weiteren Versuche betrachtet werden, kann ein leicht abnehmender Trend (-0,4% pro Versuch) festgestellt werden. Die Standfestigkeit für diese erste Versuchsserie (26 Versuche) gilt als gegeben, da nur wenige Versuche unter eine Abscheidung von 80% fallen. Da auch Schwankungen zu erkennen sind, welche den Trend wesentlich beeinflussen, sind weitere Versuche erforderlich, um eine konkrete Aussage treffen zu können.

## 5.6 Diskussion der Zielversuche

Im Kapitel 4.7 ist angenommen worden, dass die Korngröße des Zeoliths einen Einfluss auf das Ionentauscher-Loop-Stripping hat, da diese die Geschwindigkeit des Ionentauschs beeinflussen kann. In folgender Tabelle sind die bisher verwendeten Zeolithe (Prinzipversuche) und der Zeolith aus den Zielversuchen eingetragen.

Tabelle 9: Vergleich der verwendeten Zeolithe (unbehandelt bzw. erster Beladeversuch) in Bezug auf die Korngröße und des Fortschreitungsgrads (erreichte Teilbeladung bezogen auf die angenommene maximale Beladung aus der Zeolithcharakterisierung)

Versuch	Zeolith	Korngröße	max. Beladung <sup>1</sup>	erreichte Teilbeladung	Fortschreitungsgrad des Ionentauschs
		[mm]	[g/kg]	[g/kg]	[%]
PV 1 <sup>2</sup>	Z-15	2-4	10,81	1,71	15,8
PV 8 <sup>2</sup>	Z-16	0,5-2	18,1	7,44	41,1
ZV 1 <sup>3</sup>	Z-23	1-2,5	14,1	3,2	23,0

<sup>1</sup> Vergleichswert aus Isotherme (Batch-Betrieb) bei entsprechender Zulaufkonzentration (vgl. Kapitel 4.7)

<sup>2</sup> Isothermen von PV 1 und PV 8 sind im Kapitel 4.7 einsehbar

<sup>3</sup> Isotherme von ZV 1 ist im Kapitel 8 (Anhang) einsehbar

Demnach sollte immer der Zeolith mit der kleinstmöglichen Korngröße verwendet werden, welche prozessbedingt limitiert ist.

Dasselbe Vergleichsverfahren kann bei allen Zielversuchen angewandt werden, was in Abbildung 25 dargestellt ist. Zu beachten ist, dass die Vorbeladung des vorhergehenden Versuchs nicht gemessen und somit nicht mitberücksichtigt werden kann. Diese Daten wurden aus der Teilbeladung errechnet, welche nur die Ammoniummenge betrifft, welche während der Versuchszeit der Beladung aus dem Trübwasser abgeschieden wird.

ZV 19	ZV 20	ZV 21	ZV 22	ZV 23	ZV 24	ZV 25	ZV 26
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Abbildung 25: Fortschritungsgrad des Ionentauschergleichgewichts der Zielversuche ZV 1-26, welcher aus der Teilbeladung und der maximalen Beladung aus der Zeolithcharakterisierung errechnet wird

Durch die natürliche Vorbeladung am Zeolith ist der Fortschritungsgrad zum Vergleichsgleichgewicht des ersten Versuchs weniger fortgeschritten als bei den folgenden Versuchen, ähnlich zur Abscheidung in Abbildung 24. Die erste Regeneration mit Natrium scheint die folgende Beladung mit Ammonium zu begünstigen. Einige Versuche mit hoher Zulaufkonzentration erreichen dabei einen Fortschritungsgrad von über 40%.

Die Standfestigkeit des Zeoliths, also die Anzahl an Belade- und Regenerationsdurchgängen bis die Abscheidung sich signifikant verschlechtert, muss noch anhand weiterer Versuche getestet werden. Derzeit stehen 26 Versuche zur Verfügung, was 26 Stunden Betrieb einer industriellen Anlage entspricht. In Abbildung 25 ist keine abnehmbare Standfestigkeit des Zeoliths zu erkennen, wobei in Abbildung 24 ein leicht fallender Trend der Abscheidung auszumachen ist.

Die Ammoniumzulaufkonzentration ist ein wesentlicher Einflussfaktor, da diese auch einen Teil der treibenden Kraft bildet. In folgender Abbildung wird die Menge an Ammonium, welche im Zulauf- und Ablaufstrom vorhanden ist, mit der abgeschiedenen Menge verglichen.

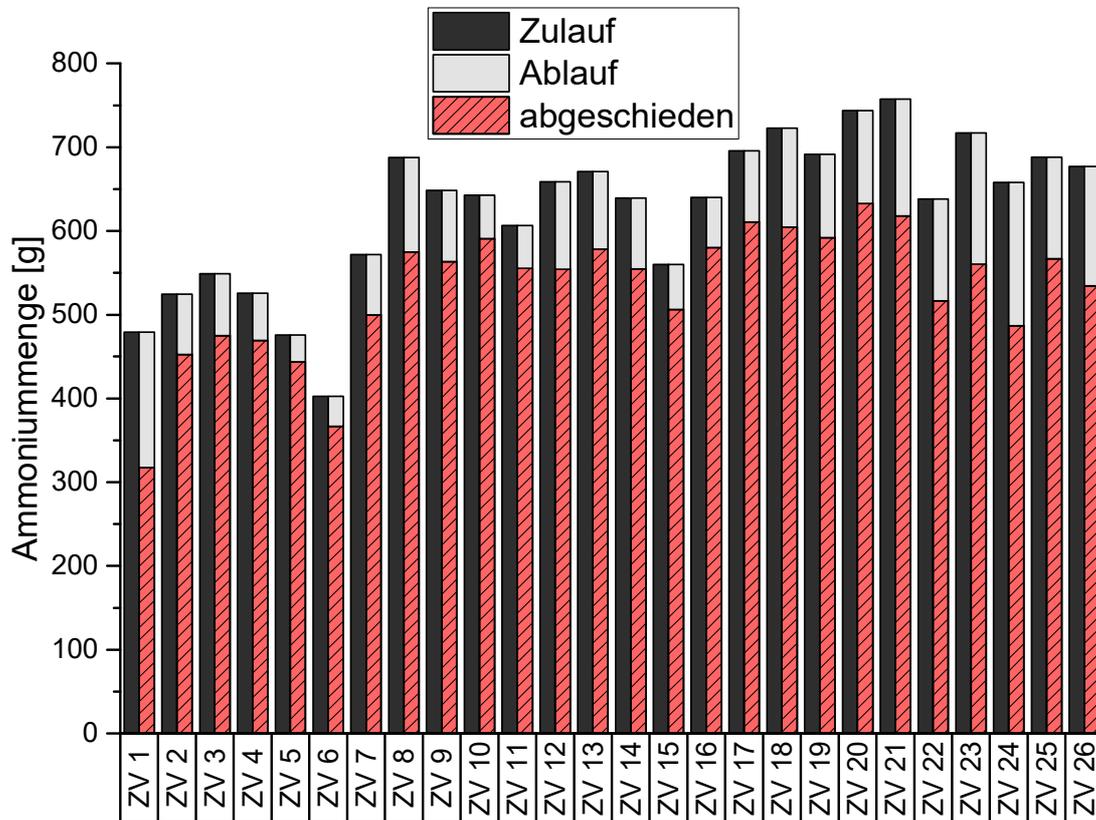


Abbildung 26: Gegenüberstellung der Ammoniummenge im Zu- und Ablauf und der Ammoniummenge, welche aus dem Trübwasser entfrachtet werden konnte (Photometeranalytik) im 60 minütigem Versuchszeitraum der Zielversuche ZV 1-26

Dieses Diagramm zeigt, dass eine höhere Menge an Ammonium im Zulauf auch zu einer höheren abgeschiedenen Menge Ammonium führt. Wie schon bei Abbildung 24 diskutiert wurde, ist die abgeschiedene Ammoniummenge beim ersten Versuch (ZV-1) am niedrigsten und die Ablaufammoniummenge wird bei fortschreitender Versuchszahl leicht erhöht.

Um zu zeigen, wie viel der abgeschiedenen Ammoniummenge in der darauffolgenden Regeneration, Strippung und Wäsche zu Ammoniumsulfat umgewandelt wird, wird in folgender Abbildung die abgeschiedene Ammoniummenge mit der Ammoniummenge im Wäschersumpf gegenübergestellt.

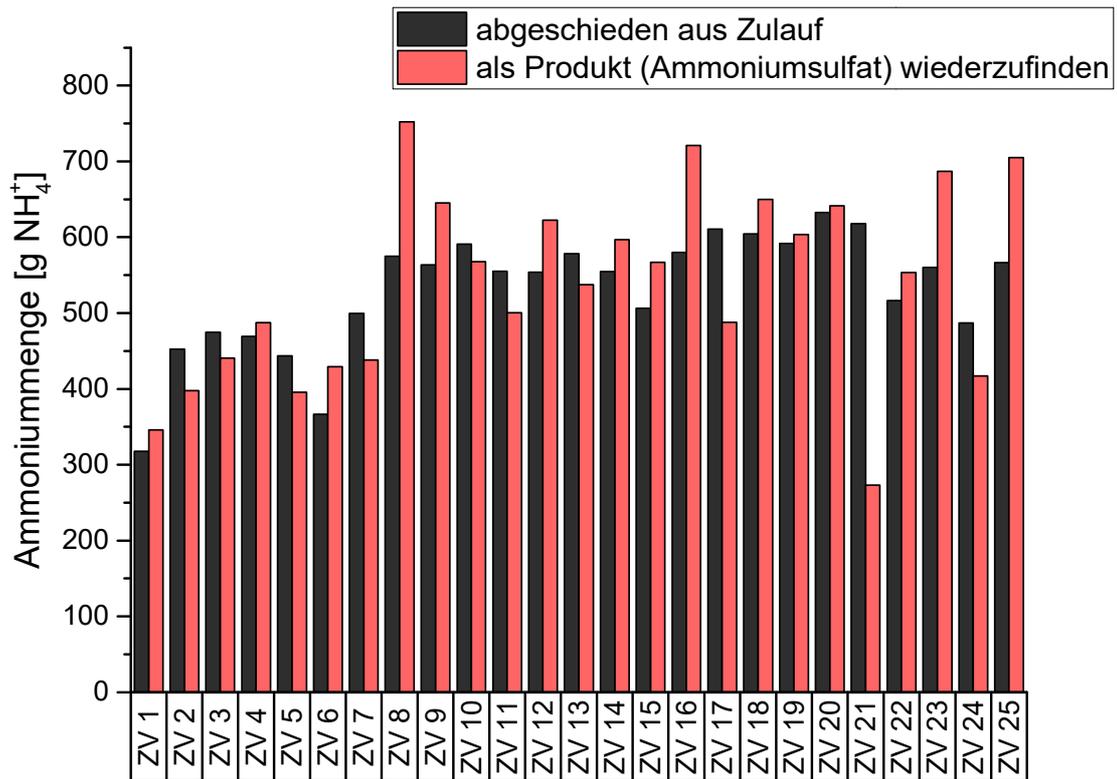


Abbildung 27: Gegenüberstellung der aus dem Trübwasser abgeschiedenen Ammoniummenge (Photometer-Daten) und als Ammoniumsulfat wiederzufindende Ammoniummenge (Kjeldahl-Daten) der Zielversuche 1-25

Die Summe der Ammoniummenge als Produkt aller Versuche ist um 193,4 gNH<sub>4</sub><sup>+</sup> höher gegenüber der Summe der abgeschiedenen Menge an Ammonium. Dies war zu erwarten, da die abgeschiedene Ammoniummenge nur während des Beladeversuchs gemessen werden kann. Allerdings wird das Ionentauscherbett zuerst mit Trübwasser befüllt, was nicht zur Versuchszeit gerechnet wurde. Weiters kann auch beim Umschalten des Beladezyklus auf die Reaktorspülung noch einiges an Ammonium am Zeolith beladen werden. Dies ist in ZV-1 zu erkennen, wo mehr Ammonium im Wäscher zu finden ist als abgeschieden wurde. Trotzdem kann in diesem Diagramm erkannt werden, dass die Menge an Ammonium zur Produktion von Ammoniumsulfat nicht immer direkt von der vorhergehenden Beladung stammen muss. So ist in Versuch 8 wesentlich mehr Ammonium im Wäscher zu finden als vom Trübwasser entfrachtet wurde. Außerdem ist in diesem Diagramm auch ersichtlich, dass die geringe Produktmenge von Versuch 21 nicht an der Ammoniumabscheidung aus dem Trübwasser liegt.

Deshalb müssen die Zwischenschritte der Regeneration, Strippung und Wäsche genauer betrachtet werden. Dafür werden in Abbildung 28 die pH-Werte des Strippers bzw. des Wäschers dargestellt. Der pH-Wert der Regenerationslösung im Stripper ist nicht nur eine

Kennzahl für die Strippung, sondern auch für die Regeneration des Zeolith, da als Regenerationslösung Natronlauge verwendet wird. Für die Regeneration des Ionentauschers werden gleich viele Molanteile Natrium benötigt, wie Hydroxidionen für die Überführung von Ammonium in Ammoniak. Deshalb gibt der pH-Wert auch eine Information darüber, wie viel Natrium zur Regeneration zur Verfügung steht: ein pH-Wert von 10,64 entspricht einer Natriumkonzentration von 10 mg Na<sup>+</sup>/l. Bei Erhöhung des pH-Werts auf 11 wird die Natriumkonzentration mehr als verdoppelt (23 mg Na<sup>+</sup>/l).

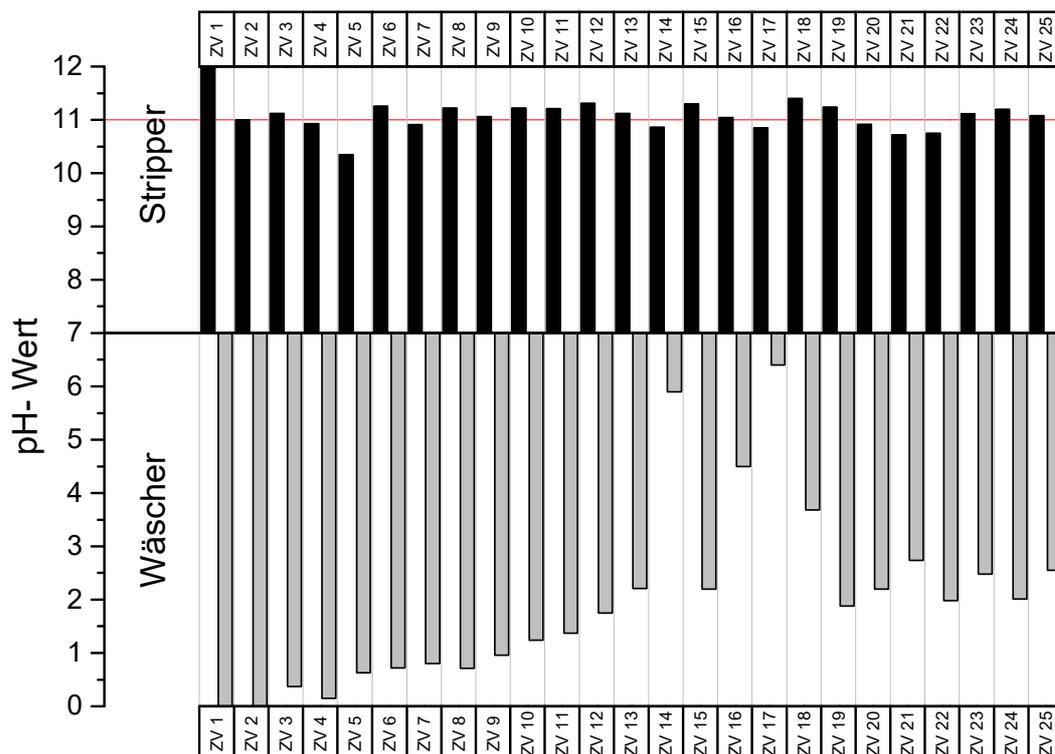


Abbildung 28: niedrigste pH-Werte im Stripper bzw. höchste pH-Werte im Wäscher während der Versuche ZV 1-25

Stripperseitig ist eine rote, horizontale Linie bei einem pH-Wert von elf eingezeichnet. Dieser Wert wurde in Folge dieser Auswertung als Untergrenze festgelegt. (Deng et al. 2016) ermittelte für die Regeneration einen idealen pH-Wert von 12, jedoch ist dieser pH-Wert bei erhöhter Temperatur im Stripper nur mit einem hohen Chemikalienverbrauch zu erreichen. Der erste Versuch der sich deutlich unter dieser horizontalen Linie befindetet, ist Versuch 5. In Abbildung 22 ist zu sehen, dass bei Versuch 5 ein Einbruch des Aufwärtstrends an erzeugtem Ammoniumsulfat der ersten vier Versuche zu erkennen ist, obwohl eine große Menge Ammonium (vgl. Abbildung 27) aus dem Gärrest entfrachtet wurde. Dies kann gegebenenfalls durch die Regeneration bzw. Strippung bei einem zu niederen pH-Wert hervorgerufen worden sein.

Ebenso ist der pH-Wert der Versuche 20, 21 und 22 unter elf. Obwohl Versuch 21 die höchste Zulaufammoniummenge aufweist, ist die aufgenommene Menge an Ammonium geringer als in Versuch 20 (vgl. Abbildung 26). Daraus lässt sich auf eine Restbeladung aus Versuch 20 schließen, was durch eine unzureichende Regeneration mit einem pH-Wert leicht unter elf hervorgerufen wird. Ebenso ist der pH-Wert der Regenerationslösung von Versuch 21 sehr niedrig, was in Kombination mit der sinkenden Abscheidung zu wenig Ammoniumsulfat im Produkt führt. Daraus resultiert eine sehr hohe Restbeladung und eine weiter sinkende Aufnahme während der Beladung von Ammonium in Versuch 22 (vgl. Abbildung 27). Trotzdem war die totale Beladung am Ende durch die Vorbeladung und erneute Beladung überdurchschnittlich hoch. Dadurch konnte trotz des niedrigen pH-Wertes eine große Menge an Ammonium regeneriert und gestrippt werden, was die größere Menge Ammoniumsulfat bei Versuch 22 als in Versuch 21 erklärt.

Die Menge an erzeugtem Ammoniumsulfat (Abbildung 22) sowie die Abscheidung von Ammonium aus dem Trübwasser (Abbildung 24) unterliegen Schwankungen, welche auf Grund der Komplexität des Ionentauscher-Loop-Strippings nicht eindeutig erklärt werden können. Der Grund hierfür ist, dass dies nicht auf einen Parameter zurückzuführen ist, sondern das Zusammenspiel des gesamten Systems betrachtet werden muss. So wird die Beladung sehr stark durch die variierende Zulaufkonzentration und der Restbeladung der vorangegangenen Regeneration des Zeoliths beeinflusst. Die Menge an erzeugtem Ammoniumsulfat hängt von der Effizienz der Ammoniumbeladung am Zeolith, der Regeneration mit Natriumionen, der Strippleistung aus der Regenerationslösung und der Ammoniak-Wäsche ab. Darum beeinflussen sich die Versuche gegenseitig, wodurch eine Darstellung eines einzigen Versuchs nicht sinnvoll ist.

Um den Prozess noch weiter zu optimieren, müssen noch einige Parameter verändert werden und deren Auswirkungen analysiert werden. Die Beladung kann durch variieren des Bettvolumens beeinflusst werden. So kann z.B. der Durchfluss reduziert werden, was zu längeren Verweilzeiten führt.

Die Regeneration kann ebenfalls durch das Bettvolumen und auch durch ein optimiertes Angebot von Natrium verbessert werden. Andere Verfahren zur Regeneration von Zeolith sind mit Salz oder einem Gemisch aus Salz und Lauge realisiert worden, wobei die Natriumkonzentration weit höher ( $>1 \text{ g Na}^+/\text{l}$ ) als im Ionentauscher-Loop-Stripping (Sherman 1978; Deng et al. 2016) war. Bisher haben die Versuche gezeigt, dass der pH-Wert der Regenerationslösung mit Natronlauge mindestens elf sein sollte, was zu einer Natriumkonzentration von ca.  $23 \text{ mg Na}^+/\text{l}$  führt. Ein zusätzlicher Natriumüberschuss, welcher z.B. mit einem kostengünstigen Salz (evtl.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) erreicht werden könnte, würde die Regeneration möglicherweise weiter verbessern. Eine sehr hohe Natriumkonzentration könnte sich auch positiv gegen eine mögliche Akkumulation von Konkurrenzionen, in der Regenerationslösung auswirken, was bis jetzt allerdings noch nicht beobachtet wurde.

Bei der sauren Wäsche bzw. Herstellung von Ammoniumsulfat handelt es sich um einen bekannten Prozess, mit welcher sowohl bei den Prinzip- als auch bei den Zielversuchen eine

nahezu vollständige Ammoniakabscheidung (>99% bei bis zu 12.000ppm NH<sub>3</sub> im Rohgas) realisiert werden konnte. An den durchgeführten Versuchen konnte festgestellt werden, dass sich der pH-Wert der Wäscherlösung fast vollständig neutralisiert (pH~6), wenn die Schwefelsäure verbraucht wird. Zu diesem Zeitpunkt kann Produkt abgezogen werden und anschließend Säure nachdosiert werden. Optimierungsmöglichkeiten könnten sich durch Absprache mit möglichen Abnehmern des Produkts ergeben. So könnte beispielsweise anstelle von Ammoniumsulfat Ammoniakwasser mit einer neutralen Wäsche erzeugt werden, was Chemikalienkosten senken würde, allerdings ein höheres Gefahrpotential und erhöhte Transportkosten mit sich bringen würde.

## **5.7 Kostenabschätzung einer industriellen Anlage am Standort Knittelfeld**

Aufgrund der in dieser Diplomarbeit erhobenen Daten, konnte für dieses Anlagenkonzept eine Kostenabschätzung für eine industrielle Anlage aufgestellt werden, um am gleichen Standort den gesamten Gärreststrom zu behandeln. Die Anlagenkosten der Pilotanlage belaufen sich auf knapp 111.000 € ohne die Personalkosten für den Aufbau zu berücksichtigen. Dabei machen die Hauptkomponenten einen Teil von 47.846 € aus. Über ein Scale Up würde die Anlage in baugleicher Ausführung von einer Kapazität von 0,5m<sup>3</sup>/h (Versuchsparameter der Zielversuche) auf 5m<sup>3</sup>/h erhöht werden. Die Sachkosten für die Hauptkomponenten einer solchen Anlage betragen ca. 210.000 €. Über Lang-Faktoren oder das Chilton-Verfahren können nun die Gesamtkosten einer Anlage berechnet werden (Lehner und Friedacher 2011). Der Lang-Faktor für ein Fest-Flüssig-System beträgt 3,63. Daraus ergibt sich eine Gesamtinvestition von 762.300 €. Da sich das Ionentauscher-Loop-Stripping Verfahren noch in der Entwicklung befindet, muss eine genauere Berechnung nach Chilton herangezogen werden. Diese ergibt 893.550 € für die gesamten Anlagenkosten (siehe Kapitel 8 Anhang). Zu berücksichtigen ist dabei, dass sich die Bauweise, insbesondere der Reaktoren, noch ändern kann.

Die Betriebskosten der Pilotanlage, welche sich aus Chemikalienkosten und Analytikskosten zusammensetzen, belaufen sich derzeit bei 58,20 € pro Versuch. Die Kosten der Analysen machen dabei 43% aus. Im Falle einer industriellen Anlage auf der Kläranlage Knittelfeld würden die Analytikkosten minimiert werden. Weiters werden die Chemikalien derzeit von einem Händler für Laborbedarf bezogen, dessen Preise für eine Abschätzung für eine industrielle Anlage nicht heranzuziehen sind. Außerdem sollten für eine derartige Anlage weitere Kosten bzw. Erlöse berücksichtigt werden, wie z.B. Strompreis, Zeolithpreis, Einsparungen an Gebläseleistung der biologischen Stufe für den Ammoniumabbau am Standort Knittelfeld, Gewinn für das erzeugte Produkt und Transportkosten. Diese Daten werden in Laufe einer weiteren Studie erhoben.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ionentauscher-Loop-Stripping wurde im Rahmen des Projekts ReNOx entwickelt, um Synergieeffekte zwischen Biogasanlagen bzw. Kläranlagen und Zementwerken zu nützen. Dieses gekoppelte Verfahren gewinnt aus ammoniumhaltigen Trübwässern ein industriell einsetzbares Entstickungsmittel, indem ein Ionentauscherbett in Kombination mit einer simultanen Strippung und einer anschließenden sauren Wäsche gekoppelt wird. Um das Verfahren in einem realen Umfeld testen zu können, wurde eine Pilotanlage am Standort der Kläranlage des Abwasserverbandes Knittelfeld und Umgebung im Rahmen einer Versuchsserie (Prinzipversuche) in Betrieb genommen und optimiert. Anschließend wurde mit dieser Anlage ein umfangreiches Versuchsprogramm realisiert. Anhand einer Zielversuchsserie, mit welcher u.a. die Standfestigkeit des Ionentauschermaterials getestet werden soll, konnten die wichtigsten Einflussparameter auf die Abscheideleistung für Ammonium aus Trübwässern identifiziert werden.

Das hybride Verfahren verwendet einen Ionentauscher, über welchen Ammonium aus dem zu behandelnden Trübwasser in einer  $\text{Na}^+$ -haltigen Regenerationslösung aufkonzentriert wird und so die Anlagenintensität erhöht wird. Dadurch kann die Bauweise der nachgeschalteten Stripp- und Waschkolonne kompakt gehalten werden. Als Ionentauschermaterial wird natürlicher Zeolith verwendet, dessen Hauptbestandteil das ammoniumselektive Mineral Klinoptilolith ist. Die Zeolithschüttung wird vom Trübwasser durchströmt, welches anschließend wieder als Prozesswasser zur Verfügung steht. Daraufhin wird die beladene Schüttung mit einer natronlaugenreichen Regenerationslösung regeneriert und simultan das sich bildende Ammoniak ausgestrippt. Ein saurer Wäscher bildet im abschließenden Prozessschritt eine Ammoniumsulfatlösung, welche beispielsweise als Entstickungsmittel in industriellen Rauchgasreinigungsanlagen (SCR/SNCR) eingesetzt werden kann.

Ein starker Einflussfaktor auf die Abscheiderate ist die Ammoniumkonzentration des zu behandelnden Trübwassers, welche oft variiert und für jeden Standort unterschiedlich ist. Je höher die Ammonium-Zulaufkonzentration ist, desto höher ist die Beladung am Zeolith, wodurch auch mehr Ammoniumsulfat erzeugt werden kann. Jedoch nimmt die Konzentration im Trübwasserablauf schneller zu, da durch die vermehrte Ammoniumaufnahme die Ionentauschplätze rascher belegt werden. Bei gleich bleibender Zeolithmenge führt dies zu kürzeren Zykluszeiten. Ein weiterer Parameter, welcher einen entscheidenden Einfluss auf die Effektivität des Verfahrens ausübt, ist der pH-Wert der Regenerationslösung. Dieser ist einerseits entscheidend für die Regeneration des Ionentauschers, andererseits auch um die simultan stattfindende Strippleistung aufrecht zu halten. Aus diesem Grund sollte der pH-Wert der Regenerationslösung  $>11$  sein, damit ein ausreichender Überschuss an Natriumionen für die Regeneration, sowie ein ausreichender Überschuss an Hydroxidionen für die Strippung vorliegt.

Das Zeolithbett, welches als Ionentauscher fungiert, zeigt eine Steigung der Ammoniumbeladung nach einmaligen regenerieren mit Natriumionen, welche über eine Natronlaugelösung zur Verfügung gestellt werden. Das liegt daran, dass die Kationen,

welche die natürliche Vorbeladung des Zeoliths darstellen, durch Natriumionen ersetzt werden. Wohingegen die natürlich vorbeladenen Kationen einen ähnlichen Ionenradius zu Ammonium aufweisen können, wird bei einem Natrium-Ammonium Ionentausch Ammonium bevorzugt, da beide Ionen unterschiedliche große Radien aufweisen. Insgesamt wurden Zeolithe mit drei unterschiedlichen Korngrößen verwendet, wobei eine kleinere Korngröße eine höhere Abscheidung aufweist. Zeolithschüttungen mit einer kleineren Korngröße besitzen ein größeres Oberflächen zu Volumen Verhältnis, was zu kürzeren Diffusionswegen zu Andockstellen für Kationen führt und so die vermutlich schnellere Ionentauschgeschwindigkeit erklärt. Aus den Erkenntnissen, welche im Zuge der Prinzipversuche gewonnen wurden, ging hervor, dass die Zeolith-Mindestkorngröße für dieses Anlagenkonzept bei 1mm liegt.

Die durchgeführten Versuchsserien zeigen, dass das Verfahren des Ionentauscher-Loop-Strippings über mehrere Zyklen realisierbar ist, die Standfestigkeit des Zeoliths dafür gegeben ist und eine konzentrierte Ammoniumsulfatlösung hergestellt werden kann. Im weiteren Projektverlauf wird die erzeugte Ammoniumsulfatlösung als Entstickungsmittel in einer industriellen Rauchgasreinigungsanlagen getestet.

Da das Verfahren stark von der Ammoniumbelastung des zu behandelnden Trübwasser abhängt, sollte die mobile Pilotanlage an weiteren Anlagenverbunden, wie Biogasanlagen oder Deponien getestet werden. Um das Verfahren tatsächlich im industriellen Rahmen umzusetzen, muss das Verfahren z.B. am Standort Knittelfeld großtechnisch realisiert und betrieben werden, um eine reale Anlagenverfügbarkeit testen zu können. Dadurch kann festgestellt werden, ob die Standfestigkeit des Zeoliths tatsächlich auf Dauer gegeben ist und sich die Betriebskosten in einem wirtschaftlich rentablen Bereich befinden.

Um das Ionentauscher-Loop-Stripping an der Kläranlage des Abwasserverbandes Knittelfeld und Umgebung zu implementieren, wäre eine Scale-Up Faktor von 10 notwendig, was zu einer berechneten Investition von ca. 900.000 € führt. Dadurch könnte die biologische Stufe der Kläranlage entlastet werden und somit intensive Belüftungskosten gesenkt werden. Des Weiteren könnte mehr Substrat übernommen und in den Faultürmen eingesetzt werden, was zu größeren Biogas-Ausbeuten führt und die Ammoniumfracht im Trübwasser erhöht. Dies steigert wiederum die Menge an produzierten Entstickungsmittel, wodurch das Ionentauscher-Loop-Stripping wirtschaftlicher betrieben werden könnte.

## 7 Verzeichnisse

### Literaturverzeichnis

Ames, L. L. (1967). In: Tech. Ext. Serv. Wash. State Univ. (Hg.): jr. Proc. 13th Pacif. NW. Indus. Waste Conf. jr. Proc. 13th Pacif. NW. Indus. Waste Conf. Wash. State Univ., 6-7 Apr.: Tech. Ext. Serv. Wash. State Univ., Pullman, Wa., 1967, S. 135.

Badstöber, L. (2017): Adsorptionsisothermen. Bachelorarbeit. Montanuniversität, Leoben. Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes.

Barrer, R. M. (1984a): Sorption by zeolites. Part 1: Equilibria and Energetics. In: F. R. Ribeiro, A. E. Rodrigues, L. D. Rollmann und C. Naccache (Hg.): Zeolites: Science and Technology. Dordrecht: Springer Netherlands (NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences, 0168-132X, 80), S. 227–261.

Barrer, R. M. (1984b): Zeolite structure. In: F. R. Ribeiro, A. E. Rodrigues, L. D. Rollmann und C. Naccache (Hg.): Zeolites: Science and Technology. Dordrecht: Springer Netherlands (NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences, 0168-132X, 80), S. 35–82.

Database of Zeolite Structures (2017). Online verfügbar unter [http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/material\\_tm.php?STC=HEU](http://europe.iza-structure.org/IZA-SC/material_tm.php?STC=HEU), zuletzt aktualisiert am 30.04.2017, zuletzt geprüft am 30.04.2017.

Deng, Q.; Elbeshbishy, E.; Lee, H.-S. (2016): Simultaneous regeneration of exhausted zeolite and nitrogen recovery using an air stripping method at alkaline pH. In: *Water Quality Research Journal of Canada*.

Dornack, C. (2011): Biogas - Die Prozesskette von der Sammlung bis zur Abwasserentsorgung. In: K. J. Thome-Kozmiensky und M. Beckmann (Hg.): Erneuerbare Energien Band 6. Biomasse und Biogas, Ersatzbrennstoffe, Windenergie, Bd. 6. Neuruppin: TK Verlag Karl Thome-Kozmiensky, S. 133–152.

Ellersdorfer, M. (2012): Integrierte Produktion und Verwertung von Biogas in Zementwerken. Thermische Rohbiogasverwertung, Abwärmennutzung und Gewinnung eines Entstickungsmittels aus Gärresten. Dissertation. Montanuniversität, Leoben. Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes.

Ellersdorfer, M.; Lubensky, J.; Stocker, K.; Lechleitner, A. E. (2016): Recycling von Trübwasserinhaltsstoffen mittels Ionentauscher-Loop-Stripping. DeopTech 2016. Montanuniversität Leoben, Leoben.

Flanigen, E. M. (1984): Molecular sieve zeolite technology: the first twenty five years. In: F. R. Ribeiro, A. E. Rodrigues, L. D. Rollmann und C. Naccache (Hg.): Zeolites: Science and Technology. Dordrecht: Springer Netherlands (NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences, 0168-132X, 80), S. 3–34.

Goedecke, R. (2008): Fluidverfahrenstechnik. Hoboken: Wiley-VCH.

Gottardi, G.; Galli, E. (1985): Natural Zeolites. Berlin: Springer Verlag.

Hach Lange (Hg.) (2012): AN-ISE sc Sensor, AISE sc Sensor, NISE sc Sensor. Betriebsanleitung. DOC023.72.90137. Ausgabe 4A.

- Hach Lange (Hg.) (2017): Wasseranalytik für das Labor. Photometrische und elektrochemische Geräte, Reagenzien und Services. Online verfügbar unter <https://de.hach.com/cms/documents/lab-catalogue-de-DOC032.72.20121.Feb14.pdf>, zuletzt geprüft am 08.05.2017.
- Henley, E. J.; Seader, J. D.; Roper, K. D. (2011): Separation process principles. 3. ed., internat. student version. Hoboken, NJ: Wiley.
- Hobinger, G. (1996): Ammoniak in Wasser. Ableitung einer Formel zur Berechnung von Ammoniak in wäßrigen Lösungen. Berichte (Nr.76). Umweltbundesamt GmbH (Hrsg.).
- Hofstetter, E.-M.; Gabler, R.; Pfeiffer, S.; Hibrig, F.; Freitag, R.: Ammoniakstrippung an einer etablierten, thermophilen Biogasanlage. In: *Chemie Ingenieur Technik* 2009 (81, Nr. 7), S. 921–932.
- Jorgensen, T. C.; Weatherley, L. R. (2002): Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants.
- Lechleitner, A. E. (2015): Optimierung der Ammoniak-Strippung im Zuge des Ionentauscher-Loop-Strippings (ReNOx). Montanuniversität, Leoben. Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes.
- Lehner, M.; Friedacher, A. (2011): Plant technology and projection 1&2. Skriptum. Montanuniversität, Leoben. Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des Industriellen Umweltschutzes.
- Lubensky, J.; Ellersdorfer, M.; Lechleitner, A. E.; Stocker, K. (2017): Versuchsbetrieb einer mobilen Pilotanlage zum Ammoniumrecycling aus Trübwässern. In: Management Center Innsbruck (Hg.): 13th Minisymposium Chemical & Process Engineering. 4th Particle Forum, Bd. 13. Innsbruck, 1.4.5.
- Quehenberger, B. (2016): Bestimmung der Adsorptionsisothermen für Ammonium an natürlichen Zeolithen. Bachelorarbeit. Montanuniversität, Leoben. Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes.
- Rolf, S. (2014): Henry's Law Constants. Hg. v. [www.henrys-law.org](http://www.henrys-law.org), zuletzt geprüft am 01.07.2017.
- Sattler, K. (1988): Thermische Trennverfahren: VCH.
- Sherman, J. D. (1978): Ion exchange separations with molecular sieve zeolites. In: American Institute of Chemical Engineers (Hg.): Adsorption and Ion Exchange Separations. Nr. 179, Volume 74, S. 98–116.
- Sherman, J. D. (1984): Ion exchange separations with molecular sieve zeolites. In: F. R. Ribeiro, A. E. Rodrigues, L. D. Rollmann und C. Naccache (Hg.): Zeolites: Science and Technology. Dordrecht: Springer Netherlands (NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences, 0168-132X, 80), S. 583–624.
- SVS Automation (Hg.): 2/2 Wege-Magnetventile. Online verfügbar unter <https://www.magnetventile-svs.de/22-wege-ventile/#1490728014371-042cfb20-56ce>, zuletzt geprüft am 24.06.2017.
- Tomlinson, A. A. G.: Modern zeolites. Structure and function in detergents and petrochemicals. In: Trans Tech Publications Ltd (Hg.): Materials Science Foundations, Bd. 3. Materials Science Foundations. Switzerland (3).
- Tsishvili, G. V.; Andronikashvili, T. G.; Kirov, G. H.; Filizova, L. D. (1992): Natural Zeolites. Hg. v. Ellis Horwood. London.

## 7.1 Abkürzungsverzeichnis

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Ammoniumsulfat
°C	Grad Celsius
A	Abscheidung
a	Jahr
abh.	Abhängig
barg	Bar Überdruck
BV	Bettvolumen
c	Konzentration
Etc.	et cetera
g	Gramm
h	Stunde
ISE	Ionenselektive Elektrode
l	Liter
m	Masse in [g] oder [kg]
m <sup>3</sup>	Kubikmeter
mg	Milligramm
MM	Molmasse
Na <sup>+</sup>	Natrium
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ammonium
PV	Prinzipversuche
Q	Beladung [g/kg]
q	Teilbeladung [g/kg]
T	Zeit
u.a.	unter anderem
V	Volumen [l]
v.a.	vor allem
vgl.	Vergleiche
z.Z.	zur Zeit
ZV	Zielversuche
$\dot{V}$	Durchfluss [l/h]

## 7.2 Tabellen

Tabelle 1: Einsatz von Zeolith in industriellen Anwendungen (Flanigen 1984).....	9
Tabelle 2: Auswirkungen des Si/Al Verhältnisses auf Zeolitheigenschaften (Tomlinson) .....	10
Tabelle 3: Ionenradien von Natrium, Ammonium, Cäsium und Strontium (frei/hydratisiert)...	11
Tabelle 4: Henrykonstanten von Ammoniak gelöst in Wasser bei einigen Temperaturen .....	14
Tabelle 5: Versuchsüberblick mit Parametern und Ergebnissen der Prinzipversuche.....	27
Tabelle 6: maximalen Aufnahmekapazitäten der verfügbaren Zeolithe aus den Daten der Zeolithcharakterisierung .....	36
Tabelle 7: Versuchsparameter der Zielversuche ZV-1 bis ZV-25.....	47
Tabelle 8: variable Parameter und Ergebnisse der 26 Zielversuche nach einem Versuchsbetrieb von 60 Minuten .....	50
Tabelle 9: Vergleich der verwendeten Zeolithe (unbehandelt bzw. erster Beladeversuch) in Bezug auf die Korngröße und des Fortschreitungsgrads (erreichte Teilbeladung bezogen auf die angenommene maximale Beladung aus der Zeolithcharakterisierung)	55
Tabelle 10: Chilton- und Langfaktoren zur Berechnung der Investitionskosten einer industriellen Anlage (Lehner und Friedacher 2011) .....	II

### 7.3 Abbildungen

Abbildung 1: Behandlungswege von Gärresten nach (Dornack 2011).....	3
Abbildung 2: Fließbilder der konventionellen Luftstrippung von Gärresten und des Ionentauscher-Loop-Strippings im Vergleich (Ellersdorfer 2012).....	4
Abbildung 3: Grundlegendes Fließbild des Ionentauscher-Loop-Strippings (Lubensky et al. 2017).....	8
Abbildung 4: Schematische Darstellung des zweidimensionalen Kanalsystems tabularer Zeolithe (Tsisishvili et al. 1992) .....	12
Abbildung 5: Ammonium/Ammoniak Gleichgewicht (ideal berechnet nach Hobinger (1996)) .....	13
Abbildung 6: Adsorptionsisothermen der Zeolithe Z-15 und Z-16 nach einer 24 stündigen Einwirkzeit in unterschiedlichen $\text{NH}_4^+$ -Lösungen, hergestellt aus Ammoniumsulfat in deionisiertem Wasser.....	19
Abbildung 7: R&I der Containeranlage während der Inbetriebnahme .....	20
Abbildung 8: Ammoniumkonzentrationsverlauf des ersten Prinzipversuchs; Z-15 (Korngröße 2-4mm); $V=800$ l/h.....	23
Abbildung 9: Abscheidung über die Zeit des ersten Prinzipversuchs; Z-15 (Korngröße 2-4mm), $V=800$ l/h, mittlere Zulaufkonzentration=260 mg/l.....	24
Abbildung 10: Zeolithbeladung des ersten Prinzipversuchs; Z-15 (Korngröße 2-4mm); $V=800$ l/h; mittlere Zulaufkonzentration = 260 mg/l .....	25
Abbildung 11: Ammoniumkonzentrationsverlauf vor und nach dem Reaktor der Prinzipversuche, Z-15 Korngröße 2-4mm (Prinzipversuche 1-7) und Z-16 Korngröße 0,5-2mm (Prinzipversuch 8), $V=800$ l/h.....	28
Abbildung 12: Abscheidung aller Prinzipversuche, Z-15 Korngröße 2-4mm (Prinzipversuche 1-7) und Z-16 0,5-2mm (Prinzipversuch 8), $V=800$ l/h, mittlere Zulaufkonzentration: 350 bis 450mg/l (Versuche 1-6) und ca. 1450mg/l (Versuche 7 und 8) .....	29
Abbildung 13: Teilbeladungsverläufe aller Prinzipversuche, Z-15 Korngröße 2-4mm (Prinzipversuche 1-7) und Z-16 0,5-2mm (Prinzipversuch 8), $V=800$ l/h, mittlere Zulaufkonzentration: 350 bis 450mg/l (Versuche 1-6) und ca. 1450mg/l (Versuche 7 und 8).....	30
Abbildung 14: Teilbeladungen aller Prinzipversuche zu Versuchsende, Z-15 Korngröße 2-4mm (Prinzipversuche 1-7) und Z-16 0,5-2mm (Prinzipversuch 8), $V=800$ l/h, mittlere Zulaufkonzentration: 350 bis 450mg/l (Versuche 1-6) und ca. 1450mg/l (Versuche 7 und 8).....	31
Abbildung 15: Teilbeladungen aller Prinzipversuche nach 60 Minuten, Z-15 Korngröße 2-4mm (Prinzipversuche 1-7) und Z-16 0,5-2mm (Prinzipversuch 8), $V=800$ l/h, mittlere	

Zulaufkonzentration: 350 bis 450mg/l (Versuche 1-6) und ca. 1450mg/l (Versuche 7 und 8).....	32
Abbildung 16: Isothermen der Zeolithe Z-15 und Z-16, mit eingetragener Endkonzentration der Prinzipversuche 1 und 8 (Vertikale Linie), mit der zugehörigen theoretischen maximalen Beladung im Batchbetrieb .....	35
Abbildung 17: Zeolithcharakterisierung anhand Adsorptionsisothermen von Z-15, Z-16 und Z-23 nach einer 24h Einwirkzeit in unterschiedlichen $\text{NH}_4^+$ -Lösungen ( $c_0 = 500, 1000, 1500, 2000, 2500 \text{ \& } 5000 \text{ [mgNH}_4^+/\text{l]}$ ).....	37
Abbildung 18: R&I der Pilotanlage während der Zielversuche .....	40
Abbildung 19: Maßstabsgetreue 3D-Zeichnung der Pilotanlage .....	41
Abbildung 20: Aufbau der Containerversuche während der Zielversuche: von links nach rechts: P2 mit Filter, P3, P4, drei Festbettreaktoren, Stripper und Wäscher. © Christof Industries .....	43
Abbildung 21: drehbar gelagerte Reaktoren, zur erleichterten Entleerung der Zeolithschüttung .....	44
Abbildung 22: gewonnene Menge an Ammoniumsulfat im Wäschersumpf der Zielversuche 1-26 nach 60min Belade- bzw. 90min Regenerationszeit (180min bzw. 120min bei ZV 26) .....	52
Abbildung 23: Konzentrationsverläufe ( $\text{NH}_4^+$ ) des Trübwasserzu- und -ablaufs ausgewählter Zielversuche (ISE-Daten) .....	53
Abbildung 24: aufsummierte Abscheidung der Zielversuche 1-26 über 60 Minuten Versuchszeit (Photometeranalytik) .....	54
Abbildung 25: Fortschrittsgrad des Ionenauschergleichgewichts der Zielversuche ZV 1-26, welcher aus der Teilbeladung und der maximalen Beladung aus der Zeolithcharakterisierung errechnet wird.....	56
Abbildung 26: Gegenüberstellung der Ammoniummenge im Zu- und Ablauf und der Ammoniummenge, welche aus dem Trübwasser entfrachtet werden konnte (Photometeranalytik) im 60 minütigem Versuchszeitraum der Zielversuche ZV 1-26.....	57
Abbildung 27: Gegenüberstellung der aus dem Trübwasser abgeschiedenen Ammoniummenge (Photometer-Daten) und als Ammoniumsulfat wiederzufindende Ammoniummenge (Kjeldahl-Daten) der Zielversuche 1-25.....	58
Abbildung 28: niedrigste pH-Werte im Stripper bzw. höchste pH-Werte im Wäscher während der Versuche ZV 1-25 .....	59
Abbildung 29: Isotherme des Zeolith Z-23, mit eingetragener Endkonzentration des Zielversuchs 1 (vertikale Linie) mit zugehöriger theoretischer maximalen Beladung.....	I

## 8 Anhang

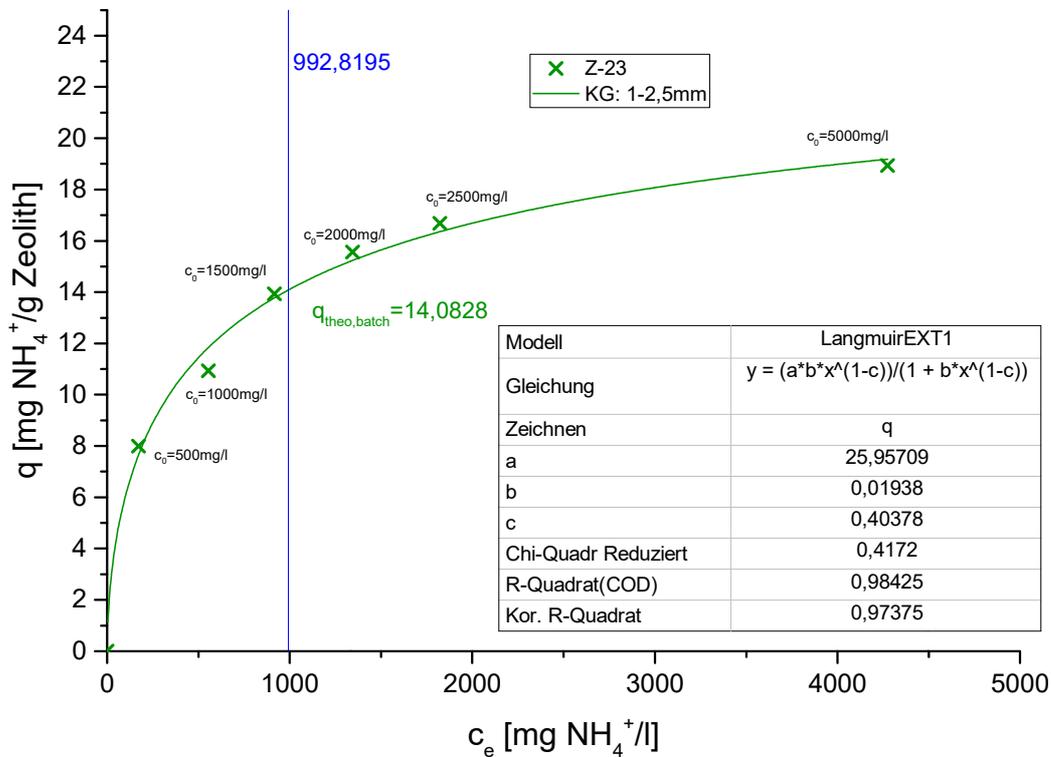


Abbildung 29: Isotherme des Zeolith Z-23, mit eingetragener Endkonzentration des Zielversuchs 1 (vertikale Linie) mit zugehöriger theoretischer maximaler Beladung

Tabelle 10: Chilton- und Langfaktoren zur Berechnung der Investitionskosten einer industriellen Anlage (Lehner und Friedacher 2011)

Position	Chilton-Faktoren	Kosten	Lang-Faktor	Gesamtkosten
1. Equipment		€ 210.000,00	3,63	<b>€ 762.300,00</b>
2. Equipment installiert	1,15	€ 241.500,00		
3. Prozess-Rohrleitungen	0,2	€ 48.300,00		
4. Instrumentierung	0,1	€ 24.150,00		
5. Gebäude und Bau	0,6	€ 144.900,00		
6. Hilfsanlagen	0,05	€ 12.075,00		
7. Anschluss-Rohrleitungen	0,05	€ 12.075,00		
8. Summe der tech. Einrichtungen		€ 483.000,00		
9. Engineering	0,35	€ 169.050,00		
10. Unvorhergesehenes	0,35	€ 169.050,00		
11. Größenfaktor	0,15	€ 72.450,00		
<b>12. Gesamtkosten</b>		<b>€ 893.550,00</b>		