Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft

Masterarbeit

Rückgewinnung von Ammonium und Phosphat aus Deponiesickerwässer mittels ILS-Verfahren

Sabrina Frühauf, BSc.

September 2019

MONTANUNIVERSITÄT LEOBEN
www.unileoben.ac.at

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 26.08.2019

_____

Unterschrift Verfasser/in
Sabrina, Frühauf
Matrikelnummer: 01135267

Vorgelegt von:

Sabrina Frühauf

m01135267

Betreuer:

Univ-.Prof. DI Dr. mont. Roland Pomberger

Ass.Prof. Dipl.-Min. Dr. rer. nat. Daniel Vollprecht

Univ-.Prof. Dr. phil. Johann Raith

DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung zum Gelingen dieser Masterarbeit beigetragen haben.

An erster Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei Ass.Prof. Dipl.-Min. Dr. rer. nat. Daniel Vollprecht bedanken, der sich während der Erstellung dieser Arbeit immer Zeit für Diskussionen genommen hat. Danke auch für die hilfreichen Anmerkungen und für die Korrektur dieser Arbeit.

Weiters gilt mein Dank auch dem Team des Projektes „ReNOx 2.0“, Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Markus Ellersdorfer, Dipl.-Ing. Kristina Stocker, Dipl.-Ing. Dr.mont. Jan Lubensky und Dipl.-Ing. Sandro Pesendorfer, da sie sich immer für mich Zeit genommen haben und mir wertvolle Tipps mitgeben konnten. Insbesondere danke ich Kristina für die Hilfe bei der Vorbereitung und Auswertung der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen.

Ich bedanke mich auch bei den Mitarbeitern des Lehrstuhls für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft sowie den Studentischen Mitarbeitern die mich bei den Analysen und Versuchen unterstützt haben.

Danke auch an meine Freunde und Studienkollegen, die die Zeit in Leoben zu einer der Schönsten und Lustigsten gemacht haben, und mich auch durch alle Höhen und Tiefen dieses Lebensabschnittes begleitet haben.

Zu guter Letzt ein großes Dankeschön an meine Familie, vor allem meinen Eltern, die mich in jeglicher Hinsicht im Laufe des Studiums unterstützt hat und immer für mich da sind.

Kurzfassung

Rückgewinnung von Ammonium und Phosphat aus Deponiesickerwässern mittels ILS-Verfahren

Deponiesickerwässer (DSW) enthalten durch die Interaktion mit dem Abfall zahlreiche gelöste Bestandteile, darunter auch die Nährstoffe Ammonium (NH_4^+) und Phosphat (PO_4^{3-}). In Österreich besteht sowohl eine Behandlungspflicht für DSW als auch eine Pflicht zur Einhaltung von Emissionsgrenzwerten, bevor sie in ein fließendes Gewässer oder eine öffentliche Kläranlage eingeleitet werden dürfen. Durch die derzeitigen Behandlungen von Abwässern gehen große Mengen an den Nährstoffen NH_4^+ und PO_4^{3-} unter hohem Energie- und Kostenaufwand verloren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob ein mögliches Potential zur Rückgewinnung von NH_4^+ und PO_4^{3-} aus DSW in Österreich besteht, ob das Ionentauscher-Loop-Stripping-Verfahren (ILS-Verfahren) zur simultanen Rückgewinnung von NH_4^+ und PO_4^{3-} auf DSW angewandt werden kann, und welche DSW dafür geeignet sind. Es erfolgte eine Charakterisierung von 11 DSW-Proben aus österreichischen Deponien mit hohen Anteilen an biologisch abbaubaren Substanzen hinsichtlich NH_4^+ und PO_4^{3-}. Dafür wurde ein eigens für das auf dem natürlichen Zeolith Klinoptilolith ($Ca_{0.5}$,Na,K)$_6$(Al_6Si_{30})O_{72}·$20H_2O$) basierende ILS-Verfahren angepasste Analyseverfahren angewendet. Weiters wurde das NH_4^+-Rückhaltevermögen von verschieden beladenen Zeolithen untersucht.

Es wurde für Österreich ein theoretisches Potential von 1134 t an NH_4^+ pro Jahr erhoben, welches in DSW vorhanden ist. Das Potential an PO_4^{3-} ist geringer und beträgt 7 t pro Jahr. Mit 20 g Na vorbehandelten Klinoptilolith konnten bei einer Menge von 500 mL DSW Ammoniumabscheideraten von bis zu 61 % erreicht werden. Der mit Na beladene Zeolith erreicht die höchsten Ammoniumaustauschkapazitäten. Für weitere Versuche mit einer Pilotanlage kommen 3 Proben in Frage.

Abstract

Recovery of ammonium and phosphate from landfill leachate with ILS-Process

Landfill leachates (DSW) contain numerous dissolved components due to their interaction with the waste including the nutrients ammonium (NH_4^+) and phosphate (PO_4^{3-}). In Austria, DSW must be treated and also emission limit values must be complied before they can be discharged into running water or a public sewage treatment plant. Due to the current treatment of wastewater, large quantities of the nutrients NH_4^+ and PO_4^{3-} are lost under high energy and high costs.

In the context of this work it was investigated whether there is a possible potential for the recovery of NH_4^+ and PO_4^{3-} from DSW in Austria, whether ion exchanger-loop-stripping process (ILS-Process) for the simultaneous recovery of NH_4^+ and PO_4^{3-} can be applied to DSW, and which DSW are suitable for this. A characterization of 11 DSW samples from Austrian landfills with a high content of biodegradable substances with regard to NH_4^+ and PO_4^{3-} was performed. For this purpose, an analysis method specially adapted for the ILS method based on the natural zeolite clinoptilolite ($(Ca_{0.5},Na,K)_6(Al_6Si_{30})O_{72}\cdot 20H_2O$) was applied. Furthermore, the NH_4^+ adsorption ability of zeolites with different loads was investigated.

For Austria, a theoretical potential of 1134 t of NH_4^+ per year was determined, which is present in DSW. The potential of PO_4^{3-} is lower and amounts to 7 t per year. With 20 g Na pretreated clinoptilolite, ammonium exchange capacity of up to 61 % could be achieved with a quantity of 500 mL DSW. The zeolite loaded with Na achieves the highest ammonium exchange capacities. For further tests with a pilot plant 3 samples can be used.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1 EINLEITUNG 4

1.1 Problemstellung 5

1.2 Zielsetzung 5

2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN 7

2.1 Entstehung von Deponiesickerwässern (DSW) 7

2.1.1 Zusammensetzung von atmosphärischem Niederschlag 7

2.1.1.1 Niederschlag in Österreich 9

2.1.1.2 Klimatische Wasserbilanz Österreichs 9

2.1.2 Wasserhaushalt von Deponien 11

2.1.3 Sickerwassermengen 13

2.1.4 Prozesse innerhalb des Deponiekörpers 14

2.1.4.1 Aerobe und anaerobe Abbauprozesse von organischen Substanzen 14

2.1.4.2 Stickstoff-Umsetzungsprozesse 18

2.1.4.3 Auswaschung 18

2.1.4.4 Weitere Prozesse 19

2.1.5 Zusammensetzung von Deponiesickerwässer 20

2.1.5.1 Ammonium- und Phosphatkonzentration 22

2.2 Deponiesickerwässer in Österreich 23

2.2.1 Rechtsgrundlagen 23

2.2.1.1 Abfallwirtschaftsgesetz 2002 (AWG 2002) 24

2.2.1.2 Deponieverordnung 2008 (DVO 2008) 25

2.2.1.3 Wasserrechtsgesetz 1959 (WRG 1959) 26

2.2.1.4 Abwasseremissionsverordnung (AAEV 1996) 26

2.2.1.5 Abwasseremissionsverordnungen Deponiesickerwasser (AEV 2003) 27

2.2.2 Deponien in Österreich 29

2.2.2.1 Deponieklassen 29

2.2.3 Zusammensetzung von Deponiesickerwässer in Österreich 31

2.2.4 Deponiesickerwassermenge 33

2.2.5 Theoretisches Potential von NH_4^+ & PO_4^{3-} in DSW in Österreich 35

2.2.6 Beschreibung der Sickerwasserqualität 36

2.2.6.1 Prognosemodell zur Entwicklung der Deponiesickerwasser-qualität anhand des Beispiels: „NH_4^+-Austrag“ 38

2.3 Behandlungsverfahren 41

2.3.1 Allgemeines 41
2.3.2 Stand der Technik in Österreich 42
2.3.2.1 Biologisch-physikalische Behandlung 43
2.3.2.2 Physikalisches Verfahren mit Umkehrosmose 45
2.3.2.3 Biologisch-chemisch-physikalische Behandlung 45
2.3.3 Wirtschaftliche Aspekte der Behandlung 46
2.4 Rückgewinnung von NH_4^+ und PO_4^{3-} 48
2.4.1 Internationaler Stand der Technik zur Rückgewinnung von NH_4^+ und PO_4^{3-} aus Deponiesickerwasser 48
2.4.2 Anwendung von Zeolithen zur Rückgewinnung von NH_4^+ und PO_4^{3-} 50
2.4.2.1 Eigenschaften von Zeolithen 50
2.4.2.2 Klassifikation von Zeolithen 51
2.4.2.3 Natürliche Zeolithe 52
2.4.2.4 Anwendungsbeispiele von Zeolithen 54
2.4.3 Ionentauscher-Loop-Stripping-Verfahren (ILS-Verfahren) 57
2.4.3.1 Abfallrechtliche Rahmenbedingungen bei der Rückgewinnung von NH_4^+ & PO_4^{3-} mittels dem ILS-Verfahren 59
3 MATERIAL UND METHODEN 62
3.1 Material 62
3.1.1 Deponiesickerwässer 62
3.1.2 Zeolithe 62
3.2 Methoden 63
3.2.1 Charakterisierung der Deponiesickerwässer 63
3.2.1.1 Feststoffgehalt and pH-Wert 63
3.2.1.2 Ammoniumbestimmung nach Kjeldahl 63
3.2.1.1 Photometrische Bestimmung von Ammonium und Phosphat 65
3.2.1.2 Ionenchromatographie (IC) 68
3.2.2 Charakterisierung der Zeolithe mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD) ..69
3.2.2.1 Analytisches Prinzip 69
3.2.2.2 Probenvorbereitung 69
3.2.2.3 Messung 69
3.2.2.4 Auswertung 70
3.2.3 Behandlung der Deponiesickerwässer 71
4 ERGEBNISSE 72
4.1 Datenerhebung und Probenauswahl 72
4.2 Probenbeschreibung 74
4.3 Ammonium- und Phosphatgehalte der unbehandelten DSW 75

4.4 Behandlung der DSW mittels Klinoptilolith 78
4.5 XRPD-Messung an ausgewählten Zeolithproben 81
4.5.1 Zeolithcharakterisierung 81
4.5.2 Zeolith-Stabilität 81
5 DISKUSSION 87
5.1 Ammonium- und Phosphatgehalte der unbehandelten DSW 87
5.2 Behandlung der DSW mittels Klinoptlilolith 89
5.3 XRPD-Messung an ausgewählten Zeolithproben 92
6 ZUSAMMENFASSUNG 93
7 VERZEICHNISSE 94
7.1 Literatur 94
7.2 Abkürzungsverzeichnis 104
7.3 Tabellen 105
7.4 Abbildungen 106
ANHANG I
I. Datenerhebungsblatt zu Deponiesickerwässer in Österreich I
II. Gesamtanalysetabelle der unbehandelten DSW-Proben IV

1 Einleitung

Aufgrund der stark ansteigenden Nachfrage nach fossilen Rohstoffen und der immer schneller wachsenden Bevölkerung kommt es zu vermehrtem Schaden an der Umwelt. Diese durch den Menschen verursachten Eingriffe bewirken große, oftmals irreversible Veränderungen an den Umweltsystemen (Steffen et al. 2004). Vor allem trägt die moderne Landwirtschaft durch die übermäßige Einbringung von Sticksoff und Phosphor einen großen Anteil zur Umweltverschmutzung bei, die z.B. zum Effekt der Eutrophierung führt (Foley et al. 2005). Laut Rockström et al. (2009) haben die anthropogenen Veränderungen des Stickstoff- und Phosphorkreislauf den Schwellenwert der planetarischen Umweltbelastung bereits überschritten.

Trotz eines generellen Trends in Richtung Verbrennung und Recycling (Pomberger 2017) ist die Deponie als finale Senke weiterhin ein wichtiger Bestandteil der Abfall- bzw. Kreislaufwirtschaft. In Österreich wurden im Jahr 2017 rund 27,90 Mio. t an deponierten Abfällen verzeichnet (BMNT 2019).

Diese Wässer enthalten hohe Konzentrationen an organischen Substanzen, anorganischen Ionen, wie z.B. Schwermetallen, und auch hohe Gehalte an Ammonium (NH_4^+) (Kjeldsen 2002). Gelangt das gebildete Deponiesickerwasser in die Umwelt, kann es zu einer schweren Verschmutzung der Grundwasserleiter und angrenzenden Oberflächenwässer führen (Schultz & Kjeldsen 1986). Um dies zu verhindern bedarf es Verordnungen und Emissionsgrenzwerten. In Österreich müssen Deponiesickerwässer einer Behandlung unterzogen werden, bevor sie in ein fließendes Gewässer oder einer öffentlichen Kläranlage eingeleitet werden dürfen (DVO 2008, AEV 2003).

Die Veränderung der Konsumgewohnheiten der Menschen, und der damit verbundenen wachsende Produktion an Massenabfällen hat in Europa zu geschätzten jährlichen Ausgaben von 10 – 17 Mrd. EUR für die Sickerwasserbehandlung geführt. Dadurch wird die Sickerwasserbehandlungsbranche zu einem immer wichtigeren Bereich der Abfallwirtschaft (Chaumette 2013).

Zeolithe stellen gemeinsam mit Tonmineralen die für die Angewandte Mineralogie bedeutsamste Mineralgruppe dar (Iglezakis et al. 2012). Sie sind durch eine offene Käfigstruktur gekennzeichnet, in der Kationen wie z.B. NH_4^+ austauschbar durch Adsorption eingebaut werden können (Wang & Peng 2010). Sie treten natürlich in verschiedenen geologischen Settings, vor allem in Sedimentgesteinen aus Verwitterungszonen auf (Ulmanu 2012) oder können durch Hydrothermalsynthesen künstlich erzeugt werden (Höllen et al. 2012, Höllen et al. 2016). Zeolithe werden vermehrt zur Reinigung von verschiedenen Abwässern eingesetzt (Huang et al. 2018). Obwohl sie die im Sickerwasser gelösten Ionen einbauen können (Karadag et al. 2008, Turan & Ergun 2009, Delkash et al. 2015), werden sie bisher in Sickerwasserbehandlungsanlagen österreichischer Deponien nicht eingesetzt (vgl. Flögl et al 2000, Schachermayer & Lampert 2010).

1.1 Problemstellung

Deponiesickerwässer enthalten durch die Interaktion mit dem Abfall zahlreiche gelöste Bestandteile, darunter auch N- und P-Spezies wie z.B. Ammonium (NH_4^+) und Phosphat (PO_4^{3-}). Dabei sind vor allem die Zusammensetzung und einzuhaltenden Emissionsgrenzwerte aussagekräftige Entscheidungsfaktoren für die anzuwendenden Behandlungsverfahren und bestimmen auch die dabei anfallende Reinigungs- und Entsorgungskosten. Vor allem NH_4^+ wird als kritischer Parameter angesehen, da die strengen Grenzwerte zur Indirekt- (< 200 mg L^{-1}) oder Direkteinleitung (< 10 mgL^{-1}) oft nicht eingehalten werden können und die verbleibende Konzentration für die Umwelt toxisch ist (Schachermayer & Lampert 2010).

Neben den während der Ablagerungszeit entstehenden Kosten, stellt die über lange Perioden andauernde Nachsorgezeit einen weiteren signifikanten Kostenfaktor dar. Aufgrund des hohen Emissionspotentials nach Ende des Deponiebetriebs müssen über viele Jahrzehnte hinweg Behandlungs- und Entsorgungsmaßnahmen getroffen werden (Bernhard et al. 2011), sofern die Deponie nicht im Sinne eines Landfill Mining rückgebaut wird (Wolfsberger et al. 2015). Wissenschaftliche Untersuchungen zeigen, dass Nachsorgezeiträume von mehr als 100 Jahren erforderlich sein können (Laner & Fellner 2012). Da Deponiebetreiber nur für maximal 40 Jahre Rückstellungen bilden müssen (DVO 2008), ist zu befürchten, dass die Nachsorgekosten letztlich der Allgemeinheit zur Last fallen werden.

Derzeit wird NH_4^+ in einer mikrobiologischen Reinigungsstufe in Nitrat (Nitrifizierung) und dann zu Stickoxiden und molekularem Stickstoff (Denitrifizierung) umgewandelt. Diese Umwandlung verhindert eine Nutzung des NH_4^+ für die Herstellung von Entstickungsmitteln für die selektive nichtkatalytische Reduktion in der Abgasreinigung (Hollauf 2010, Schachermayer & Lampert 2010). Im Projekt ReNOx wurde das Ionentauscher-Loop-Stripping (ILS-Verfahren), welches auf der Adsorptionsfähigkeit von Zeolithen basiert, zur Behandlung biogener Abwässer, sowohl im Labormaßstab als auch mit einer Pilotanlage, entwickelt (Ellersdorfer et al. 2016, Lubensky 2018).

Klinoptilolith wurde bereits für NH_4^+-Rückgewinnung aus Deponiesickerwässern verwendet (Karadag et al. 2008). Eine Verwendung im ILS-Verfahren ist nicht bekannt, lediglich die Kombination des selektiven Ionenaustausches mit anschließender chemischer Fällung zur Entfernung von NH_4^+ und PO_4^{3-} (Liberti et al. 1984). Generell eignet sich natürlicher Zeolith gut für die Entfernung von NH_4^+, aber für die selektive Adsorption sowie zur Optimierung der Adsorptionsmenge bedarf es einer gezielten Beladung mit z.B. NaOH oder NaCl, da die zusätzlichen Na-Ionen den NH_4^+-Einbau in natürlichen Klinoptilolith erhöhen (Stocker et a. 2017).

1.2 Zielsetzung

Durch die Rückgewinnung der Nährstoffe NH_4^+ und PO_4^{3-} aus Abwässern wird die Herstellung neuer Produkte wie z.B. Düngerrohstoffe und Entstickungsmittel für die Rauchgasreinigung ermöglicht. Weiters soll mithilfe des mineralogisch basierten ILS-Verfahrens auch eine Entlastung für die Kläranlagen und Umwelt erreicht werden (Ellersdorfer et al. 2016).

Zu diesem Zweck wird in dieser Arbeit, welche im Folgeprojekt „ReNOx 2.0“ durchgeführt wurde, untersucht, ob das ILS-Verfahren zur simultanen, energie- und kostenschonenden Rückgewinnung von Stickstoff und Phosphor auf Deponiesicherwässer angewandt werden kann.

Die Hauptaufgabe besteht darin die Konzentrationen an NH_4^+ und PO_4^{3-} in Deponiesickerwasserproben aus verschiedenen Deponien aus Österreich zu bestimmen und das gelöste NH_4^+ und PO_4^{3-} mit der ersten Stufe des ILS-Verfahren, der Sorption an unterschiedlich beladenen Klinoptilolith, zu entfernen. Im Projekt werden folgende Forschungsfragen untersucht:

1) Besteht ein Potential zur Rückgewinnung von überschüssigem NH_4^+ und PO_4^{3-} aus DSW in Österreich?
2) Welche DSW sind für das ILS-Verfahren prinzipiell interessant?
3) Welchen Einfluss hat die Kationenbeladung des Klinoptilolith auf Abscheideraten von NH_4^+ und PO_4^{3-}?
4) Welche Auswirkungen hat das ILS-Verfahren beim Einsatz für DSW auf den eingesetzten Klinoptilolith?
5) Welche der prinzipiell für das ILS-Verfahren interessanten DSW sind für weitere Versuche mit der aus dem Vorgängerprojekt „ReNOx“ entwickelten Pilotanlage (vgl. Lubensky 2018) geeignet?

Der Fokus der Arbeit liegt auf Sickerwässern von Deponien mit hohen Anteilen an biologisch abbaubaren Substanzen, da hier mit für das Verfahren ausreichend hohen Ammonium- und Phosphatkonzentrationen gerechnet werden kann. Daher sind nur jene Deponiesickerwässer von Deponien von Bedeutung, auf denen vor 2004 unbehandelte Siedlungsabfälle abgelagert wurden. Seit 2004 besteht ein Verbot der Ablagerung von Abfällen mit einem organischen Kohlenstoffgehalt von mehr als 5 Masse-% (DVO 2008).

Die theoretische Beschreibung geht näher auf die Entstehung von Deponiesickerwässer und die dabei ablaufenden Prozesse innerhalb des Deponiekörpers ein. Aufgrund der langen Dauer der Deponierung von Abfällen und Nachsorgezeit nach Beendigung der Ablagerung ist die Entwicklung der Sickerwasserqualität ein weiterer zu betrachtender Aspekt. Ein essentieller Bereich zur Charakterisierung von Deponiesickerwässern in Österreich sind die Rechtsgrundlagen, mit denen darin beschriebene Emissionsgrenzwerte bei der Sammlung, Behandlung und Einleitung von Sickerwässern. Ziel war es die Mengen, Zusammensetzung und Behandlungsverfahren von Deponiesickerwässern in Österreich zu recherchieren. Ein weiteres Kapitel beschäftigt sich mit dem Stand der Technik der NH_4^+ und PO_4^{3-}-Rückgewinnung und speziell der Verwendung von Zeolithen bei der Entfernung von bei Sickerwässern, sowie anderen Abwässern. Die abfallrechtlichen Rahmenbedingungen bei einer Rückgewinnung von Ammonium und Phosphat mit dem ILS-Verfahren aus Deponiesickerwässern werden diskutiert.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Entstehung von Deponiesickerwässern (DSW)

Laut der Deponieverordnung 2008 (BGBl. II Nr. 39/2008), § 3 werden Deponiesickerwässer (DSW) folgendermaßen definiert:

> *„Deponiesickerwasser ist im Kompartiment anfallendes Wasser, das insbesondere durch in das Kompartiment eingedrungenes, infolge von Auslaugungsvorgängen angereichertes Niederschlagswasser, durch belastetes Überschusswasser aus Abfällen mit hohem Wassergehalt und durch infolge von Zersetzungsvorgängen entstandenes Reaktionswasser gebildet wird.“*

Die Menge und Zusammensetzung dieser im Kompartiment bzw. an der Basis einer Deponie anfallende Sickerwässer hängen von der Qualität des Abfalls und insbesondere der Menge an eindringendem Niederschlagwasser ab. Oft sind die Ablagerungen unbekannt und es muss mit einer Vielzahl an unterschiedlichen Inhaltsstoffen in Deponiesickerwässern gerechnet werden.

Die nachfolgenden Unterkapitel beschreiben die einzelnen Parameter und Prozesse zur Bildung von Deponiesickerwasser und dessen Zusammensetzung im Detail.

2.1.1 Zusammensetzung von atmosphärischem Niederschlag

Vor allem die klimatischen Bedingungen, wie zum Beispiel Niederschlag und Verdunstung, tragen zur Entstehung von Deponiesickerwässern bei. Atmosphärischer Niederschlag bildet sich bei der Kondensation von Wasserdampf während der Wolkenbildung, durch die Reaktion des Wassers mit Aerosolpartikeln und Gasen in der Atmosphäre. Die Rengentropfen lösen andere Stoffe aus der Atmosphäre auf, sodass sich Regenwasser aus verschiedenen gelösten Ionen zusammensetzt (vgl. Tabelle 1). Die Art und Ursprunges der gelösten Stoffe sind von der geografischen Lage abhängig. Die wichtigsten Quellen für die Zusammensetzung von atmosphärischen Niederschlägen sind marine Aerosole, terrestrische Stäube, vulkanische Aerosole und Gase, biologische Emissionen (wie z.B.: Oxalat, Citrat), natürliche Spurengase (wie z.B.: CO_2, N_2O, NO, CH_4) und anthropogene Emissionen (wie z.B.: NOx, SO_2, Emissionen aus Industrie und Verkehr, Rußpartikel, Stäube aus dem Bergbau) (Amellung et al. 2017).

Tabelle 1: Ungefähre Konzentrationen gelöster Ionen und pH-Wert des Regenwassers nach geografischer Lage (verändert nach Amellung et al. 2017).

Ion	Konzentration im Regenwasser [mg/l]	
	Küsten und Ozeane	Kontinent
Cl^-	1 – 10	0,2 – 2
Na^+	1 – 5	0,2 – 1
Mg^{2+}	0,4 – 1,5	0,05 – 0,5
K^+	0,2 – 0,6	0,1 – 0,3
Ca^{2+}	0,2 – 1,5	0,1 – 3,0
SO_4^{2-}	1 – 3	1 – 3
NO_3^-	0,1 – 0,5	0,4 – 1,3
NH_4^+	0,01 – 0,05	4 – 8,5
pH – Wert	5 – 6	4 – 8,5

Kontinentales Regenwasser ist zum Beispiel sehr reich an Calciumsulfat ($CaSO_4$). Ca gelangt hauptsächlich durch äolische Erosionen von terrestrischen Stäuben, wie z.B. aus Bodenpartikeln, in die Atmosphäre. Für die Bildung von saurem Regen, der einen pH-Wert von 3,5 – 5,5 aufweist, sind vor allem die anthropogenen Schwefeldioxid- (SO_2) und Stickoxid-Emissionen (NOx) verantwortlich. SO_2 gelangt aufgrund von anthropogenen Verbrennungen fossiler Brennstoffe als Emission in die Umwelt. Bei Verbrennungen bei hohen Temperaturen, wie z.B. in Kraftwerken oder dem Kraftfahrzeugverkehr, werden die Stickoxide (NOx), d.h. Stickstoffmonoxid (NO), Stickstoffdioxid (NO_2) und Lachgas/Distickstoffmonoxid (N_2O) freigesetzt. Während der Dispersion in der Atmosphäre bilden die emittierten Gase SO_2 und NOx Salpetersäure (HNO_3) und Schwefelsäure (H_2SO_4). H_2SO_4 wird z.B. bei der Reaktion von SO_2 mit Ozon (O_3) und Wasser freigesetzt (Wagner et al. 1985, Amellung et al. 2017).

Sobald der Niederschlag in einen Untergrund, wie z.B. Boden oder in einen Deponiekörper infiltriert, kommt es zur Veränderung der Konzentration der im Wasser gelösten Ionen. Dabei kommt es zu Wechselwirkungen, Neutralisationen und Kationenaustauschprozessen, d.h. zu Reaktionen zwischen dem Wasser und den im Abfall enthaltenden Stoffen. Die Kationenaustauschkapazität und die spezifische Adsorption an den Oberflächen von verschiedenen Substanzen bestimmen, welche Ionen vom Sickerwasser ausgewaschen werden können. Daneben spielen auch Lösungs-Fällungs-Gleichgewichte eine Rolle. Es finden auch mikrobielle Abbau- und Umwandlungsprozesse statt, auf die im Kapitel 2.1.4 „Prozesse innerhalb des Deponiekörpers“ näher eingegangen wird (Scheffer & Schachtschabel 2010).

2.1.1.1 Niederschlag in Österreich

Regen- und Schneefälle treten aufgrund der österreichischen Topografie räumlich und zeitlich sehr variabel auf. Gebirgszüge wirken oft als Wetterscheide. Der lokale Niederschlag wird auch von globalen Wetterereignissen wie dem „El Niño“ oder durch die Nordatlantische Oszillation beeinflusst. Aufgrund dieser Faktoren ist Niederschlag ein schwierig einschätzbares Klimaelement. Besonders durch Wind und Verdunstungen entstehen Fehler bei der Erfassung der Niederschlagsmengen. Für Österreich und den Alpenraum sind homogenisierte Niederschlagsdaten zurückreichend ins Jahr 1800 einsehbar. Diese Daten zeigen seit dem Ende der 1860er Jahre keine ausgeprägten langfristigen Schwankungen. In den einzelnen Regionen zeigen sich teilweise sehr unterschiedliche Niederschlagtrends. In Westösterreich kam es über den gesamten Zeitraum seit 1858 zu einer beachtlichen Niederschlagszunahme, während im Südosten Österreichs der Niederschlag über die letzten 200 Jahre hinweg abnahm. In den nördlichen Bereichen Österreichs ist ein anhaltender schwach zunehmender Trend sichtbar, sowie wie auch im inneralpinen Zentralraum des Landes. (ZAMG 2018, Efthymiadis et al. 2006).

Insgesamt ergeben sich in den Niederschlagssummen im Jahr 2018 sichtbare regionale Unterschiede. Im Vergleich zum 30-jährigen Mittel 1961 bis 1990 ist die Jahresniederschlagssumme 2018 im inneralpinen Raum überdurchschnittlich hoch (~ 1000 mm), wobei es hingegen in den restlichen Teilen Österreichs, im Norden mit ~ 560 mm, Südosten mit ~ 800 mm und Westen mit ~ 780 mm zu trocken war. Insgesamt wurde für 2018 ein Messtellenmittelwert der Jahresniederschlagssumme von ~ 1.006 mm im Jahr berechnet. Die Abweichungen des Jahresniederschlags 2018 vom 30-jährigen Mittel betragen rund -8% im Norden und Westen Österreichs, -7% im Südosten und +4% im inneralpinnen Raum (ZAMG 2018).

2.1.1.2 Klimatische Wasserbilanz Österreichs

Niederschlagsmengen und Verdunstung unterliegen regionaler und zeitlicher Unterschiede und haben Einfluss auf die Sickerwassermenge und -zusammensetzung (ZAMG 2018).

Trocken und Feuchtgebiete können mit der klimatischen Wasserbilanz dargestellt werden. Die Wasserbilanz setzt sich aus der Differenz zwischen Niederschlag und potentieller Verdunstung zusammen. Wenn die potentielle jährliche Verdunstung kleiner als der Niederschlag ist, ergibt die Wasserbilanz negative Indexwerte, von -1 bis > -3, und kennzeichnet trockene klimatische Bedingungen. Positive Werte von +1 bis > +3 einer positiven Wasserbilanz (Verdunstung < Niederschlag) zeigen feuchte Bedingungen an. Der Norden und Osten Österreichs zeigen eine negative bis ausgeglichene Wasserbilanz mit Mengen an infiltrierenden Regenwasser von < 5 % des Niederschlages. Hier werden jährliche Niederschlagsmengen < 750 mm pro Jahr erreicht. Im nördlichen Alpenvorland mit Niederschlagsmengen von > 750 mm jährlich beträgt die Infiltrationsrate im Durchschnitt mehr als 5 % des Niederschlags. Der Süden Österreichs ist durch eine positive Wasserbilanz gekennzeichnet (siehe Abbildung 1; Murer et al. 2017).

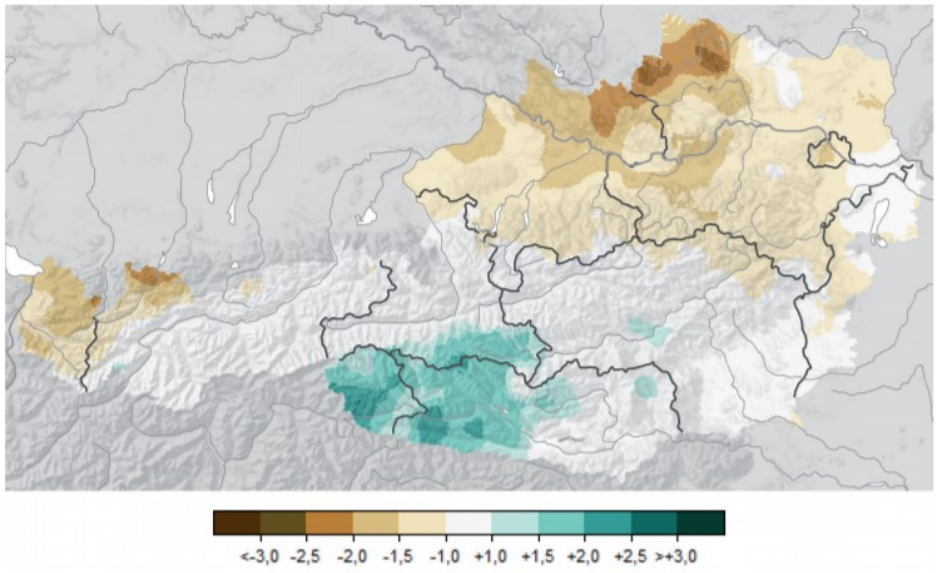

Abb. 1: Indexwerte der klimatischen Wasserbilanz Österreichs im Jahr 2015. Negative Werte stellen trockene Bedingungen dar und positive Werte feuchte Bedingungen (Haslinger & Hiebl 2016).

2.1.2 Wasserhaushalt von Deponien

Für die quantitative Bestimmung der Sickerwassermenge bzw. der Bestimmung des Wasserhaushalts eines Deponiekörpers werden in der Literatur verschiedene Modellansätze beschrieben, die hauptsächlich jene Wassermenge ermitteln, die im Deponiekörper einsickern kann. Damit sollen der Abfluss und auch, wenn möglich, das Speichervermögen einer Deponie beschrieben und prognostiziert werden. Die Modelltypen unterscheiden sich aufgrund der verwendeten Parameter, dem Zeitintervall der Eingang- und Ausgangsdaten und sowie den physikalischen und mathematischen Ansätzen, denen sie zu Grunde liegen (Flögl et al. 2000, Ramke 2004). Laut dem ÖWAV-Regelblatt Nr. 31 (Flögl et al. 2000) werden am häufigsten folgende Modelle zur Wasserhaushaltsbestimmung von Deponiekörpern bzw. der Sickerwasserbildung verwendet:

1. Schichtenmodelle
   Bei Verwendung des Schichtmodelles wird der Deponiekörper in horizontale Schichten unterteilt und die Verteilung des Wassers innerhalb des Abfalls von Schicht zu Schicht rechnerisch erhoben. Hier wird die Annahme von homogenen Abfallkörpern in jeder einzelnen Schicht getroffen.
2. Bilanzmodelle
   Diese Modelltypen basieren auf der Gegenüberstellung des Sickerwasserabflusses und der Verdunstung an der Deponieoberfläche. Bei der Erstellung von Bilanzmodellen werden regionale klimatische Bedingungen als Parameter verwendet. Somit unterscheiden sich Modelle verschiedener Regionen voneinander.
3. Statistische Modelle
   Bei statistischen Modellen wird der Zusammenhang zwischen Niederschlag, Verdunstung und Abfluss dargestellt und über einer sogenannte Regressionsanalyse berechnet. Mithilfe dieses Modells kann für eine bestimmte Deponie der Wasserhaushalt für einen bestimmten Zeitraum berechnet werden. Neben dem Speicherverhalten einer Deponie können auch biochemische Umwandlungsprozesse indirekt einen Einfluss ausüben. Die statistischen Modelle sind standortspezifisch und müssen laufend angepasst werden.

Der Wasserhaushalt einer Deponie ohne Oberflächenabdichtung wird nach Spillmann (1988) mit folgender Gleichung beschrieben:

$$A_B = N_I - V_E - V_T - A_O - S \pm R \pm W_B \pm W_K \quad (1)$$

A_B = Sickerwasserabfluss, A_O = Oberflächenabfluss, N_I = Niederschlag/Wasserinfiltration, R = Rückhalt, S = Speicherung, V_E = Evaporation, V_T = Transpiration, W_B = Wasserbedarf/-freisetzung (biologische Prozesse), W_K = Konsolidation (z.B. Klärschlamm).

Beim Wasserhaushalt einer Deponie muss zwischen der Sickerwasserbildung unter einer offenen Deponieoberfläche und unter einer rekultivierten Deponieoberfläche differenziert werden (vgl. Abbildung 2). Der Sickerwasserabfluss an der Deponiebasis kann je nach Deponietyp entlang des Drainagesystems bzw. des Untergrunds bei fehlender Basisabdichtung erfolgen. Wie schon erwähnt ist die Bildung von Sickerwasser neben den klimatischen Verhältnissen (unter anderem die Menge an Niederschlag und Verdunstungsrate) und der Deponieoberfläche noch von weiteren Faktoren, wie z.B. der Geometrie des Deponiekörpers (vor allem von Ablagerungsvolumen, -höhe und Böschungsneigung) und Abfallbeschaffenheit (Dichte bzw. Wasserdurchlässigkeit, Zusammensetzung, Deponiegasbildungspotential) abhängig. Diese Faktoren müssen bei der Mengenberechnung berücksichtigt werden (Ramke 2004).

Nach Ramke 1991 werden folgende Anteile als sogenannte klimatische Sickerwasserbildung S_b bezeichnet (Gleichung 2):

$$N_I - V_E - V_T - A_O (= S_b) \quad (2)$$

S_b beschreibt den effektiven Niederschlagsanteil, der nach Abzug des Oberflächenabflusses, der Evaporation und gegebenen falls der Transpiration in den Deponiekörper einströmt (Ramke 1991). Die Berechnung des Wasserhaushaltes ist im weiteren Verlauf essentiell für die Auswahl und Dimensionierung der Behandlungsverfahren (Flögl et al. 2000).

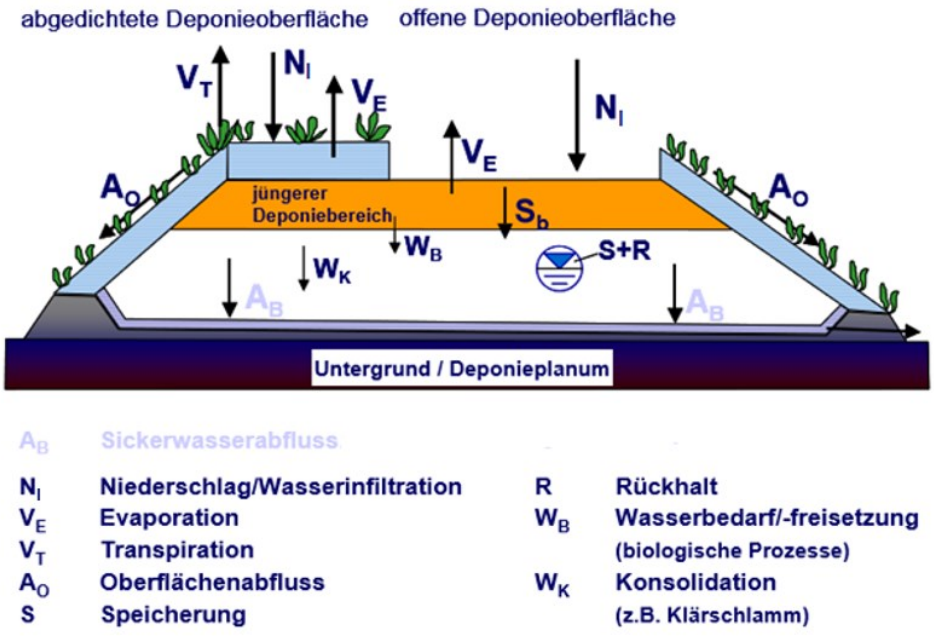

Abb. 2: Einflussparameter auf den Wasserhaushalt einer Deponie bei abgedichteter Deponieoberfläche und offener Deponieoberfläche (verändert nach Heyer et al. 2000, Ramke 1991).

2.1.3 Sickerwassermengen

Ein wichtiger Parameter zur Berechnung der Deponiesickerwasserbildung stellt die Speicherkapazität des Abfalles dar. Wenn mehr Wasser in den Abfallkörper einströmt, als dies seiner Wasseraufnahmefähigkeit entspricht, fällt Sickerwasser an (Ramke 1991). Innerhalb des Deponiekörpers ist somit die totale Wassersättigung erreicht. Das Speichervermögen einer Deponie ist ein wichtiger Parameter für die zeitliche Entwicklung der Sickerwassermengen (Schachermayer & Lampert 2010).

Beim Einbau von Abfall in den Deponiekörper kommt es zu bodenmechanischen Konsolidierungsprozessen, wodurch Wasser ausgepresst wird (Ramke 1991). In den ersten Jahren der Abfallablagerung entsteht bei der Deponiesickerwasserbildung der sogenannten „Schwammeffekt“. Hierbei wird der größte Anteil an infiltrierenden meteorischen Wässern gespeichert und der Abfluss an Sickerwässern ist sehr gering. Nach Erreichen der Wassersättigung erhöht sich die Sickerwasserrate. Nach dem Abdichten der Deponie und Aufbringen der Oberflächenabdeckung kommt es wieder zu einer Verringerung der Sickerwasserbildung (Schachermayer & Lampert 2010). Nach der Deponieverordnung 2008 darf dich maximale Sickerwassermenge nach Aufbringen der endgültigen Oberflächenabdichtung 5 % des Jahresniederschlags nicht überschreiten. Laut Ramke 2004 kann durch die immer mehr abnehmbare Speicherfähigkeit des Deponiekörpers, nach einer bestimmten Zeit mit einer Steigerung der jährlich zu entsorgenden Deponiesickerwassermenge gerechnet werden.

Große Mengen an in kürzester Zeit ausströmendem Sickerwasser können durch sogenannte „bevorzugte Sickerwege“ an der Deponiebasis anfallen. Weiters sind die großen Inhomogenitäten des Deponiekörpers bezüglich der Zusammensetzung, Porosität und Permeabilität des abgelagerten Abfalles der Berechnung der Sickerwassermenge zu berücksichtigen (Ramke 2004). Bei biologischen Abbauprozessen kann sowohl Wasser durch aerobe Prozesse gebildet werden als auch durch anaerobe Prozesse wieder verbraucht werden. Für die biochemische Wasserumsetzung bzw. -neubildung lässt sich nach Ramke (1993) ein stöchiometrischer Wert von ca. 0,9 l Wasser je m³ Methan berechnen.

In Perioden mit hoher Verdunstungsrate werden Sickerwässer bei Deponien mit offener Abfallfläche hauptsächlich durch kurze Starkniederschlagsereignisse gebildet. Der Sickerwasserabfluss und die Speicherprozesse innerhalb des Deponiekörpers laufen immer zeitgleich ab. Der Anteil des Sickerwassers beträgt mind. 10 % des Niederschlags, bevor die Speicherkapazität gesättigt ist. Danach kommt es zu einer raschen Erhöhung der Abflussmengen (Spillmann & Collins1986, Ramke 1991).

Aufgrund der je nach Deponie variierenden Einflussfaktoren kann nur eine grobe Abschätzung der mittleren Sickerwasserbildung gemacht werden. Der Jahresdurchschnitt an täglich gebildeten Sickerwassermengen kann bei Altdeponien mit offener Fläche zwischen 4 – 10 m³/ha betragen, mit rekultivierten Flächen 1 – 3 m³/ha und bei abgedichteten Flächen werden Mengen von < 1 m³/ha erwartet (Koss & Trapp 2003).

2.1.4 Prozesse innerhalb des Deponiekörpers

Innerhalb des Deponiekörpers kommt es aufgrund der vielfältigen Zusammensetzung und des Schichtaufbaus des Abfalls zu einer Reihe von komplexen biologischen und chemischen Prozessen. An der obersten Schicht kommt es durch den Kontakt mit der Atmosphäre zu aeroben Reaktionen. Aufgrund der sich mit der Zeit einstellenden hohen Verdichtung und des Stoffabbaus durch Organismen, kann die Sauerstoffdiffusionsrate der Deponie die Rate der mikrobiellen Sauerstoffverarmung überschreiten (Kjeldsen et al. 2002). Im Deponiekörper dominieren anaerobe Bedingungen, die durch hohen mikrobiellen Abbau, vor allem durch Gärungsvorgänge, gekennzeichnet sind (Flögl et al. 2000, Fellner et al. 2008). Als Endprodukt der biochemischen wie auch physikalisch-chemischen Umwandlungen bilden sich flüssige und gasförmige Emissionen. Neben biochemischen Prozessen kommt es auch zu physikalisch-chemischen Reaktionen. Hier stellen die Auswaschung von löslichen Salzen und von Ammonium im Sickerwasser einen der wesentlichen Emissionsvorgange dar. Ammonium wird dabei durch den anaeroben Abbau von Proteinen gebildet (Christensen et al. 2001). Deponietypen mit hohen Anteilen an organischen Abfällen, die aufgrund der vor allem organischen Abbauprozesse eine hohe Reaktivität aufweisen, werden als Reaktordeponie bezeichnet (Flögl et al. 2000). Seit dem Verbot der Ablagerung unbehandelter Siedlungsabfälle im Jahr 2004 trifft dies in Österreich nur noch auf alte Massenabfalldeponien zu, auf denen bereits vorher organische Abfälle abgelagert wurden.

2.1.4.1 Aerobe und anaerobe Abbauprozesse von organischen Substanzen

Die Emissionsbildung und die Umsetzungsprozesse innerhalb einer Reaktordeponie können durch aerobe und anaerobe Abbauphasen erklärt werden. 1973 entwickelten Farquhar und Rovers eines der ersten Modelle zur schematischen Darstellung und Beschreibung des Emissionsverhaltens und der Zusammensetzung von Sickerwasser und Gas von Siedlungsabfalldeponien (siehe Abbldungen 3 und 4). Basierend auf der Analyse der im Laufe von aeroben und anaeroben Prozessen gebildeten Gasen und des Abbaus von organischen Substanzen können zwischen vier verschiedenen Emissionsphasen im Deponiekörper unterschieden werden:

I. Aerobe Initialphase (Hydrolyse)
II. Saure Phase (Versauerung)
III. Instabile Methanphase
IV. Stabile Methanphase

In späteren Arbeiten werden diese Schritte der Emissionsbildung infolge von Beobachtungen an Langzeitstudien belegt und noch um weitere vier Phasen erweitert. Die der stabilen Methanphase nachfolgenden Abbaustufen stützen sich jedoch nur auf Hypothesen und sind rein spekulativ, da Deponien erst seit ca. 40 Jahren kontrolliert und überwacht werden (Stegmann 1981, Christensen & Kjeldsen 1989, Bozkurt et al. 1999, Kjeldsen et al. 2000):

V. Methanoxidation
VI. Luftinfiltration
VII. Kohlendioxidphase
VIII. Bodenluftphase

Inzwischen ist die Methankonzentration im Deponiegas in einigen österreichischen Deponien auf rund 8 – 12 % abgesunken (mündliche Mitteilung Budischowsky 2019), was darauf schließen lässt, dass dort die Phase V oder VI erreicht ist.

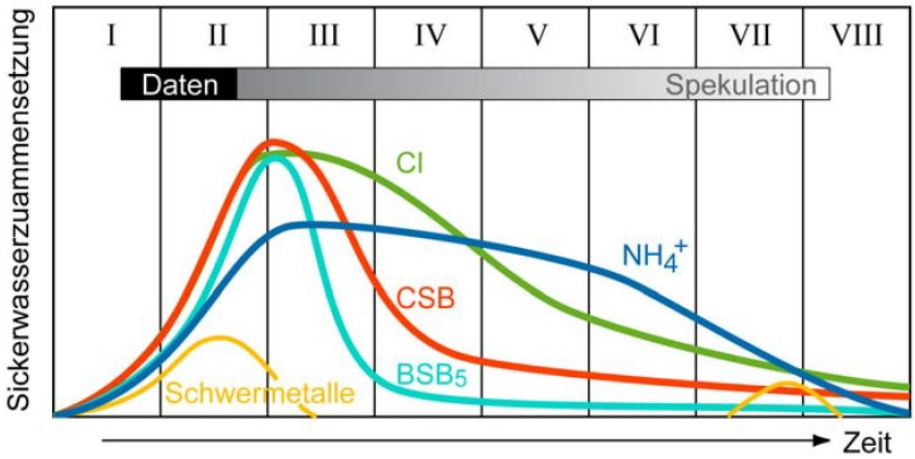

Abb. 3: Idealisierte, vereinfachte Darstellung der Zusammensetzung von Deponiesickerwasser während des Abbaus von unbehandelten Siedlungsabfällen (Laner et al. 2011, Christensen & Kjeldsen 1995, Bozkurt et al. 1999, nach Farquhar & Rovers 1973).

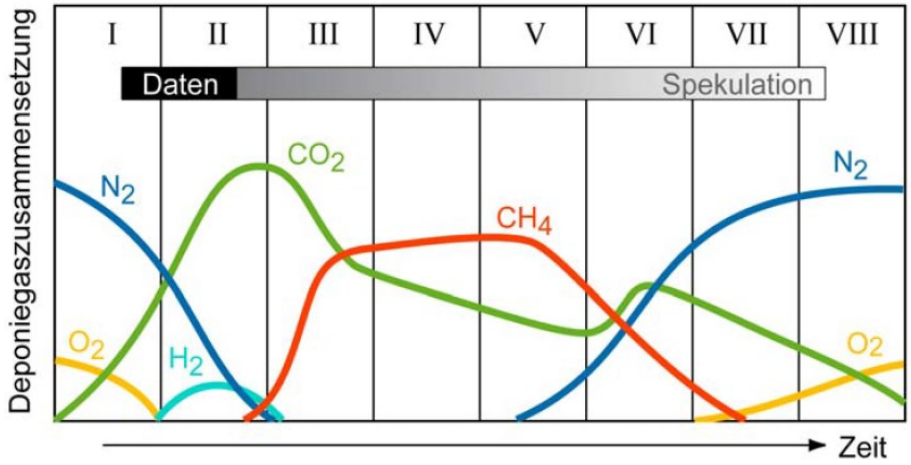

Abb. 4: Idealisierte, vereinfachte Darstellung der Zusammensetzung von Deponiegas während des Abbaus von unbehandelten Siedlungsabfällen (Laner et al. 2011, Christensen & Kjeldsen 1995, Bozkurt et al. 1999, nach Farquhar & Rovers 1973).

I Aerobe Initialphase

Der zu Beginn im Porenraum des abgelagerten Abfalles noch vorhandene Sauerstoff wird durch mikrobielle Prozesse nach wenigen Tagen (Abhängig vom Grad der Verdichtung, Abfalltyp und Einbautechnik) zum Abbau der organischen Substanzen verbraucht (Laner et al. 2011).

Unter aeroben Bedingungen werden zu Beginn unter anderem organische Verbindungen zu CO_2 und H_2O abgebaut. Aufgrund des von Mikroorganismen verbrauchten O_2 stellen sich anaerobe Bedingungen ein, diese unterstützten Fermentationsprozesse (Kjeldsen et al. 2002). Während der sogenannten Hydrolyse wird die Biomasse, welche aus wasserunlöslichen organischen Biopolymeren (wie z.B. Kohlenhydrate, Proteine und Lipide) besteht, durch extrazelluläre Enzyme in monomere Komponenten, wie z.B. Saccharide, Aminosäuren und Fettsäuren, zersetzt (Bahadir et al. 1999). Als Ergebnis der vollständigen Zersetzung wird Biomasse aufgebaut und Wärme freigesetzt (Prantl 2007). Deponiesickerwasser aus dieser Phase bildet sich hauptsächlich aus dem Austrag von Porenwässern aufgrund von der Verdichtung des Deponiekörpers sowie eingetragenen Niederschlägen während der Überlagerung (Kjeldsen et al. 2002).

II Saure Phase

Phase 2 wird als saure Gärungsphase bezeichnet. Hier kommt es zu einer Säurebildung aufgrund der biochemischen Aktivität von hydrolysierenden und acetogenen sowie methanogenen Bakterien (Kjeldsen et al. 2002, Laner et al. 2011). Ein Ungleichgewicht dieser Organismen führt zu einer Umwandlung der monomeren organischen Verbindungen zu kurzkettigen, höheren organischen Säuren, wie z.B. Buttersäure und Essigsäure, und Alkoholen, aber auch zur direkten Bildung von CO_2 und H_2 (Bahadir et al. 1999). Durch die Bildung dieser Säuren kommt es zum Sinken des pH-Wertes der Sickerwässer. Die methanogenen Bakterien produzieren in dieser Phase keine signifikante Menge an Methan. In dieser Stufe kann im Sickerwasser ein hoher chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) und ein BSB_5 (Biochemischer Sauerstoffbedarf) - CSB-Verhältnis von > 4 bis 1 nachgewiesen werden (Ehrig 1980, Laner et al. 2011). Laut Krümpelbeck & Ehrig (1999) kann diese Phase, je nach Deponie und Einbautechnik, bis zu 5 Jahre dauern.

III Instabile Methanphase

In der anschließenden Phase 3 werden das gebildete CO_2 und H_2, sowie die Essigsäure, durch methanogene Bakterien zu Kohlendioxid und Methan abgebaut (Bahadir et al. 1999). Durch die Verringerung der niedermolekularen organischen Verbindungen, kommt es im Sickerwasser zur Abnahme von CSB und BSB_5 Konzentrationen.

IV Stabile Methanphase

Die Methanbildung erreicht in der stabilen methanogenen Phase ihr Maximum und die Methankonzentration im Deponiegas kann zu diesem Zeitpunkt etwa bei 50 bis 60 % betragen. Im Sickerwasser kann ein Rückgang der Konzentration der leicht abbaubaren organischen Verbindungen und ein Anstieg der Konzentration vorwiegend schwer abbaubarer Verbindungen beobachtet werden, was zu geringeren TOC-Werten (gesamter organischer Kohlenstoff) führt. Der pH-Wert steigt allerdings wieder an (Kjeldsen et al. 2002, Laner et al. 2011). Die Dauer der stabilen Methanphase ist vom Gasbildungspotenzial des jeweiligen abgelagerten Abfalls sowie vom Wasserhaushalt der Deponie abhängig und wird mit Jahrzehnten angegeben (Laner et al. 2011).

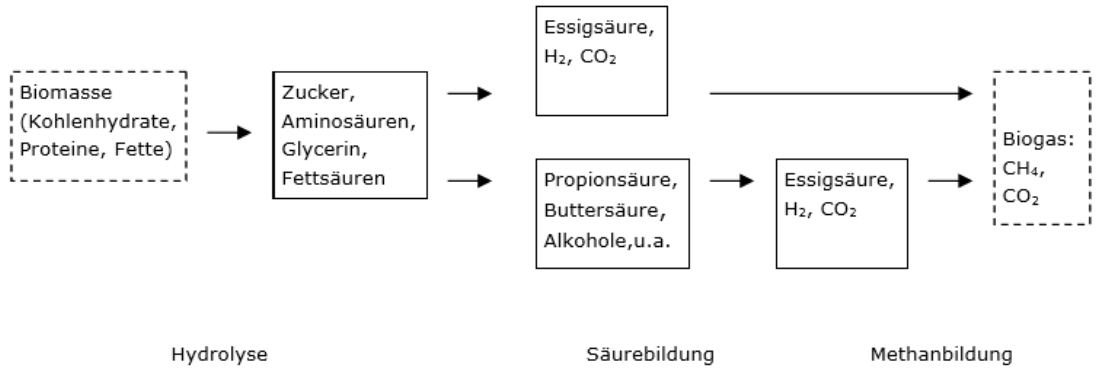

Abb. 5: Zusammengefasste Hauptprozesse des anaeroben Abbaus von Abfällen (Bahadir et al. 1999).

Die beschriebenen anaeroben Abbauprozesse werden in Abbildung 5 vereinfacht zusammenfassend dargestellt. Da keine Daten über das Ende der stabilen Methanphase vorhanden sind, gelten die anschließenden Emissionsphasen (V – VII) wie auch die Zeitintervalle nur als spekulativ und rein hypothetisch (Bozkurt et al. 1999, Kjeldsen et al. 2002). Jedoch legen aktuelle Messwerte von Methankonzentrationen von nur 8 bis 12 % im Deponiegas alter Siedlungsabfalldeponien in Österreich (mündliche Mitteilung Budischowsky 2019) nahe, dass sich diese bereits in Phase V oder VI befinden.

V Methanoxidation

In der fünften Phase, der Methanoxidationsphase, kommt es zum Eindringen von Sauerstoff an der Deponieoberfläche und infolge dessen zur Oxidation des in den vorherigen Phasen produziertem Methan (Kjeldsen et al. 2002).

VI Luftinfiltration

Im Verlauf der Luftinfiltrationsphase dringt der Sauerstoff auch in die inneren Schichten der Deponie vor. Ab einem gewissen Zeitpunkt ist das gesamte zuvor durch anaeroben Abbau gebildete Methan im Abfallkörper durch das eindringende O_2 oxidiert. Die weitere Methanbildung wird mit zunehmenden Lufteintritt gehemmt oder auch unterbunden (Kjeldsen et al. 2002).

VII Kohlendioxidphase

Daraufhin wird die restliche noch im System vorhandene abbaubare organische Substanz in der Kohlendioxidphase oxidiert. In dieser Prozessstufe wird von einer Abnahme des pH-Wertes und einer erhöhten Mobilität von Schwermetallen ausgegangen (Kjeldsen et al. 2002).

IV Bodenluftphase

Es wird angenommen, dass die schlussendliche Zusammensetzung des Deponiegases in der letzten Phase gleich der Bodenluft ist. Laut des beschrieben theoretischen Modelles soll sich dieses Verhältnis in Reaktordeponien erst nach Jahrtausenden von Jahren einstellen. (Bozkurt et al. 1999, Kjeldsen et al. 2002).

2.1.4.2 Stickstoff-Umsetzungsprozesse

Durch die vorwiegend anaeroben Bedingungen kommt es im Deponiekörper zu einem Überangebot an Stickstoff, da die Mikroorganismen weniger Biomasse produzieren, als es bei aeroben Verhältnissen der Fall wäre (Fellner et al. 2008). Stickstoff liegt in der Deponie hauptsächlich in Form von Ammoniak (NH_3) und Ammonium (NH_4^+) vor oder ist ein Bestandteil von organischen Verbindungen. Die Freisetzung dieser Stickstoffverbindungen erfolgt über mikrobiellen Abbau von den stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, hauptsächlich durch die Zersetzung von Proteinen (Kjeldsen et al. 2002). Für die Entstehung von Ammonium im Abfall sind vor allem der Prozess der Ammonifikation und die Nitrat-Reduktion verantwortlich. Bei der Ammonifikation wird der organische Stickstoff durch mikrobielle Stoffwechselprozesse zu Ammonium bzw. Ammoniak abgebaut. Das Mengenverhältnis dieser beiden Stoffe ist vom pH-Wert abhängig (siehe Gleichung 3; Fellner et al. 2008). Dieser Prozess ist eine Form der Mineralisierung (Niederer 2014). Die Löslichkeit in Wasser und das chemische Gleichgewicht von Ammoniak und Ammonium hängen stark vom pH-Wert der Umgebung ab. Je höher der pH-Wert der Lösung ist, desto höher ist der Anteil an OH^--Ionen in der Lösung, und desto mehr verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung der Reaktanten zu Ammoniak. (siehe Gleichung 4; Fellner et al. 2008).

$$H_2N\text{-}CO\text{-}NH_2 + H_2O \rightarrow 2\,NH_3 + CO_2 \qquad (3)$$

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^- \qquad (4)$$

Bei der Stickstoffreduktion wird Nitrat durch das Enzym Nitratreduktase als Elektronen-Akzeptor zu Nitrit reduziert (siehe Gleichung 5) und im nächsten Reaktionsschritt wird Nitrit durch die Nitritreduktase zu Ammonium reduziert (siehe Gleichung 6). Dieser Prozess erfolgt aufgrund des Redoxpotentials dieser Reaktion unmittelbar nach Verbrauch des in der Deponie vorhandenen Sauerstoffs (Niederer 2014).

$$NO_3^- + 2\,H^+ + 2\,e^- \leftrightarrow NO_2^- + H_2O \qquad (5)$$

$$NO_2^- + 8\,H^+ + 6\,e^- \leftrightarrow NO_4^+ + 2\,H_2O \qquad (6)$$

2.1.4.3 Auswaschung

Aufgrund des Eindringens von Niederschlagwasser und Bildung von Deponiesickerwässer werden wasserlösliche Abfallinhaltsstoffe ausgewaschen. Die Auswaschung kann durch künstliche Bewässerungsvorgänge begünstigt werden. Dieser Prozess wird durch den Wasserhaushalt einer Deponie beeinflusst und ist neben den klimatischen Verhältnissen, wie Niederschlag und Verdunstung, auch maßgeblich von der Speicherkapazität, sowie von Art und Aufbau des Abfalles abhängig (Ehrig 1980, Heyer et al. 2000, Prantl 2007), zum Beispiel wird der Überschuss des akkumulierten Ammoniums über das Sickerwasser durch Auswaschung ausgetragen (Fellner et al. 2008).

2.1.4.4 Weitere Prozesse

Neben den bisher beschriebenen Prozessen können noch weitere physikalisch-chemische Prozesse auftreten. Durch Humifizierung können neue höhermolekulare Verbindungen bei geeigneten Bedingungen gebildet werden. Weitere wichtige Substanzen zur Stabilisierung von organischen Verbindungen sind Tonminerale. Sie können aufgrund ihrer großen spezifischen Oberfläche und Kationenaustauschfähigkeit organische Verbindungen wie z.B. Kohlenhydrate, Proteine, Lipide durch Physisorption und Chemisorption an sich binden. Dadurch bilden sich organomineralische Komplexe, welche schwerer verfügbar für den mikrobiellen Abbau sind. Spezielle organische Verbindungen wie z.B. Exopolymere, können zusammen mit anorganischen Stoffen größere schwerer lösliche Aggregate bilden. Dies kann zur Veränderung der Wasseraufnahmekapazität oder Sauerstoffzutritt führen. Diese Prozesse sind von der Größenordnung nur von geringer Bedeutung. Bei Altablagerungen wurde festgestellt, dass weniger als 5 % des Kohlenstoffs an Huminstoffe gebunden ist. Weiters können die zuvor durch mikrobielle Aktivitäten zersetzten organischen Substanzen durch den Prozess der Mineralisation unter anaeroben und aeroben Bedingungen zu anorganischen Verbindungen wie Kohlendioxid, Wasser, Phosphat umgewandelt werden (Prantl 2007).

2.1.5 Zusammensetzung von Deponiesickerwässer

Die Zusammensetzung und Qualität von Deponiesickerwässer aus Reaktordeponien ist weitgehend untersucht und wird in diesem Unterkapitel näher beschrieben (Flögl et a. 2000, Kjeldsen 2002).

Laut Kjeldsen et al. 2002, lassen sich die Sickerwasserschadstoffe dieses Deponietyps in vier Gruppen einteilen:

1. Gelöste organische Substanzen: angegeben durch den chemischen Sauerstoffbedarf (CSB), den biochemischen Sauerstoffbedarf (BSB_5) und dem totalen organischen Kohlenstoffgehalt (TOC). Zu dieser Gruppe zählen Eiweiße, Fette, Kohlenhydrate, Fulvosäuren und huminreiche Verbindungen sowie Huminsäuren.
2. Anorganische Makrokomponenten: Natrium (Na^+), Kalium (K^+) Calcium (Ca^{2+}), Magnesium (Mg^{2+}), Eisen (Fe^{2+}), Mangan (Mn^{2+}), Ammonium (NH_4^+), Chlorid (Cl^-), Sulfat (SO_4^{2-}) und Hydrogencarbonat (HCO^{3-}).
3. Schwermetalle: Blei (Pb^{2+}), Cadmium (Cd^{2+}), Chrom (Cr^{3+}), Kupfer (Cu^{2+}), Nickel (Ni^{2+}) und Zink (Zn^{2+})
4. Xenobiotische organische Verbindungen (XOCs): aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenole, chlorierte aliphatische Verbindungen, Pestizide und Weichmacher. Diese aus Haushalts- oder Industriechemikalien stammenden Verbindungen sind allerdings nur in relativ geringen Konzentrationen vorhanden.

In Deponiesickerwässer können auch Borat, Sulfid, Arsenat, Selenat, Barium, Lithium, Quecksilber und Kobalt auftreten. Diese sind aufgrund ihrer selbst im Verhältnis zur ökologischen Wirksamkeit geringen Konzentrationen nur von untergeordneter Bedeutung (Kjeldsen et al. 2000). Die Schwermetallbelastung bewegt sich in der gleichen Größenordnung wie jene des häuslichen Abwassers. Der Grund für niedrige Schwermetallkonzentration im Sickerwasser von Siedlungsabfalldeponien liegt in der Rückhaltekapazität unterschiedlicher Abfallkomponenten bei methanogenen Verhältnissen (vgl. Bozkurt et al. 1999).

Die Mobilität der meisten Schwermetalle ist stark von pH-Wert und Redox-Bedingungen abhängig. Im sauren Bereich ist die Löslichkeit hoch (z.B. z.B. Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}), im neutralen und alkalischen Bereich sind sie dagegen weitgehend immobil. Schwermetalle, die Oxyanionen bilden, z.B. CrO_4^{2-}, AsO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, sind hingegen v.a. im alkalischen Bereich mobil. Die Freisetzung von Schwermetallen aus dem Deponiekörper ist somit eng verbunden mit der vorhandenen Säurepufferkapazität des Abfalls und den vorherrschenden Milieubedingungen im Abfallkörper. Sickerwässer aus Siedlungsabfällen weisen bis zu 1000 mg/L an Schwermetallkonzentrationen auf (siehe Tabelle 2).

Im Allgemeinen beinhalten Sickerwässer aus Siedlungsabfällen sehr hohe Konzentration an gelösten organischen (14 – 570000 mg/L) sowie an anorganischen Substanzen (0,03 – 15000 mg/L) (siehe Tabelle 2). Die Konzentration von gelösten organischen Stoffen und anorganischen Makromolekülen kann zwischen 1000 und 5000-mal höher sein als die Werte im Grundwasser (Kjeldsen et al. 2000).

Tabelle 2: Zusammensetzung von Deponiesickerwässer aus Siedlungsabfalldeponien (Kjeldsen et al. 2000).

Deponiesickerwasser-Zusammensetzung		
Parameter	Einheit	Bereich
pH – Wert	-	4,5 -9
Leitfähigkeit	µS/cm	2500 – 35000
Organsiche Substanzen		
TOC	mg/L	30 – 29000
BSB_5	mg/L	20 - 570000
CSB	mg/L	140 - 152000
Org. N	mg/L	14 – 2500
Anorganische Makrokomponenten		
P_{ges}	mg/L	0,1 – 23
Cl	mg/L	150 – 4500
Na	mg/L	70 – 7700
K	mg/L	50 – 3700
NH_4-N	mg/L	50 – 2200
Ca	mg/L	10 – 7200
Mg	mg/L	30 – 15000
Fe	mg/L	3 – 5500
Mn	mg/L	0,03 – 1400
Si	mg/L	4 - 70
Schwermetalle		
As	mg/L	0,01 - 1
Cd	mg/L	0,0001 – 0,4
Cr	mg/L	0,02 – 1,5
Co	mg/L	0,005 – 1,5
Cu	mg/L	0,005 - 10
Pb	mg/L	0,001 - 5
Hg	mg/L	0,00005 – 0,16
Ni	mg/L	0,015 - 13
Zn	mg/L	0,03 - 1000

2.1.5.1 Ammonium- und Phosphatkonzentration

Im Sickerwasser von organischen Abfällen tritt Ammonium in Konzentrationen von 0,5 bis 7000 mg/L auf (Hefler 2003). Im Abfall wird Ammonium hauptsächlich durch den Abbau von Proteinen freigesetzt und unter methanogenen Bedingungen nicht abgebaut. Die generelle Abnahme der Ammoniumkonzentration bei der Abfallzersetzung innerhalb des Deponiekörpers wird durch den Prozess der Auslaugung beschrieben (Kjeldsen et al. 2002). Dieser Prozess schreitet mit zunehmender Ablagerungsdauer nur sehr langsam voran. Auch nach 30 Jahren der Deponiestillegung zeigen Ammoniumkonzentrationen im Deponiesickerwasser keine signifikanten Veränderungen (Ehrig 1988, Krümpelbeck & Ehrig 1999, Fellner et al. 2008).

Der Phosphorgehalt beträgt zwischen 0,1 und 30 mg/L (Draxler 2007) und die Phosphatkonzentrationen anderen Angaben zufolge zwischen 0,5 und 5,4 mg/L (Clara et al. 2016). Analysen an Sickerwasser zeigen, dass in den meisten Fällen nach 5 Jahren in etwa nur 0,1 – 1% an Gesamtmenge an Phosphor über das Sickerwasser ausgetragenen wurden (Flögl et al. 2000).

2.2 Deponiesickerwässer in Österreich

2.2.1 Rechtsgrundlagen

Die Charakterisierung, Sammlung und Behandlung der in Deponiekörpern gebildeten Sickerwässern unterliegen in Österreich verschiedenen Rechtsvorschriften. Dabei sind vor allem die Zusammensetzung und einzuhaltenden Emissionsgrenzwerte aussagekräftige Entscheidungsfaktoren für die anzuwendenden Behandlungsverfahren und bestimmen auch die dabei anfallende Reinigungs- und Entsorgungskosten.

In Österreich werden Sickerwasseremissionen in folgenden Rechtsmaterien erfasst:

- Abfallwirtschaftsgesetz (AWG 2002; BGBl. I Nr. 102/2002)
- Deponieverordnung (DVO 2008; BGBl. II Nr. 39/2008)
- Wasserrechtsgesetz (WRG 1959; BGBl. Nr. 215/1959)
- Allgemeine Abwasseremissionsverordnung (AAEV 1996; BGBl. Nr. 186/1996)
- Abwasseremissionsverordnung Deponiesickerwasser (AAV 2003; BGBl. II Nr. 263/2003)

Diese behandeln unter anderem die wesentlichen Einflussgrößen der Sickerwasserbildung, die Oberflächenabdichtung, das Monitoring, das Messen der Emissionen und die Meldepflichten der Betreiber, die Erfassung und Behandlung von Deponiesickerwasser sowie die einzuhaltenden Grenzwerte bei der Einleitung in Vorfluter und in die öffentliche Kanalisation.

Die Deponieverordnung und das Abfallwirtschaftsgesetz regeln die Ablagerung von Abfällen. Die Deponieverordnung 1996 wurde 2004 und 2008 novelliert. Aufgrund der geringfügigen Unterschiede wird in dieser Arbeit nur auf die Deponieverordnung 2008 eingegangen (BMLFUW 2016). Bei Deponiesickerwasser ist sowohl das Wasserrecht als auch das Abfallrecht von Bedeutung. Jene Stoffe, die auf Grund einer wasserrechtlichen Bewilligung in Gewässer eingebracht werden, sind vom Geltungsbereich des Abfallwirtschaftsgesetzes ausgenommen (siehe § 3 Abs. 1 AWG 2002). Dies kann so verstanden werden, dass Sickerwasser i.d.R. nicht unter das AWG fallen. Für Deponiesickerwässer besteht Behandlungspflicht vor der Einleitung in eine Kläranlage oder in ein fließendes Gewässer. In der Regel wird Sickerwasser auf Grund einer wasserrechtlichen Bewilligung behandelt und abgeleitet. Wenn jedoch die Art der Verbringung zu einer Behandlungs- und oder Kläranlage nicht im Genehmigungsbescheid festgehalten ist, kann nicht sichergestellt werden, dass Deponiesickerwässer im Einklang mit wasserrechtlichen Bestimmungen eingebracht werden. In solchen Fällen liegt das Sickerwasser als Abfall vor und es müssen abfallrechtliche Verordnungen angewendet werden (Flögl et al. 2000).

Das Wasserrechtsgesetz enthält keine Definition des Begriffs Abwasser oder Deponiesickerwasser. Da jedoch auf der Grundlage des Wasserrechtsgesetzes 1959 basierend für die Einleitung von Deponiesickerwässer in einen Vorfluter oder in die öffentliche Kanalisation, die Allgemeine Abwasseremissionsverordnung (AAEV 1996) und die Verordnung über die Begrenzung von Sickerwasseremissionen aus Abfalldeponien (AAV 2003) erlassen wurden und anzuwenden sind, kann implizit daraus geschlossen werden, dass Sickerwasser Abwasser ist. Vom Standpunkt des Gewässerschutzes sind viele Deponiesickerwässer als wesentlich problematischer zu bewerten als einige andere Abwässer. Daher sind Deponiesickerwässer nach § 1 Abs. 1 des AAEV 1996 mit Abwasser gleichgesetzt (Schachermayer & Lampert 2010).

2.2.1.1 Abfallwirtschaftsgesetz 2002 (AWG 2002)

Das Abfallwirtschaftsgesetz ist die zentrale Rechtsvorschrift, welche den Umgang mit Abfällen regelt. Neben der Regelung von Abfällen behandelt das Abfallwirtschaftsgesetz auch die Mess- und Überwachungsverfahren, sowie die Meldepflicht von Emissionswerten. Gemäß § 47 Absatz 3 Zeile 1 hat die Behörde Emissionsgrenzwerte in Genehmigungen festzulegen, die sicherstellen sollen, dass die Emissionen unter normalen Betriebsbedingungen und nach verfügbaren technischen Mitteln die Emissionswerte gemäß § 43a Abs. 1 nicht überschreiten. Laut § 47 (2) müssen die Genehmigungsbescheide Maßnahmen betreffend Mess- und Überwachungsverfahren beinhalten. Die Betreiber einer Deponie haben die Pflicht, jährlich die Messergebnisse des Mess- und Überwachungsverfahrens (§ 47 Abs. 2 Z. 2), gemäß § 21 (4), des vorherigen Kalenderjahres bis spätestens 10. April der zuständigen Behörde zu melden. In § 22 sind die in einem elektronischen Register anzugebenden Stammdaten genauer erläutert.

Deponiesickerwässer sind laut § 3 Ausnahmen vom Geltungsbereich Abs. 1 nicht als Abfälle zu bezeichnen:

„Keine Abfälle im Sinne dieses Bundesgesetzes sind

1. *Abwasser einschließlich sonstiger Wässer, die in § 1 Abs. 1 Z 1 bis 4 und Z 6 und Abs. 2 der Verordnung über die allgemeine Begrenzung von Abwasseremissionen in Fließgewässer und öffentliche Kanalisationen (AAEV), BGBl. Nr. 186/1996, genannt sind.“*

2.2.1.2 Deponieverordnung 2008 (DVO 2008)

In der Deponieverordnung 2008 (DVO 2008) sind im Allgemeinen die Vorgaben zur Deponierung von Abfällen festgeschrieben. Diese dienen zur Erreichung der Ziele des Abfallwirtschaftsgesetzes 2002, welche unter anderem den Schutz von Menschen und Umwelt, die Reduzierung von Emissionen, Ressourcenschonung und Verbot der Ablagerung von Abfällen mit hohen biologischen Anteilen beinhalten. In Bezug auf Deponiesickerwässer ist vor allem die Regelung von technischen Vorrausetzungen einer Deponie von Bedeutung. Hier werden Oberflächenabdichtungen, Entwässerungssysteme und die Erfassung und Behandlung der anfallenden Wässer geregelt (BMLFUW 2016).

Der Abschnitt 6 Deponietechnik geht explizit auf die Abdeckungen und Bewässerungssysteme einer Deponie ein. § 29 Abs. 2 fordert bei Kompartimenten, die Abfälle mit hohen biologisch abbaubaren Inhaltsstoffen beinhalten, insbesondere Siedlungsabfälle, zur Steuerung des Wasserhaushaltes eine temporäre Oberflächenabdeckung für maximal 20 Jahre errichtet werden muss. Dabei müssen die Vorschriften aus Anhang 3 Kapitel 6.1 beachtet werden. Dieser Anhang regelt unter anderem den Wassergehalt in Abfällen mit erhöhten biologischen Abbauprozessen und die Erreichung einer zeitlich überschaubaren Nachsorgephase. Bei zu geringen Wassergehalten ist, unter bestimmten Voraussetzungen, eine Bewässerungsmaßnahme zu setzten, sofern ein funktionierendes Basisdichtungs- und Sickerwassersammelsystem und eine vertikale Umschließung zur Wassererhaltung vorhanden sind. Laut Anhang 3 Kapitel 6.1 ist eine endgültige Oberflächenabdeckung erst nach Abschluss der anzuwendenden Maßnahmen nach dem Abklingen der Reaktionen der biologischen Abbauprozesse zu errichten.

§ 30 der DVO 2008 regelt den Wasserhaushalt von Deponien. Laut Absatz 3 sind alle sind alle aus den einzelnen Kompartimenten der unterschiedlichen Deponieklassen anfallenden Deponiesickerwässer, verunreinigtes Oberflächenwasser sowie wässriges Deponiegaskonzentrat, ausgenommen Wässer der Bodenaushubdeponien, getrennt zu sammeln und zu behandeln. Gemäß § 30 Abs. 4 ist die Verwendung von Sickerwässer nur mehr für bestimmte betrieblich Zwecke, wie die Förderung von biologischen Abbauprozessen und der Staubminderung, im jeweiligen Kompartiment erlaubt (vgl. DVO 2008, Kapitel 6.3, Anhang 3). Die Verwendung von Konzentraten der Sickerwasserbehandlung ist unzulässig. Weiters ist festgelegt, dass bei einer Einleitung von Deponiesickerwässer in ein Gewässer oder Kanalisation, die Anforderungen des WRG 1959 zu befolgen sind. Absatz 6 besagt, dass eine monatliche Wasserbilanz der Summen der eingetragenen und abfließenden Wassermengen erstellt werden muss. Auch in der Nachsorgephase muss eine Aufzeichnung des monatlichen Wasserhaushaltes erfolgen.

Laut Anhang 3 Kapitel 4.3 b. ist der Niederschlagseintrag so zu minimieren, dass die jährliche Deponiesickerwasserneubildungsrate spätestens fünf Jahre, nach der Aufbringung und Wirksamkeit einer Oberflächenabdichtung, weniger als 5 % des Jahresniederschlages beträgt. Dieser Wert ist jährlich zu bestimmen und auch nach Einhaltung des Grenzwertes über den Nachsorgezeitraum hinweg nachzuweisen.

2.2.1.3 Wasserrechtsgesetz 1959 (WRG 1959)

Die Vorschriften des WRG 1959 sind im Falle einer der Einleitung von Deponiesickerwasser in Gewässer oder Kanalisation zu befolgen. Das Wasserrechtsgesetz enthält keine Definition des Begriffs Abwasser oder Sickerwasser. Das Wasserrechtsgesetz verlangt, gemäß § 31, dass Emissionen aus Punktquellen auf der Grundlage nach Stand der Technik zu begrenzen sind und möglichst gering zu halten sind. § 32 (1) legt fest, dass Einflüsse, welche unmittelbar oder mittelbar die Beschaffenheit von Gewässern beeinträchtigen, nur nach einer wasserrechtlichen Bewilligung zulässig sind. Im § 33b Abs. 1 wird festgelegt, dass bei der Bewilligung von Einleitungen in eine Kanalisation oder in ein Gewässer die Behörde die Auflagen zur Begrenzung von Konzentrationen und Frachten schädlicher Abwasserinhaltsstoffe nach dem Stand der Technik vorzuschreiben hat.

Gemäß § 33b Abs. 3 sind die vom Bundesminister für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft erlassenen Emissionsbegrenzungen einzuhalten, wenn die Einleitung in eine wasserrechtlich bewilligte Kanalisationsanlage erfolgt (vgl. § 32b Abs. 1). Die Festlegung der Emissionswerte (§ 33b Abs. 3) hat insbesondere unter der Betrachtung der Art, Herkunft, Inhaltsstoffe, spezifischen Besonderheiten der Abfälle sowie der heranzuziehenden Reinigungsanlagen zu erfolgen.

Auf der Rechtsbasis des § 33b Abs. 3 des WRG 1959 wird das Thema Abwasser und dessen Emissionsgrenzwerten durch die Allgemeine Abwasseremissionsverordnung (AAEV 1996) und durch die Abwasseremissionsverordnung für Deponiesickerwässer (AEV 2003) behandelt. Die AAEV stellt dabei die Rahmenvorschrift dar, auf welche die AEV Bezug nimmt.

2.2.1.4 Abwasseremissionsverordnung (AAEV 1996)

Gemäß § 1 Abs. 3 Z. 1 der AAEV ist Abwasser definiert als:

> *„Wasser, das infolge der Verwendung in Aufbereitungs-, Veredelungs-, Weiterverarbeitungs-, Produktions-, Verwertungs-, Konsumations- oder Dienstleistungs- sowie in Kühl-, Lösch-, Reinigungs-, Desinfektions- oder sonstigen nicht natürlichen Prozessen in seinen Eigenschaften derart verändert wird, dass es Gewässer in ihrer Beschaffenheit (§ 30 WRG 1959) zu beeinträchtigen oder zu schädigen vermag. Wasser gemäß Abs. 2 Z 5 oder 6, welches derartigen Prozessen unterworfen wird, gilt nicht als Abwasser.“*

Da die meisten Sickerwässer problematischere Konzentration an verschiedenen Inhaltsstoffen als gewisse Abwässer aufweisen, wurden Deponiesickerwässer vom Standpunkt des Gewässerschutzes in den Geltungsbereich der Abwasseremissionsverordnung eingegliedert (Schachermayer, E., Lampert 2010; vgl. § 1 Abs. 1 AAEV 1996). Nach § 4 Abs. 2 wird Deponiesickerwasser in einer eigenen Spartenverordnung zur Begrenzung von Sickerwasseremissionen aus Abfalldeponien (AEV 2003), angeführt. Die Behörde hat dieser Verordnung entsprechend bei einer Einleitung von Sickerwasser die darin enthaltende Emissionsbegrenzung bei der wasserrechtlichen Bewilligung vorzuschreiben. Weitere Parameter und Grenzwerte sind dem Anhang A der AAEV zu entnehmen.

Werden Abwassermischungen mit Teilströmen unterschiedlicher Herkunftsbereiche eingeleitet, unterliegen diese Teilströme den jeweiligen nach § 4 Abs. 3 in Betracht kommenden Spezialverordnungen. Für die Bestimmung der Emissionsgrenzwerte in den Gemischen gelten die Regeln des § 4 Abs. 5 bis 7. Gemäß § 4 Abs. 6 muss bei einer Mischung von Abwässern, wie z. B. einer Mischung von Deponiesickerwässern aus unterschiedlichen Kompartimenten, bei annähernd zeitlich konstantem Mischungsverhältnis, die Emissionsbegrenzung für einen zulässigen Abwasserinhaltsstoff, durch eine Mischungsrechnung ermittelt werden. Dabei darf die Gesamtfracht des Abwasserinhaltsstoffes in der Mischung nicht größer sein als die Summe der Frachten in den Teilströmen, welche bei Deponiesickerwasser, durch die AEV Deponiesickerwasser geregelt sind.

In § 4 Abs. 7 der AAEV sind die Emissionsbegrenzungen für gefährliche Abwasserinhaltsstoffe in Teilströmen von Abwassermischungen festgelegt. Bei gefährlichen Abwasserinhaltsstoffen ist sicherzustellen, dass bei der Einleitung in ein Fließgewässer oder in eine öffentliche Kanalisation in diesem Teilstrom die Emissionsbegrenzungen gemäß AEV Deponiesickerwasser eingehalten werden.

2.2.1.5 Abwasseremissionsverordnungen Deponiesickerwasser (AEV 2003)

Die AEV 2003 definiert laut § 1 Absatz 4 Deponiesickerwasser folgendermaßen:

> *„An der Deponiebasis oder an sonstigen Begrenzungsflächen des Deponiekörpers an der Atmosphäre auftretende Flüssigkeit, welche insbesondere durch a) in den Deponiekörper eingedrungenes Niederschlagswasser oder b) die Eigenfeuchte der Abfälle oder c) bei chemischen oder biochemischen Reaktionen im Deponiekörper entstandenes Wasser gebildet wird.“*

Laut § 1 (2) werden für Deponien, in denen Abfälle mit mehr als 5 % organisch gebundenem Kohlenstoff (TOC) abgelagert werden, Emissionsbegrenzungen bei einer Einleitung von Sickerwasser in ein Fließgewässer oder in eine öffentliche Kanalisation festgelegt. Dazu zählen unter anderem Deponien für gemischte Siedlungsabfälle (unbehandelt oder behandelt), für Kompost, und Deponien für biochemisch stabilisierten Klärschlamm aus der Abwasserreinigung. Deponiesickerwässer für Abfälle mit weniger als 5% TOC, und damit alle heutigen Deponien, in denen vor 2004 keine organischen Abfälle abgelagert wurden, unterliegen den Bestimmungen der AAEV 1996. Gemäß der Deponieverordnung 2008 ist die Einleitung von Sickerwasser aus Deponien mit anorganischen Abfällen wie insbesondere der Baurestmassen-, Massenabfall- und Reststoffdeponien durch die AAEV 1996 geregelt (Flögl et al. 2000).

Die festgelegten Emissionsbegrenzungen für die Einleitung der Sickerwässer in ein fließendes Gewässer oder in eine öffentliche Kanalisation sind im Anhang A der AEV angeführt (siehe Tabelle 3). Es werden zum einen Grenzwerte für allgemeine Parameter wie die Toxizität und pH-Wert, anorganische Parameter und weiters auch organische Parameter aufgelistet. Kritische Parameter für die Auswahl von Behandlungsverfahren sind vor allem die Parameter

BSB_5, CSB und die Ammoniumkonzentration (siehe Tabelle 6). Weiters wird in Absatz a) des Anhanges A3 der AEV auch vorgeschrieben, dass eine Einleitung keine Beeinträchtigung der biologischen Abbauvorgänge in der öffentlichen Abwasserreinigungsanlage verursachen darf.

Tabelle 3: Ausgewählte Emissionsbegrenzungen nach AEV Deponiesickerwasser gem. § 1 Abs. 2 Anhang A (verändert nach Clara et al. 2016, AEV 2003).

Emissionsbegrenzungen nach AEV Deponiesickerwasser		
Abwasser-kennwerte	Einleitung in eine öffentliche Kanalisation	Einleitung in ein Fließgewässer [mg/L]
BSB_5	-	10
CSB	- Biologischer Abbaugrad von zumindest 75% - 65 % bei Sickerwasser aus Deponien gemäß § 1 Abs. 2 Z 2 oder Z 3 oder Vorreinigung, sodass danach ein TOC-Gehalt von < 120 mg/L und ein CSB-Gehalt von < 300 mg/L erreicht ist	50
NH_4-N	200 mg/L (50 mg/L bei ungeschützten zementgebundenen Werkstoffen im Bereich der öffentlichen Kanalisations- oder Abwasserreinigungsanlage	10

2.2.2 Deponien in Österreich

In Österreich konnten im Jahr 2017 rund 27,90 Mio. t an deponierten Abfällen verzeichnet werden. Es standen dafür österreichweit 1.004 Deponien für die Ablagerung von Abfällen zur Verfügung, welche insgesamt ein freies Deponievolumen von 163,2 Mio. m^3 aufweisen (siehe Tabelle 4 BMNT 2019). Diese Deponien werden in Österreich nach Art und Reaktivität der abgelagerten Abfälle gemäß der Deponieverordnung 2008 in unterschiedliche Deponieklassen und -unterklassen gegliedert. Dies ist über den 2. Abschnitt der DVO 2008 „Deponieklassen und Zuordnung von Abfällen“ geregelt (siehe Tabelle 5)

Tabelle 4: Anzahl der Deponien in Österreich nach Aufgliederung in Deponieklassen und -unterklassen in Österreich (BMNT 2019).

Deponietypen	Anzahl der erfassten Deponien 2017
Bodenaushubdeponie	819
Inertabfalldeponie	33
Baurestmassendeponie	81
Reststoffdeponie	45
Massenabfalldeponie	26
Gesamt	1.004

2.2.2.1 Deponieklassen

Die Einteilung der Deponien in Klassen erfolgt für Inertstoffe, Baurestmassen, Restabfälle und Massenabfälle. Für Deponien in denen es zur Ablagerung von gemischtem Siedlungsabfall, sowie vergleichbarem Gewerbeabfall oder von sonstigem Abfall mit erhöhtem organischem Anteil kommt, sind auch die Bezeichnungen Mülldeponie, Deponie für Siedlungsabfälle oder Reaktordeponie gebräuchlich.

Seit dem 1. Januar 2004 ist nach der Deponieverordnung die Ablagerung von Abfällen mit einem organischen Kohlenstoffgehalt von mehr als 5 Masse-% in Österreich verboten, wobei für Material aus der mechanisch-biologischen Abfallverwertung eine Ausnahme besteht, wenn der Heizwert unter 6600 kJ/kg TM beträgt. Aufgrund dessen müssen organikreiche Abfälle, hauptsächlich Siedlungsabfälle und ähnliche Gewerbeabfälle, vor der Deponierung mechanisch-biologisch (MBA) oder thermisch vorbehandelt werden. Daher werden seit 2004 nur mehr reaktionsarme Rückstände aus der Abfallverbrennung auf Reststoffdeponien und der MBA auf Massenabfalldeponien abgelagert. Während der Verbrennung und der MBA werden Stickstoffverbindungen in die Gasphase überführt und sind daher in Sickerwässern moderner Deponien kaum noch vorhanden (Neubauer & Öhlinger 2006). Phosphor hingegen fällt in den Aschen bzw. Schlacken der Verbrennungsprozesse und im Rottegut von MBA-Anlagen an (Egle et al. 2014-1).

Durch die Abfallvorbehandlung und Ablagerung der entstehenden Rückstände kommt es neben einer Reduktion des Volumens des Deponiekörpers auch zu einer Reduzierung des Gasbildungspotentials. Dies führt weiters zu einer Aufwandsminderung bei der Deponienachsorge (Neubauer & Öhlinger 2006).

Mengenmäßig von größter Bedeutung sind in Österreich die Bodenaushubdeponien. Im Jahr 2017 wurden rund 23,34 Mio. Abfälle t auf diesem Deponietyp abgelagert. Dies entspricht einem Anteil von 83,7 % vom gesamten deponierten Abfall. An Baurestmassen konnten rund 2,53 Mio. t verzeichnet werden und somit entfallen auf Massenabfalldeponien und Reststoffdeponien rund 2,03 Mio. t (BMNT 2019).

Tabelle 5: Klassifizierung der Deponien und Abfälle in Österreich laut DVO 2008, § 4 und 5 des 2. Abschnittes: Deponieklassen und Zuordnung von Abfällen.

Deponieklasse	Art des Abfalls
Bodenaushubdeponie	Nicht kontaminiertes Bodenaushubmaterial / -bestandteile[1)]
Inertabfalldeponie	Inertabfälle[2)], nicht kontaminiertes Bodenaushubmaterial / -bestandteile[1)], Abfälle[3)], Gleisschotter[4)]
Deponien für nicht gefährliche Abfälle (gem. Anhang 1)	
Baurestmassendeponie	Abfälle[3)], Aushubmaterial[5)], Gleisschotter[4)], Asbestabfälle[6)], LD-Schlacken und Elektroofenschlacken (direkt aus Produktion), schlackenhaltiger Ausbauasphalt, schlackenhaltiges technisches Schüttmaterial[7)]
Reststoffdeponie	Abfälle[3)], Aushubmaterial[5)], Gleisschotter[4)], Asbestabfälle[6)], Rückstände thermischer Prozesse[7)], teerhaltiger Straßenbruch[9)], LD-Schlacken und Elektroofenschlacken (direkt aus Produktion), schlackenhaltiger Ausbauasphalt, schlackenhaltiges technisches Schüttmaterial[7)]
Massenabfalldeponie	Abfälle[3)], Aushubmaterial[5)], Gleisschotter[4)], Asbestabfälle[6)], schlackenhaltiger Ausbauasphalt[10)]
Deponie für gefährliche Abfälle (gem. Anhang 6)	
Untertagedeponie	Ausschließlich gefährliche Abfälle

1) Nicht kontaminiertes Bodenaushubmaterial / -bestandteile gem. Anhang 4
2) Inertabfälle gem. Anhang 1
3) Abfälle gem. Anhang 2
4) Gleisschotter gem. Anhang 4; bei Reststoffdeponie gem. § 13 Abs. 1 Z 4
5) Aushubmaterial gem. Anhang 4
6) Asbestfälle gem. Maßgabe § 10
7) LD-Schlacken und Elektroofenschlacke (direkt aus Produktion), schlackenhaltiger Ausbauasphalt, schlackenhaltiges technisches Schüttmaterial gem. Maßgabe § 10b, gegeben falls gem. Maßgabe § 8
8) Rückstände thermischer Prozesse gem. Maßgabe § 9
9) teerhaltiger Straßenbruch gem. Maßgabe § 10a
10)schlackenhaltiger Ausbauasphalt gem. Maßgabe § 10b

2.2.3 Zusammensetzung von Deponiesickerwässer in Österreich

Aufgrund der für Deponiesickerwasser geltenden Rechtsvorschriften, und insbesondere der Grenzwerte, die bei der Behandlung und Einleitung von Sickerwässer in Österreich zu befolgen sind, wird in den folgenden Absätzen ausschließlich auf die Sickerwasserparameter TOC, BSB_5, CSB und NH_4-N der unterschiedlichen Deponietypen eingegangen.

Gemäß der Deponieverordnung 2008 dürfen Abfälle, die auf Baurestmassendeponien abgelagert werden, einen TOC-Gehalt von maximal 3 Massenprozent enthalten, und jener Abfall, welcher auf Reststoffdeponien gelagert wird, muss einen TOC von weniger als 5 Massenprozent aufweisen. Daher ist aufgrund der Art des abgelagerten Abfalles und der einzuhaltenden Grenzwerte bei Baurestmassen und Reststoffdeponien grundsätzlich von einer geringen organischen Belastung des Sickerwassers auszugehen. Auch die BSB_5, und CSB-Konzentrationen sind als deutlich niedriger anzunehmen als bei Massenabfalldeponien (Clara et al. 2016), da jene Deponien, auf denen vor 2004 unbehandelte Siedlungsabfälle abgelagert wurden, in diese Kategorie eingruppiert werden.

Diese Annahmen können durch gemeldete Konzentrationen der Sickerwasserparameter und jährliche Sickerwasseremissionsfrachten unterschiedlichster Deponien in Österreich bestätigt werden (siehe Tabelle 6 und 7; Schachermayer & Lampert 2010).

Auffallend bei den Massenabfalldeponien ist der hohe Ammoniumgehalt (NH_4-N). Der laut AEV Deponiesickerwasser festgelegte Grenzwert kann für unbehandelte Sickerwässer (siehe Tabelle 3, Kapitel 2.2.1.5) nicht immer eingehalten werden so dass eine Sickerwasserbehandlung erforderlich ist. Einige alte Deponien weisen keine Basisabdichtung auf und wurden nachträglich mit einer Umschließung versehen. Der Unterschied der Sickerwasserkonzentrationen von Massenabfalldeponien mit Umschließung und jenen Massenabfalldeponien mit Basisabdichtung, kann auf den Verdünnungseffekt von Sickerwasser durch Grundwasser zurückgeführt werden (Schachermayer & Lampert 2010).

Tabelle 6: Mittelwerte und Minima/Maxima von Konzentrationen an Sickerwasserparameter im Zeitraum 1998-2007 (Schachermayer & Lampert 2010).

DK	pH-Wert	Leitfähigkeit	BSB_5	CSB	TOC	NH_4-N
	[-]	[µS/cm]	[mgO_2/L]	[mgO_2/L]	[mg/L]	[mg/L]
MA (UM)	7,8	7970	315	1370	717	383
n = 9	Min 6,8	Min 1740	Min 3	Min 63	Min 347	Min 0,3
	Max 8,7	Max 19690	Max 3160	Max 8250	Max 1160	Max 1174
MA (BD)	8,1	12739	800	2800	2440	893
n = 18	Min 7,2	Min 212	Min 7	Min 15	Min 12	Min 0,04
	Max 9,2	Max 36208	Max 11360	Max 20910	Max 7057	Max 15250
RS	9,3	24502	19	258	1151	113
n = 3	Min 7,2	Min 57	Min 2	Min 15	Min 8	Min 0,88
	Max 12,6	Max 58700	Max 53	Max 1519	Max 1190	Max 333
BRM	7,7	12739	3	28	k. A.	0,5
n = 3	Min 7,1	Min 212	Min 2	Min 16		Min 0,03
	Max 8,3	Max 36208	Max 5	Max 57		Max 2,5

DK = Deponieklasse; MA = Massenabfalldeponie; RS = Reststoffdeponie; BRM = Baurestmassendeponie;
UM = Umschließung; BD = Basisabdichtung; n = maximale Anzahl der Deponien; k.A. = keine Angabe;

Tabelle 7: Mittelwerte und Minima/Maxima der Konzentrationen an jährlichen Sickerwasserfrachten im Zeitraum 1998-2007 (Schachermayer & Lampert 2010).

DK	BSB_5	CSB	NH_4-N
	[tO_2/a]	[tO_2/a]	[tNa/a]
MA (UM)	11	38	9,5
n = 9	Min 0,03	Min 0,11	Min 0,01
	Max 219	Max 500	Max 78
MA (BD)	16,3	65,4	20,88
n = 18	Min 0,05	Min 0,04	Min 0,01
	Max 204	Max 477	Max 493
RS	k. A.	4,1	2,34
n = 2		Min 0,06	Min 0,01
		Max 33,2	Max 7,3
BRM	0,002	0,1	0,01
n = 2	Min 0,001	Min 0,01	Min 0,01
	Max 0,002	Max 0,2	Max 0,02

DK = Deponieklasse; MA = Massenabfalldeponie;
RS = Reststoffdeponie; BRM = Baurestmassendeponie;
UM = Umschließung; BD = Basisabdichtung;
n = maximale Anzahl der Deponien; k.A. = keine Angabe

2.2.4 Deponiesickerwassermenge

In Österreich wird ein mittleres Jahresaufkommen von Deponiesickerwasser, ohne die Berücksichtigung von Fremdwasserzuflüssen, zwischen 0,01 L/s ha und 0,2 L/s ha angegeben. Letzterer Wert entspricht in etwa 600 L/m^2 an Sickerwasser pro Jahr. Die tägliche Sickerwassermenge kann maximal den 2,5-fachen Wert des Jahresmittelwertes betragen (Zorzi 2012). Im Jahr 2010 schwankten die Niederschlagsmengen an verschiedenen österreichischen Deponiestandorten zwischen 500 und 1.300 mm, ein Betreiber meldete rund 2.000 mm. Die Abbildung 6 zeigt ein Beispiel für die Zeitreihenerfassung von jährlichen Sickerwassermengen auf Basis von 6 Deponien (Schachermayer & Lampert 2010).

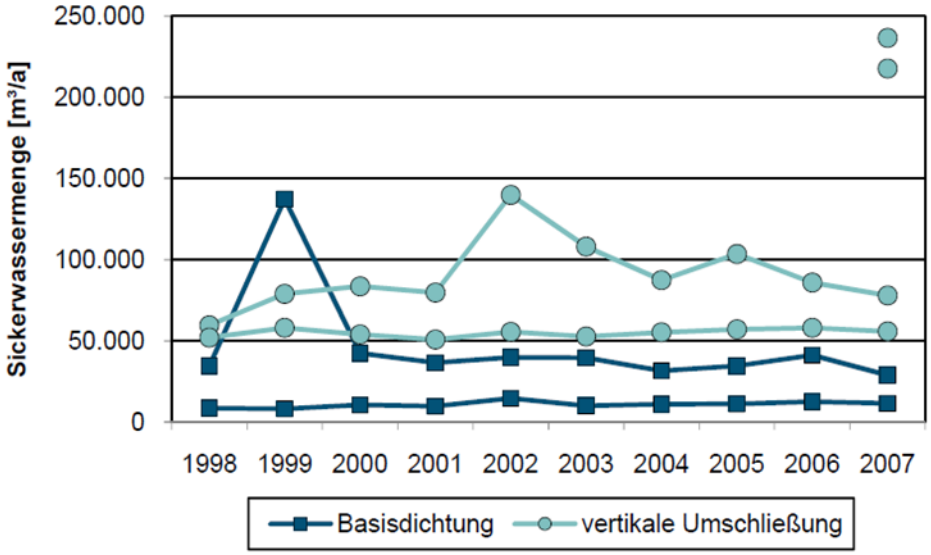

Abb. 6: Zeitreihenerfassung von Jährlichen Sickerwassermengen.

Es existieren in der Literatur keine Angaben oder Aufzeichnungen zu den Gesamtsickerwassermengen aus den einzelnen Deponietypen bzw. aus den im österreichischen Recht definierten Deponieklassen. Lediglich der Wasserhaushalt von Deponien mit organikreichen Abfällen ist hinsichtlich Sickerwassermengen gut dokumentiert. Messreihen von untersuchten Sickerwasserhaushalten von Deponien, welche gemischten Siedlungsabfall und sonstige organische Abfälle enthalten, zeigen, dass der Sickerwasseranfall nach Deponieabschluss abhängig von Art und Mächtigkeit der Oberflächenabdeckung ist. Die Sickerwassermenge wird in Prozent des Jahresniederschlages angegeben (siehe Tabelle 8; Hefler 2003). Diese Angaben sind nurmehr für Deponien vor dem 2004 erteilten Verbot der direkten Deponierung von organikreichen Abfällen gültig.

Tabelle 8: Sicherwasseranfall angegeben in Prozent des Jahresniederschlags bei Deponien für organische Abfälle (verändert nach Hefler 2003).

Art der Oberflächenabdeckung	Sickerwasseranfall nach Deponieabschluss (Prozent des Jahresniederschlages)
Abdeckung mit Mächtigkeit ≤ 1 m	25 – 60
Abdeckung mit Mächtigkeit > 1 m	15 – 40
mineralische Dichtung	10 – 40
Bentonitmatte	-
Kunstoffdichtung	-

Im Durchschnitt wurden im Jahr 1997 nach Angaben von Sickerwasserbehandlungsanlagen ungefähr 23.600 m^3 Deponiesickerwasser pro Jahr in den einzelnen Anlagen behandelt (Flögl et al. 2000). Aus Daten zwischen 2009 und 2013 der Behandlungsanlagen geht hervor, dass durchschnittlich 20.200 m^3 jährlich an DSW in Österreich behandelt wurden (Schachermayer & Lampert 2010, Clara et al. 2016).

2.2.5 Theoretisches Potential von NH_4^+ & PO_4^{3-} in DSW in Österreich

Auf Basis der Daten an anfallenden Deponiesickerwassermengen in österreichischen Sickerwasserbehandlungsanlagen zwischen den Jahren 1997 und 2013 (Flögl et al. 2000, Schachermayer & Lampert 2010, Clara et al. 2016) und aus der Literatur entnommenen Durchschnittskonzentrationen an Ammonium und Phosphat (Kjeldsen 2002) wurde ein theoretisches Gesamtpotential von NH_4^+ und PO_4^{3-} in österreichishen Massenabfalldeponien von 1997 bis 2017 berechnet (siehe Tabelle 9). Die allgemeine Formel für die Berechnung des jährlichen Theoretischen Potentials lautet wie folgt:

$$Theor.Pot.\ [t/a] = SW\ [L/a] \cdot c\ [mg/L]\ \ \cdot 10^{-9} \qquad (11)$$

SW für Sickerwasser und c für die Konzentration.

Für die Berechnung wurde angenommen, dass vom Jahr 1997 – 2004 jedes Jahr die selbe Menge an Deponiesickerwasser in 60 Massenabfalldeponien angefallen ist und von 2004 – 2017 dieselbe jährliche Durschnittsmenge an Sickerwässern in 30 Massenabfalldeponien angefallen ist. Diese Annahmen und Unterteilung wurden aufgrund der Gesetzesänderung der Deponierung von organikreichen Abfällen 2004 (vgl. Kapitel 2.2.2.1) gewählt.

Diesem Modell zufolge, wurden zwischen 1997 und 2017 34.672 t Ammonium und 217 t Phosphat über das Deponiesickerwasser aus Deponien ausgetragen.

Tabelle 9: Theoretisches Potential von Ammonium und Phosphat in österreichischen DSW von 1997 bis 2017.

Theoretisches NH_4^+- und PO_4^{3-} Potential in DSW						
	SW	SW	NH_4^+	PO_4^{3-}	Pot. NH_4^+	Pot. PO_4^{3-}
	[m^3/a]	[L/a]	[mg/L]	[mg/L]	[t/a]	[t/a]
1997 - 2004	1.417.000	1.417.000.000	800,0	5,0	1134	7
2004 - 2017	750.000	750.000.000	800,0	5,0	600	4
			Gesamt t (1997 - 2017):		**34.672**	**217**

2.2.6 Beschreibung der Sickerwasserqualität

Der generelle Zusammenhang zwischen Abbauprozessen in Siedlungsabfalldeponien und den Auswirkungen auf die Sickerwasserqualität ist in der Literatur mehrfach beschrieben (Farquhar & Rovers 1973, Christensen & Kjeldsen 1989, Krümpelbeck & Ehrig 1999, Kjeldsen 2002).

Sickerwasser aus jungen Reaktordeponien weist in der Regel sehr hohe Konzentrationen an organischen Substanzen auf. Diese organischen Inhaltsstoffe sind vorwiegend biologisch leicht abbaubar und es kommt im Laufe der Zeit innerhalb der Deponie zu einer Änderung der Milieubedingungen und damit zu einer deutlichen Abnahme der organischen Belastung und zu einer Zunahme der Konzentration der schwer abbaubarer organischen Stoffe (Kjeldsen 2002). Während der Stabilisierung einer Deponie kommt es zu einer drastischen Änderung der Sickerwasserqualität. In der Phase der Versauerung ist das Sickerwasser charakterisiert durch niedrige pH-Werte und hohe Konzentrationen an vielen verschiedenen Verbindungen, vor allem durch leicht abbaubare organische Stoffe. Die spätere stabile methanogene Phase zeichnet sich durch eine Erhöhung des BSB_5 / CSB-Verhältnisses und des pH-Wertes aus. Dadurch kommt es zu einer starken Reduzierung des Gehalts an organischem Kohlenstoff (Ehrig 1988). Zwischen den Phasen sind auch kurzfristige Schwankungen der Sickerwasserqualität aufgrund von saisonalen Veränderungen der klimatischen Verhältnisse und der Ablagerung des Abfalles zu erwarten (Kjeldsen et al. 2000). Die Konzentrationen von verschiedenen Stoffen in den hier beschriebenen Phasen sind in Tabelle 10 aufgelistet.

Tabelle 10: Sickerwasserzusammensetzung in der sauren Phase und Methanphase (Ehrig 1980, Ehrig & Brinkmann 1999, Laner et al. 2011).

	Saure Phase		**Methanphase**		**Phasenunabhängige Konzentration**		
Parameter [mg/L]	Mittelwert	Bereich	Mittelwert	Bereich	Parameter [mg/L]	Mittelwert	Bereich
pH [-]	6,1	4,5 - 7,5	8	7,5 -9	AOX	2	0,32 – 3,35
BSB_5	13000	4000 - 40000	180	20 - 550	Cl	2100	100 - 5000
CSB	22000	6000 - 60000	3000	500 - 4500	NH_4-N	750	30 - 3000
SO_4	500	70 - 1750	80	10 - 420	N_{ges}	1250	50 - 5000
Ca	1200	10 - 2500	60	20 - 60	NO_3-N	3	0,1 - 50
Mg	470	50 -1150	180	40 - 350	NO_2-N	0,5	0 - 25
Fe	780	20 -2100	15	3 - 280	P_{ges}	6	0,1 - 30
Mn	25	0,3 -65	0,7	0,03 - 45	Na	1350	50 - 4000
Zn	5	0,1 -120	0,6	0,03 - 4	K	1100	10 - 2500
Sr	7	0,5 -15	1	0,3 - 7	As	0,16	0,005 – 1,6

Weiters stellt das Verhältnis von Wasser zu Feststoff (W/F) neben dem zuvor beschriebenen Emissionspotential von Sickerwasser einen wichtigen Parameter zur Beurteilung der Sickerwasserqualität dar. Unter gewissen Bedingungen kann angenommen werden, dass das zukünftige Emissionspotential umso geringer ist, je mehr Wasser den Deponiekörper durchströmt (Döberl et al. 2005). Es konnte festgestellt werden, dass mit zunehmendem W/F-Verhältnis die gemessenen Konzentrationen (u.a. NH_4^+) abnehmen. Aufgrund der hydraulischen Heterogenität des Deponiekörpers kann es aber zu großen Unsicherheiten und Schwankungen in den NH_4^+-Konzentrationen kommen (Laner et al. 2010). Die wichtigsten Parameter zur Beschreibung der Sickerwasserqualität sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Zusammenfassung der wesentlichen Leitparameter für die Beschreibung der Deponiesickerwasser-Emissionen (Laner et al. 2011).

Sickerwasser-Hauptparameter	**Sickerwasser-Nebenparameter**

• Sickerwasserkonzentration
  ○ Ammonium, Nitrat, Nitrit
  ○ CSB und bzw. oder TOC bzw. DOC, BSB_5
  ○ Cl, SO_4,
  ○ Schwermetalle (Fe, Zn, Cr, etc)
• Sickerwassermengen
  ○ SIWA-Anfall (kontinuierliche Messung, Pumpzeiten, Bilanzen, usw.)
	• Elektrische Leitfähigkeit
	• Abflussverhältnisse bei Probennahme
	• pH- Wert, Redox (Eh), Temperatur
	• BSB_5/CSB- Verhältnis (<0,1 typisch für statbile Methanphase
	• Organische SIWA-Inhaltsstoffe (BTEX, AOX, PAK, Kohlenwasserstoffe)
	• Weitere SIWA-Inhaltsstoffe

Abfallkörper – physische Faktoren	**Abfallkörper - Qualität**

• Abfallmaterialien (Korngröße, Heterogenität, Durchlässigkeit)
• Wasser-Feststoff-Verhältnis
• Heterogenität der Wasserströmung und –verteilung
• Setzungsverhalten
	• Abfallzusammensetzung (chemisch), Stoffbilanz
	• Untersuchungen:
	  ○ Lösliche Abfallanteile (in Abhängigkeit des pH-Wertes)
	  ○ Biochemische Mobilisierbarkeit organischer Abfallanteile

2.2.6.1 Prognosemodell zur Entwicklung der Deponiesickerwasserqualität anhand des Beispiels: „NH_4^+-Austrag“

Aufgrund der Überlagerung von Abbauprozessen und Auswaschprozessen wird die Prognose der Entwicklung der Sickerwasserqualität erheblich erschwert. Dennoch gibt es einige Ansätze, die eine näherungsweise Abschätzung der Entwicklung des Austragverhaltens verschiedener Stoffe in einer Deponie zulassen (Ramke 2004). Einer dieser Ansätze wird hier zur theoretischen Berechnung der Entwicklung der Ammoniumkonzentration im Sickerwasser über einen Zeitraum von 300 Jahren in einer Reaktordeponie verwendet. Zum Verhalten der Phosphat-Konzentration innerhalb einer Deponie sind derzeit keine Langzeitstudien bekannt.

Grundlagen:

Nach Ramke (2004) kann die Sickerwasserbelastung über die Zeit anhand eines einfachen exponentiellen Ansatzes, der Grundgleichung des Stoffaustrags (Gleichung 7), der sowohl Abbau- als auch Auswaschprozesse beinhaltet, beschrieben werden:

$$c_t = c_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad (7)$$

c_t = Konzentration zur Zeit t [mg/l], c_0 = Ausgangskonzentration [mg/L]; k = Abbaukonstante [1/a], und t = Ablagerungsdauer (seit Einsetzen der Methanphase) [a].

Die Abbaukonstante k wird näherungsweise unter Annahme einer mittleren Ablagerungsdauer und der Ausgangskonzentration des zu untersuchenden Stoffes mit folgender Gleichung berechnet:

$$k = -1 \cdot \frac{ln \frac{c_b}{c_0}}{t_b} \quad (8)$$

c_b = bekannte Konzentration zum Zeitpunkt t_b [mg/L] und t_b = Ablagerungsdauer zum Untersuchungszeitpunkt [a].

Ein weiterer Parameter stellt die Halbwertszeit ($T_{1/2}$ [a]) des Stoffaustrages dar und wird wie folgt berechnet:

$$T_{1/2} = \frac{-ln\,(0{,}5)}{k} \quad (9)$$

Nach Ramke (2004) eignet sich die exponentielle Grundgleichung des Stoffaustrages in guter Näherung für die Beschreibung der Entwicklung der Sickerwasserbelastung von Siedlungsabfalldeponien, nachdem die Abnahme der Sickerwasserbelastungen eingesetzt hat (Ende der Methanphase). Für die Berechnung müssen folgende Voraussetzungen gegeben sein (Ramke 2004):

1. Die Deponie befindet sich in der Methanphase (min. älter als 5 Jahre).
2. Die Abfallablagerung wurde beendet.
3. Der Sickerwasserbildung bleibt konstant.
4. Der Abbau ist zeitlich konstant.

Weiters kann der Stabilisierungsgrad eines Abfallkörpers berechnet werden. Dieser Parameter gibt an, wie weit die Abbauprozesse bereits abgeschlossen sind. Wenn der Stabilisierungsgrad in Bezug zum zu erwartenden Stoffaustrag gesetzt wird, kann der Austragsgrad des zu betrachtenden Stoffes berechnet werden. Der Konzentrationsverlauf erfolgt in diesen Berechnungen ohne Bezug der Entwicklung der Sickerwassermenge. Die Berechnung des sickerwasserbezogenen Stabilisierungsgrads basiert auf der Grundgleichung des Stoffaustrags (siehe Gleichung 7) und wird mit folgender vereinfachter Gleichung angegeben (Ramke 2004):

$$\eta_{St,SW} = \left(1 - e^{-k \cdot t}\right) \cdot 100 \qquad (10)$$

$\eta_{St,SW}$= Sickerwasserbezogener Stabilisierungsgrad eines Deponieabschnittes zum Zeitpunkt t [%].

Berechnetes Modell:

Für die Berechnung des Stoffaustrages von NH_4^+ über die Zeit, unter der Verwendung der zuvor beschriebenen Gleichungen, wurden die Daten aus der Langzeituntersuchung der Sickerwasserzusammensetzung nach Krümpelbeck & Ehrig (1999) verwendet. Demnach wurde eine Anfangskonzentration von 554 mg/L NH_4^+ angenommen. Als Abbaukonstante wurde ein Wert 0,016 a^{-1} nach Berechnungen aus Ramke (2004) herangezogen. Nach den Berechnungen sind nach 43 Jahren 50 % der Anfangskonzentration (c_0) aus dem Deponiekörper über Sickerwässer ausgetragen und die Ammonium-Konzentration beträgt nach dieser Zeit 273 mg/L. Nach 100 Jahre kann nach der Modellberechnung noch 112 mg/L NH_4^+ im Deponiesickerwasser gemessen werden. In Tabelle 12 sind die Ergebnisse der Modellberechnung zusammengefasst.

Tabelle 12: Berechnete NH_4^+-Konzentrationen zu verschiedenen Zeitpunkten des Abbaus von Ammonium, Halbwertszeit, sowie der errechnete sickerwasserbezogene Stabilisierungsgrad.

Parameter	Einheit	NH_4^+
k	1/a	0,016
c_0	mg/L	554
$c_{t=10}$	mg/L	472
$c_{t=50}$	mg/L	249
$c_{t=100}$	mg/L	112
$c_{t=200}$	mg/L	23
$c_{t=250}$	mg/L	10
$c_{T1/2=43}$	mg/L	278
$T_{1/2}$	a	43
$\eta_{(St,SW)=T1/2}$	%	50

Beim Vergleich des berechneten Modells (siehe Abbildung 7) und der gesetzlich festgelegten Grenzwerte für Ammonium bei Einleitung von Deponiesickerwässern in eine öffentliche Kanalisation oder in ein Fließgewässer (vgl. AAV 2003) kann gezeigt werden, dass eine Nachsorgedauer von 64 Jahren notwendig ist, um den Grenzwert für die Indirekteinleitung einzuhalten. Nach einem Austrag von 98 % der Anfangskonzentration von Ammonium kann eine Konzentration von ca. 10 mg/L erreicht werden und damit der Grenzwert für die Direkteinleitung. Dies würde einer Nachsorgedauer von 251 Jahren entsprechen. Insgesamt zeigen diese theoretischen Berechnungen, dass der Austrag von Ammonium in einer Deponie sehr langsam von statten geht. In der Literatur werden aufgrund von Untersuchungen Nachsorgezeiträume von mehr als 100 Jahren angegeben (Laner & Fellner 2012).

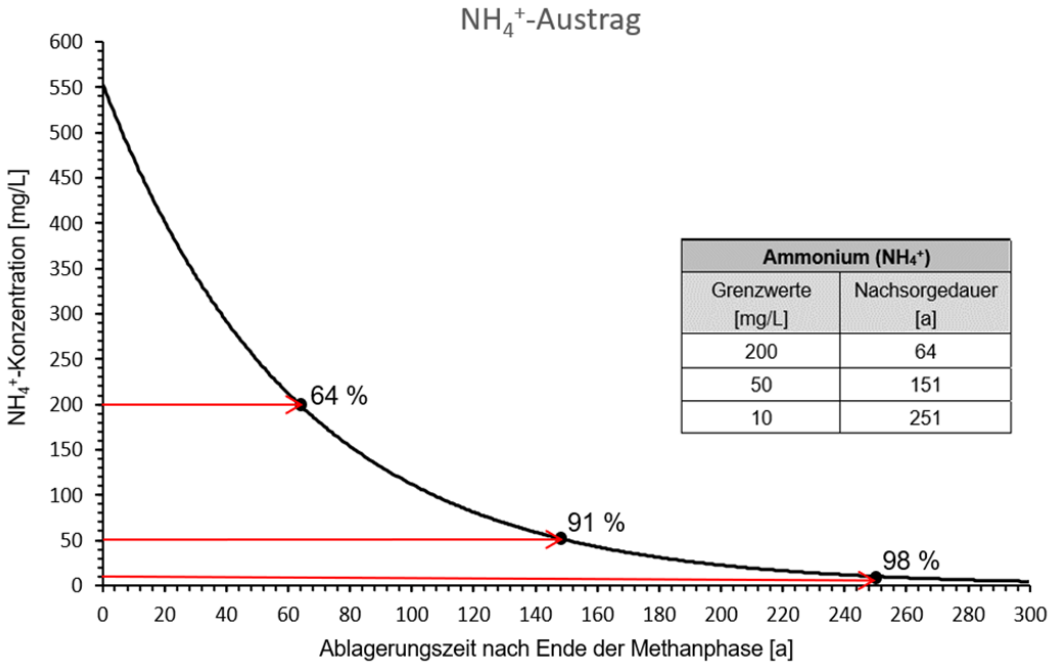

Abb. 7: Prognosemodell des NH_4^+-Austrags mit Vergleich von errechneten Nachsorgedauern

Das hier berechnete Modell gibt eine Ersteinschätzung des Stoffaustrages von Deponiesickerwässern aus Siedlungsabfalldeponien wieder. Die Aussagefähigkeit der Ergebnisse kann wesentlich verbessert werden, wenn die Parameter der verwendeten Funktion durch Messwerte mehrerer Zeitpunkte angepasst werden. In der Praxis müssen veränderliche Abbaukonstanten und dadurch längere Halbwertszeiten mit zunehmender Ablagerungsdauer berücksichtigt werden (Ramke 2004).

2.3 Behandlungsverfahren

2.3.1 Allgemeines

Gemäß Deponieverordnung muss für jede Deponie, mit Ausnahme von Bodenaushubdeponien, ein Entwässerungssystem an der Deponiebasis zur dauerhaften Erfassung und Ableitung von anfallendem Sickerwasser errichtet werden. Es muss sichergestellt sein, dass Deponiesickerwasser, verunreinigtes Oberflächenwasser aus dem Abfallkörper, Kondensat aus dem Deponiegas und sonstige im Deponiebereich anfallenden Wässer, getrennt voneinander erfasst werden. Das abgeleitete Sickerwasser ist in einem entsprechend der anfallenden Menge dimensionierten Sickerwasserbecken zu sammeln. Die erfassten DSW müssen aufgrund der hohen Konzentrationen an organischen Substanzen, anorganischen Ionen und der hohen Gehalte z.B. NH_4^+ nach gesetzlichen Bestimmungen einer Behandlung unterzogen werden, bevor sie in ein Fließgewässer oder in die Kanalisation eingeleitet werden dürfen (vgl. DVO 2008, vgl. AEV 2003, Fögl et al. 2000).

Die Wahl der Behandlungsmethode bzw. des eingesetzten Verfahren zur Reinigung von Deponiesickerwasser ist primär abhängig von der Menge und Zusammensetzung des Sickerwassers und deren zeitliche Schwankungen. Weitere wichtige Kriterien sind der Einsatz von Chemikalien und Energie, Prozessstabilität, Wartungsaufwand und die Entsorgung der möglichen Rückstände. Diese Parameter werden zur Entscheidung, welche Verfahren oder Verfahrenskombinationen sich zur Verringerung und Entfernung der Sickerwasserinhaltsstoffe am besten eignen, herangezogen. Weiters muss durch die Anwendung der gewählten Verfahren die Einhaltung der geforderten Grenzwerte erfüllt sein. Bei der Bemessung der Anlage und der Einstellung der Parameter wird zur Einhaltung der verpflichtenden Grenzwerte von der maximalen Tagesbelastung ausgegangen (Hefler 2003).

Folgende Verfahrensarten werden laut AEV 2003 für die Behandlung von DSW angewendet:

- Biologische
  - Anaerobe
  - Aerobe
- Chemische Oxidation
  - Mit Wasserstoffperoxid
  - Mit Ozon
  - Mit Sauersoff
  - Umsetzung mit Salpetersäure (HNO_3)
  - UV - Bestrahlung
- Adsorption
- Filtration
- Fällung/Flockung
- Membranverfahren
  - Mikrofiltration (MF)
  - Ultrafiltration (UF)
  - Nanofiltration (NF)
  - Umkehrosmose (UO)
- Eindampfung und Trocknung
- Desorption oder Strippen

Für die Verringerung der Konzentrationen an Ammonium im Deponiesickerwasser sind vor allem die anaeroben biologischen Reinigungsverfahren von Bedeutung. Auch Phosphor kann durch eine biologische Reinigung entfernt werden, dies wird aber selten angewendet. Die Phosphatkonzentration wird mithilfe von Fällungsreaktionen verringert (Draxler 2007).

Aufgrund der komplexen Zusammensetzung und dem Vorkommen von schwer abbaubaren Verbindungen in Deponiesickerwässern wird in der Regel eine Kombination an Verfahren angewandt, um die geforderten Grenzwerte zu erreichen. Chemische und physikalisch-chemische Behandlungsverfahren dominieren gegenüber den biologischen Verfahren, da die Sickerwässer zum größten Teil organische Inhaltsstoffe aufweisen. Grundsätzlich wird am häufigsten eine Kombination aus biologischen mit physikalisch-chemischen Verfahren zur Behandlung von Deponiesickerwässer gewählt (Hefler 2003, Schachermayer & Lampert 2010).

2.3.2 Stand der Technik in Österreich

2010 durchgeführte Untersuchungen des Umweltbundesamtes (Schachermayer & Lampert 2010) zeigen, dass in etwa zwei Drittel der Deponiesickerwässer aus Massenabfalldeponien in kommunale Kläranlagen mittels Tankwägen gebracht und dort behandelt werden oder in die örtliche Kanalisation eingeleitet werden und das restliche Sickerwasser am eigenen Standort behandelt wird. Die gereinigten Wässer werden vorrangig in einen Vorfluter eingeleitet. In den nördlichen von Trockenheit betroffenen Regionen Österreichs werden auf vielen Standorten Sickerwässer dem Deponiekörper zur Durchfeuchtung rückgeführt. Dadurch soll auch die mikrobielle Abbautätigkeit beschleunigt werden und die Sickerwassermenge, aufgrund von Verdunstung an der Deponieoberfläche, reduziert werden (Schachermayer & Lampert 2010, Clara et al. 2016).

In Österreich werden verschiedene Verfahrenskombinationen angewendet, welche wie folgt unterteilt werden können (Flögl et al. 2000, Schachermayer & Lampert 2010):

- Biologisch-physikalische Behandlung
- Physikalische Behandlung mit Umkehrosmose
- Biologisch-chemisch-physikalische Behandlung
- Chemisch-physikalische Verfahren

Mit den in den nächsten Absätzen beschriebenen gängigsten Verfahrenskombinationen können die Vorgaben der AEV Deponiesickerwasser für die Direkteinleitung in ein Fließgewässer eingehalten werden (vgl. Tabelle 13). Für die Indirekteinleitung kann der geforderte CSB-Grenzwert bei der hohen organischen Belastung von Sickerwässern aus Reaktordeponien ohne Vorbehandlung nicht erfüllt werden. Es kann jedoch im Einzelfall eine behördliche Ausnahmeregelung für einen höheren CSB-Wert erfolgen (Flögl et al. 2000).

Tabelle 13: Ablaufwerte unterschiedlicher Verfahrenskombinationen zur Behandlung von Deponiesickerwässer aus Massenabfalldeponien (verändert nach Clara et al. 2016, Flögl et. al 2000).

Kennwerte	Verfahrenskombination		
	A[1)] [mg/L]	B[2)] [mg/L]	C[3)] [mg/L]
CSB	< 15	< 15 – 29	< 50 – 200
BSB_5	< 10	< 3 – 3	< 10
NH_4-N	1,4 – 6,2	< 0,2 – 1,8	0,8 –10
NO_3-N	< 0,2	-	-
AOX	< 0,01	< 0,01	< 0,5
Summe KW	< 0,05	-	-
Metalle (Cu, Cr, Ni, Pb, Zn)	< 0,005	-	< 0,5

1) Physikalische Behandlung mit Umkehrosmose
2) Biologisch–physikalische Behandlung mi Umkehrosmose
3) Biologisch-chemisch-physikalische Behandlung

2.3.2.1 Biologisch-physikalische Behandlung

In der biologisch-physikalischen Behandlung wird die Kombination einer biologischen Reinigungsstufe mit darauffolgender Mikrofiltration und anschließender Umkehrosmose häufig angewandt.

Die biologische Vorreinigung dient zur weitgehenden Reduzierung von biologisch abbaubaren Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen über mikrobielle Abbauprozesse und Umwandlung in weniger schädlichen Stoffen. Ziel ist es neben dem Abbau von organischen Substanzen auch eine weitreichende Nitrifikation und Denitrifikation zu erreichen (Flögl et al. 2000). Unter Nitrifikation (Gleichungen 12-13) wird die mikrobielle Oxidation von Ammonium über Nitrit zu Nitrat verstanden. Der Prozess der Denitrifikation (Gleichungen 14-17) bezeichnet eine anoxische Reduktion, bei der sich aus Nitrat über Nitrit, Stickstoffoxid und Distickstoffoxid elementarer Stickstoff bildet (Prantl 2007).

Nitrifikation:

$$NH_4^+ + 1{,}5\ O_2 \leftrightarrow NO_2^- + H_2O + 2\ H^+ \quad (12)$$

$$NO_2^- + 0{,}5\ O_2 \leftrightarrow\ NO_3^- \quad (13)$$

Denitrifikation:

$$NO_3^- + 2\ H^+ + 2e^- \rightarrow NO_2^- + H_2O \quad (14)$$

$$NO_2^- + 2\ H^+ + e^- \rightarrow NO + H_2O \quad (15)$$

$$2\ NO + 2\ H^+ + 2e^- \rightarrow N_2O + H_2O \quad (16)$$

$$N_2O + 2\ H^+ + 2e^- \rightarrow N_2 + H_2O \quad (17)$$

Die oft extrem hohen Ammoniumkonzentrationen im Sickerwasser (30 – 3000 mg/L) können zu einer Behinderung des Nitrifikationsprozesses bzw. dessen Abbruch mit der Bildung von toxisch wirkendem Nitrit führen. Die Denitrifikation kann in diesem Fall den toxischen Einfluss weitgehend auflösen. Aerob biologische Anlagen basieren auf dem Belebungsverfahren. Aufgrund von BSB_5 und CSB, wird ein Mindestschlammalter von 10 Tagen und Temperaturen zwischen 10 und 12 °C vorausgesetzt, indem auch für langsam wachsende Mikroorganismen, die bei der Zersetzung von schwer abbaubaren Verbindungen eine Rolle spielen, eine ausreichende Lebensdauer gewährleistet wird. Es wird aufgrund der angeführten Prozesse und Parametern oft ein doppelt so hohes Schlammalter bemessen, um eine wirksame biologische Reinigung zu gewährleisten. Durch die biologische Vorreinigung werden nachfolgende Behandlungsschritte entlastet und Kosten reduziert (Schachermayer & Lampert 2010).

Die Mikrofiltration filtriert nach der biologischen Reinigungsstufe die Grobstoffe und Biomasse aus dem Abwasserstrom heraus und führt die filtrierten Stoffe in das Belebungsbecken zurück. Die Biomasse kann daraufhin wieder zum Schadstoffabbau eingesetzt werden. Zur Feinfiltration dient eine Membran, welche aus einem mikrometer-dicken Häutchen besteht, welche auf eine poröse Trägerstruktur aufgetragen ist. Weiters dient die Mikrofiltration des Sickerwassers zur Vorfiltration der feststoffempfindlichen Umkehrosmose (Flögl et al. 2000, Schachermayer & Lampert 2010).

Das Verfahrensprinzip der darauffolgenden Umkehrosmose ähnelt der Mikrofiltration. Unter einem gegen den osmotischen Druck gerichteten hohen Druck wird das Sickerwasser durch eine semipermeable Membran gepresst. Damit wird eine Entfernung der gelösten Salze und deren Inhaltsstoffe erreicht. Die Umkehrosmose weist allgemein ein gutes Rückhaltepotenzial für anorganische Stoffe und organische Substanzen auf. Der Rückstand der Sickerwasserbehandlung besteht aus einem salzreichen, stark eingedickten Abwasser, welches als Konzentrat (konzentrierte Lösung) bezeichnet wird. Das Verhältnis von gereinigtem Sickerwasser, welches Permeat genannt wird, und Konzentrat beträgt ca. 80:20. Wesentlich bei diesem Verfahren ist die Wahl der Stufenzahl, um die Reinigungsleistung zu optimieren. Oft werden zweistufige Verfahren angewandt (Flögl et al. 2000, Schachermayer & Lampert 2010).

Der Vorteil dieser Verfahrenskombination stellt die Möglichkeit der Abtrennung von annähernd allen im Sickerwasser befindlichen Schadstoffen dar. Zusammenfassend werden in der biologischen Stufe die organischen Inhaltsstoffe und die Ammoniumverbindungen zum größten Teil abgebaut und andere im Sickerwasser enthaltene Stoffe, wie zum Beispiel Salze und Schwermetalle, werden in der Umkehrosmose abgetrennt. Der Nachteil ist der große Anteil an Konzentrat, das sich durch die Umkehrosmose bildet (Flögl et al. 2000). Aus Kostengründen wird das Konzentrat größtenteils an C/P-Anlagen (chemisch-physikalische Abfallbehandlungsanlagen) abgegeben und dort weiterbehandelt. Oftmals wird das Konzentrat auch der Deponie rückgeführt. Weitere Ansätze gibt es zur Eindampfung von Konzentraten (Schachermayer & Lampert 2010).

2.3.2.2 Physikalisches Verfahren mit Umkehrosmose

Bei dieser Verfahrensvariant kann mit einer zweistufigen Umkehrosmose in der Regel die Anforderung an eine Direktleitung erreicht werden. Dies kann ohne Vorreinigung erzielt werden, oder mit einer vorgeschalteten biologischen Stufe oder Mikrofiltration. Dabei muss der pH-Wert im Anlagenzulauf zur Vermeidung von Belagsbildung (Scaling) auf den Membranen stetig kontrolliert werden und gegeben falls einer Korrektur unterzogen werden. Für einen störungsfreien Betreib muss der Zulauf auch regelmäßig auf die Feststofffreiheit durch Trübemessungen überprüft werden (Flögl et al. 2000).

2.3.2.3 Biologisch-chemisch-physikalische Behandlung

Bei dieser Behandlungsart werden häufig eine biologische Vorreinigung mit anschließender Schlammfällung, Neutralisation, Flockung und einer Reinigung durch die Adsorptionsfähigkeit eines Aktivkohlefilters miteinander kombiniert.

Wie bereits beschrieben, kann mit der biologischen Sickerwasserreinigung, durch mikrobielle Stoffwechselprozesse, ein Abbau eine Umwandlung von einigen von organischen und anorganischen Schadstoffen erreicht werden. So wird z.B. eine Senkung des BSB_5-Wertes erreicht und Ammonium wird in Nitrat umgewandelt (Nitrifikation). Durch den Zusatz geeigneter Chemikalien, wird bei der anschließenden Fällung/Flockung, durch Neutralisations und Fällungsreaktionen, ein unlöslicher Niederschlag abgeschieden. Für die Neutralisation wird häufig 30 %-ige Natronlauge, und für die Fällung von Phosphat kommt häufig eine 45 %-ige Natriumaluminatlösung oder eine 40 %-ige Eisen(III)chloridlösung zum Einsatz.

Neben dem Ausfällen von Phosphat zur Senkung der Phosphatkonzentration eignet sich diese Methode auch zur Abtrennung von organischen Inhaltsstoffen, Schwermetallverbindungen und Sulfaten. Bei der Behandlung von Sickerwasser werden in der Praxis mithilfe der Fällungs/Flockungsanwendung primär organische Stoffe entfernt. Dies führt zur Reduktion des CSB-Wertes.

Als nächster Behandlungsschritt folgt ein oft mehrstufig eingesetzter Aktivkohlefilter, welcher weitere anorganische Inhaltsstoffe über Adsorption aus dem Sickerwasser entfernt. Es handelt sich dabei um die Entfernung meist biologisch schwer abbaubarer Substanzen, welche als Summenparameter adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX) und CSB angegeben werden. Die beladene Aktivkohle kann bis zu 10-mal extern reaktiviert werden. Dabei werden organische Substanzen bei 800 – 900 °C durch Wassergasreaktionen zu CO und H_2O umgesetzt und diese entstandene Abluft wird daraufhin thermisch behandelt und gereinigt. Dabei kommt es zu einer Erneuerung der Porenstruktur der Aktivkohle, die eine Wiederverwendung im Behandlungsverfahren ermöglicht. Übliche Adsorptionskapazitäten liegen bei Aktivkohlen, bezogen auf den CSB, bei ca. 20 Gew.-% (Flögl et al. 2000, Schachermayer & Lampert 2010).

.

Bei der Reinigungsleistung dieser Verfahrenskombinationen sind oft die optimalen Einstellungen des Verfahrens, durch die richtige Wahl der hinzugebenden Hilfsmittel zu beachten. Dazu zählen unter anderem Nährstoffe und Denitrifikationssubstrat für die Mikroorganismen, Fällungs- bzw. Flockungsmittel und Adsorbens. Als Reststoffe fallen bei diesem Verfahren Schlämme der biologischen Stufe und die verbrauchte Aktivkohle an, welche wiederum nach einer Stabilisierung in einer geeigneten Deponie abgelagert bzw. verbrannt werden müssen. Vorteile dieser Behandlungskombination sind der stabile Betrieb und niedrige spezifische Kosten (Flögl et al. 2000, Schachermayer & Lampert 2010).

Zusammenfassend werden in Österreich derzeit der Großteil der Ammonium- und Nitratkonzentrationen im Sickerwasser durch biologische Verfahren reduziert und eine Phosphatreduktion wird aufgrund von Fällungsprozessen erreicht.

Nach den einzelnen Behandlungen werden die einzuhaltenden Emissionswerte (siehe Unterkapitel 2.2.1.5) meist erreicht (Schachermayer & Lampert 2010). Ein kritischer Parameter stellt bei der Indirekteinleitung der Gehalt an Stickstoff dar (siehe Abbildung 8).

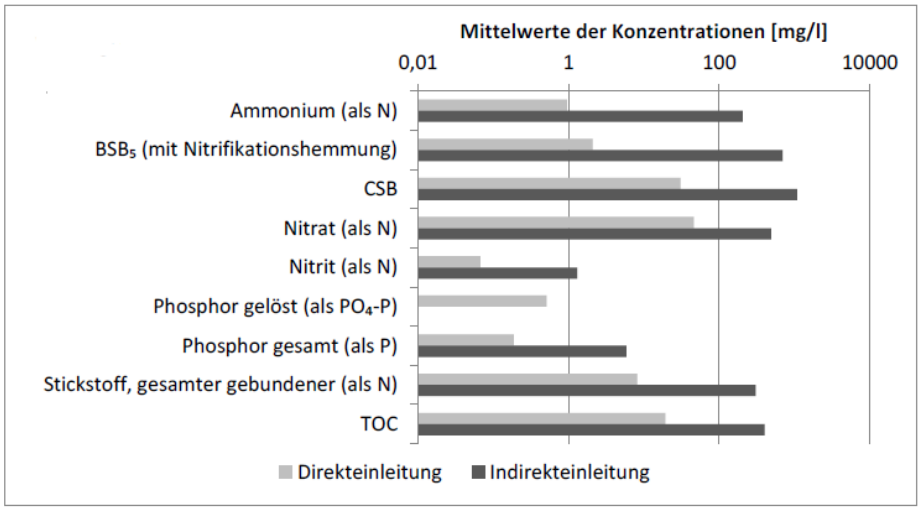

Abb. 8: In Direkt- und Indirekteinleiter eingebrachte mittlere Konzentrationen (in mg/L) verschiedener Sickerwasserparametern (Werte aus dem EMREG-OW; verändert von Clara et al. 2016).

2.3.3 Wirtschaftliche Aspekte der Behandlung

Aufgrund der komplexen Zusammensetzung und der hohen Konzentrationen an Inhaltsstoffen ist die Behandlung von Deponiesickerwässern mit hohen Kosten verbunden. Bei der Kostenermittlung ergeben sich standortbedingte Unterschiede. Dabei sind die Bemessungs-, Ausstattungs- und Sicherheitsstandards sowie der Reinigungsleistung der verschiedenen Anlagen zu berücksichtigen. Ein wesentlicher Faktor bei der Kostenermittlung stellt die Art der Einleitung dar. Ob das Sickerwasser direkt in den Vorfluter oder direkt in die öffentliche Kanalisation oder Kläranlage eingeleitet wird, ergibt große Unterschiede in den Behandlungskosten. Die spezifischen Kosten der Deponiesickerwasserreinigung sind wesentlich von der Menge und der Qualität des Sickerwassers abhängig (Flögl et al. 2000).

Bei Aufkommen von großen Mengen von Sickerwässern, wie zum Beispiel nach Starkregenereignissen oder bei mächtigen Schneeschmelzen, muss das überschüssige Deponiesickerwasser durch Fremdentsorgung gereinigt werden. Dies verursacht zusätzliche Kosten (Schachermayer & Lampert 2010). Weiters müssen Betriebskosten und die Kosten der Reststoffe, welche sich durch unterschiedliche Verfahrenskombinationen ergeben, miteinbezogen werden (Flögl et al. 2000).

Die vom Umweltbundesamt 2010 durchgeführte Untersuchung der Reinigungs- und Entsorgungskosten von Deponiesickerwässer, bei Betrachtung von verschiedenen Gegebenheiten und Parametern, ergeben, dass die mittleren Behandlungskosten am eigenen Standort am höchsten sind (siehe Tabelle 14).

Tabelle 14: spezifische Reinigungs- und Behandlungskosten von Deponiesickerwässer (Schachermayer & Lampert 2010).

	Verfahrenskombination		
	je m^3	je kg CSB	je kg BSB_5
Standorte ohne eigene Behandlungsanlage (kommunale Kläranlage)	7,06	19,93	504,03
	12,50	4,19	89,29
	15,38	3,03	16,76
	8,13	2,87	32,22
	0,55	4,78	15,31
	4,51	1,03	-
	1,22	1,42	-
Anlagen mit vertikaler Umschließung	5,88	9,41	45,00
	11,52	1,70	6,40
	2,00	1,12	7,00
	1,76	17,34	85,99
	2,15	-	-
	2,89	-	-
Anlagen mit eigener Behandlungsanlage	33,50	22,26	129,77
	17,13	19,22	-
	12,00	4,74	-
	34,00	13,48	-
	34,00	-	-
	19,68	-	-

2.4 Rückgewinnung von NH_4^+ und PO_4^{3-}

2.4.1 Internationaler Stand der Technik zur Rückgewinnung von NH_4^+ und PO_4^{3-} aus Deponiesickerwasser

In der Literatur werden für die Rückgewinnung von NH_4^+ und PO_4^{3-} bzw. P unterschiedliche chemisch-physikalische sowie biologische Verfahren vor allem zur Behandlung von kommunalen Abwässern und Klärschlämmen beschreiben. Zu den Verfahren zur Entfernung von NH_4^+ aus verschieden Abwässern zählen z.B. chemische Fällungen, Luftstripping und Ionenaustausch mit Adsorption. Derzeit können mithilfe von Technologien basierend auf der Ionenaustausch- und Adsorptionsfähigkeit von unterschiedlichen adsorptiven Materialien, wie auch durch biologische Methoden, Chlorierung und durch überkritische Wasserstoffoxidation die effizientesten Rückgewinnungspotenziale von NH_4^+ erzielt werden. Die Vor- und Nachteile dieser und anderen Verfahren sind in den Tabellen 15 und 16 beschrieben (Huang et al. 2018).

Tabelle 15: Rückgewinnungstechnologien Teil 1 zur Entfernung von Ammonium aus Abwässern; mit R.Pot. als Rückgewinnungspotential (verändert nach Huang et al. 2018).

Rückgewinnungs-technologien	R.Pot. [%]	Vorteile	Nachteile
Ionenaustausch & Adsorption	80 - 95	Einfache Bedienung Effektive Entfernung Niedrige Kosten Relativ niedrige TDS[1)] im Abfluss	Nur für bestimmte pH-Bereiche Unterschiedliche Abscheidegrade der Adsorbaten Entsorgung der Abwassersole erforderlich
Biologische Methode	70 – 95	Meist verwendete Methode Effektive Entfernung	Hohe Kosten Bestimmte Temperatur und klimatische Bedingungen Hoher Energieverbrauch Hohes Risiko bei nachfolgenden Prozessen Hohe NH_4^+-Konzentration nach der Behandlung
Luftstrippung	50 – 90	Weit verbreitetes Verfahren Einfaches Equipment Unempfindlich gegen toxische Substanzen	Bestimmter pH-Wert, Temperatur, und Durchfluss große Strippingkolonnen Zeitaufwändig Hoher Energieverbrauch Ablagerungen und Verschmutzungen
Chlorierung	80 – 95	Geringer Platzbedarf Effektive Entfernung Unempfindlich gegen toxische Substanzen und Temperatur Anpassungsfähig an bestehende Anlagen	pH-empfindlich Desinfektionsnebenprodukte Hoher Chlorverbrauch bei hohem organischem Anteil Benötigt hochqualifizierte Mitarbeiter

1)TSD = Gesamtheit aller in einem Lösungsmittel gelösten Stoffe mg/L

Tabelle 16: Rückgewinnungstechnologien Teil 2 zur Entfernung von Ammonium aus Abwässern; mit R.Pot. als Rückgewinnungspotential (verändert nach Huang et al. 2018).

Rückgewinnungs-technologien	R.Pot. [%]	Vorteile	Nachteile
Chemische Fällung	20 – 30	Erzeugung eines wertvollen Langzeitdüngers Mittlere Kosten Reduzierung der Schlammmenge und der Instandhaltungskosten	Bestimmter pH-Wert und Temperatur Beeinflussung durch chemische Position und andere Ionen Einbringung neuer Schadstoffe
Umkehrosmose	60 – 90	Geringer Energiebedarf Platzsparend Einfache und kontinuierliche Bedienung Modularer Aufbau und einfaches Design	Hohe Kosten Verschmutzung der Membranelemente durch kolloidale Stoffe Vermindertes Versinterungspotenzial und regelmäßige Reinigung der Membran durch Fe und Mn
Mikrowellen-strahlung	~ 80	Mittlere Kosten Geeignet für hohe Ammoniumkonzentrationen	Beeinflussung durch pH-Wert und Bestrahlungszeit, anfängliche Ammoniakkonzentration und Belüftung Verdampfung von NH_3 Schwierig für Full-Scale-Anwendungen
Superkritische Wasseroxidation	> 95	Schnelle Zerstörung von organischen Stoffen Produziert Wasser, Kohlendioxid und molekularen Stickstoff	Hohe Kosten Hohe Temperaturen und Drücke Beeinflussung durch Temperatur und überschussigen Sauerstoff Salzausfällung

Die gezielte Rückgewinnung von Phosphor wird derzeit hauptsächlich bei potentiellen Phosphorströmen von Kläranlagen eingesetzt. Dazu zählen der Ablauf und das Schlammwasser, welche zur Flüssigphase einer Kläranlage zusammengefasst werden, sowie Faul- und Klärschlamm und die Klärschlammasche. Insgesamt sind mehr als 50 Verfahren zur Rückgewinnung bekannt und werden auch industriell eingesetzt. Als Endprodukte werden Magnesiumammoniumphosphate und Calciumphosphate gewonnen. Es können zwischen 70 und 95 % des in diesen Stoffströmen vorhandenen Phosphors zurückgewonnen werden (Egle et al. 2014-2).

Zum Stand der Technik zur Rückgewinnung von NH_4^+ aus Deponiesickerwässern gibt es wenige Arbeiten. Die Rückgewinnung von PO_4^{3-} aus Sickerwässern ist nicht beschrieben. Der meist verwendete Prozess zur Entfernung von NH_4^+ aus DSW ist neben Ionenaustauschprozessen, auf die im darauffolgenden Kapitel 2.4.2 näher eingegangen wird, die Rückgewinnung von Ammoniumstickstoff durch das Struvitfällungsverfahren. Abhängig von der DSW-Zusammensetzung erfolgt bei dieser Methode in der Regel die Zugabe von Magnesium und Phosphor, um optimale Molverhältnisse für die Struvitbildung zu erreichen, sowie eine genaue pH-Einstellung und ständige Kontrolle des pH-Wertes.

Das optimale Verhältnis von N:Mg:P ist dabei 1:1:1 und ein pH von 10. Damit konnten bis zu 95% des NH_4-N könnten in Form von Struvit, einem Magnesium-Ammonium-Phosphat (MAP)-Salz ($Mg[PO_4]\cdot 6*H_2O$), gewonnen werden (Darwish et al. 2016). Mit diesem Prozess konnte Phosphat aus anderen nährstoffreichen Wässern wie z.B. aus industriellen Abwässern und Schweinegüllen mit Rückgewinnungspotentialen von bis zu 96 % entfernt werden (Kumar & Pal 2015).

Weiters kann NH_4^+ aus DSW auch oxidativ-elektrochemisch entfernt werden. Im Zuge eines Forschungsprojektes wurde ein Verfahren entwickelt bei dem das Sickerwasser Elektrolytzellen die durch eine wasserdurchlässige Ionenaustauschmembran voneinander getrennt sind in einem Kreislauf durchströmt. Es erfolgt eine Oxidation an der Anode und eine Reduktion an der Kathode des Reaktors. So können NH_4^+ und z.B. auch organisch gebundene Halogene durch polymere Adsorptionspartikel aus der Lösung entfernt werden. Es konnten bei DSW einer tschechischen Hausmülldeponie der CSB-Gehalt bis zu 50 % reduziert werden und es konnte eine Senkung der Gesamtstickstoffkonzentration auf einen Wert von < 70 mg/L erreicht werden (Chaumette 2013).

2.4.2 Anwendung von Zeolithen zur Rückgewinnung von NH_4^+ und PO_4^{3-}

2.4.2.1 Eigenschaften von Zeolithen

Zeolithe sind wasserhaltige Aluminosilikate, die aus einem unendlich ausdehnbaren dreidimensionalen Netzwerk von SiO_4^{4-}- und AlO_4^{3-}-Tetraedern bestehen, welche durch ein gemeinsam genutztes Sauerstoffatomen verbunden sind. Sie verfügen über austauschbare Kationen und ein offenes Kanalsystem in ihrer Kristallstruktur (Gottardi 1978, Wang & Peng 2010).

Eine der wichtigsten Eigenschaft von Zeolithen ist die Fähigkeit zur Adsorption von Ionen aus einer wässrigen Lösung. Die Adsorption von gelösten Kationen ist einerseits von der Größe des Kations selbst und von der Größe der Kanäle abhängig, sowie davon, wie viel vom vorhandenen Porenvolumen mit Flüssigkeit verfüllt ist. Durch diese Eigenschaft werden Zeolithe auch als Molekularsieb bezeichnet (Ulmanu 2012).

Die Ionenaustauschkapazität ist im Allgemeinen eine Funktion der Substitution von vierwertigem Silizium durch dreiwertiges Aluminium auf den Tetraederpositionen und wird mit durch das Si/Al-Verhältnis ausgedrückt. Je mehr Silizium durch Aluminium substituiert wird, desto höher ist die Fähigkeit des Zeoliths, locker gebundene ein- und zweiwertige Kationen von Alkali- und Erdalkmetallen einzubinden. Diese Kationen sind für die Wiederherstellung der elektrischen Neutralität erforderlich, da durch die Substitution Ladungsdefizite entstehen (Gottardi 1978, Wang & Peng 2010, Ulmanu 2012). Die Austauschkapazität hängt auch von Konzentration der gelösten Ionen in der Lösung, der Temperatur, der Größe und Ladung der Ionen und der strukturellen Charakteristik des Zeoliths ab. Die Reaktion mit wässrigen Lösungen mit hohen Konzentrationen eines austauschbaren Ions bewirkt ein einfaches Austauschen des im Zeolith gebundenen Ions gegen das in der Lösung befindliche Ion (Ulmanu 2012).

Die allgemeine Reaktionsgleichung für den Kationenaustausch lautet:

$$z_B A^{z_A^+} + z_A B L_{zB} \leftrightarrow z_A B^{z_B^+} + z_B A L_{zA} \quad (18)$$

z_A^+ und z_B^+ sind die Valenzen des jeweiligen Kations und L ist definiert als der Teil der Einheit im Zeolithgerüsts, welche eine negative Ladung enthält (Wang & Peng 2010).

Die Präferenz bzw. die Selektivität der Zeolithe für die auszutauschenden Kationen ist abhängig von der Geometrie des Kristallgitters, der Ladungsdichte, der Anzahl und Form der involvierten Kationen, deren Valenzelektronen sowie der Konzentration der Ionen in der wässrigen Phase. Neben der Kationenaustauschkapazität von Zeolithen sind auch der hohe Hydratationsgrad, die einfache Dehydratation, die geringe Dichte, das hohe Porenvolumen, sowie die hohe Stabilität der Kristallstruktur, Gründe für den vielfachen Einsatz von Zeolithen für kommerzielle Anwendungen (Ulmanu & Aner 2012).

Auch gelöste Anionen, wie Cl^-, NO^{3-}, SO_4^{2-} und PO_4^{3-}, können die Adsorption von NH_4^+ an natürliche Zeolithe negativ beeinflussen. Bei Ammoniumrückgewinnungsversuchen mit iranischen Klinoptilolithen aus wässrigen Lösungen konnte eine Reduktion der Abscheiderate von NH_4^+ von 96 bis zu 60 % beobachtet werden. Dabei ergab sich eine Reduktionsreihe bevorzugt jener Anionen: $Cl^- > PO_4^{3-} > SO_4^{2-}$. Jedoch wurde in dieser Studie keine Erklärung für den negativen Einfluss von Anionen beschrieben (Mazloomi & Jalali 2016).

2.4.2.2 Klassifikation von Zeolithen

Klassifikation nach Gerüststruktur:

Derzeit sind 235 synthetische Zeolithe und 67 verschiedene natürliche Zeolithe bekannt. Die natürlichen Zeolithe können in 28 Gerüststruktur-Typen unterteilt werden (Baerlocher et al. 2007, Stocker et al. 2017). Die Einteilung erfolgt aufgrund der chemischen Zusammensetzung, des Volumens der offenen Käfigstruktur, der Porenräume und der Schnittstellen des offenen Kanalsystems. Die Gerüststruktur von Zeolithen besteht aus Einheitszellen (3D), welche die Form eines Ringes (2D) haben, die entweder 6, 8, 10, oder 12 Sauerstoffatome beinhalten (siehe Abbildung 9; Baerlocher et al. 2007, Ulmanu 2012). Die Grenzgröße des Zeolithgitters wird durch die Größe dieser Ringe bestimmt, die den Porenöffnungsfenstern von Zeolithen entsprechen. Diese Porenfenster können kategorisiert werden in kleine Poren (8-Ring Struktur), mittlere Porengröße (10-Ring-Struktur) und große Poren (12-Ring-Struktur) (Davis 2002, Ulmanu 2012).

Nach Breck (1974) werden natürliche Zeolithe in 7 Gruppen eingeteilt:

1. S4R = Einfach 4-Ring; z.B.: Phillipsit, Analcim ect.
2. S6R = Einfach 6-Ring; z.B.: Erionit, Levinit ect.
3. D4R = Doppel 4-Ring; A-Typ Zeolithe
4. D6R = Doppel 6-Ring; z.B.: Chabasit, Faujasit, ect.
5. T_5O_{10} = Eine Einheit bestehend aus fünf Tetraedern; z.B.: Mesolit, Natrolit, Scolesit ect.
6. T_8O_{16} = Eine Einheit bestehend aus acht Tetraedern; z.B.: Mordenit, Ferrierit ect.
7. $T_{10}O_{20}$ = Eine Einheit bestehend aus acht Tetraedern; z.B.: Heulandit, Klinoptilolith ect.

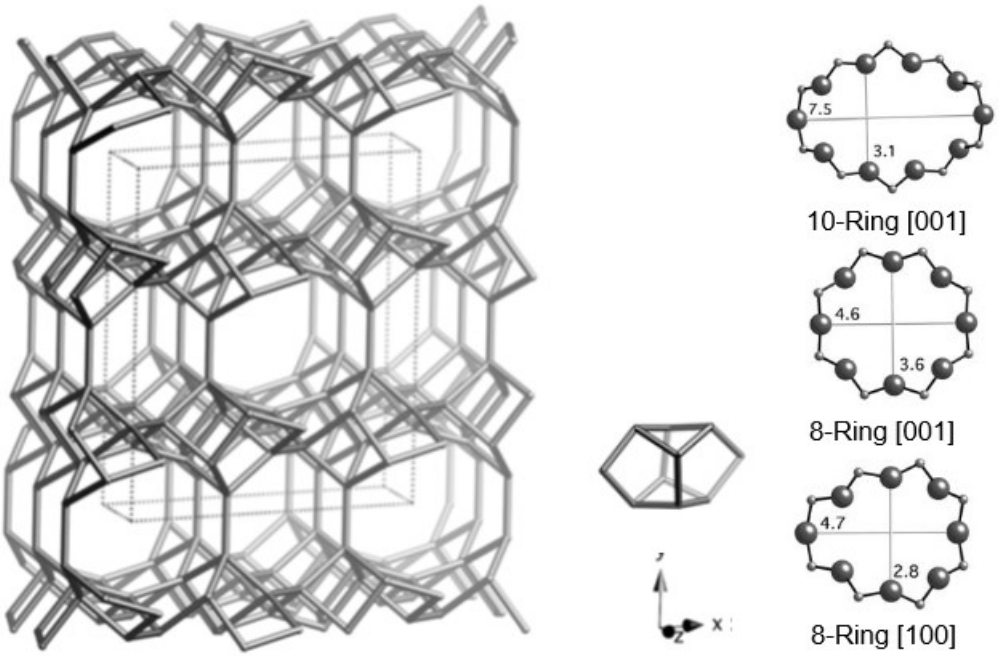

Abb. 9: Gerüstbau einen Heuandit-Typ Zeoliths in der Ansicht [001], mit der entsprechenden Gerüstbildungseinheit und Ringe bestehend aus O_2-Atomen (verändert nach Baerlocher et al. 2007).

Klassifikation nach Kristallstruktur:
Zeolithe können nach Ulmanu & Aner (2012) in drei verschieden Strukturen auftreten und werden aufgrund dessen in drei verschiedene Familien eingeteilt:

1. Natrolit-Familie: Kettenförmige Strukturen, bestehend aus nadelförmig, prismatischen Kristallen.
2. Heulandit-Familie: Abgeflachte, Platten- oder Röhrenförmige Kristalle.
3. Chabasit-Familie: Rahmenstrukturen mit gleichwertig großen Kristallen des rhomboedrischen Kristallsystems.

2.4.2.3 Natürliche Zeolithe

Natürliche Zeolithe treten in unterschiedlichen geologischen Settings auf, meistens als sekundäre Minerale in sedimentären Gesteinen aus Verwitterungszonen. Weiters kommt es auch durch die Alteration von authigenen Mineralen, sowie von Mineralen aus metamorphen Systemen, die unter geringem Druck und geringen Temperaturen gebildet wurden, zur Bildung von Zeolithen. Die für die Anwendungen wichtigsten Zeolithe sind sedimentären Ursprunges und weisen eine große Oberfläche von 10 m^2/g und einen intrakristallinen Porendurchmesser von 10 bis zu 1000 nm auf. In Sedimentgesteinen sind neun verschiedene natürliche Zeolithe bekannt. Davon werden fünf kommerziell für verschiedene Anwendungen verwendet, nämlich:

- Chabasit $(Na_2Ca)_6(Al_{12}Si_{24}O_{72})•40H_2O$,
- Klinoptilolith $(K_2,Na_2,Ca)_3(Al_6Si_{30}O_{72})•21H_2O$,
- Erionit $(Na_2Ca_6K)_9(Al_9Si_{27}O_{27})•27H_2O$
- Mordenit $Na_8(Al_8Si_40O_{96})•24H_2O$ und,
- Phillipsit $(Na_2K)_{10}(Al_{10}Si_{22}O_{62})•20H_2O$ (Ulmanu 2012).

In dieser Arbeit wird in weiterer Folge auf den natürlichen Zeolith Klinoptilolith näher eingegangen.

2.4.2.3.1 Klinoptilolith

Der natürliche Zeolith Klinoptilolith $(K_2,Na_2,Ca)_3Al_6Si_{30}O_{72}·21H_2O$) gehört zum Heulandit-Typ und beinhaltet pro Einheitszelle typischerweise 4 bis 7 Kationen (siehe Abbildung 10; Deer at al. 2004). Dieser Zeolith besteht aus einem monoklinen Kristallsystem mit einem sehr hohen Porenvolumen von ca. 39 % (Ulmanu 2012). Die Kristallstruktur des Klinoptilolith ist gekennzeichnet durch drei Gruppen von Kanälen: 0,40 x 0,55 nm, 0,41 x 0,47 nm und 0,44 x 0,72 nm (Akgül 2014).

Chemisch besteht Klinoptlilolith aus ca. 68,28 % SiO_2, 12,30 % Al_2O_3, 0,08 % Fe_2O_3, 4,34 % CaO, 1,05 % MgO, 0,94 K_2O und 0,26 % Na_2O (Ulmanu & Aner 2012).

Klinoptilolith weist eine Präferenz für große Kationen mit der Selektivitätsreihenfolge von $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Na^+ > Ca^{2+} > Fe^{2+} > Al^{3+} > Mg^{2+} > Li^+$. Das bedeutet, dass z.B. Kalium (1,33 nm) gegenüber Ammonium (1,43 nm) bevorzugt eingebaut wird und Ammonium eher eingebaut wird als z.B. Natrium (d=0,20 nm). Die Ionenaustauschkapazität von Klinoptilolith ist relativ gering mit einem Wert von ca. 2,54 mg/g Zeolith (Ulmanu & Aner 2012).

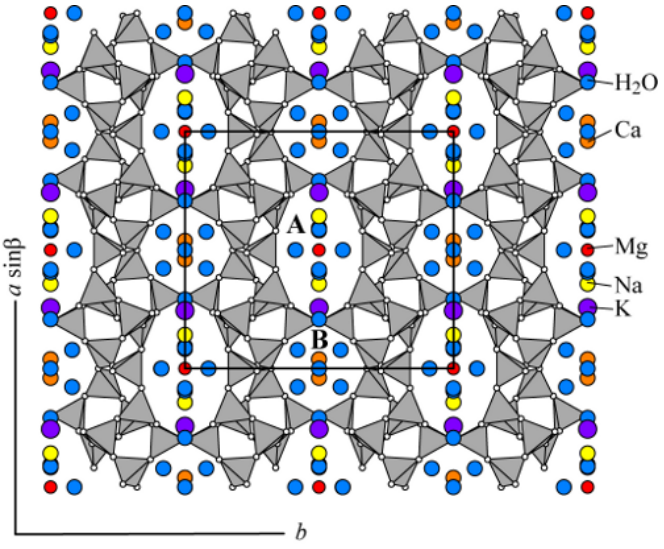

Abb. 10: Kristallstruktur von Na-Klinoptilolith (Agoura, Kalifornien) mit Kationen belegten Einheitszellen (Koyama & Takéuchi 1977).

2.4.2.4 Anwendungsbeispiele von Zeolithen

Zeolithe weisen ein umfangreiches Anwendungsgebiet auf. Im Umweltbereich werden vor allem natürliche Zeolithe unter anderem zur Behandlung von Trinkwasser und verschiedener Abwässer eingesetzt (Iglezakis et al. 2012). In der Reinigung von kommunalen- und landwirtschaftlichen Abwässern spielen natürliche Zeolithe wie z.B. Klinoptilolith eine große Rolle bei der Entfernung von NH_4^+. Klinoptilolith ist sehr selektiv bezüglich NH_4^+ und ist daher ein gutes Adsorbens für die Rückgewinnung von NH_4^+ (Sherman 1978, Metropoulos et al. 1993, Wang & Peng 2010). Auch synthetische Zeolithe und ihre Vorläuferphasen können zur Entfernung von gelösten und partikelförmigen Verunreinigungen aus Abwässern eingesetzt werden (Höllen et al. 2012; 2016). Aufgrund der guten Verfügbarkeit und der kostengünstigen Gewinnung werden natürliche Zeolithe gegenüber den synthetischen Zeolithen für die kommerzielle Anwendung bevorzugt (Wand & Peng 2010, Höllen et al. 2012; 2016).

In den folgenden Unterpunkten werden verschiedene Anwendungen von Zeolithen zur Entfernung Ammonium, Phosphat und anderen Ionen näher beschrieben.

Anwendung von Zeolithen bei Deponiesickerwässern und kommunalen Abwässern:

Im Abwasser wird die Adsorptionskapazität von Zeolithen für ein spezifisches Kation durch das Vorhandensein von konkurrierenden Kationen negativ beeinflusst. Die Kationen K^+, Na^{2+}, Ca^{2+} und Mg^{2+} können die Adsorption von NH_4^+ an den Zeolithen reduzieren. Bei Versuchen mit Deponiesickerwässern wurde eine erhöhte Konzentration an NH_4^+, K^+ und Mg^{2+} an natürlichen Zeolithen z.B. an Klinoptilolithen adsorbiert, die in späterer Folge wieder abnahm. In der Lösung kam es zu Beginn zu einer Erhöhung der Konzentrationen an Na^+ und Ca^{2+}. Es konnte 68 % das gelösten NH_4^+ entfernt bzw. im Klinoptilolith gebunden werden (Luna et al. 2007, Delkash et al. 2015).

Untersuchungen der Kombination von traditionellen Flockungskoagulationsverfahren mittels Perlits und der Adsorption an Klinoptilolithen bei der Behandlung von Deponiesickerwässer ergaben, dass der Klinoptilolith 96% NH_4^+, 91% NO_3^-, 83% PO_4^{3-} und 88% von COD entfernt hat, während Perlit nur 1,5% NH_4^+, 83% NO_3^-, 91% PO_4^{3-} und 63% COD entfernt konnte (Luna et al. 2007). Weiters kommt es durch die Zugabe von Zeolithen zu Deponiesickerwasser zu einer Erhöhung des pH-Werts, was zu einer Steigerung der Adsorption von Kationen führt. Die höchsten Adsorptionsleistungen von Ammonium zeigen Klinoptilolithe bei neutralen Ausganglösungen (siehe Abbildung 11; Karadag et al. 2008).

Neben der Entfernung von Ammonium können z.B. Schwermetalle durch beigemengte natürliche Zeolithe wie z.B. Klinoptilolith in einer Deponieabdichtung aus Bentonit aus dem Deponiesickerwasser entfernt werden (Turan & Ergun 2009). Im Vergleich zu den üblicherweise verwendeten Bentonitmatten erhöht eine Zeolith/Bentonit-Auskleidung die Adsorptionseffizienz deutlich. Es konnten 35-50 % organisches Material und 55-100 % der Schwermetalle entfernt werden.

Es konnte eine 34 %-ige Steigerung der Entfernungsrate von organischem Material und Schwermetallen im Vergleich zur Entfernungseffizienz der üblich verwendeten Bentonitabdeckung erreicht werden (Turan & Ergun 2009, Delkash et al. 2015).

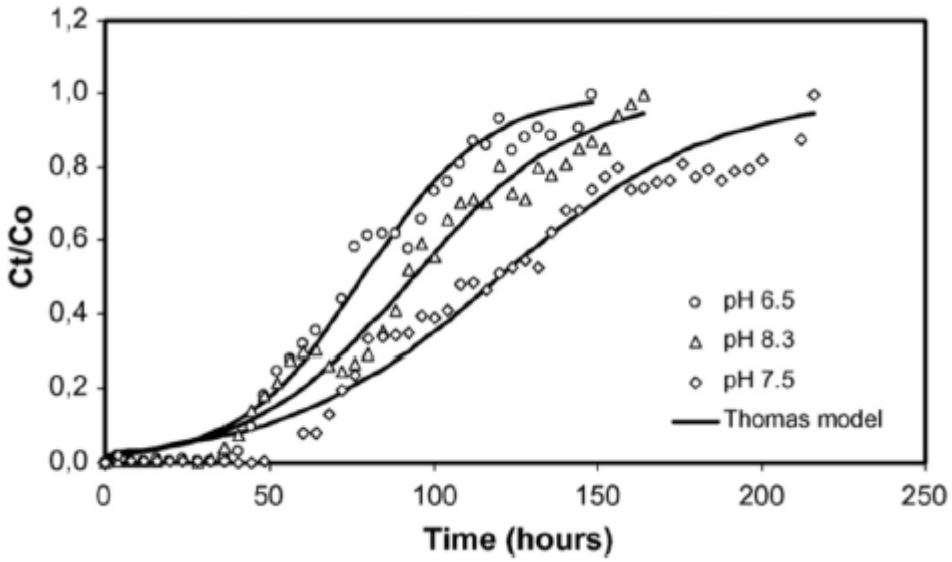

Abb. 11: Effekt des pH-Wertes bei der Entfernung von Ammonium durch natürliche Zeolithe; Ct/Co = Verhältnis der Anfangskonzentration an Ammonium (Co mg/L) und der Endkonzentration von Ammonium zu einer bestimmten Zeit t (Ct mg/L) (Karadag et al. 2008).

Anwendung von Zeolithen bei der Reinigung von kommunalen Abwässern:

Bei kommunalen Abwässern wird Ammonium hauptsächlich durch biologische Reinigung unter Verwendung von Nitrifikation und Denitrifikation entfernt. Diese Verfahren sind sehr zeitintensiv und benötigen große Behandlungsanlagen und viel Energie (Kalló 2001). Es bedarf auch an einer aufwändigen Steuerung der bei den biologischen Reinigungsprozessen verwendeten nitrifizierenden Bakterien (Kalló 2001). Durch den unterstützenden Einsatz von Klinoptilolith-reichen Materialien kann NH_4^+ über Ionenaustausch entfernt werden. Zeolithminerale tragen somit zur Optimierung des Nitrifikationsprozesses in der Abwasserbehandlung bei, weil Ammonium so schneller und einfacher entfernt werden kann, als bei Technologien, in denen die Mikroorganismen beim Abbau durch Zugabe von Substraten und Energie unterstützt werden müssen. Es konnte bei Abwasser, das zwischen 30 und 5000 mg/L NH_4^+ enthielt, ein Wirkungsgrad von 95,8 % erzielt werden (Preston & Alleman 1994).

Bei einem anderen Versuch wurde durch Zugabe von 2-50 g/L Philipsit-reichen Tuff zu einem Abwasser in der biologischen Reinigungsstufe einer Kläranlage ein Austrag von bis zu 70% des Ammoniums und 14% Phosphat nach 10 tägiger Anwendung erreicht (Garcia et al. 1992).

Ein etablierter Ionenaustausch-Prozess zur simultanen Rückgewinnung von Ammonium und Phosphat ist der sogenannte RIM-Nut-Prozess. Durchschnittlich können jeweils mehr als 95 % an NH_4^+ und PO_4^{3-} aus dem Abwasser entfernt werden. Als Endprodukt wird in diesem Prozess Ammoniummagnesiumphosphat ($MgNH_4PO_4$) als Dünger mit 7 % organischem Anteil erhalten. Zur Wiederverwendung der Zeolithe erfolgt die Regeneration durch eine NaCl-Lösung (Liberti et al. 1984).

Anwendung von Zeolithen bei Stadtabflüssen:

Straßenabflüsse bestehen aus Stoffen, die aus ausgelaufenem Benzin, Fahrzeugkomponenten, Schmiermittel, Korrosion von Fahrzeugen, Reifenabrieb und Emissionen von Verbrennungsanlagen ausgetragen werden, und führen zum Eintrag von Schwermetallen und anderen toxischen chemischen Elementen und Verbindungen im städtischen Bereich. Mit einer Kombination aus verschiedenen natürlichen Zeolithen und Kies zum Einsatz der Dekontamination von Abflüssen konnten 45% an CSB und 78% an $N\text{-}NH_4$ entfernt werden (Al-Anbari et al. 2008).

Anwendung von Zeolithen bei der Trinkwasserreinigung:

Bei einer Großanwendung in einer Trinkwasserbehandlungsanlage in Ungarn kamen natürliche rhyolitische Tuffsteine, welche bis zu 58 % an Klinoptilolith enthalten, zum Einsatz. Damit konnte in einem natürlichen Wasser die Ammonium-Belastung um mehr als 90 % reduziert werden (Hlavay 1986). Auch in großdimensionierten Pilotprojekten in Wasserreinigungsanlagen in Colorado (USA), Georgien und in der Ukraine wurden Klinoptilolith-reiche Tuffsteine aufgrund der Ionenaustausch- und Filtereigenschaften mit nachgeschalteten Behandlungssystemen zur Trinkwasserreinigung verwendet (Kazemian et al. 2012).

2.4.3 Ionentauscher-Loop-Stripping-Verfahren (ILS-Verfahren)

Das Ionentauscher-Loop-Stripping-Verfahren kombiniert die Adsorption von Ammonium an natürlichen Zeolithen mit gleichzeitigem konventionellen Luftstripping. Die Luftstrippung wird über den Partialdruckunterschied der Schadstoffkomponente in der Flüssigphase und der Luft bei Umgebungstemperatur durchgeführt. Zur Abtrennung wird eine kontinuierlich recycelte saure Regenerationsflüssigkeit (NaCl/NaOH) verwendet um am Ende eine Ammoniumsalzlösung ($(NH_4)_2SO_4$) zu erhalten (siehe Abbildung 12; Ellersdorfer 2012, Ellersdorfer 2018).

Als Adsorptionsmedium in den Austauschkolonnen kommt ein natürliches Gestein mit einem Klinoptilolith-Gehalt von 82-85 % und einer Korngröße von 1 – 2,5 mm zum Einsatz (Ellersdorfer 2018). Reine Klinoptilolithe besitzt Aufnahmekapazitäten zwischen 24 und 28 mg NH_4^+/g (Wang & Peng 2010). Klinoptilolithe eignen sich aufgrund des großen Porenvolumens und der Selektivität für Ammonium ideal für diesen Prozess. Klinoptilolith zeigt keine großen strukturellen Veränderungen während der Dehydration (Ulmanu & Aner 2012, Ulmanu 2012). Es konnte gezeigt werden, dass sich Klinoptilolithe unter den Bedingungen des ILS-Verfahrens stabil blieben und es zu keiner Zerstörung des Zeolithgitters kommt (Stocker & Raith 2016).

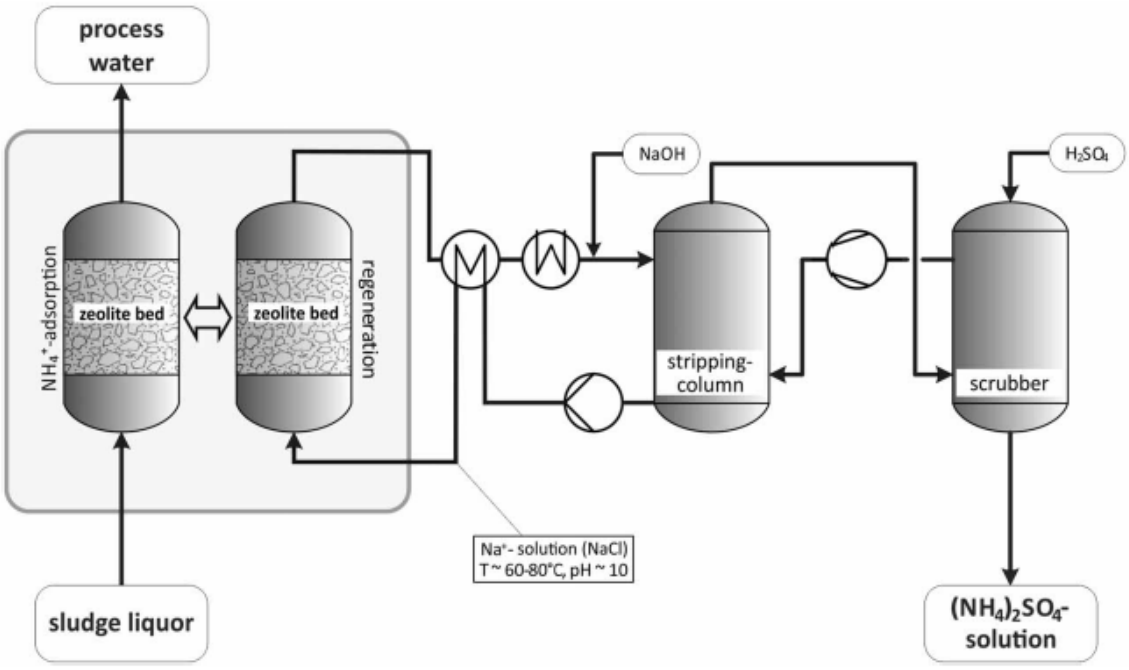

Abb. 12: Fließbild des Ionentauscher-Loop-Stripping-Verfahrens am Beispiel bei der Anwendung für die Ammoniumentfernung aus Trübwässern (Ellersdorfer 2018).

Bei dem ILS-Verfahren wird die ammoniumhaltige Flüssigkeit durch die Ionenaustauschkolonne von unten nach oben in einem kontinuierlichen Kreislaufgepumpt. Es wird so ein vollständiges Eintauchen der Zeolithen in die zu behandelnde wässrige Lösung und ein kontinuierliches Lösungsvolumen gewährleistet. Bei diesem Vorgang wird das gelöste Ammonium aus der Lösung an den Zeolith adsorbiert. Zur Regeneration der NH_4^+-beladenen Zeolithe wird eine konzentrierte NaCl-Lösungen verwendet. Der Regenerationsvorgang von

dem mit Ammonium angereicherten Zeolith und einer Na^+-haltigen Regenerationslösung kann mit der folgenden Gleichung beschrieben werden (Ellersdorfer 2018):

$$Z\text{-}NH_4^+(s) + Na^+(aq) \leftrightarrow Z\text{-}Na^+(s) + NH_4^+(aq) \quad (19)$$

Um das dabei freigesetzte Ammonium durch Luftstrippung entfernen zu können muss der pH-Wert über einer Zugabe von 32 %-iger NaOH zur Renerationsflüssigkeit auf 10,5 eingestellt werden. Dadurch wird Ammonium in Ammoniak umgewandelt und so als Gas entfernt (siehe Gleichung 21; Ellersdorfer 2012, Ellersdorfer 2018).

$$Z\text{-}Na^+(s) + NH_4^+(aq) + NaOH = Z\text{-}Na^+(s) + Na^+(aq) + NH_3(g) + H_2O \quad (21)$$

In einer Waschsäule wird daraufhin Schwefelsäure hinzugegeben, was zur Bildung einer Ammoniumsulfatlösung ($(NH_4)_2SO_4$) führt (Ellersdorfer 2018), die direkt als industrielles NOx-Entfernungsmittel verwendet werden kann (Ellersdorfer 2012).

Bei der Verwendung des Prozesses bei Trübwässern konnte auch eine Abnahme der Phosphatkonzentration beobachtet werden. Es werden vom Zeolith nicht nur Ammonium gegen Na ausgetauscht, sondern auch Ammonium durch die sich im Zeolith befindlichen Ca-Ionen. Das in Lösung gebrachte Ca^{2+} reagiert mit Phosphat und führt zu einer Fällung von phosphathaltigen Mineralen wie Apatit oder Struvit (Ellersdorfer 2018).

Die Anwendung des ILS-Verfahren bei Klärschlammflüssigkeiten konnte Abscheideraten von Ammonium zwischen 61,5 bis 84,6 % bei Ammoniumanfangskonzentrationen von 900 bis 2300 mg/L erzielen. Die Zeolithe wiesen Beladungen zwischen 5-8 mg/g Zeolith auf (Ellersdorfer 2018).

Andere Versuche konnten zeigen, dass die Vorbehandlung des Klinoptilolith mit NaOH für die Behandlung von Trübwässern mit NH_4^+-Konzentrationen zwischen 1200-2000 mg/L vorteilhaft ist, da die zusätzlichen Na-Ionen den NH_4^+-Einbau in natürlichen Klinoptilolith um 81,5 % erhöht. Bei Ammoniumkonzentrationen unter 1200 mg/L erzielen NaCl-behandelte Zeolithe die höchste Aufnahmefähigkeit für Ammonium (Stocker et a. 2017).

2.4.3.1 Abfallrechtliche Rahmenbedingungen bei der Rückgewinnung von NH_4^+ & PO_4^{3-} mittels dem ILS-Verfahren

Die Behandlung von Deponiesickerwässern und Rückgewinnung von NH_4^+ & PO_4^{3-} mittels ILS-Verfahren unter der Verwendung von Zeolithen wirft die Frage auf, ab wann ein Material den rechtlichen Status als Abfall verliert und im Falle von Ammonium und Phosphat z.B. wieder in Form von Düngemittel verwendet werden kann. Im Detail wird folgende abfallrechtliche Fragestellung betrachtet:

- Handelt es sich bei der mittels ILS-Verfahren gebildeten Ammoniumsulfatlösung bzw. dem am Zeolith gebundenen kristallinen Phosphor bereits ohne Überführung z.B. des Phosphors in eine Phosphorsäure, um ein neu gewonnenes Produkt oder um Abfall, d.h., wann ist das Abfallende erreicht?

Abfallrechtliche Begriffsbestimmungen

Um die oben gestellten Fragen beantworten zu können sind die nach § 2 AWG 2002 festgelegten Begriffsbestimmungen nach Absatz 5 von Bedeutung:

Verwertung:

„Jedes Verfahren, als deren Hauptergebnis Abfälle innerhalb der Anlage oder in der Wirtschaft in umweltgerechter Weise einem sinnvollen Zweck zugeführt werden, indem

a) sie andere Materialien ersetzen, die ansonsten zur Erfüllung einer bestimmten Funktion verwendet worden wären, oder

b) im Falle der Vorbereitung zur Wiederverwendung – die Abfälle so vorbereitet werden, dass sie diese Funktion erfüllen.

Als Verwertung gilt die Vorbereitung zur Wiederverwendung, das Recycling und jede sonstige Verwertung (zB die energetische Verwertung, die Aufbereitung von Materialien, die für die Verwendung als Brennstoff bestimmt sind, oder die Verfüllung) einschließlich der Vorbehandlung vor diesen Maßnahmen. Anhang 2 Teil 1 enthält eine nicht erschöpfende Liste von Verwertungsverfahren.“

Der Begriff „Produkt“ ist im § 4 des Produkthaftungsgesetz (PHG 1988, BGBl. Nr. 99/1988) definiert.

Abfallende

Grundsätzlich sind Deponiesickerwässer im Sinne des Abfallwirtschaftsgesetzes 2002 § 3 Absatz 1 keine Abfälle, wenn sie auf Grund einer wasserrechtlichen Bewilligung in Gewässer eingebracht werden und dadurch vom Geltungsbereich des Abfallwirtschaftsrechtes ausgenommen Wenn die Bestimmungen nach Wasserrechtsgesetz (WRG 1959) nicht eingehalten werden können, unterliegt Deponiesickerwasser dem gemeinschaftlichen Abfallbegriff und es müssen die rechtlichen Verordnungen nach AWG 2002 angewandt werden (vgl. Kapitel 2.2.1.1).

Bei der Verwendung einer ILS-Anlage in einer Sickerwasserbehandlungsanlage oder Kläranlage wird der zur Reinigung eingesetzte natürliche Zeolith (Klinoptilolith) neben Ammonium auch mit anderen potentiell umweltschädlichen Ionen (z.B. Schwermetallen) beladen (Ulmanu & Aner 2012). Die Zeolithe müssen auch nach mehrfacher Beladung bzw. Regeneration ausgetauscht werden. Durch diese Eigenschaften und der im öffentlichen Interesse gebotenen Behandlung als Abfall handelt es sich bei dem beladenen Zeolith um einen Abfall.

Nach § 5 des AWG 2002 kann unter bestimmten Voraussetzungen durch den zuständigen Bundesminister ein vorzeitiges Abfallende für bestimmte Abfälle festlegen:

> *„Der Bundesminister für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft ermächtigt, in Übereinstimmung mit den Zielen und Grundsätzen der Abfallwirtschaft, unter Wahrung der öffentlichen Interessen (§ 1 Abs. 3) und unter Bedachtnahme auf die Vorgaben des Bundes-Abfallwirtschaftsplans mit Verordnung abweichend zu Abs. 1 festzulegen, unter welchen Voraussetzungen, zu welchem Zeitpunkt und für welchen Verwendungszweck bei bestimmten Abfällen die Abfalleigenschaft endet.„*

Das Abfallende tritt jedoch auch ohne diese Sonderbestimmung immer dann ein, wenn ein Abfall zulässig verwertet wird. Dies ergibt sich aus dem § 5 des AWG 2002 und des Artikel 6 Absatz 1 der Richtlinie des europäischen Parlaments und des Rates 2008/98/EG (Europäische Parlament 2008), demzufolge ein Stoff oder Gegenstand den rechtlichen Status als Abfall erst dann verliert, wenn er ein Verwertungsverfahren, dazu zählen auch Recyclingverfahren, durchlaufen hat und spezifische Voraussetzungen und daraus folgende Kriterien erfüllt. Sowohl das normale Ende der Abfalleigenschaft durch zulässige Verwertung als auch das vorzeitige Ende der Abfalleigenschaft durch eine entsprechende Verordnung erfordert, dass folgende Punkte erfüllt sind:

1. der Stoff oder Gegenstand üblicherweise für einen bestimmten Verwendungszweck eingesetzt wird,
2. ein Markt und Nachfrage für den Stoff oder Gegenstand existiert,
3. der Stoff oder Gegenstand technische und rechtliche Normen, sowie Qualitätsrichtlinien, einschließlich dessen abfallspezifischen Grenzwerte für Schadstoffe erfüllt,
4. und durch die Verwendung des Stoffes oder Gegenstands keine höhere Umweltbelastung sowie kein höheres Gesundheitsrisiko wie durch einem vergleichbaren Primärrohstoff oder einem vergleichbaren Produkt aus Primärrohstoff hervorgerufen wird.

Wenn diese Anforderungen durch Verwertung oder Recycling nicht vollständig erfüllt sind, bleibt die Abfalleigenschaft auch dann erhalten, wenn durch die Behandlung des Abfalls dessen Eigenschaften und Beschaffenheit grundlegend verändert wurden und ein neuer Stoff bzw. „Produkt“ vorliegt (AWG 2002, Europäische Parlament 2008). Im Sinne des AWG 2002 sind nur jene Stoffe keine Abfälle mehr, wenn durch die Rückgewinnungsverfahren aufgrund der Erfüllung aller Voraussetzungen das Ende der Abfalleigenschaft erreicht wird.

Abfallende bezogen auf das ILS-Verfahren

Bezogen auf die durch das ILS-Verfahren gewonnenen Stoffe, treffen folgende Vorrausetzungen zur Ermittlung des Abfallendes nach § 5 AWG und der EU-Richtline 2008/98/EG auf das ILS-Verfahren zu:

1. Durchlaufen eines Verwertungsverfahrens:

Das ILS-Verfahren zur Ammonium- und Phosphorrückgewinnung aus Deponiesickerwässer erfüllt die genannten Voraussetzungen eines Verwertungsverfahren, da dieses auch die Vorbereitung einer Wiederverwendung (die Regeneration der Zeolithe), sowie die Vorbehandlung zur Verwertung von Abfällen zur Erfüllung eines bestimmten Zweckes beinhaltet.

2. Verwendung zu bestimmten Zwecken

Diese Voraussetzung ist aufgrund der geplanten Verwendung als Düngemittel sowie als Entstickungsmittel in der Rauchgasreinigung gegeben.

3. Markt oder Nachfrage

Eine Nachfrage besteht dann, wenn eine tatsächliche Abnahmebereitschaft vorliegt. Diese Voraussetzung ist nicht erfüllt, wenn ein Markt oder eine Nachfrage erst noch geschaffen werden muss. (Montag et al. 2014). Derzeit ist noch kein Markt für die Wiedergewinnung von Ammonium und Phosphat gegeben.

4. Erfüllung technischer und rechtlicher Anforderungen

Die Verwendung und Zulassung von Düngemitteln ist über das Düngemittelgesetz (1994) geregelt. Neue Produkte müssen von der Behörde geprüft und über einen behördlichen Bescheid zugelassen werden. Auch die Grenzwerte für Schadstoffe von Düngemitteln sind über dieses Gesetz festgelegt.

Da die Voraussetzung der Erfüllung von technischer und rechtlicher Anforderung für ein geprüftes und zugelassenes Düngemittel durch für die Rückgewinnung und Wiederverwertung von Ammonium und Phosphat noch nicht gegeben ist, kann hier zu diesem Zeitpunkt aus abfallrechtlicher Sicht noch nicht von einem neuen Produkt gesprochen werden. Das im ILS-Verfahren extrahierte Ammonium kann nachfolgend ein Abfallende erreichen, sobald es in einer Form vorliegt, in der es einen Primärrohstoff ersetzt und nicht umweltschädlicher als dieser ist und zulässig stofflich verwertet wird. Wenn diese Voraussetzungen erfüllt sind, wird das Abfallende erreicht.

3 Material und Methoden

3.1 Material

3.1.1 Deponiesickerwässer

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Deponiesickerwasserproben österreichischer Deponien untersucht und behandelt. Zur Probenbeschaffung wurde eine Vordatenerhebung mittels eines spezifischen Datenerhebungsblattes an Deponiebetreiber durchgeführt, um herauszufinden, wo interessante Deponiesickerwässer für die Behandlung mittels Zeolithen in Österreich vorzufinden sind. Bei der Erstellung des Datenerhebungsblattes (siehe Anhang Abbildungen 30-32) wurde der Fokus auf die Deponieklasse, die Menge an Sickerwasser und Niederschlag am Deponiestandort, die Parameter pH-Wert, NH_4^+, PO_4^{3-}, den biologischen (BSB_5) und chemischen Sauerstoffbedarf (CSB), den gesamten organischen Kohlenstoff (TOC) und die aktuelle Behandlung von DSW gelegt. Die Anzahl der möglichen Proben wurde dadurch im Vorfeld anhand der erhobenen Daten eingeschränkt und die geeigneten Proben für die darauffolgenden Versuche ausgewählt und von den jeweiligen Deponiebetreibern zur Charakterisierung angefordert. Der wichtigste Parameter ist die Konzentration an Ammonium und Phosphat, welche jeweils mindestens > 50 – 100 mg/L betragen sollte um relevante Mengen potentieller Rohstoffe zurückgewinnen zu können und in späterer Folge ein erfolgreiches Verwenden des ILS- Verfahrens zu gewährleisten.

3.1.2 Zeolithe

Ein kommerziell erhältliches Zeolithprodukt aus einer Lagerstätte im Osten der Slowakei wurde vom Hersteller zur Verfügung gestellt und im Rahmen dieser Arbeit als „Z-23“ bezeichnet. Das Produkt hat eine Korngröße von 1 bis 2,5 mm und besteht laut Hersteller zu mehr als 80 % aus Klinoptilolith ($(K_2,Na_2,Ca)_3Al_6Si_{30}O_{72}\cdot 21H_2O$), einem natürlicher Zeolith der Heulandit-Typ-Zeolith-Gruppe (Stocker et al. 2017). Dieser natürliche Klinoptilolith wurde für diese Arbeit in drei unterschiedlichen Beladungsvarianten (natürliche Beladung (Z-23-0), Ca-Beladung (Z-23-3), Na-Beladung (Z-23-4)) ausgewählt und mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) charakterisiert (Ellersdorfer et al. 2016, Stocker et al. 2017).

3.2 Methoden

3.2.1 Charakterisierung der Deponiesickerwässer

3.2.1.1 Feststoffgehalt and pH-Wert

Die Deponiesickerwässer wurden optisch hinsichtlich der Anwesenheit von Feststoffe beurteilt und der pH-Wert mit dem Multiparameter-Labormessgerät „ionLab pH/ION/Cond 750 (WTW)“ gemessen.

3.2.1.2 Ammoniumbestimmung nach Kjeldahl

Die Konzentration an Ammonium (NH_4^+) in frischen und behandelten DSW wurde nach Kjeldahl (1883) mittels Borsäurevorlage nach der Wasserdampfdestillation bestimmt. Diese Methode wird aufgrund der Einfachheit der Durchführung der Analyse und der Vielseitigkeit als Standard in der Lebens- und Futtermittelbranche und für die Analyse von Boden und Wasser verwendet. Ursprünglich wurde diese Methode für die Bestimmung des Proteingehalts von Bier entwickelt. Im Wesentlichen besteht dieses Analyseverfahren aus den drei Arbeitsschritten Probenaufschluss, Destillation des Aufschlusses mit Wasserdampf in einem Wasserdampf-Destillier-Apparat und der Titration des Destillats (siehe Abbildung 13) (Gerhard 2015).

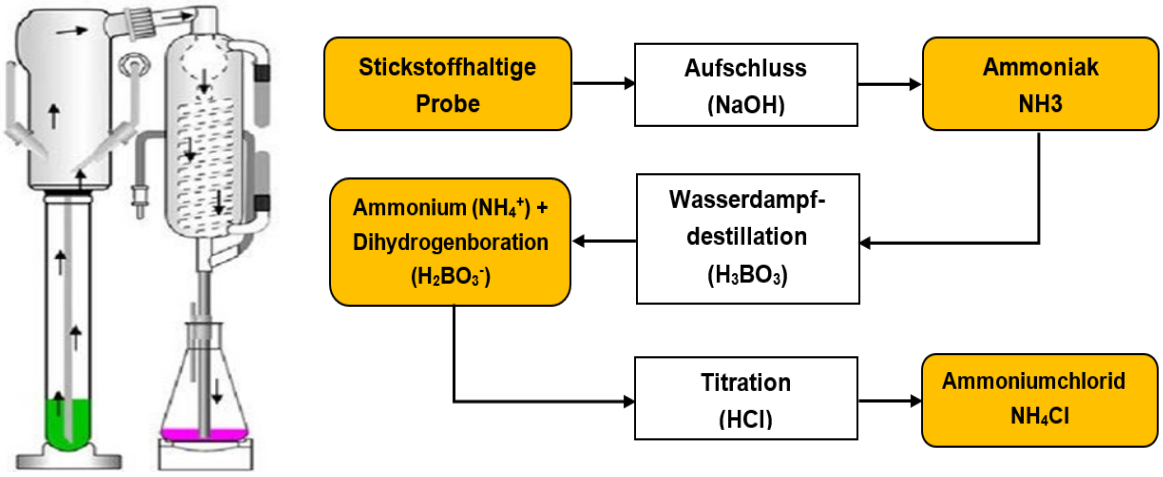

Abb. 13: Analyseschema der Ammoniumbestimmung nach Kjeldahl mit zugehörigem Wasserdampf-Destillations-Apparat nach Kjeldahl (Gerhardt 2015).

Aufgrund der Höhe der Ammoniumkonzentrationen, die sich aus den Daten der Deponiebetreiber ergeben, wurden von den Deponiesickerwässern zwischen 20 und 100 mL mittels Pipetten in den Kjeldahlprobenbehälter hineingegeben. Weiters wurden je 50 mL 4 %-ige Borsäure (H_3BO_3,), welche als Auffanglösung für das sich bildende Ammonium agiert, in einen Glaskolben hineinpipettiert. Die vorbereiteten Proben und der Glaskolben mit der Borsäure wurden danach in einen teilautomatisierten Destillationsapparat - („behr S2“ der behr Labor-Technik GmbH) eingebracht. Als Aufschlussmittel diente eine 30 %-ige Natronlauge (NaOH). Die Dampferzeugung erfolgt mittels destilliertem Wasser und Natriumchlorid.

Die NaOH wird vom Destillationsgerät automatisiert dosiert und auch die Parameter Dampfintensität sowie die Destillationsdauer (ca. 10 min) sind im Gerät voreingestellt. Durch die automatische Zugabe der NaOH kommt es zur Erhöhung des pH-Wertes der Lösung und das Ammonium wird somit in Ammoniak umgewandelt. Dieser wird quantitativ in der 50 mL vorbereiteten H_3BO_3 aufgefangen und darin als NH_4^+ fixiert (siehe Gleichung 22). Borsäure ist ausreichend sauer um mit Ammonium zu reagieren und einen Verlust durch Verflüchtigung zu verhindern.

$$NH_{3(g)} + B(OH)^-_{4(aq)} + H^+_{(aq)} \rightarrow NH^+_{4\,(aq)} + H_2BO^-_{3(aq)} \quad (22)$$

Zur Bestimmung des Restammoniumgehaltes erfolgte im Anschluss eine Titration der Auffanglösung (Borsäure mit Ammonium). Zur Lösung wurden ca. 5 Tropfen Tashiro-Indikator hinzugegeben, welcher die NH_4^+-haltige durchsichtige Lösung grün färbt. Dieser Mischindikator setzt sich aus 0,1 g Methylenblau und 0,2 g Methylrot in je 100 mL Ethanol zusammen (Sáez- Plaza et al. 2013a). Bei der Titration mit Salzsäure (0,1N/0,01N) kann ein Farbumschlag von grün nach grau beobachtet werden. Wenn die Lösung sich violett verfärbt, wurde eine Übertitration erreicht. Der Farbumschlag bei der Zugabe von HCl kann mit folgender Gleichung beschrieben werden (Sáez-Plaza et al. 2013, Winkler 1913):

$$NH^+_{4(aq)} + [B(OH)_4]^-_{(aq)} + HCl_{(l)} \rightarrow NH_4Cl_{(l)} + H[B(OH)_4]_{(l)} \quad (23)$$

Nach Winkler (1913) ist eine 4 %-ige Borsäure so schwach, dass sie beim Titrieren mit einer starken Säure (HCl) keinen Einfluss auf die Titration hat, und dadurch weder die genau vorliegende Säuremenge bekannt sein muss, noch bei der Berechnung miterfasst wird. Dennoch muss darauf geachtet werden, dass die gesamt verwendete Molmenge an Borsäure nicht vollständig von der Menge an fixiertem Ammonium aufgebraucht wird (Sáez-Plaza et al. 2013; Winkler 1913).

Aus dem verbrauchten Volumen an HCl wurde mittels folgender Gleichung auf die NH_4^+-Konzentration der analysierten Deponiesickerwasserproben rückgerechnet:

$$c_{NH_4^+}\left[\frac{mg\ NH_4^+}{L}\right] = [mL]\ HCl * c(HCl)\left[\frac{mol}{L}\right] * \frac{MM(NH_4^+)\left[\frac{g}{mol}\right]}{[mL]Probemenge} * 1000\left[\frac{mg}{g}\right] \quad (24)$$

3.2.1.1 Photometrische Bestimmung von Ammonium und Phosphat

3.2.1.1.1 Analytisches Prinzip

Die Photometrie ist ein quantitatives Verfahren und beruht auf dem Prinzip des Lambert–Beer'schen Gesetz. Wird eine wässrige, gefärbte Probe mit monochromatischem Licht durchstrahlt, so wird die eingestrahlte Lichtintensität (I_0) durch Absorption des Analyten abgeschwächt. Die durchgelassene Intensität (das transmittierte Licht, I) wird mittels eines Detektors gemessen und in die sogenannte Extinktion ($E = \log I_0/I$) umgerechnet, um den Transmissionsgrad in Abhängigkeit der Konzentration darstellen zu können. Dieser Vorgang ist abhängig von der Dicke der durchstrahlten Probe und der Wellenlänge des benutzten Lichts. Es erfolgt eine Messung der Extinktion im UV/VIS-Bereich nach gezielter chemischer Reaktion. Es kommen Ein- oder Zweistrahl-Photometer zum Einsatz (siehe Abbildung 14). Der Vorteil eines Zweistrahl-Photometers ist, dass die Probe in der Messküvette gleichzeitig gegen den Blindwert gemessen wird und so ein Abgleich während der Messung erfolgt. Bei Einstrahl-Photometern muss der Blindwert rechnerisch bei der Auswertung berücksichtigt werden.

Bei photometrischen Analyseverfahren werden Messsignale der Proben mit Standards abgeglichen, dies bezeichnet man als Relativverfahren. Es werden Standardlösungen bekannter Konzentrationen hergestellt um eine Kalibrationsgerade durch Auftragung von Extinktion (y-Achse) gegen die Konzentration (x-Achse) zu konstruieren. Mithilfe der entstandenen Geraden können unbekannte Konzentrationen von chemischen Verbindungen, welche Licht einer bestimmten Wellenlänge absorbieren, in einer Lösung bestimmt werden (Aldrian 2018).

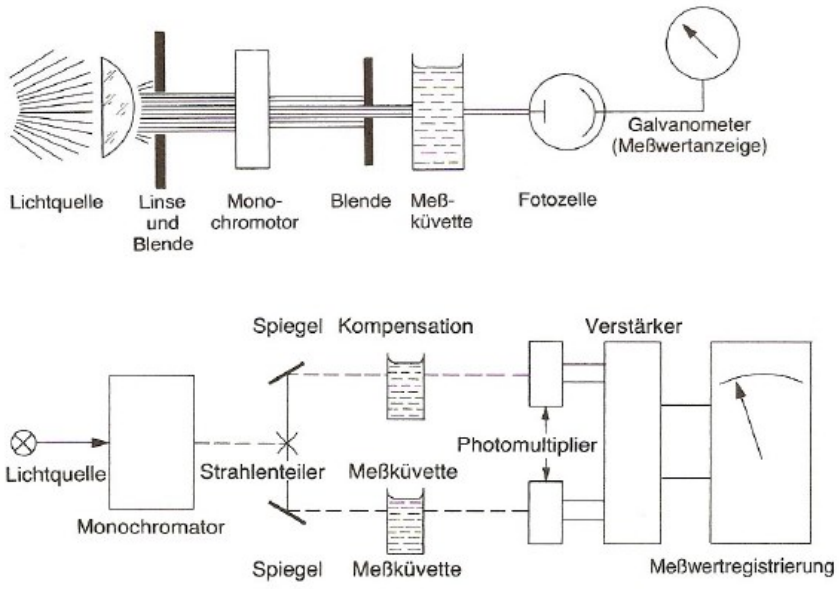

Abb. 14: Aufbau Einstrahl-Photometer (oben) und Zweistrahl-Photometer(unten) (Aldrian 2018).

3.2.1.1.2 Photometrische Bestimmung von Ammonium (VTiU)

Die DSW-Proben wurden vor und nach der Behandlung mittels Photometrie untersucht. Vor der photometrischen Analyse wurden aufgrund von Schwebstoffen und feinkörnigen Partikeln die DSW mit einem Spritzenvorsatzfilter (0,45 µm) filtriert. Aufgrund der starken Eigenfarbe der meisten DSW wurden die Proben in unterschiedlichen Stufen verdünnt. Bei der Bestimmung der Ammoniumkonzentration mittels Photometer werden die Ammonium-Ionen in stark alkalischer Lösung zu Ammoniak umgesetzt. Die Messung erfolgte mit einem Einstrahlphotometer („photoLab 76000 UV-VIS Photometer“) bei einer Wellenlänge von λ= 590 nm. Der Messbereich dieser Methode liegt zwischen 0,05 und 3 mg/L. Höher konzentrierte Proben müssen mittels doppelt destilliertem Wasser in einem Kolben verdünnt werden. Zur Vorabschätzung der erwarteten Ammoniumkonzentration und Bestimmung der Verdünnungsstufe wurden die Ergebnisse der zuvor erfolgten NH_4^+-Bestimmung nach Kjeldahl herangezogen.

Zur Erstellung einer Kalibrationsgeraden wurde eine Standardaddition durchgeführt. Dabei wurde zur unbehandelten DSW-Probe eine Additionslösung (CombiCheck 50, R-2, 1000 ppm NH_4^+) in einer Eprouvette mittels Verwendung einer Mikropipette hergestellt (siehe Tabelle 17). Zum Ausgleich der Eigenfärbung der verwendeten Reagenzien wurde zusätzlich eine Blindprobe mit 5 mL destilliertem Wasser in eine Eprouvette pipettiert.

Tabelle 17: Vorbereitung von Standardaddition und Proben.

Nr.	Probe	Menge Probe [mL]	Menge Standard [mL]	Menge Gesamt [mL]
1	Probe	5,00	0,00	5,00
2	ADD-1	4,95	0,05	5,00
3	ADD-2	4,90	0,10	5,00
4	ADD-3	4,85	0,15	5,00
5	ADD-4	4,80	0,20	5,00

Die Herstellung der Messprobe erfolgte mit dem Spectroquant Ammoniumtest. Dabei wurden 5 mL Probe mit 0,6 ml Reagenz NH_4-1 und 1 gestrichenem Mikrolöffel Reagenz NH_4-2 versetzt und nach jedem Schritt durchgemischt. Nach 5 min erfolgt die Zugabe von 4 Tropfen Reagenz NH_4-3 und nach weiteren 5 min werden die Proben in Rundküvetten überführt und verschraubt. Es entsteht durch die sogenannte klassische Phenol Berthelot Reaktion (siehe Abbildung 15) Monochloramin, welches mit Thymol ein blaues Indophenol bildet (Patton & Crouch 1977). Dieses Derivat wird mittels Extinktionsmessung photometrisch bestimmt.

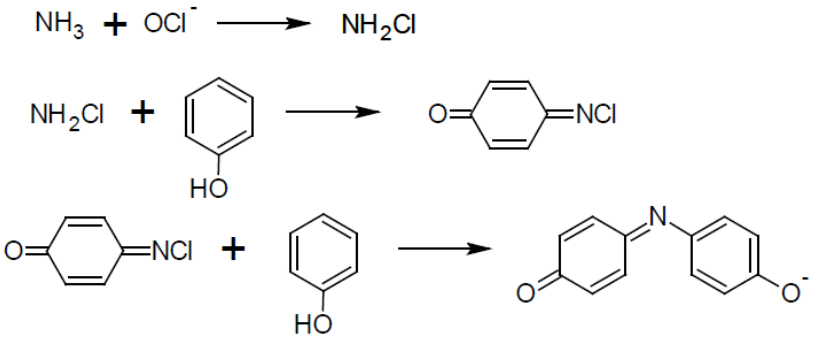

Abb. 15: Klassische Phenol-Berthelot-Reaktion (Patton & Crouch 1977).

Die vorbereiteten Lösungen für die Standardaddition und die Bestimmung des Blindwertes wurden ebenfalls in Rundküvetten gefüllt. Um Messfehler zu vermeiden wurden die Küvetten vor dem Messvorgang mit Ethanol gereinigt und vier Mal in 90 ° Versetzung ein Messwert bestimmt und ein Mittelwert gebildet. Zu Beginn der Messung der Standardaddition und der Proben wurde ein Blindwert ermittelt. Nach der Messung der durch Standardaddition erzeugten Probensequenz wurden die vorbereiteten DSW-Probenlösungen gemessen. Die Auswertung erfolgte wie in 3.2.1.1.1 beschrieben mithilfe der erstellten Kalibrationsgeraden. Bei der Berechnung wurde zudem auch der Verdünnungsfaktor mitberücksichtigt.

3.2.1.1.3 Photometrische Bestimmung von Ammonium (AVAW)

Die photometrische Bestimmung wurde zur Überprüfung der Ergebnisse mit einem anderen Spektrometer und einer anderen Analysenvorschrift am Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft (AVAW) wiederholt. Es erfolgte auch hier eine Filtration der Deponiesickerwasserproben mittels Spritzenfilter (0,45 µm) und eine Verdünnung im Verhältnis 1:100 in einem 50 mL Kolben. Die Proben wurden mit einer 4 mL Salicylat-Citrat-Lösung und 4 mL einer Reagenzlösung, bestehend aus Natriumhydroxid, deionisiertem Wasser und Natriumnitroprussiddihydrat, versetzt und danach für 1-3 Stunden bei Raumtemperatur im Dunkeln gelagert. Innerhalb dieser 3 Stunden wurde auch die Messung durchgeführt. Auch hier wurde zuerst eine Kalibrationskurve erstellt und ein Blindwert gemessen. Für die Messung wurde ein Zweistrahlphotometer (UV-VIS Spektrometer, „UNICAM UV4“) und eine Wellenlänge von ʎ= 655 nm verwendet.

3.2.1.1.4 Photometrische Bestimmung von Phosphat

Die Bestimmung von Phosphat an unbehandelten und behandelten DSW erfolgte photometrisch am Lehrstuhl VTiU (photoLab 76000 UV-VIS Photometer ʎ = 880 nm). Der Messbereich für die photometrische Bestimmung von Phosphat liegt zwischen 0,05 und 5 mg/l. Zur Vorabschätzung der erwarteten Phosphatkonzentration wurde ein Schnelltest (Quantofix) durchgeführt. Die DSW-Proben wurden filtriert (Spritzenfilter 0,45 µm) und je nach Stärke der Eigenfarbe verdünnt. Für die Herstellung der Standardaddition für die Erstellung der Kalibrationskurve wurde als Additionslösung die Lösung R-2 aus dem CombiCheck 10 (600 ppm PO_4^{3-}) verwendet. Die Mengenangabe erfolgte wie in Tabelle 17 beschrieben.

Bei Herstellung der Messprobe wurde der Spectroquant Orthophosphattest angewendet. Zu den 5 mL vorbereiteten Proben wurden 5 Tropfen des Reagenz PO_4-1 hinzugegeben und ein gestrichener Mikrolöffel von Reagenz PO_4-2. Bei dieser Analyse bilden Orthophosphat-Ionen in schwefelsaurer Lösung zusammen mit Molybdat-Ionen eine Molybdatophosphorsäure (siehe Gleichung 25). Diese Säure wird mit Ascorbinsäure zu Phosphormolybdänblau (PMB) reduziert, welches dann photometrisch bestimmt wird (siehe Gleichung 26; Rauterberg & Ossenberg-Neuhaus 1958).

$$PO_4^{3-} + 12\ H_2MoO_4 + 3\ H^+ \rightarrow H_3P(Mo_3O_{10})_4 + 12\ H_2O \quad (25)$$

$$H_3P(Mo_3O_{10})_4 \rightarrow H_7P(Mo_3O_{10})_4 \quad (26)$$

Nach 5 Minuten Reaktionszeit wurde mit der Messung begonnen. Die Photometermessungen sowie Auswertung wurden wie zuvor in Kapitel 3.2.1.1.2 beschrieben durchgeführt.

3.2.1.2 Ionenchromatographie (IC)

3.2.1.2.1 Analytisches Prinzip

Ionenchromatographische Methoden basieren auf der Auftrennung mehrerer analytischen Spezies innerhalb einer Trennsäule. Bei dieser Methode transportiert eine mobile flüssige Phase (Eluent) die Probe mit den zu analysierenden Analyten durch eine stationäre feste Phase. Dabei kommt es zu Wechselwirkungen zwischen den aufzutrennenden Substanzen in der mobilen Phase und der stationären Phase. Während der Elution der Säule werden die einzelnen Ionen unterschiedlich stark von der stationären Phase zurückgehalten und es kommt zu immer wieder neuen Gleichgewichtseinstellungen zwischen Probe und Phasen. Daher verlassen die abzutrennenden Stoffe die Säule zu unterschiedlichen Zeitpunkten. Diese Zeitpunkte werden als Retentionszeiten (Aufenthaltszeiten) beschrieben. Der Detektor detektiert die elektrische Leitfähigkeit, die in einem Chromatogramm gegen die Retentionszeit aufgetragen wird. Durch stoffspezifische Retentionszeiten können die Analyten mithilfe einer Datenbank ausgewertet werden (Aldrian 2018).

3.2.1.2.2 Phosphatbestimmung mittels Anionenchromatiographie (AVAW)

Die unbehandelten und behandelten DSW-Proben wurden mit einem Spritzenfilter (0,45 µm) filtriert, 1:100 verdünnt und mittels Ionenchromatographie (ChromatoDIONEX ICS-2000) auf ihren Phosphatgehalt hin untersucht. Der Messbereich dieser Methode liegt zwischen 0,5-10 mg/L. Die mobile Phase bestand aus Kaliumhydroxid und als stationäre Phase wurden eine AG17 Vorsäule und einer AS17 Trennsäule verwendet.

3.2.2 Charakterisierung der Zeolithe mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD)

3.2.2.1 Analytisches Prinzip

Die Methode der Röntgenpulverdiffraktometrie wird zur Untersuchung der mineralogischen Zusammensetzung von Gesteinen und anderen polyphasigen Materialien und zur Strukturaufklärung von Mineralen verwendet. Es können quantitative und qualitative Bestimmungen des Phasenbestandes durchgeführt werden. In einer Röntgenröhre werden die an der Kathode austretenden Elektronen durch eine angelegte Hochspannung auf eine Anode hin beschleunigt. Als typische Anodenmaterialien werden generell Cu, Cr, Fe, Co, Mo und Ag verwendet. Die auftreffenden Elektronen schlagen aus dem Anodenmaterial Sekundärelektronen heraus, die durch weitere Elektronen aus höheren Energieniveaus nachbesetzt werden. Beim Übergang dieser Elektronen auf das niedrige Energieniveau wird Röntgenstrahlung frei, die durch einen Monochromator und Kollimator geschickt wird und so einen primären Röntgenstrahl mit charakteristischer Wellenlänge erzeugt (Schwabe 2009). Die Röntgenstrahlung der charakteristischen Wellenlänge trifft auf das pulverisierte Probenmaterial, welches sich in einem Probenträger befindet. Es kommt zu einer mineralspezifischen Beugung der Strahlung am Kristallgitter, die nach der Strahlengeometrie mit der Bragg´schen Gleichung beschrieben werden kann. Die gebeugte Strahlung wird mit einem Detektor detektiert und mithilfe einer Software als Diffraktogramm ausgegeben. Datenbanken ermöglichen eine Identifizierung von Mineralphasen (Klug & Alexander 1954).

Es wurden mit der Pulverdiffraktometrie die drei eingesetzten Klinoptilolithe (Z-23-0, Z-23-3 und Z-23-4) vor und nach ausgewählten Versuchen untersucht. Ziel war es durch die im Versuch erreichte Wechselwirkung zwischen DSW und Zeolithen eventuell neu gebildeten Mineralphasen zu identifizieren.

3.2.2.2 Probenvorbereitung

Die Zeolithe wurden manuell in einem Achatmörser zu einem Pulver der Korngröße < 10 µm pulverisiert und mithilfe eines Glasplättchens in den Probenträger (siehe Abbildung 16) eingebracht. Dabei wurde darauf geachtet, nicht zu viel Druck aufzuwenden, so dass eine planare Oberfläche der eingebrachten Probe gegeben war. Durch texturarmes Befüllen wurde eine Einregelung von Mineralen verhindert.

3.2.2.3 Messung

Für die Identifizierung der kristallinen Phasen wurde das die Messung mithilfe des Röngtendiffraktometers „PANalytical – x,PertPRO“ an der TU Graz und die Messung erfolgte mit einer Co kα-Strahlung der Wellenlänge ʎ = 1,7902 nm.

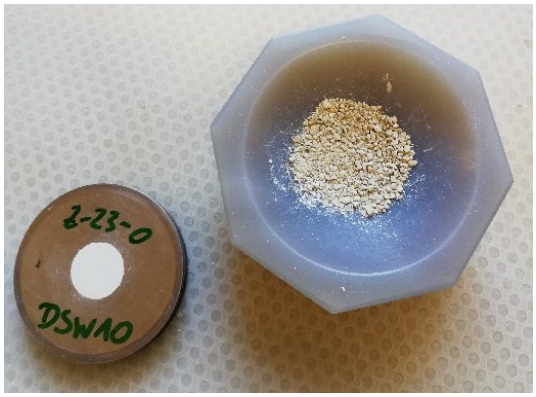

Abb. 16: Zeolithprobenvorbereitung für die Pulverröntgendiffraktometie.

3.2.2.4 Auswertung

Die Diffraktogramme wurden mithilfe des Programmes „X´Pert HighscorePlus“ und darin integrierten Datenbanken semiquantitativ ausgewertet. Die einzelnen Peaks wurden zur Bestimmung mit den Mineraldaten aus den spezifischen Datenbanken für Minerale, anorganische Phasen und Zeolithe abgeglichen. Um Unterschiede zwischen den einzelnen Diffraktogrammen der unbehandelten und behandelten Zeolithe erkennen zu können, wurden Multiplotdiffraktogramme erstellt.

3.2.3 Behandlung der Deponiesickerwässer

Die ausgewählten Deponiesickerwässer wurden mit den unterschiedlich beladenen Zeolithen in einem Überkopfschüttlerversuch (ÜKS-V) zur Reaktion gebracht, um die Entfernung von NH_4^+ aus DSW zu untersuchen. Dafür wurden je 20 g Klinoptilolith unterschiedlicher Beladungsvarianten (Z-23-0, Z-23-3, Z-23-4) in einen wasserdurchlässigen Baumwollbeutel eingewogen und zugebunden, um einen Zeolithabrieb in die Probelösung, und somit eine Messergebnisverfälschung zu verhindern. Je Versuch wurden die drei mit Zeolithen befüllten Stoffbeutel in ein verschließbares Glasgefäß (500 mL) gegeben, das mit DSW aufgefüllt wurde. Die verschlossenen Probegefäße mit Klinoptilolith und DSW wurden in einen Überkopfschüttler eigespannt (siehe Abbildung 17) und 24 h bei Raumtemperatur geschüttelt, um eine Gleichgewichtseinstellung zwischen dem gelösten und dem am/im Klinoptilolith gebundenen Ammonium zu erreichen.

Abb. 17: Überkopfschüttler mit eingespannten Proben.

Nach den 24 h im ÜKS wurden die Zeolithe aus den Baumwollsäckchen in verschließbare Plastikbehälter überführt und im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet, um sie später für röntgendiffraktometrische Analysen verwenden zu können. Das behandelte Deponiesickerwasser wurde auf seinen Ammoniumgehalt hin untersucht (siehe Kapitel 3.2.1.2). Aus der Differenz der Ammoniumkonzentration der unbehandelten und behandelten DSW wurde berechnet, wie viel Ammonium aus der Lösung an/in den Zeolithen adsorbiert wurde. Dieses Ergebnis wird als Gleichgewichtssorption in mg NH_4^+ pro Gramm Zeolith angegeben (mg NH_4^+ g^{-1} Zeolith) und in weiterer Folge in der Auswertung als Beladung (BL) bezeichnet. Weiters wurde berechnet, wie viel des gelösten Ammoniums aus den Deponiesickerwässern entfernt werden konnte und als Abscheiderate (AR, in %) angegeben.

.

4 Ergebnisse

4.1 Datenerhebung und Probenauswahl

Im Zuge der Vordatenanalyse wurden Datenerhebungsblätter von 9 unterschiedlichen Massenabfalldeponien und 2 Reststoffdeponien ausgewertet. Die einzelnen Deponiebetreiber stellten Daten aus Analysen des an der jeweiligen Deponiebasis anfallenden Sickerwassers aus den Jahren 2016 - 2018 zur Verfügung, welche in Tabelle 18 zusammengefasst sind:

Tabelle 18: Ergebnisse der Datenerhebung (ID = Probennummer, DK = Deponieklasse, N = Niederschlag, SW = Sickerwasser, RS = Reststoffdeponie, MA = Massenabfalldeponie).

ID[1)]	DK	N 2017	SW 2017	pH	NH_4^+	PO_4^{3-}	BSB_5	CSB	TOC
		[mm/a]	[m^3/a]		[mg/L]	[mg/L]	[mg O_2/l]	[mg O_2/L]	[mg/L]
1.1	RS	750	6.200	8,0	113	-	-	585	-
1.2	RS	750	6.200	7,9	93,5	-	-	812	-
1.3	RS	750	5.700	7,4	413	3,20	33	623	-
1.4	RS	750	5.700	7,5	203	3,10	14	502	-
2.1	MA	565	1.256	8,7	210	-	23	820	270
2.2	MA	565	1.256	8,3	260	-	16	690	210
3.1	MA	665	1.492	8,3	590	7,90	80	2.700	720
3.2	MA	665	1.492	8,4	970	7,50	27	2.500	1.100
4.1	MA	580	646	8,1	280	2,30	56	860	120
4.2	MA	580	646	7,7	470	4,00	27	1600	420
5.1	MA	399	11.439	8,3	870	7,50	290	4.900	1.100
5.2	MA	399	11.439	8,2	1200	7,60	300	4.700	1.100
6.1	MA	659	105	7,4	69	1,40	29	710	250
6.2	MA	659	105	7,8	370	4,10	88	2.600	710
7.2	MA	430	6.450	7,9	1600	11,00	240	7.200	1.400
8.1	MA	715	5.510	8,8	95	2,60	13	810	230
8.2	MA	715	5.510	8,8	110	-	14	890	-
9.1	MA	478	1.618	7,7	650	7,70	200	3.200	1600
9.2	MA	478	1.618	7,8	1100	6,20	170	3.200	790
10	MA	654	16.600	8,2	760	2,30	50	1.550	480
11	RS	589	-	7,6	17,2	< 0,02	-	-	11,1

Im Jahr 2017 fielen zwischen 105 und 16.600 m^3 an Sickerwasser in diesen Deponien an. Die Daten zeigen, dass wie erwartet Ammonium und Phosphat hauptsächlich aus Massenabfalldeponien ausgelaugt wurden. Dabei variiert der NH_4^+-Gehalt zwischen 17,2 und 1600 mg/L und beträgt bei MA-Deponien im Durchschnitt 600 mg/L. Die ungewöhnlich hohen Ammoniumkonzentration der Reststoffdeponie 1.3 und 1.4 kommen daher, dass es sich um einer Altdeponie handelt. Der CSB-Wert steigt mit der Ammoniumkonzentration an und wird mit Werten zwischen 502 und 4900 mg O_2/L angeben. Die PO_4^{3-}-Konzentrationen der einzelnen Sickerwässer sind sehr gering und liegen zwischen < 0,02 – 11 mg/L.

Die pH-Werte liegen im neutralen bis schwach alkalischen Bereich mit Werten zwischen 7,4 und 8,8. Es ist kein Trend bezüglich der Deponieklassen zu erkennen und die pH-Werte sind unabhängig von den NH_4^+- und PO_4^{3-}-Konzentrationen im Deponiesickerwasser. Aufgrund von organischen Verbindungen im Abfall von Massenabfalldeponien ergibt sich ein durchschnittlicher TOC-Wert mg/L von 712 und ein BSB_5-Wert von 97 mg O_2/L.

Bei 8 von 9 Massenabfalldeponien wird das Deponiesickerwasser in einer Reinigungsanlage durch ein dreistufiges Verfahren, bestehend aus einer biologischen Vorreinigung und einer zweistufigen Umkehrosmose, behandelt. Das Permeat von diesen 8 MA-Deponien wird in den Vorfluter eingeleitet und das Konzentrat zur Hälfte wieder in der Deponie aufgebracht und die andere Hälfte einer zusätzlichen Behandlung unterzogen. Bei einer weiteren Massenabfalldeponie wird ein Teil des erfassten Deponiesickerwassers unbehandelt in einer MBA als Prozesswasser weiterverwendet und das restliche Sickerwasser wird an der Deponie rückverrieselt. Das Sickerwasser der Reststoffdeponie wird durch eine dreistufige Deponiesickerwasserbehandlung gereinigt, die aus einer biologischen Vorreinigung mit anschließendem Fällungs-/Flockungsprozess und Aktivkohleadsorption besteht. Das gereinigte Sickwasser wird in den Vorfluter eingeleitet.

8 Deponiesickerwasserproben der Datenerhebung wurden für die weiteren Analysen und Versuche ausgewählt, da sie eine NH_4^+-Konzentration von mindestens > 50 mg/L aufwiesen und auch PO_4^{3-} vorhanden war.

4.2 Probenbeschreibung

Die insgesamt 11 ausgewählten Deponiesickerwasserproben sind in Tabelle 19 näher beschrieben. Die Proben DSW-1, DSW-2 und DSW-6 wurden von anderen Ansprechpartnern zur Verfügung gestellt und zusätzlich zu den 8 DSW der Datenerhebung analysiert und untersucht.

Tabelle 19: Charakterisierung der ausgewählten Deponiesickerwasserproben (DK = Deponieklasse, MA = Massenabfalldeponie, RS = Reststoffdeponie).

Proben	DK	pH-Wert	Farbe	Feste Partikel [mm]
DSW-1	MA/RS	7,0	durchsichtig, gelblich	keine Feststoffe in der Probe
DSW-2	MA	7,7	dunkelbraun-schwarz	keine Feststoffe in der Probe
DSW-3	MA	8,2	dunkelbraun-schwarz	keine Feststoffe in der Probe
DSW-4	MA	8,7	dunkelbraun-schwarz	keine Feststoffe in der Probe
DSW-5	MA	8,5	braun	keine Feststoffe in der Probe
DSW-6	RS	8,3	trüb, grau, gelblich	durchsichtige Schwebstoffe, schwarze Partikel (0,2 – 0,063)
DSW-7	MA	8,3	orange – braun	schwarze Partikel (0,063 – 2,0)
DSW-8	MA	8,6	dunkelbraun - orange	Durchsichtige Schwebstoffe, schwarze Partikel (0,063 – 2,0)
DSW-9	MA	7,7	braun - dunkelbraun	schwarze flockige Partikel (2,0 – 6,3)
DSW-10	MA/RS	8,3	dunkelbraun - schwarz	schwarze flockige Partikel (2,0 – 6,3)
DSW-11	RS	8,2	durchsichtig, hellbraun	keine Feststoffe in der Probe

Der pH-Wert der untersuchten DSW-Proben liegt im neutralen bis schwach alkalischen Bereich zwischen 7,0 und 8,7. Dieser pH-Bereich ist typisch für Deponiesickerwässser die sich in der Methanphase befinden (Laner et al. 2011). Die Proben weisen einen leichten Kohlenwasserstoffgeruch auf. Die Farbe der Deponiesickerwässer variiert zwischen durchsichtig gelblich, braun bis hin zu dunkelbraun/schwarz. Einige Deponiesickerwasserproben enthalten unterschiedliche, meist durchsichtige Schwebstoffe und dunkle Partikel in einer Korngröße von 0,063 – 6, 3 mm, die sich am Boden der Flüssigkeit absetzen (siehe Abbildung 18).

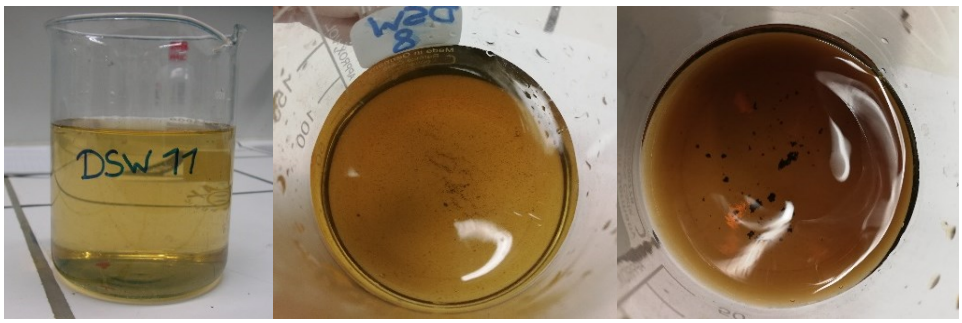

Abb. 18: Deponiesickerwasserproben (von links nach rechts: DSW-11, DSW-8, DSW-10).

4.3 Ammonium- und Phosphatgehalte der unbehandelten DSW

In den untersuchten unbehandelten DSW konnten NH_4^+-Konzentrationen zwischen 8 und 3400 mg/L und PO_4^{3-}-Konzentrationen zwischen < 0,5 und 37 mg/L gemessen werden (siehe Tabelle 20). Diese DSW-Proben zeichnen sich durch eine gelbe bis braune Farbe aus. Die Auswertung der NH_4^+ und PO_4^{3-} Analysen der unbehandelten DSW-Proben zeigt, dass in den meisten Lösungen mit einer starken Eigenfarbe und Trübung höhere Konzentrationen gefunden werden konnten. DSW-Proben mit NH_4^+-Werten über 100 mg/L sowie mit PO_4^{3-}-Werten über 1 mg/L zeichnen sich durch eine dunkelbraune bis schwarze Farbe aus, während Proben mit niedrigeren Konzentrationen im Allgemeinen gelblich bis grau sind.

Mit Ausnahme der Probe DSW-1 beinhalten Proben aus Massenabfalldeponien deutlich höhere Konzentrationen als die Probe DSW-11, die aus einer Reststoffdeponie stammt. Die Probe DSW-1 wies Gehalte von weniger als 50 mg/L Ammonium und Phosphat auf. Auffällig ist der ungewöhnlich hohe Gehalt an Ammonium (1037 mg/L) im DSW-6, das auch von einer Reststoffdeponie stammt. Diese Probe ist im Gegensatz zu allen anderen Proben durch eine starke Trübung und eine graue Farbe gekennzeichnet. Die Phosphorgehalte aller Proben sind generell sehr gering. Mittels der Ionenchromatographie war bei DSW-6 Phosphat nicht bestimmbar. Die pH-Werte zeigen keinen Trend mit zunehmender Konzentration und liegen zwischen 7,0 und 8,7 im neutralen bis alkalischen Bereich (siehe Tabelle 20).

Tabelle 20: NH_4^+- und PO_4^{3-}-Konzentration in den unbehandelten DSW mit verschiedenen Analysemethoden.

			Ammonium (NH_4^+)			**Phosphat (PO_4^{3-})**	
Proben	**DK**	**pH-Wert**	**Kjeldahl**	**Photometer VTiU**	**Photometer AVAW**	**Photometer VTiU**	**IC**
			[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
DSW-1	MA/RS	7,0	8,30	5,52	6,70	1,55	0,32
DSW-2	MA	7,7	349,98	439,36	130,00	17,30	< 5,00
DSW-3	MA	8,2	2.805,22	2082,22	3.400,00	36,72	28,00
DSW-4	MA	8,7	644,93	441,08	720,00	20,27	17,00
DSW-5	MA	8,5	944,85	1017,72	1.100,00	14,22	9,30
DSW-6	RS	8,3	1.037,30	663,43	1.100,00	7,31	n.b.
DSW-7	MA	8,3	523,16	457,77	500,00	17,20	11,00
DSW-8	MA	8,6	503,32	473,26	580,00	14,98	12,00
DSW-9	MA	7,7	153,34	182,40	160,00	4,71	31,00
DSW-10	MA/RS	8,3	1.073,38	751,58	1.200,00	6,08	29,00
DSW-11	RS	8,2	74,87	96,83	81,00	< 0,50	< 0,50

Auffallend bei diesen Ergebnissen sind die großen Messunterschiede von teilweisen Abweichungen bis zu > 50 % zwischen den einzelnen Analyseverfahren, sowohl bei der Bestimmung von Ammonium als bei der Phosphatbestimmung.

Die gemessenen Konzentrationen an Ammonium durch das Zweistrahl-Photometer (6 – 3400 mg/L; Photometer AVAW) sind bei den meisten Proben im Vergleich zu den Ergebnissen des Einstrahl-Photometers (5,5 – 2080 mg/L; Photometer VTiU) deutlich höher. Vor allem bei den Proben DSW 3, DSW-6 und DSW-10 zeigen sich diese deutlichen Messunterschiede. Dies sind DSW mit Konzentrationen an NH_4^+ > 600 mg/L. Wohingegen bei den DSW mit NH_4^+-Konzentrationen < 600 mg/L generell, bis auf DSW-2, der Messunterschied bei den einzelnen Verfahren geringer ist. Bei mehr als der Hälfte der Ammoniumanalysen (DSW-1, DSW-3, DSW-4, DSW-6, DSW-7, DSW-8 und DSW-10) ergibt die Analyse nach Kjeldahl höhere Werte als die Analyse mittels des Einstrahl-Photomerters (siehe Abbildung 19).

Generell ist aus diesen Daten kein Trend bei der Bestimmung von Ammoniumkonzentrationen nach Kjeldahl oder mittels Photometrie erkennbar. Aufgrund fehlender Vergleichsmessungen können wahrscheinliche Ausreißer nicht identifiziert werden. Im Gegensatz zu der photometrischen Bestimmung von NH_4^+ wurden die DSW vor der NH_4^+-Bestimmung nach Kjeldahl nicht filtriert. Weiters wurden die DSW-Proben bei der Probenvorbereitung für die Photometrie je nach Farbintensität und Trübung in unterschiedlichen Stufen verdünnt. Bei der Kjeldahlanalyse wurden unterschiedliche Mengen an DSW, aufgrund der vorliegenden Daten an NH_4^+-Konzentrationen der zuvor durchgeführten Datenerhebung, mit NaOH aufgeschlossen und mit destilliertem Wasser und NaCl im Destillations-Apparat nach Kjeldahl destilliert.

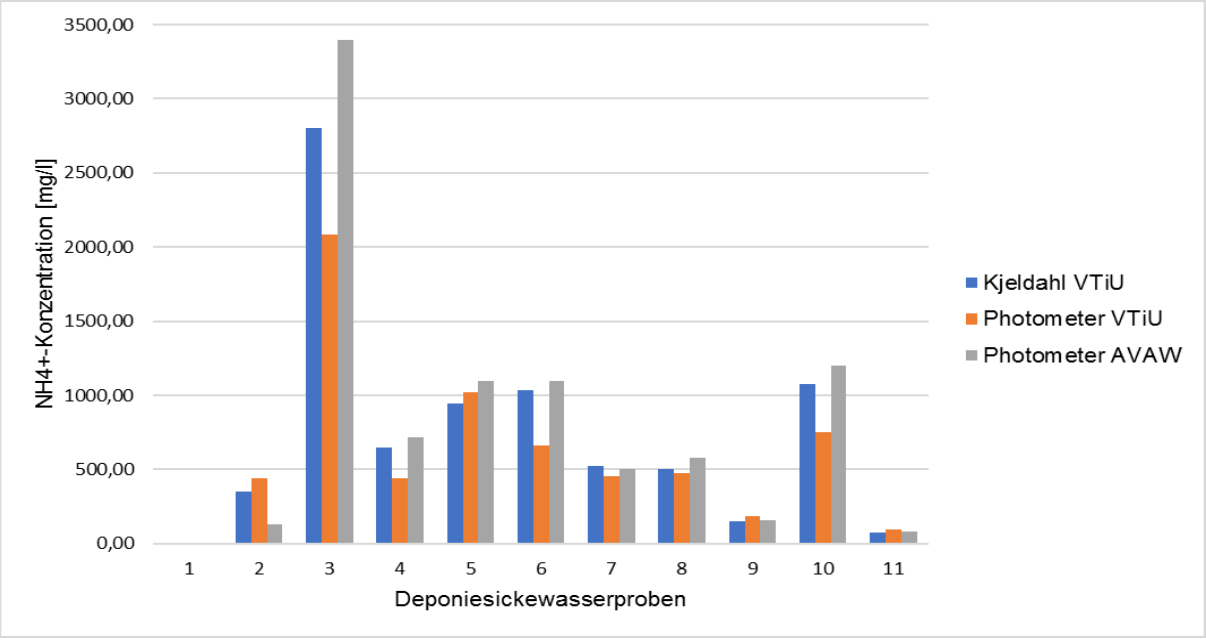

Abb. 19: Vergleich der gemessenen NH_4^+-Konzentrationen der unbehandelten DSW-Proben mit unterschiedlichen Analysemethoden.

Die Auswertung der PO_4^{3-}-Analytik zeigt zum Teil extrem große Unterschiede zwischen den hier verwendeten photometrischen Verfahren und der Ionenchromatographie. Bei den Proben DSW-9 und DSW-10 wurde mittels IC fünfmal so hohe Konzentrationen bestimmt (31 und 29 mg/L) wie mittels Photometrie (6 und 4,7 mg/L), während für die restlichen Deponiesickerwässern die Photometrie höhere Konzentrationen lieferte (siehe Abbildung 20).

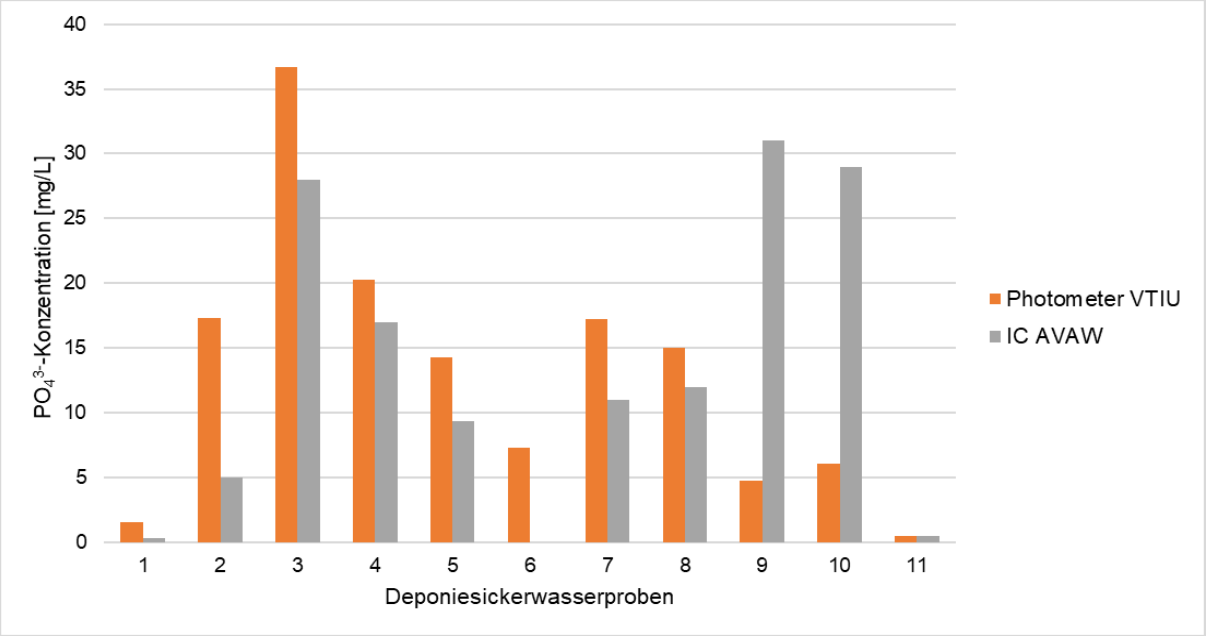

Abb. 20: Vergleich der gemessenen PO_4^{3-}-Konzentrationen der unbehandelten DSW-Proben mit unterschiedlichen Analysemethoden.

Für die großen Messunterschiede zwischen den einzelnen Verfahren zur Bestimmung von NH_4^+ sowie auch für die Bestimmung von PO_4^{3-} konnte während der Durchführung dieser Arbeit, trotz eines der von den beteiligten Instituten durchgeführten Ringversuches und Anpassung der Probenvorbereitung der Photometrie bei anderen NH_4^+- und PO_4^{3-}-reichen Proben bisher keine konkrete Erklärung gefunden werden.

Aufgrund der zu geringen Ausgangskonzentration an NH_4^+ und PO_4^{3-} im Deponiesickerwasser DSW-1 wurde diese Probe für die weiteren Versuche nicht mehr herangezogen.

4.4 Behandlung der DSW mittels Klinoptilolith

Durch die Behandlung mit Klinoptilolith im ÜKS-Versuch kommt es in allen Versuchen zu einer deutlichen Abnahme zwischen 23,5 – 482,5 mg/L NH_4^+, je nach Ausgangskonzentration an NH_4^+, im DSW aufgrund der erwarteten Adsorption an oder in dem Klinoptilolith (Tabelle 21).

Tabelle 21: NH_4^+-Konzentrationen der unbehandelten (unb.) DSW und der im Überkopfschüttler mit Zeolithen behandelten DSW.

		Ammonium (NH_4^+)			
Proben	DK	unb. DSW	DSW+Z-23-0	DSW+Z-23-3	DSW+Z-23-4
		[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]	[mg/L]
DSW-2	MA	350	244	283	180
DSW-3	MA	2.805	2.440	2.444	2.323
DSW-4	MA	645	528	514	460
DSW-5	MA	945	681	677	573
DSW-6	RS	1.037	713	717	604
DSW-7	MA	523	347	368	311
DSW-8	MA	503	320	374	232
DSW-9	MA	153	95	103	60
DSW-10	MA/RS	1.073	929	889	816
DSW-11	RS	75	36	51	32

In DSW, die 24 h mit dem Na-beladene Klinoptilolith in Wechselwirkung waren, konnten nach dem Versuch eine deutlich geringere Konzentration an NH_4^+ nachgewiesen werden ,als in jenen die mit Ca-beladene Klinoptilolith (Z-23-3) oder mit dem natürlich beladenen Klinoptlilolith (Z-23-0) reagierten (siehe Abbildung 21).

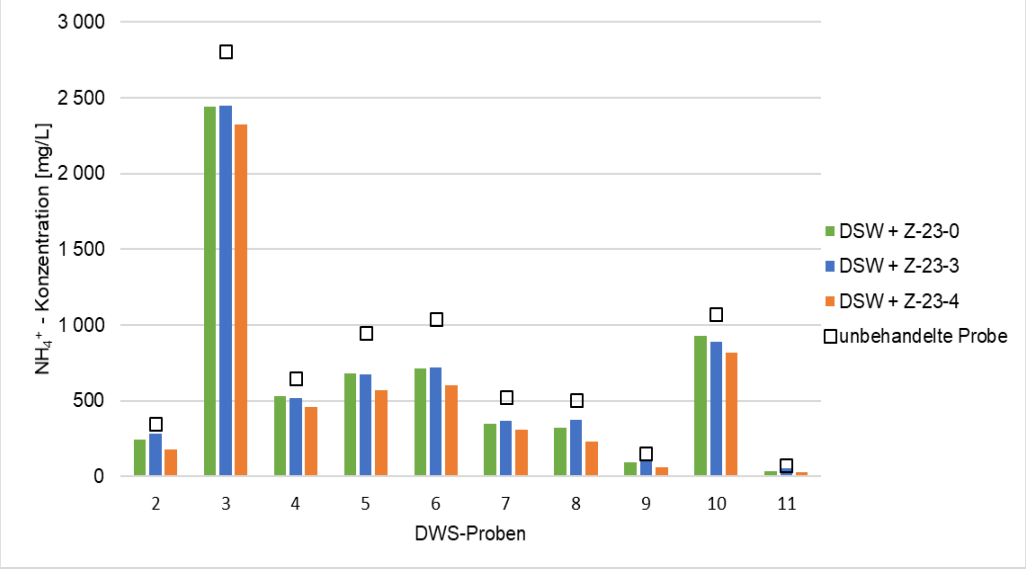

Abb. 21: NH_4^+-Konzentration in den jeweiligen unbehandelten DSW-Proben und in den mit Zeolithen behandelten DSW.

Auf Basis der Ergebnisse aus Tabelle 20 und den Einwaagen an jeweils 20g Klinoptilolith und 500 mL DSW ergeben sich die berechneten Ammoniumbeladungen des Zeoliths und Abscheideraten an Ammonium aus den Deponiesickerwässern, dargestellt in Tabelle 22. Mit dem natürlich beladenen Klinoptilolith (Z-23-0) konnten zwischen 13 und 38 % an NH_4^+ abgeschieden werden und der Ca-beladene Klinoptilolith (Z-23-3) erzielte ähnliche AR zwischen 13 und 33 %. Der mit Na-beladene Klinoptlilolith erreichte AR von 17 bis 61 % (Z-23-4).

Tabelle 22: Erzielte Ammonium-Abscheideraten (AR) mit den jeweilig verwendeten Zeolithen und erreichten Beladungen (BL) an den Zeolithen.

Proben	DK	Z-23-0		Z-23-3		Z-23-4	
		AR	BL	AR	BL	AR	BL
		[%]	[mg/g]	[%]	[mg/g]	[%]	[mg/g]
DSW-2	MA	30,4	2,65	19,07	1,67	48,45	4,24
DSW-3	MA	13,0	9,13	12,86	9,02	17,20	12,06
DSW-4	MA	18,2	2,93	20,28	3,27	28,67	4,62
DSW-5	MA	27,9	6,59	28,40	6,71	39,38	9,30
DSW-6	RS	31,3	8,12	30,87	8,00	41,74	10,82
DSW-7	MA	33,6	4,40	29,74	3,89	40,52	5,30
DSW-8	MA	36,4	4,58	25,63	3,22	53,85	6,77
DSW-9	MA	38,2	1,47	32,94	1,26	61,18	2,34
DSW-10	MA/RS	13,4	3,61	17,23	4,62	23,95	6,42
DSW-11	RS	51,8	0,97	31,33	0,59	57,83	1,08

Der Vergleich der anfänglichen NH_4^+-Konzentration mit der nach dem ÜKS-Versuch gemessenen NH_4^+-Konzentration zeigt, dass die höchste Abscheiderate bei DSW-9 erreicht wurde, bei einer Probe die durch einen geringen Ausgangswert von 153 mg/L NH_4^+ gekennzeichnet ist. Auch bei Probe DSW-11 mit einer niedrigen ursprünglichen Konzentration von rund 75 mg/L NH_4^+ wurden die zweithöchsten AR zwischen 30 und 58 % erzielt. Folglich waren auch für diese Proben die Gleichgewichtssorption bzw. Beladung am geringsten (zwischen 0,6 und 2,3 mg/g). Die niedrigsten AR wurden in dem DSW-3 (13 – 17 %) und DSW-10 (13 – 24 %) erreicht, welche sehr hohe Ausgangskonzentration von 2805 mg/L bzw. 1073 mg/L an NH_4^+ besitzen. Dementsprechend konnten für diese DSW auch eine der höchsten Gleichgewichtssorptionen, zwischen 3,6 und 12,0 mg/g, berechnet werden. Im Durchschnitt erzielen die verwendeten Zeolithe in den untersuchten Deponiesickerwässern NH_4^+-Abscheideraten zwischen 25 und 41 % (siehe Abbildung 22).

Mit dem Na-beladenen Klinoptilolith Z-23-4 wurden insgesamt deutlich höhere Beladungen an adsorbierten Ammonium (1,0 – 12,0 mg/g) im Vergleich zu dem natürlich beladenen Klinoptilolith Z-23-0 (1,0 – 9,0 mg/g) und dem Ca-beladenen Klinoptilolith Z-23-3 (0,6 – 9,0 mg/g) erreicht(siehe Tabelle 22). Im Durchschnitt wurden NH_4^+-Beladungen von 4,2 bis 6,3 mg/g Zeolith mithilfe den unterschiedlich beladenen Klinoptilolithen durch Wechselwirkung mit DSW erreicht.

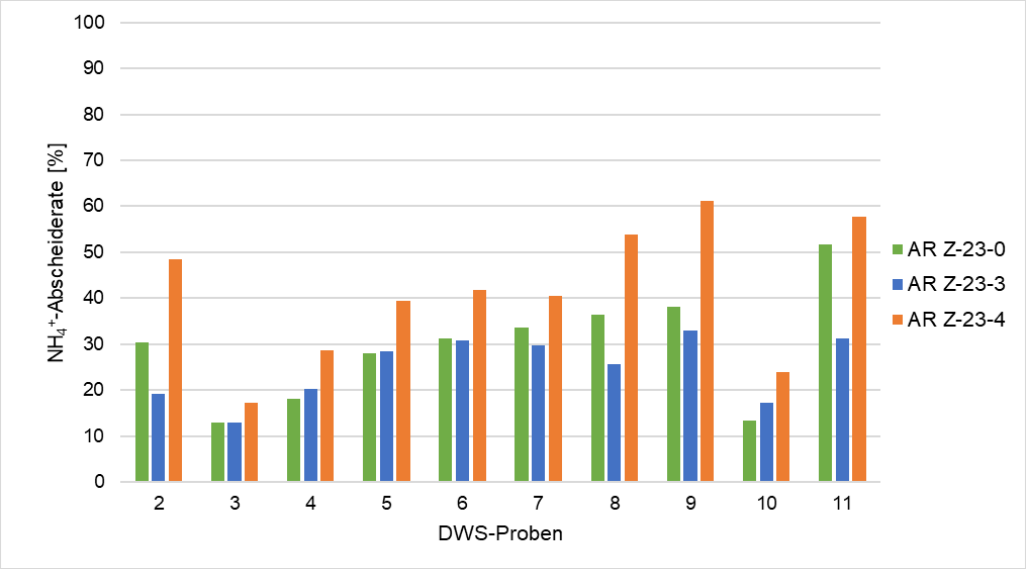

Abb. 22: Ammonium-Abscheideraten (%) der Zeolithe.

Zusammengefasst war bei jedem DSW war die Abscheiderate bei Na-beladenen Klinoptilolith höher als bei Ca-beladenen Klinoptilolith und natürlichem Klinoptilolith. Bei 70 % der untersuchten DSW-Proben waren die Ergebnisse der Beladungen und Abscheideraten des natürlichen Zeoliths höher als mit dem Ca-beladenen Zeolith. Insgesamt ist dieser Unterschied aber nicht signifikant und die erzielten Abscheideraten der verwendeten Klinoptilolithe Z-23-0 und Z-23-3 werden als gleichwertig angesehen. Messungenauigkeiten und Ausreißer konnten aufgrund einmaliger Messungen nicht ausgeschlossen bzw. auch nicht nachgewiesen werden. Die Ergebnisse zeigen grundsätzlich, dass die Vorbehandlung des verwendeten natürlichen Zeoliths mit Na die Effizienz der NH_4^+-Entfernung signifikant erhöht hat, während die Ca-Behandlung keinen signifikanten Einfluss hatte.

4.5 XRPD-Messung an ausgewählten Zeolithproben

4.5.1 Zeolithcharakterisierung

Bei der semiquantitativen Auswertung des XRDP-Difraktogrammes des frischen Zeoliths Z-23-0, wurde Klinoptilolith ($(K_2,Na_2,Ca)_3Al_6Si_{30}O_{72}\cdot 21H_2O$) als Hauptmineralphase bestätigt. Als Begleitphasen konnte Annit, Quarz, Plagioklas und geringe Anteile an Cristobalit (vermutlich eher Opal-C) identifiziert werden (siehe Abbildung 23). Die einzelnen eher undeutlichen Peaks des Diffraktogrammbereichs von 2 θ > 50 konnten nicht näher bestimmt werden.

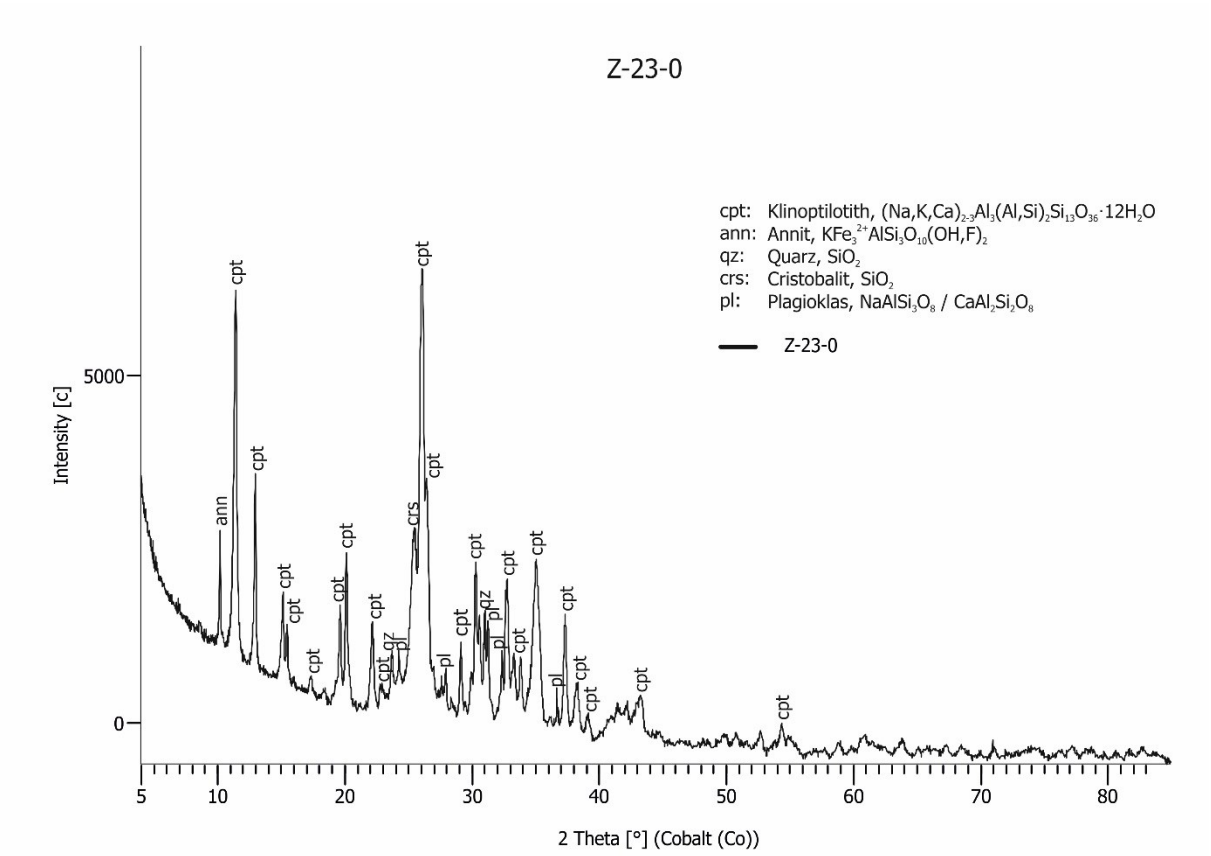

Abb. 23: Diffraktogramm der Grundcharakterisierung des natürlichen Zeolith Z-23-0.

4.5.2 Zeolith-Stabilität

Die Gegenüberstellung vom natürlichen Zeolith (Z-23-0) und den mit Ca beladenen (Z-23-3) sowie den mit Na beladenen Zeolith (Z-23-4) zeigte, dass die Kationenbeladung keine Auswirkung auf die Intensität, Form und Lage der Klinoptilolith-Peaks hat. Zudem treten sehr geringfügige Unterschiede in der Ausprägung des Annit-Peaks, sowie in dem Auftreten und Intensität der Plagioklas-Peaks auf. Bei Probe Z-23-3 ist im Vergleich zu den beiden anderen Proben der Peak des Minerals Annit nicht so sehr ausgeprägt, wie auch der Plagioklas-Peak bei 37 °2θ. Der Na-beladene Zeolith (Z-23-4) im Gegenteil dazu einen gut erkennbaren Plagioklas-Peak an dieser Stelle des Diffraktogrammes (siehe Abbildung 24).

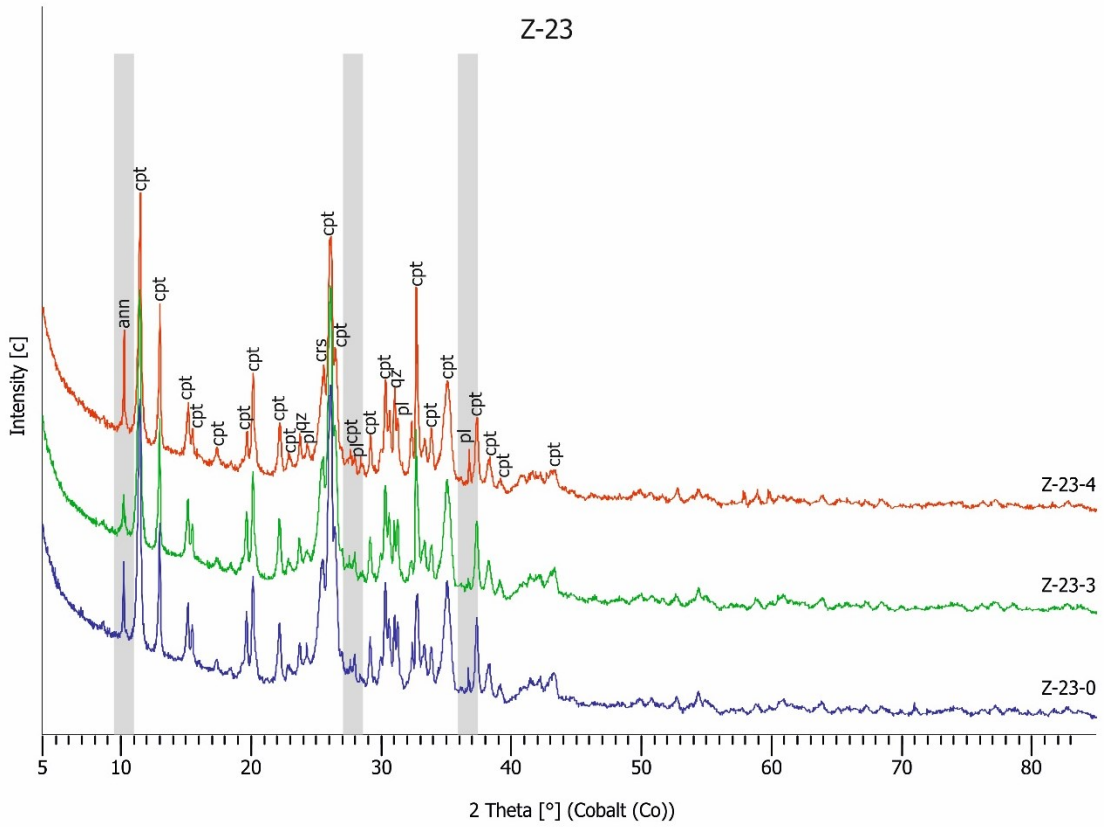

Abb. 24: Vergleich der Diffraktogramme der frischen Zeolithe (Z-23-0, Z-23-3, Z-23-4); graue Balken = Zonen mit geringen Unterschieden in den Mineralphasen; cpt = Klinoptilolith, ann = Annit, qz = Quarz, crs = Cristobalit, pl = Plagioklas;

Die verbrauchten Zeolithe unterscheiden sich von den frischen Zeolithen nur durch geringfügige Unterschiede im Diffraktogramm. Bei allen gestapelten Diffraktogrammen ist dies in den Bereichen bei ca. 10 °2θ, 28 °2θ sowie 37 °2θ erkennbar (siehe Abbildungen 25 - 28). Der Zeolith Z-23-0 zeigt nach den 24 h in DSW-5 und 10 einen zusätzlichen sehr kleinen Plagioklas Peak bei 35 °2θ (siehe Abb 25a). Derselbe Effekt ist auch bei Z-23-3 und Z-23-4 zu beobachten. Nach Behandlung mit den Deponiesickerwässern zeigt der Zeolith Z-23-3 leicht erhöhte Intensitäten des Annit-Peaks, wobei bei Z-23-4 aus dem DSW-5 diese Mineralphase einen deutlich geringeren Peak im Vergleich zum frischen Zeolith Z-23-4 NP aufweist. Weitere kleine Veränderungen können im Bereich von 28 °2θ beobachtet werden (siehe Abbildungen 25b und 26). Bei Z-23-4 ist der Klinoptilolith-Peak hier deutlich gegenüber dem Plagioklas erhöht (siehe Abbildung 26).

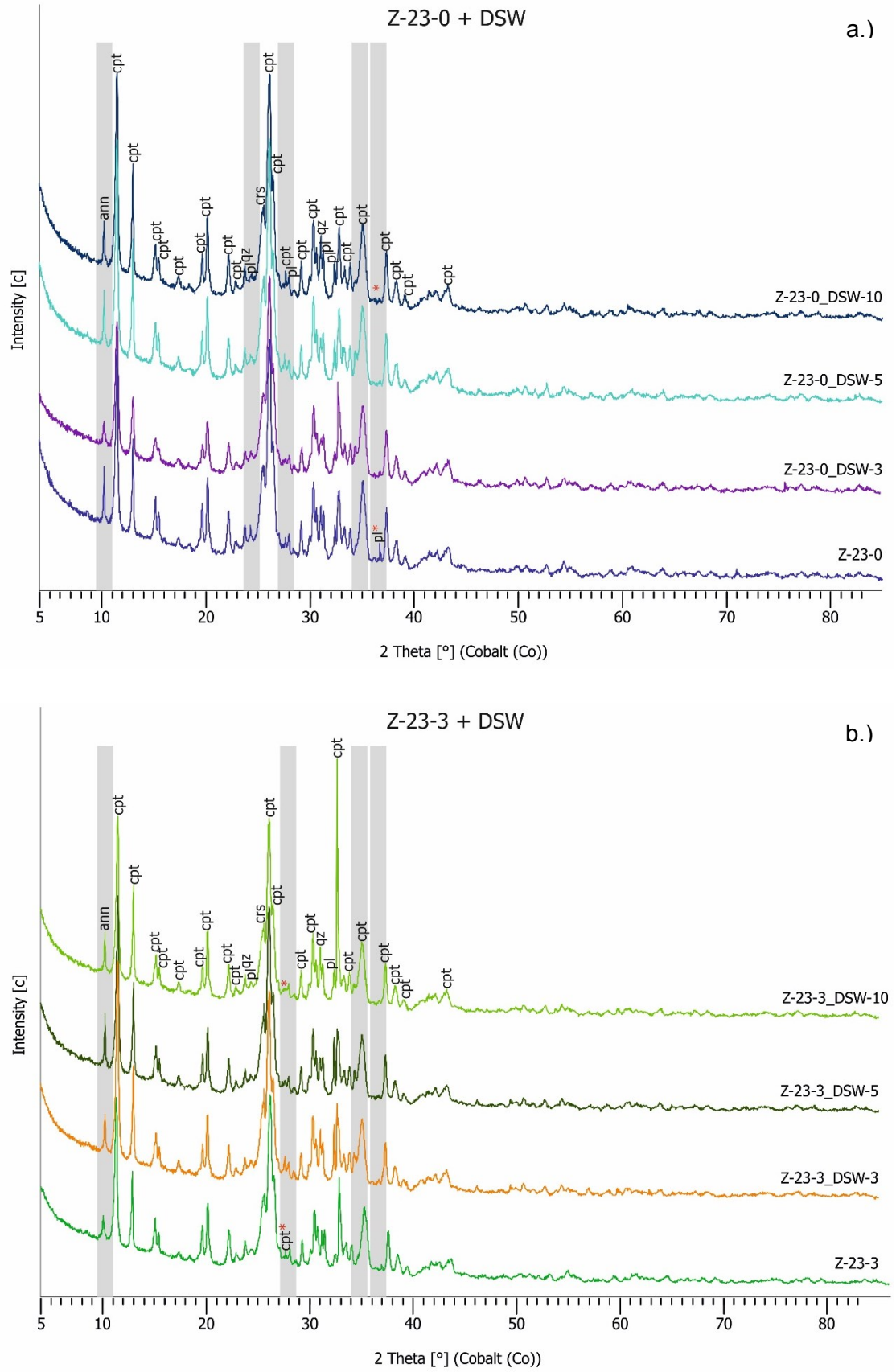

Abb. 25: a.) Vergleich der Diffraktogramme des frischen Zeolith Z-23-0 und des verbrauchten Zeolith Z-23-0 in den DSW aus dem ÜKS-V. b.) Vergleich der Diffraktogramme des frischen Zeolith Z-23-3 und des verbrauchten Zeolith Z-23-3 in den DSW aus dem ÜKS-V.

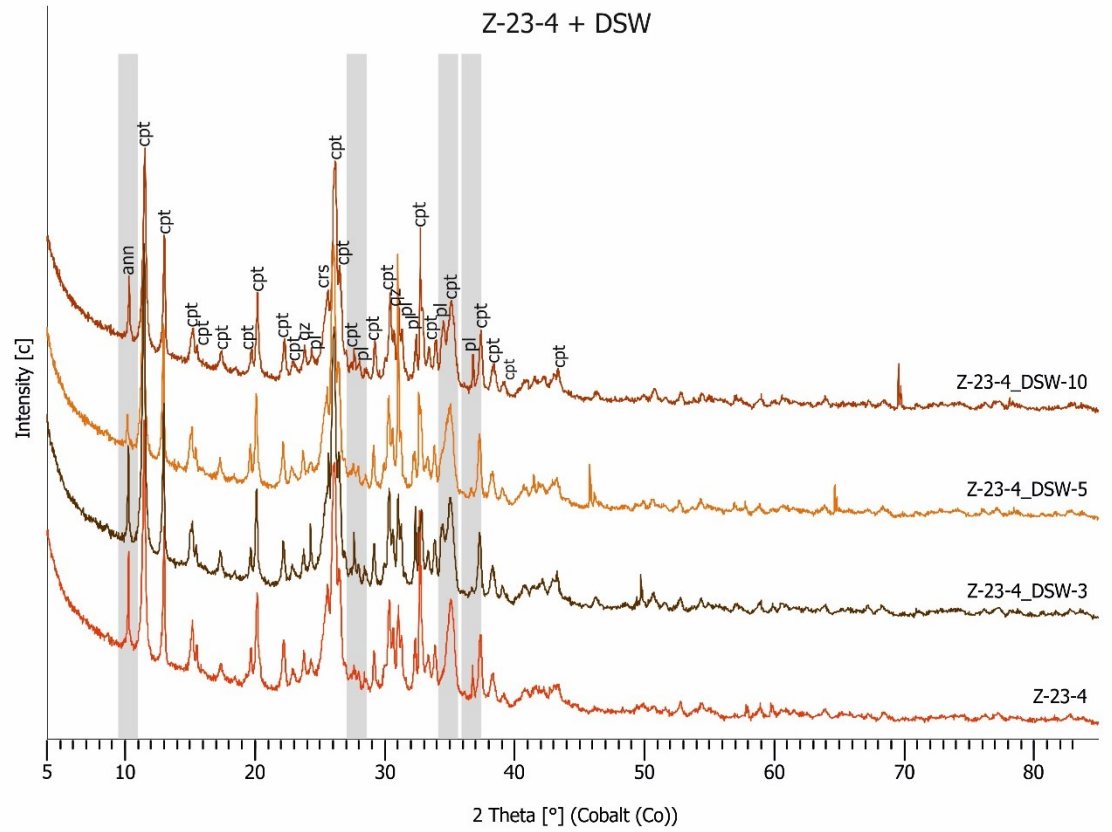

Abb. 26: Vergleich der Diffraktogramme des frischen Zeolith Z-23-4 und des verbrauchten Zeolith 23-4 in den DSW aus dem ÜKS-V.

Bei der Gegenüberstellung der jeweiligen verbrauchten Zeolithe aus den jeweils gleichen Deponiesickerwasserproben können dieselben wie oben beschriebenen Trends beobachtet werden (siehe Abbildungen 27 – 28).

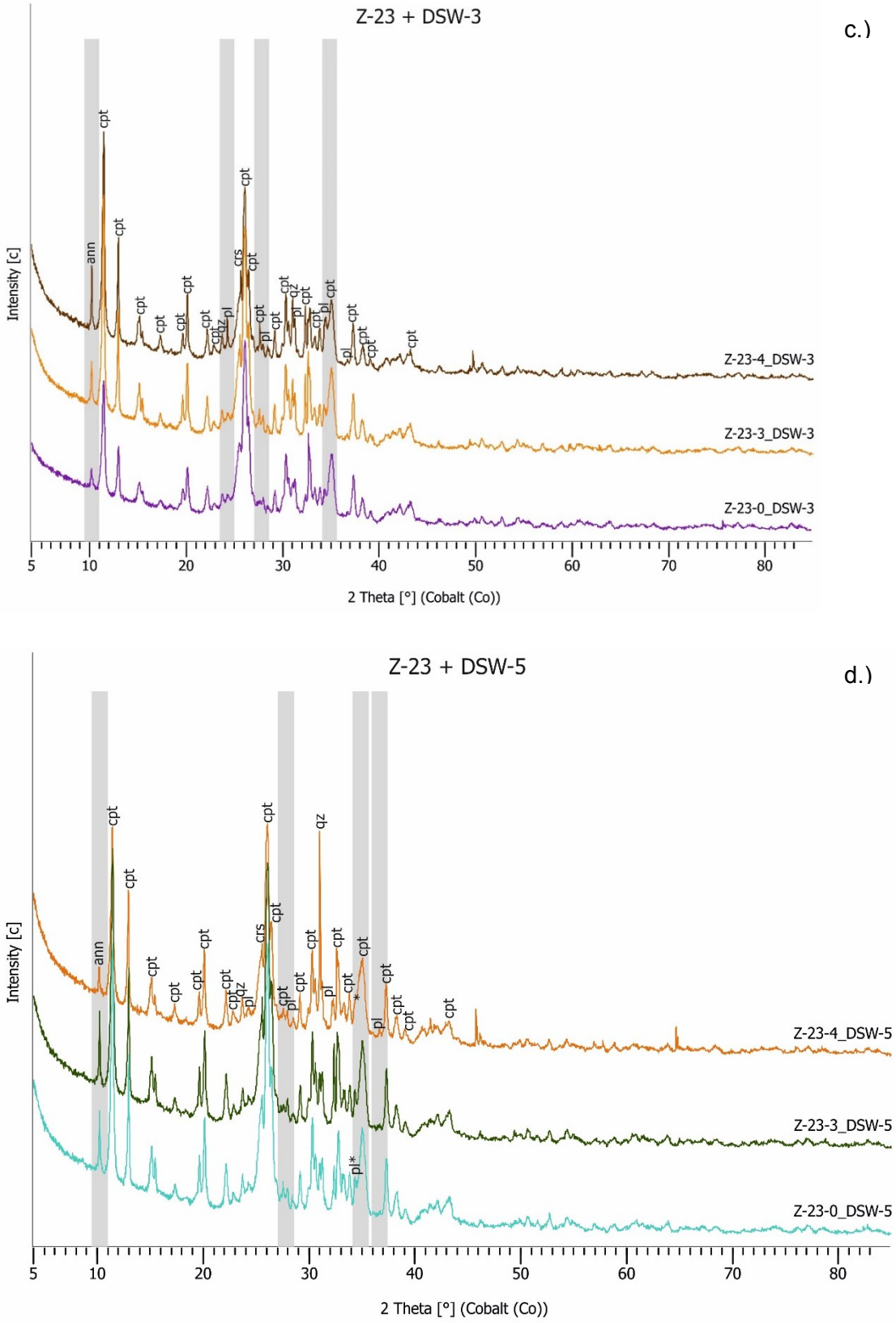

Abb. 27: c.) Vergleich der Diffraktogramme der verbrauchten Zeolithe des ÜKS-Versuchs aus DSW-3. d.) Vergleich der Diffraktogramme der verbrauchten Zeolithe des ÜKS-Versuchs aus DSW-5.

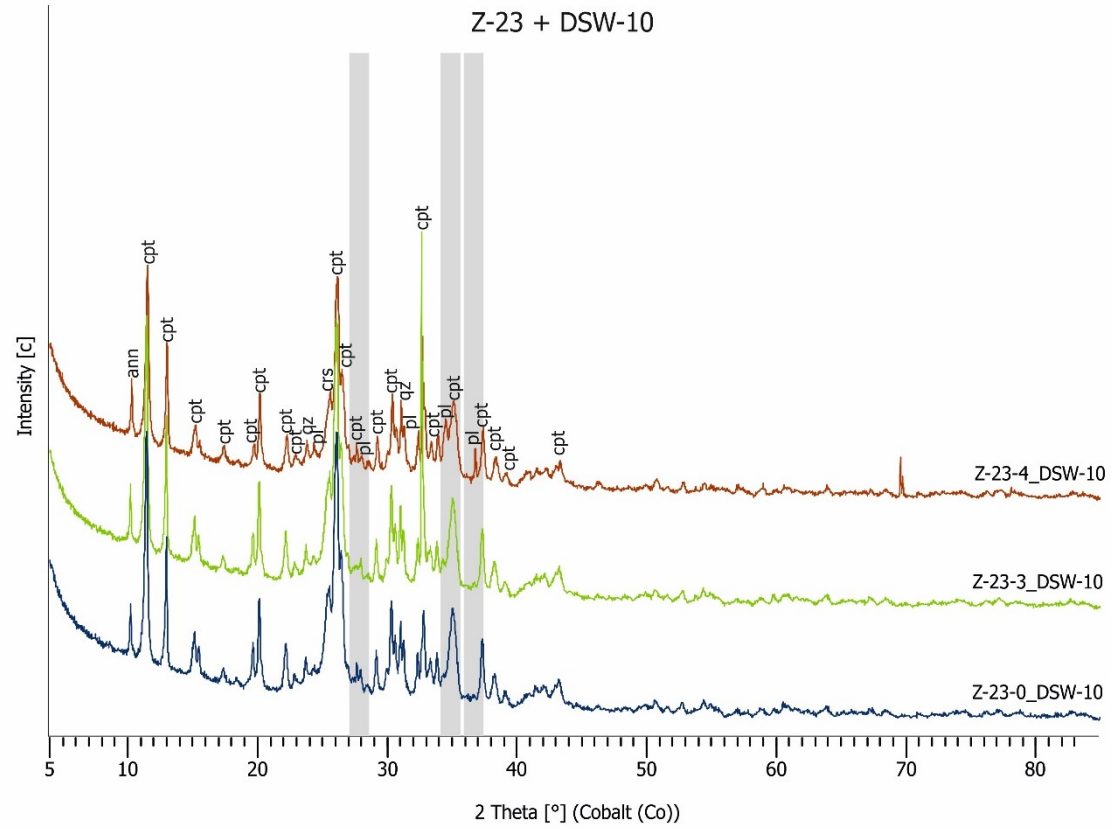

Abb. 28: Vergleich der Diffraktogramme der verbrauchten Zeolithe des ÜKS-Versuchs aus DSW-10.

Es konnten nach der Behandlung mit den Deponiesickerwässern keine neuen Phasen in der Auswertung der XRPD-Diffraktogrammen festgestellt werden und somit auch keine Ausfällung von Mineralen aus Deponiesickerwässern identifiziert werden. Die Kernaussage aus dieser Untersuchung ist, dass die Reaktion mit den DSW-Proben keine Bildung neuer Mineralphasen und keine Auflösung des Klinoptiloliths bewirkt hat.

5 Diskussion

5.1 Ammonium- und Phosphatgehalte der unbehandelten DSW

Die erzielten Ergebnisse bezüglich der Konzentration an Ammonium (5,5 – 1200 mg/L NH_4^+), mit Ausnahme des DSW-3, wo bis zu 3400 mg/L NH_4^+ gemessen werden konnten, waren ähnlich wie die NH_4^+- Konzentrationen der Vordatenerhebung (17 – 1600 mg/L NH_4^+; vgl. Kapitel 4.1). In den analysierten Proben konnte mehr Phosphat (bis zu 36 mg/L PO_4^{3-}) gemessen werden. Diese Werte liegen aber deutlich unter der für den ILS-Versuch angeforderten Konzentration von min. 100 mg/L an Substanzen in der Lösung um die Deponiesickerwässer an der Pilotanlage testen zu können.

Der typische pH-Wert im neutralen bis schwach alkalischen Bereich mit Werten zwischen 7,0 – 9,3 für Deponiesickerwässer aus österreichischen Massenabfall- und Reststoffdeponien konnte bestätigt werden (Schachermayer & Lampert 2010). Die NH_4^+- und PO_4^{3-}-Konzentrationen der untersuchten DSW stehen zum Großteil in Übereinstimmung mit den Literaturdaten (Schachermayer & Lampert 2010, Clara et al. 2016). Für DSW aus MA wurden NH_4^+-Konzentrationen zwischen 5,5 und 3400 mg/L und PO_4^{3-}-Konzentration von 4,7 – 36,7 mg/L analysiert. Bei RS ergaben die Analyseergebnisse für NH_4^+ Werte zwischen 75 – 1100 mg/L und für PO_4^{3-} Werte zwischen < 0,5 und 7,9 mg/L. Die ungewöhnlich hohen Konzentrationen der analysierten Parameter für DSW aus einer RS (1100 mg/L NH_4^+ und 7,9 mg/L PO_4^{3-}) stammen von dem DSW-6.

Der untypisch hohe gemessene NH_4^+-Gehalt der Probe DSW-6, könnte damit erklärt werden, dass es sich nicht um ein direkt an der Basis der Deponie anfallendes Sickerwasser handelt, sondern um ein Konzentrat der Sickerwasserbehandlungsanlage. Auffällig ist auch das Analyseergebnis des DSW-1. Obwohl die Probe DSW-1 aus einer Massenabfalldeponie stammt, konnten nur sehr geringe Konzentrationen an Ammonium (< 10 mg/L) und Phosphat (< 2 mg/L) analysiert werden. Optisch war diese Probe durchsichtig mit einem geringen Gelbstich und es konnten keine Partikel in der Flüssigkeit erkannt werden.

Nicht nur die unterschiedliche Abfallzusammensetzung und somit die verschiedenen Deponieklassen (Massenabfalldeponie oder Reststoffdeponie) aus denen die DSW-Proben entnommen wurden, sondern auch das Klima und die geografische Lage der Deponien beeinflussen die Konzentration an den analysierten Parametern. Heftige Niederschläge führen zu vermehrtem eindringendem Sickerwasser im Abfall und somit zu starken Verdünnungen der Deponiesickerwässer. Bei zu viel Wasser im Abfall ist die Speicherkapazität schnell erreicht und es kommt weiters durch schnelles durchsickerndes Sickerwasser zu weniger langanhaltenden Wechselwirkung zwischen dem Abfall und dem Wasser im Abfallkörper. Dies kann als Erklärung für die zu geringeren Ammonium- und Phosphatkonzentrationen sowie der hellen Färbung und fehlenden Feststoffpartikeln in der Probe DSW-1 angesehen werden. Bei DSW-1 könnte es sich um ein stark durch Niederschläge verdünntes DSW handeln.

Die hauptsächlich auftretende braune - schwarze Farbe der DSW-Proben kann auf gelöste organische Substanzen wie Huminstoffe und Fulvosäuren zurückzuführen sein, die den Hauptbestandteil von organischen Verbindungen in organikreichen Abfällen in Deponiekörpern darstellen. Die Farbintensität der DSW nimmt mit dem Alter der Deponie durch Humifizierung zu (Kjeldsen 2002, Prantl 2007).

Bei dem Vergleich der Analyseergebnisse der verwendeten Methodik muss beachtet werden, dass die Analysen an unterschiedlichen Tagen durchgeführt wurden und damit sich zum Teil die unterschiedlichen gemessenen Konzentrationen der einzelnen Analysen erklären lassen (siehe Tabelle 20, Anhang S. IV). Je nach Art der Lagerung kann sich die Konzentration der Analyten verändern. Die in dieser Arbeit untersuchten Deponiesickerwässer wurden gekühlt in den angelieferten Plastikkanistern aufbewahrt. Trotz Kühlung oxidiert NH_4^+ über die Zeit von NO_2^- zu NO_3^- mit den in dem DSW befindlichen O_2 sowie über den durch das mehrmalige Öffnen des Probenbehälters zugeführten O_2. Das Phosphat kann durch das im Plastikkanister enthaltende Polyethylen adsorbiert werden.

Bei der Analytik von Deponiesickerwässer können weitere Fehlerquellen, aufgrund der zum Teil starken Eigenfärbung, Trübung, und Anteil von Partikeln einiger Deponiesickerwässer, aufgetreten sein. Für die Ammoniumbestimmung nach Kieldahl wurden die Deponiesickerwässer unverdünnt und unfiltriert analysiert. Bei der photometrischen Analyse wurden die Proben je nach erwarteter Konzentration an NH_4^+ und PO_4^{3-} in verschiedenen Verhältnissen verdünnt und zuvor filtriert. Da die DSW eine sehr intensive Eigenfarbe besitzen, musste eine sehr hohe Verdünnung zwischen 1:100 und 1:1000 bei den meisten Proben erstellt werden. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass durch die Filtration mögliche partikelgebundene NH_4^+- und PO_4^{3-}-Ionen entfernt wurden und somit diese verlorengegangenen Stoffkonzentrationen bei der Photometrie nicht erfasst werden konnten.

Bei der Bestimmung von NH_4^+ liefert die Photometrie trotz Filtration oft höhere Konzentrationen im Vergleich zur Wasserdampfdestillation nach Kjeldahl. Das Vorhandensein oder Fehlen von festen Partikeln korreliert nicht mit der NH_4^+-Konzentration, obwohl bei der Probenvorbereitung für die Kjeldahl-Analyse keine Filtration durchgeführt wurde. Dies deutet darauf hin, dass NH_4^+ mit gelösten braunen Substanzen in Verbindung gebracht wird und daher NH_4^+ bevorzugt gelöst und nicht an Partikel adsorbiert wird. Somit kann der Verdacht des entfernten partikelgebundenen NH_4^+ als Begründung für die hohen Messunterschiede nicht herangezogen werden bzw. in diesem Fall nicht bestätigt werden. Wie schon in Kapitel 4.3 näher erklärt wurde, konnte noch keine aussagekräftige Erklärung für die unterschiedlichen Analyseergebnisse der durchgeführten Methodik gefunden werden.

Hier ist anzumerken, dass der Fokus dieser Arbeit nicht auf der quantitativ genauen Messung des Ammoniums- und Phosphatgehalts lag, sondern rein zur ersten Charakterisierung der Deponiesickerwässer diente. Dabei wurde hier untersucht, in welcher Größenordnung Ammonium und Phosphat überhaupt in verschiedenen DSW in Österreich vorhanden sind, und ob die Anwendung des ILS-Verfahren bei DSW möglich ist. Daher wurden keine wiederholten Messungen der einzelnen Proben durchgeführt und somit können keine systematischen oder statistischen Fehler ausfindig gemacht werden.

Die Probe DSW-1 erfüllt wegen der zu niedrigen Konzentrationen an NH_4^+ und PO_4^{3-} nicht die Anforderungen für den Einsatz im ILS-Verfahren. Aufgrund der Ergebnisse der Analyse der unbehandelten Deponiesickerwässer werden die Proben DSW-6 und DSW-1 für die Pilotanlagenversuche ausgeschlossen.

5.2 Behandlung der DSW mittels Klinoptlilolith

Der Vergleich der Analyseergebnisse der Behandlung der Deponiesickerwässer mit unterschiedlich beladenen Klinoptilolithen aus dem Überkopfschüttlerversuch (Beladung der Zeolithe und Konzentration an Ammonium im DSW nach dem Versuch) mit den Gleichgewichtsisothermen der Modelllösungen zeigt, dass aus DSW weniger NH_4^+ entfernt wird als aus den Modelllösungen, so dass die Gleichgewichtssorption für DSW deutlich unter den Sorptionsisothermen der Modellisothermen liegen (siehe Abbildung 29). Das bedeutet auch, dass die Abscheiderate der Zeolithe aus den Deponiesickerwässern geringer ist als aus den Ammoniumsulfatlösungen der Modelllösungen.

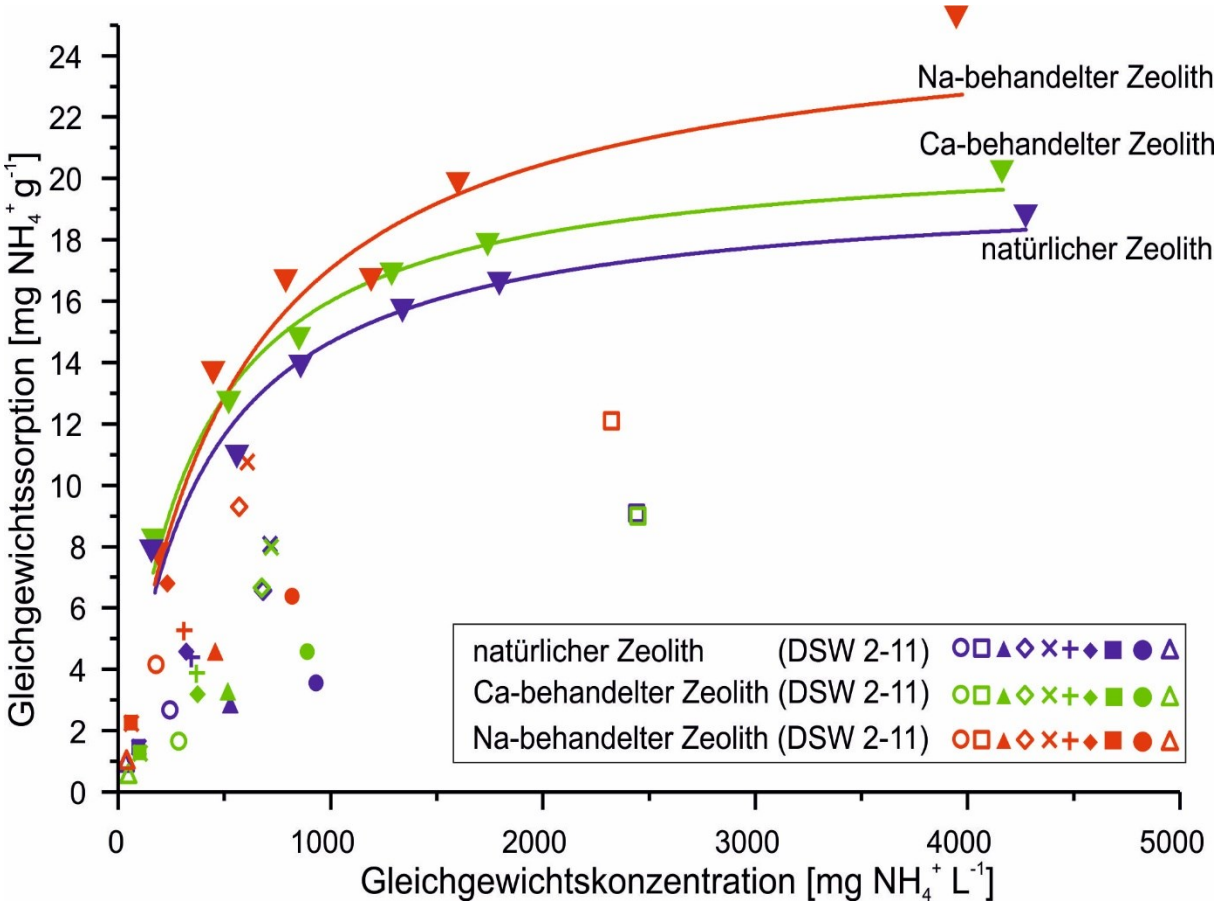

Abb. 29: Gleichgewichtssorption der Zeolithe (natürlicher Zeolith Z-23-0, Ca-behandelter Zeolith Z-23-3, Na-behandelter Zeolith Z-23-4) mit Ammonium aus den DSW-Proben im Vergleich zu den Sorptionsisothermen nach Langmuir der Modelllösungen (Messwerte in Form von Dreiecken) der jeweiligen Zeolithe (Lubensky 2018).

Wie in Abbildung 29 erkennbar, werden auch bei den Versuchen mit den DSW die höchsten Gleichgewichtssorptionen mit dem Na-behandelten Zeolith erreicht. Der Ca-behandelte Zeolith erzielt ähnliche Ergebnisse wie der natürliche Zeolith. Die zugehörigen DSW-Ergebnisse plotten unter den Resultaten der Versuche mit dem Na-behandelten Zeolith. Die Adsorptionsisothermen der Modelle sowie auch die Ergebnisse der untersuchten Klinoptilolithe aus den DSW-Versuchen zeigen somit eine Ordnung der NH_4^+-Sorptionskapazität in Abhängigkeit der Kationenbeladung an (Na-Beladung > Ca-Beladung > natürliche Beladung). Sowohl die Resultate der Behandlungsversuche der DSW-Proben als auch die Resultate der mehrstufigen Versuche mit Modelllösungen (Lubensky et al. 2018) bestätigen, dass Zeolithe, welche mit einer NaOH-Lösung vorbehandelt wurden zu einer gesteigerten NH_4^+-Sorption führen (vgl. Abbildung 29). Es besteht daher grundsätzlich eine Annäherung zu den Isothermen der Modelle. Tabelle 23 stellt einen Auszug des Vergleichs der Ergebnisse der DSW-Analysen mit den Ergebnissen der Modelllösungen in Zahlenwerten dar.

Tabelle 23: Vergleich der NH_4^+-Konzentrationen und der Beladung der Zeolithe der Modelllösung mit den Ergebnissen der Deponiesickerwasseranalysen.

Zeolith	**Z-23-0**		**Z-23-3**		**Z-23-4**	
Medium	Modelllösung.	DSW	Modelllösung	DSW	Modelllösung	DSW
Konzentration A[1)] [mg $NH_4^+L^{-1}$]	992,12	944,85	997,60	944,85	992,12	944,8
Konzentration B[2)] [mg $NH_4^+L^{-1}$]	554,68	681,01	503,30	676,50	450,96	572,77
Zeolith BL [mg $NH_4^+g^{-1}$Zeolith]	10,93	6,59	12,36	6,71	13,53	9,30

1) Anfangskonzentration an NH_4^+ im Medium
2) Endkonzentration an NH_4^+ im Medium

Das Modellmessungen zeigen, dass ein Einbau von bis zu 25 mg NH_4^+ g^{-1} Zeolith möglich ist. Bei den DSW konnten nur bis zu 12 mg NH_4^+ g^{-1} Zeolith erreicht werden. Die Abweichungen von den Modelllösungen kann durch den Wettbewerb verschiedener Ionen innerhalb der DSW, welche bei idealen Lösungen nicht vorhanden sind, erklärt werden. Es kommt daher zu einer Adsorption von konkurrierenden Ionen an der Innen- und Außenfläche der Zeolithstruktur, welche die Ammoniumeinbau-Effizienz negativ beeinflussen.

Neben dem bevorzugten Einbau von Ammonium ist die Selektivität des Klinoptiloltihs nach der Selektivitätsreihenfolge ($Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Na^+ > Ca^{2+} > Fe^{2+} > Al^{3+} > Mg^{2+} > Li^+$) für Kalium höher (Ulmanu & Aner 2012). Das mögliche Vorhandensein von gelöstem Kalium zwischen 50 und 3700 mg/L in Deponiesickerwässern (Kjeldsen 2002), könnte ein Grund für die geringeren Abscheideraten darstellen. Auch die ähnliche Größe des Ionenradius von K^+ (1,33 nm) im Vergleich zum Ionenradius des NH_4^+ (1,43 nm) sowie die einfache Ladung beider Kationen ermöglicht den bevorzugten Einbau von K im Klinoptilolith. Zu Cs und Rb konnten keine Daten bezüglich der Konzentration innerhalb von DSW ausfindig gemacht werden. Da diese Ionen nicht in der Hauptanalyse von DSW vorkommen, kann angenommen

werden, dass diese in unbedeutenden Konzentrationen innerhalb von DSW vorhanden sind und daher nicht für die verminderte Adsorption von NH_4^+ in Frage kommen.

Weiters können laut Literatur auch Anionen wie Cl^-, NO^{3-}, SO_4^{2-} und PO_4^{3-} zur Minimierung der Ammoniumaustauschkapazität beitragen (Mazloomi & Jalali 2016). Da Deponiesickerwässer aufgrund des inhomogenen Abfalles eine vielzählige Zusammensetzung an gelösten Substanzen aufweisen, kann anhand der Ergebnisse und Recherchen dieser Arbeit nicht erklärt werden, welche Ionen tatsächlich mitverantwortlich für die geringen Abscheideraten sind.

Die NH_4^+-Abscheideraten der untersuchten DSW liegen zwischen 13 und 61 %. Im Durchschnitt konnten mit dem natürlichen Zeolith eine Abscheiderate von 29 %, mit dem Ca-beladenen Zeolith 25 % und mit dem Na-beladenen Zeolith 41 % erreicht werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die höchsten Entfernungsraten in jenen Proben erzielt wurden (DSW-2, DSW-8, DSW-9 und DSW-11), welche eher niedrige NH_4^+-Ausgangskonzentrationen aufwiesen.

Die erzielten Ergebnisse der vorliegenden Masterarbeit sind vergleichbar mit den Werten für den Gördes-Klinoptlilolith und dessen Anwendung in einem türkischen Deponiesickerwasser (pH-Bereich 7 – 8, 50 – 60 % Abscheidung von NH_4^+). Unterschiede ergeben sich in der Partikelgröße, d.h. 0,6 – 1,2 mm des Gördes-Klinoptilolith im Vergleich zu 1 bis 2,5 mm des Slowakischen-Klinoptiloliths. Es wurde in dieser Studie auch gezeigt, dass mit steigender NH_4^+-Konzentration (ab ca. 1500 mg/L) die Adsorptionseffizienz auf ca. 40 % sinkt (Karadag et al. 2008). Dies bestätigt die Ergebnisse und Beobachtungen dieser Arbeit, dass niedrigere Abscheideraten bei DSW mit höheren Anfangsammoniumkonzentrationen erreicht werden.

Neben der Abscheidung von NH_4^+ aus DSW zeigen auch die Ergebnisse von Stocker et al. (2017) bei der Anwendung des ILS-Verfahrens bei Trübwässern eine deutliche Erhöhung der Ammoniumaustauschkapazität des natürlichen Klinoptiloliths, wenn dieser mit zusätzlichen Na-Ionen vorbehandelt bzw. beladen wurde. Am effizientesten für die Ammoniumbeseitigung wirken die mit NaOH-behandelten Zeolithen bei einer Konzentration zwischen 12000 und 2000 mg/l NH_4^+.

Na-Ionen sind weniger gut in der Kristallstruktur des Klinoptiloliths gebunden als Ca-Ionen. Im Gegensatz zum zweiwertig geladenen Ca^{2+}, ist Na^+ wie auch NH_4^+ einwertig geladen. Dies ist ein weiterer Grund wodurch Na leichter gegen das stärker gebundene NH_4^+ eingetauscht wird als das Ca^{2+}. Na^+ liegt in der Selektivitätsreihe von Klinoptilolith vor dem Ca^{2+}. Die Ionenradien von Na^+ mit 0,95 nm und von Ca^{2+} mit 0,99 nm sind aber sehr ähnlich.

Weitere Versuche ergaben, dass bei der Anwendung von unterschiedlich beladenen Klinoptilolithen bei der Entfernung von NH_4^+ aus Trübwässern der Na behandelte Klinoptilolith für das ILS-Verfahren am besten geeignet ist: Lubensky (2018) zeigte, dass mit einem Na-vorbehandelten Klinoptilolith es zu einer 33 %igen Erhöhung der Ammoniumbeladung des verwendeten Zeoliths im Vergleich zu einem natürlich beladenen Klinoptilolith kommt.

Generell ermöglichen Ionenaustausch- & Adsorptionserfahren die effektivste Entfernung von NH_4^+ aus Abwässern neben den herkömmlichen biologischen Reinigungsmethoden. Es können Rückgewinnungspotentialen zwischen 70 und 95 % erzielt werden (Huang et al. 2018). Derzeit kommen Ionenaustausch- & Adsorptionsverfahren nicht zur alleinigen Entfernung von NH_4^+ aus DSW zum Einsatz, aber zur Unterstützung und Optimierung von biologischen Behandlungsmethoden (Delkash et a. 2015, Kalló 2001, Preston & Alleman 1994).

Bei den Ammoniumabscheideversuchen im Labormaßstab wurden je ÜKS-Versuch nur 20 g Zeolith in je 500 ml DSW verwendet. Im Allgemeinen muss bei der geplanten Verwendung des ILS-Verfahrens in einer Pilotanlage berücksichtigt werden, dass eine Erhöhung der Adsorbaten auch zu einem Anstieg der Abscheiderate führen würde.

5.3 XRPD-Messung an ausgewählten Zeolithproben

Der Vergleich der Zeolithe vor und nach der Reaktion mit DSW zeigt, dass es zu keinen grundlegenden Änderungen oder Neubildungen von Mineralphasen gekommen ist. Die geringfügigen Unterschiede im Bezug auf das Auftreten oder Fehlen zusätzlicher Mineralphasen können auf die Heterogenität des Materials zurückzuführen sein. Auch die unterschiedlichen Beladungen des Klinoptilolithen sowie die Kationenbelastung der Deponiesickerwässer haben keinen signifikanten Einfluss auf die Form und Lage des Klinoptilolithpeaks. Dieses Ergebnis stimmt mit früheren Untersuchungen überein, denen zufolge Klinoptilolithe sehr stabil sind und durch ihre Robustheit für viele verschiedene Anwendungen und vor allem zur Reinigung von Abwässern in Verwendung sind (Stocker & Raith 2016, Iglezakis et al. 2012, Delkash et al. 2015).

6 Zusammenfassung

Deponiesickerwässer entstehen aus Niederschlagswasser, der im Abfall enthaltenen Feuchtigkeit sowie aus mikrobiellen Abbauprozessen des Abfalls. Aufgrund des inhomogen Aufbaus von Deponiekörpern beinhalten DSW eine komplexe Zusammensetzung. Durch den anaeroben Abbau von Proteinen enthalten diese Sickerwässer zwischen 50 und 2200 mg/L Ammonium. Phosphat bildet sich aufgrund von Mineralisationsprozessen und kommt in geringen Mengen zwischen 0,5 und 5,4 mg/L in DSW vor.

In Österreich wird ein mittleres Jahresaufkommen von Deponiesickerwasser, ohne der Berücksichtigung von Fremdwasserzuflüssen, zwischen 0,01 L/s ha und 0,2 L/s ha angegeben. Bei einer geschätzten mittleren Ammoniumkonzentration von 800 mg/L und einem Sickerwasseraufkommen in österreichischen Siedlungsabfall- und Massenabfalldeponien von 1,4 Mrd. L ergibt sich ein jährliches Ammoniumpotential von 1134 t. Die Phosphatgehalte sind sehr niedrig für eine wirtschaftliche Rückgewinnung.

Nach Stand der Technik kommen in Österreich zur Entfernung von Ammonium aus Deponiesickerwässern hauptsächlich biologische Reinigungsverfahren zur Anwendung, die die mikrobiologische Nitrifizierung und anschließende Denitrifizierung beinhalten.

Unter der Verwendung von 20 g Klinoptilolith mit drei verschiedenen Kationenbeladungen (natürliche Beladung, Ca-Beladung, Na-Beladung) konnten aus 11 DSW (500 mL je Versuch) NH_4^+ erfolgreich entfernt werden. Mit dem natürlichen Klinoptilolith wurden NH_4^+-Abscheideraten im Bereich von 13 – 38 % erreicht. Der Ca-beladene Klinoptilolith erzielt AR zwischen 13 und 33 % und der Na-beladenen Klinoptilolith entfernte zwischen 17 – 61 % an NH_4^+ aus den DSW. Die Versuche bestätigten die gesteigerte Abscheidung von Ammonium bei der Verwendung von Na-beladenen Klinoptilolithen. Bei den im ÜKS-Versuch verwendeten Zeolithen kam es zum Vergleich mit den frischen Zeolithen zu keiner Neubildung oder Veränderung von Mineralphasen aufgrund der Behandlung mit DSW.

Aufgrund der verminderten Austauschkapazitäten im Vergleich zu den Modelllösungen, welche wahrscheinlich durch adsorbierte konkurrierende Ionen aus dem DSW hervorgerufen wurden, und des anzunehmenden partikelgebundenen Ammoniums, sollten die DSW und die darin befindlichen Feststoffpartikel auf ihre chemische Zusammensetzung hin näher untersucht werden.

Durch eine Erhöhung des Zeolith/Flüssigkeitsverhältnisses könnte die Adsorptionseffizienz gesteigert werden, um so die entfernbare Menge an NH_4^+ aus DSW signifikant zu erhöhen und das ILS-Verfahren bei der Anwendung für DSW zu optimieren.

Für die weiteren Versuche mit dem ILS-Verfahren in der Pilotanlage eigenen sich, aufgrund der analysierten Konzentration an NH_4^+ und der Ergebnisse des ÜKS-Versuches, die DSW-Proben 3 (3400 mg/L NH_4^+), 5 (1100 mg/L NH_4^+), und 10 (1200 mg/L NH_4^+).

Eine Zusammenfassung dieser Arbeit mit dem Schwerpunkt der Rückgewinnung von NH_4^+ wurde in einer wissenschaftlichen Fachzeitschrift veröffentlicht (Vollprecht et al. 2019).

7 Verzeichnisse

7.1 Literatur

Abfallwirtschaftsgesetz 2002. Bundesgesetz über eine nachhaltige Abfallwirtschaft. AWG 2002, BGBl. I Nr. 102/2002.

Abwasseremissionsverordnung – AEV Deponiesickerwasser 2003. Verordnung über die Begrenzung von Sickerwasseremissionen aus Abfalldeponien. AEV 2003, BGBl. II Nr. 263/2003.

Akgül, M., 2014. Enhancement of the anionic dye adsorption capacity of clinoptiloliteby Fe3+ grafting. J. Hazard Mater., 267, pp. 1–8.

Al-Anbari, R., Wootton, K., Durmanic, S., Deletic, A., Fletcher, T., 2008. Evaluation of media for the adsorption of stormwater pollutants. 11th International Conference on Urban Drainage, Edinburgh, Scotland, UK, pp. 1-9.

Aldrian, A., 2018. Laborübungen zu Angewandte Umweltanalytik: LV Nr. 515.014, SS 2018, Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft, Montanuniversität Leoben, Skriptum, 125 pp.

Allgemeine Abwasseremissionsverordnung 1996. Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft über die allgemeine Begrenzung von Abwasseremissionen in Fließgewässer und öffentliche Kanalisationen. AAEV 1996, BGBl. Nr. 186/1996.

Amellung, W., Blume, H.-P., Fleige, H., Horn, R., Kandeler, E., Kögel-Knabner, I., Kretzschmar, R., Stahr, K., Wilke, B.-M., 2017. Scheffer/Schachtschabel Lehrbuch der Bodenkunde. Springer-Verlag, 750 pp.

Baerlocher, C., McCusker, L. B., Olson, D. H., 2007. Atlas of Zeolite Framework Types. Elsevier Science Limited, 6th ed., 405 pp.

Bahadir, M., Parlar, H., Spiteller, M. 1999. Umweltlexikon. Springer Verlag, 1335 pp.

Breck, D.W., 1974. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use. John Wiley, New York, 771 pp.

Bennett, E. M., Carpenter, S. R., Caraco, N. E., 2001. Human Impact on Erodable Phosphorus and Eutrophication: A Global Perspective. BioScience, 51, pp. 227–234.

Bernhard, A., Domenig, M., Reisinger, H., Walter, B., Weißenbach, T., 2011. Deponierückbau – Wirtschaftlichkeit, Ressourcenpotential und Klimaschutz. Umweltbundesamt, 103 pp.

Bozkurt, S., Moreno, L., Neretnieks, I., 1999. Long-term fate of organics in waste deposits and its effect on metal release. Sci. Total Environ. 228, pp. 135–152.

Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus (BMNT), 2019. Die Bestandsaufnahme der Abfallwirtschaft in Österreich Statusbericht 2019. Abteilung V/3, 137 pp.

Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (BMLFUW), 2016. Erläuterung zur Deponieverordnung 2008. Ministerium für ein Lebenswertes Österreich, 120 pp.

Chaumette, C., 2013. Final Report Summary - CLEANLEACHATE (Combined anode and cathode process to treat landfill leachate). CORDIS – European Union, Research and Innovation, 10 pp.

Christensen, T., Kjeldsen, P., 1968. Basic Biochemical Processes in Landfills, in: Sanitary Landfilling: Process, Technology and Environmental Impact. Elsevier, pp. 29–49.

Christensen, T., Kjeldsen, P., 1995. Landfill emissions and environmental impact: An introduction. In: Christensen,T.H., Cossu, R., Stegmann, R., 1995 (Eds). SARDINIA ‘95, Fifth International Landfill Symposium, Proceedings, Volume lll, CISA, pp. 3 – 12.

Christensen, T., Kjeldsen,P., Bjerg, P., Jensen, D., Christensen, J., Baun, A., Albrechtsen,H.-J., Heron, 2001. Review: Biogeochemistry of landfill leachate plumes. Applied Geochemistry, 16, pp. 659-718.

Clara, M., Döberl G., Jahn, L., Lampert, C., Spira, Y., Svardal, K., Weiß, S., Draxler, A., Kulcsar, S., Stadler, E., 2016. Deponiesickerwasser Untersuchungen zu Zusammensetzung, Abbaubarkeit und Hemmwirkung in biologischen Kläranlagen. Ministerium für ein lebenswertes Österreich, 162 pp.

Darwish, M., Aris, A., Puteh, M.H., Abideen, M.Z., Othman, M.N., 2016. Ammonium-Nitrogen Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization Technology.Separation & Purification Reviews, 45, pp. 261–274.

Davis, M.E., 2002. Ordered porous materials for emerging applications. Nature 417, pp.813–821.

Deer, W. A., Howie, R., Wise, W. S., Zussmann, J., 2004. Rock forming minerals Volume 4B: Framework silicates. Silica minerals, Feldspathoids and the Zeolites, Geological Society of London,982 pp.

Delkash, M., Bakhshayesh, B. E., Kazemian, H., 2015. Using zeolitic adsorbents to cleanup special wastewater streams: A review. Microporous and Mesoporous Materials, 214, pp. 224-241.

Deponieverordnung 1996. Verordnung des Bundesministeriums für Umwelt über die Ablagerung von Abfällen. DVO 1996, BGBl. Nr. 164/1996 i.d.F. BGBl. II Nr. 49/2004.

Deponieverordnung 2008. Verordnung des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über Deponien. DVO 2008, BGBl. II Nr. 39/2008 i.d.F. BGBl. II Nr. 104/2014.

Döberl, G., Fellner, J., Allgaier, G., Brunner, P.H., Stegmann, R., 2005. Leitfaden zur Bestimmung des Stabilisierungsgrades mächtiger Altablagerungen hausmüllähnlicher Zusammensetzung. Lebensministerium, Kommunalkredit Public Consulting GmbH, Wien und Hamburg, 14 pp.

Draxler, J., 2007. Abwasserreinigung: LV Nr. 500.055, WS 2007/08 Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, Montanuniversität Leoben, Skriptum, 97 pp.

Efthymiadis, D., Jones, P., D., Briffa,K., R., Auer, I., Böhm, R., Schöner, W., Frei, C., Schmidli, J. (2006). Construction of a 10-min-gridded precipitation data set for the greater Alpine region for 1800–2003. Journal of Geophysical Research, 111, 1 – 22 pp.

Egle, L., Rechberger, H., Zechner, M., 2014-1. Endbericht Phosphorbilanz Österreich – Grundlage für nachhaltiges Phosphormanagement – gegenwärtige Situation und zukünftige Entwicklung. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Sektion VII Wasser, 323 pp.

Egle, L., Rechberger, H., Zechner, M., 2014-2. Endbericht Phosphorrückgewinnung aus dem Abwasser. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Sektion VII Wasser, 323 pp.

Ehrig H.-J. 1980. Beitrag zum quantitativen und qualitativen Wasserhaushalt von Mülldeponien. Veröffentlichungen des Instituts für Stadtbauwesen, TU Braunschweig, Heft 26, 392 pp.

Ehrig, H.-J., 1988. Water and element balances of Landfills. (Ed.) Baccini, P., 1989: The landfill. Reaktor and final storage quality. Earth sciences, 20, pp. 83 – 115.

Ehrig, H. J. und U. Brinkmann (1999): Verbundvorhaben Deponiekörper -Zusammenfassender Abschlussbericht zum Arbeitsgebiet Siedlungsabfälle. 1460799. BUGH Wuppertal.

Ellersdorfer, M., 2012. Integrierte Produktion und Verwertung von Biogas in Zementwerken. Dissertation, Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, Montanuniversität Leoben, 204 pp.

Ellersdorfer, M., Lubensky, J., Stocker, K., 2016. Charakterisierung natürlicher Zeolithe für die Ammoniumentfernung aus Trübwässern. Minisymposium Verfahrenstechnik Graz, 2016 Conference Proceedings: Conference Proceedings, 01.04.2016, Graz, pp. 139-142.

Ellersdorfer, M., 2018. The ion-exchanger–loop-stripping process: ammonium recovery from sludge liquor using NaCl-treated clinoptilolite and simultaneous air stripping. Water Science & Technology, 77.3, pp. 695 – 705.

Europäische Parlament (2008). Richtlinie 2008/98/EG über Abfälle und zur Aufhebung bestimmter Richtlinien, Amtsblatt der europäischen Union, L 312, pp. 3-30.

Farquhar, G., J., Rovers, F., A., 1973. Gas production during refuse decomposition. Water. Air. Soil Pollut. 2, pp. 483–495.

Fellner, J., Prantl, R., et al., 2008. Konzeptionelle Überlegungen zur Entlassung aus der Deponienachsorge. Österreichischer Wasser- und Abfallwirtschaftsverband (ÖWAV), Positionspapier, 25 pp.

Flögl, W., Matsché, N., et al., 2000. Deponiesickerwasser – Reaktordeponie, Regelblatt 31, Regelblätter, Österreichischer Wasser- und Abfallwirtschaftsverband (ÖWAV), 57 pp.

Foley, J. A., et al. 2005. Global Consequences of Land Use. Science 309, pp. 570–574.

Garcia Hernándes, J. E., González Martin, M. M., Notario del Pino, J. S., Arbelo Rodriguez, C. D., 1992. Treatment of wastewater effluents with Phillipsite-rich tuffs. Environmental Pollution, 76, 3, pp. 219–223.

Gerhardt, C., 2015. Compendium: Nitrogen Analysis the Johan Kjeldahl method. https://www.gerhardt.de/analyse-verfahren/stickstoffbestimmung, 27.12.2018, 5 pp.

Gottardi, G., 1978. Mineralogy and c, rystal chemistry of zeolites, Sand, L.; Mumpton, F. (Ed.), Natural Zeolites. Pergamon, Oxford, pp. 31–44.

Haslinger, K., Hiebl, J., 2016. ZAMG-Gitterdatensätze Klima. Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik (ZAMG), 16 pp.

Hefler, F., 2003. Technische Anleitung zur Begrenzung von Sickerwasseremissionen aus Abfalldeponien. AEV Deponiesickerwasser BGBl. II Nr. 263/2003, BMLFUW, Sektion VII/4, 35 pp.

Heyer, K.-U., Hupe, K., Stegmann, R., 2000. Kontrollierte Befeuchtung und Bewässerung von Abfallablagerungen. VKS-News, 42, pp. 5 – 8.

Hiebl, J., Frei, C., 2018. Daily precipitation grids for Austria since 1961—development and evaluation of a spatial dataset for hydro-climatic monitoring and modelling. Theoretical and Applied Climatology, 132, pp. 327–345.

Hlavay, J., 1986. Selective removal of ammonium from waters by natural clinoptilolite. Hidrológiai Közlöny, 66, pp. 348 – 355.

Hollauf, B., 2010. Ammonsulfat zur selektiven nicht-katalytischen Stickoxidreduktion von Zementwerksabgasen. Dissertation, Montanuniversität Leoben, p. 196.

Höllen, D.; Klammer, D.; Letofsky-Papst, I.; Dietzel, M., 2012. Hydrothermal Alteration of Diatomite for Removal of Aqueous Cu2+, Pb2+ and Zn2+. - in: Materials science and engineering / B (Solid-state materials for advanced technology) 10, pp. 523 – 533.

Höllen, D., Klammer, D., Letofsky-Papst, I., Raab, G., 2016. Synthesis of hierarchically structured materials: microporous diatoms and nanoporous hydroxyaluminosilicate – in: Nanotechnology in Environmental Engineering 1, pp. 1-9.

Huang, J., Kankanagme, N.R., Chow, C., Welsh, D.T., Li, T., Teasdale, P.R., 2018. Removing ammonium from water and wastewater using cost-effective adsorbents: A review. Journal of Environmental Sciences, 63, pp. 174 – 197.

Inglezakis, V.J., Zorpas, A.A., et al. 2012. Handbook of Natural Zeolithes. Betham Books, ISBN 978-1-60805-446-6.

Ji, Z.-Y., Yuan, J-S., Li, X-G., 2007. Removal of ammonium from wastewater using calcium form clinoptilolite. J. Hazard. Mater., 141, pp. 483-488.

Kalló, D., 2001. Applications of Natural Zeolites in Water and Wastewater Treatment. Mineralogy and Geochemistry, 45,1, pp. 519-550.

Karadag, D., Tok, S., Akgul, E., Turan, M., Ozturk, M., Demir, A., 2008. Ammonium removal from sanitary landfill leachate using natural Gördes clinoptilolite. J. Hazard. Mater., 153, pp. 60-66.

Kazemian, H., Gedik, K., Imamoglu, I., 2012. Environmental Applications of Natural Zeolites. Handbook of Natural Zeolites. Chapter 20, pp. 473 – 508.

Kjeldahl, J., 1883. Neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern. C. W. Kreifels Verlag, Zeitschrift für Analytische Chemie, pp. 366–382.

Kjeldsen, P., Barlaz, M.A., Rooker, A.P., Baun, A., Ledin, A., Christensen, T.H., 2002. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 32, pp. 297–336.

Klug, H., P., Alexander, L., E., 1954. X-ray diffraction procedures. John Wiley & Sons, 716 pp.

Komarowski, S., Yu, Q., Jones, P., McDougall, A., 1994. Removal of nutrients from secondary treated wastewater effluent using natural zeolite. Pilkington NH, Norman H, Bayly RC (eds) Proc Aust Conf Biol Nutr Removal Wastewater, 2, pp 415-423.

Koss, K.-D., Trapp, M. 2003: Entwicklung und Tendenzen der Sickerwasserbehandlung in NRW. In: Tagungsband in der Reihe Forum Siedlungswirtschaft und Abfallwirtschaft Universität Essen. Shaker Verlag, H. 19, pp. 9-24.

Kolroser, V., 2017. Neue Liste der kritischen Rohstoffe der EU und Implikationen für die Wirtschaft. Wirtschaftskammer Österreich, wko.at/offenlegung, pp. 1-3.

Koyama, K, Takéuchi, Y, 1977. Clinoptilolite: The distribution of potassium atoms and ist role in thermal stability. Z Kristallogr., 145, pp. 216-239.

Krümpelbeck, I.; Ehrig, H.-J., 1999. Abschätzung der Restemissionen von Deponien in der Betriebs- und Nachsorgephase auf der Basis realer Überwachungsdaten. Abschlußbericht des Forschungsvorhabens FKZ 1471067, Projektträger Abfallwirtschaft und Altlastensanierung im Umweltbundesamt.

Kumar, R., Pal, P., 2015. Assessing the feasibility of N and P recovery by struvite precipitation from nutrient-rich wastewater: a review. Environ Sci Pollut Res, 22, pp. 17453–17464.

Laner, D., Fellner, J., Brunner, P.H., 2010. Die Umweltverträglichkeit von Deponieemissionen unter dem Aspekt der Nachsorgedauer. Österr. Wasser- Abfallwirtsch. 62, pp. 131–140.

Laner, D., Fellner, J., Brunner, P.H., 2011. Standortbezogene Kriterien zur Beurteilung der Umweltverträglichkeit von Deponieemissionen unter dem Aspekt der Nachsorgedauer (Endbericht Projekt SKUDENA). Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (BMLFUW), Wien, 506 pp.

Laner, D., Fellner, J., 2012. Ableitung standortspezifischer Nachsorgeentlassungskriterien: Fallstudien. Tagungsband zur 11. DepoTech Konferenz, Montanuniversität Leoben, pp. 539–544.

Liberti, L., Laricchinta, A., Lopez, A., Passino, R., 1987. The RIM-NUT process at West Bari for removal of nutrients from wastewater: Second demonstration. Res Conserv, 15, pp. 95-111.

Lubensky, J., 2018. Ionentauscher-Loop-Stripping-Verfahren zur Gewinnung eines Entstickungsmittels aus Abwässern. Masterarbeit, Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, Montanuniversität Leoben.

Luna, Y., Otal, E., Vilches, L.-F., Vale, J., Querol, X. , Pereira, C.-F., 2007. Use of zeolitised coal fly ash for landfill leachate treatment: a pilot plant study. Waste Management, 27, 12, pp.1877-1883.

Machenzie, F. T., Ver, L. M., Lerman, A., 2002. Century-scale nitrogen and phosphorus controls of the carbon cycle. Chem. Geol., 190, pp. 13–32.

Mazloomi, F., Jalali, M., 2016. Ammonium removal from aqueous solutions by natural Iranian zeolite in the presence of organic acids, cations and anions. Journal of Environmental Chemical Engineering, 4, pp. 1664 – 1673.

Metropoulos, K., Maliou, E., Loizidou, M., Spyrellis, N., 1993. Comparative studies between synthetic and natural zeolites for ammonium uptake. Journal of Environmental Science and Health, Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology 7, pp. 1507–1518.

Montag, D., Everding, W., Malms, S., Pinnekamp, J., Reinhardt, J., Fehrenbach, H., Arnold, U., Trimborn, M., Goldbach, H., Klett, W., Lammers, T., 2014. Bewertung konkreter Maßnahmen einer weitergehenden Phosphorrückgewinnung aus relevanten Stoffströmen sowie zum effizienten Phosphoreinsatz. Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, 226 pp.

Murer, E., Jachs, C., Schuster, M., Thürriedl, K., 2017. Modifizierte Wasserhaushaltsschicht für Deponien in Regionen mit positiver klimatischer Wasserbilanz. Österr. Wasser- und Abfallw., 69, pp. 275 – 282.

Neubauer, C., Öhlinger, A., 2006. Ist-Stand der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung (MBA) in Österreich – Zustandsbericht 2006. Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Abteilung VI/3, 226 pp.

Niederer, C., 2014. Relevanz von Ammonium und Nitrat im Abfall- und Altlastenbereich. Bundesamt für Umwelt (BAFU), 26 pp.

Patton, C.J., Crouch, S.R., 1977. Spectrophotometric and kinetics investigation of the Berthelot reaction for the determination of ammonia. Analytical Chemistry, 49, 3, pp. 464-469.

Pomberger, R.; Sarc, R.; Lorber, K.E., 2017. Dynamic visualisation of municipal solid waste management performance in the EU using Ternary Diagram method. Waste Management 61, pp. 558-571.

Prantl (2007): Entwicklung der organischen Substanz im Zuge der In-Situ Belüftung von Deponien. Dissertation, Universität für Bodenkultur, Wien, 153 pp.

Preston, K.T., Alleman, J.E.,1994. Co-immobilization of nitrifying bacteria and clinoptilolite for enhanced control of nitrification. Proc Indus Waste Conf, 48, pp. 407-412.

Produkthaftungsgesetz (1988). Bundesrecht - Rechtsvorschrift für Produkthaftungsgesetz. PHG 1988, BGBl. Nr. 99/1988.

Ramke, H.-G.,1991. Hydraulische Beurteilung und Dimensionierung der Basisentwässerung von Deponien fester Siedlungsabfälle - Wasserhaushalt, hydraulische Kennwerte, Berechnungsverfahren. Dissertation, Technische Universität Braunschweig, Mitteilungen aus dem Leichtweiß-Institut für Wasserbau, Heft 114.

Ramke, H.-G., 1993. Abschätzung des Sickerwasseranfalls von Siedlungsabfalldeponien in: Sickerwasser aus Mülldeponien, 8. ZAF-Seminar, Braunschweig. Veröffentlichungen des Zentrums für Abfallforschung, Heft 8.

Ramke, H.-G.,2004. Modellierung des Wasserhaushalts und der Emissionen von Deponien. Technisches Kennblatt TKB IV/1-2 des Leitfaden Deponiestilllegung, Fachausschuss Deponien der ATV-DVWK/VKS, 76 pp.

Rauterberg, E., Ossenberg-Neuhaus, H., 1958. Phosphorsäurebestimmung nach der Molybdänblau-Methode mit Ascorbinsäure als Reduktionsmittel. Zeitschrift Für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde, 82, 1, pp. 46–49.

Rockström, J., et al 2009. A safe operating space for humanity. Macmilan Publishers Limited, Nature 461, pp. 472 – 475.

Sáez-Plaza, P., Michałowski, T., José Navas, M.,García-Asuero, A., Wybraniec, S., 2013. An Overview of the Kjeldahl Method of Nitrogen Determination. Part I. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 43, pp. 178–223.

Schachermayer, E., Lampert, C., 2010. Aufkommen und Behandlung von Deponiesickerwasser - Bestandsaufnahme an ausgewählten österreichischen Deponien. Umweltbundesamt (UBA), Reports Bd. REP 0249, 54 pp.

Scheffer, F., Schachtschabel, P., Blume, H.-P., Thiele-Bruhn, S., 2010. Lehrbuch der Bodenkunde, 16. Auflage. ed. Spektrum, Akademischer Verlag, Heidelberg, 573 pp.

Schultz, B., Kjeldsen, P. 1986. Screening of organic matter in leachates from sanitary landfills using gas chromatography combined with mass spectrometry. Water Research, Volume 20, Issue 8, pp. 965 – 970.

Schwabe, L., 2009. Röntgendiffraktometrie. Moderne Pharmazeutische Technologie, Freie Universität Berlin, Kapitel 3.4, pp. 67 – 72.

Sherman, J. D., 1978. Ion Exchange Separations with Molecular Sieve Zeolites, Sherman, J. D.; Chi, C.; Danner, R.; Dranoff, J.; Ma, Y.; Sweed, N. (Ed.), Adsorption and Ion Exchange Separations. AIChE symposium serie 179, American Institute of Chemical Engineers, pp. 98 – 116.

Spillmann, P., 1988. Wasserhaushalt von Abfalldeponien in: Behandlung von Sickerwässern aus Abfalldeponien. Technische Universität Braunschweig, Fachseminar, Veröffentlichungen des Zentrums für Abfallforschung, Heft 3, 27 – 57 pp.

Spillmann, P., Collins, H.-J., 1986. Physikalische Untersuchungen zum Wasser und Feststoffhaushalt in: Spillmann, P., (Hrsg.) Wasser- und Stoffhaushalt von Abfalldeponien und deren Wirkung auf Gewässer. VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim.

Steffen, W., et al. 2004. Global Change and the Earth System: A Planet Under Pressure. Springer Verlag, 44 pp.

Stegmann, R., 1981. Procedure for investigation of anerobic degradation of solid refuse on a laboratory scale. Müll Abfall - Fachz. Für Abfall- Ressourcenwirtschaft 13, pp. 35–39.

Stocker, K., Ellersdorfer, M., Lehner, M., Raith, J.G., 2017. Characterization and Utilization of Natural Zeolites. Technical Applications, Berg- und Hüttenmännische Monatshefte 162, pp. 142-147.

Stocker, K., Ellersdorfer, M., Lechleitner, A., Lubensky J.,Raith, J.G., 2017. ClinOPT - Optimization of the ammonium uptake of natural clinoptilolite in environmental applications. MinPet 2017, Innsbruck, Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft, 163., Poster.

Turan, N.G., Ergun, O.N., 2009. Removal of Cu(II) from leachate using natural zeolite as a landfill liner material. J. Hazard. Mater., 167, pp. 696-700.

Ulmanu, M., 2012. Mineralogy of Natural Zeolithes. Handbook of Natural Zeolites, Chapter 4, pp. 52 – 69.

Ulmanu, M., Aner, I., 2012. Physikal and Chemical Properties. Handbook of Natural Zeolites. Chapter 5, pp. 70 – 102.

Vollprecht, D., Frühauf, S., Stocker, K., Ellersdorfer, M., 2019. Ammonium Sorption from Landfill Leachates Using Natural and Modified Zeolites: Pre-Tests for a Novel Application of the Ion Exchanger Loop Stripping Process. Minerals 9, pp. 471.

Wagner, F., Valenta, P., Niirnberg, H.W., 1985.Ionen-chromatographische Bestimmung der Anionen CI-, NOr und SOI- in Regenwasser. Fresenius Z Anal Chem, 320, pp. 470- 476.

Wang, Y., Liu, S., Xu, Z., Han, T., Chuan, S., Zhu, T., 2006. Ammonia removal from leachate solution using natural Chinese clinoptilolite. J.Hazard. Mater., 136, pp. 735-740.

Wang, S., Peng, Y., 2010. Natural zeolites as effective adsorbents. water and wastewater treatment. J. Chem. Eng., 156, pp. 11 – 24.

Wasserrechtsgesetz 1959. Kundmachung der Bundesregierung vom 8.9.1959, mit der das Bundesgesetz, betreffend das Wasserrecht, wiederverlautbart wird. WRG 1959, BGBl. Nr. 215/1959 i.d.F. BGBl. Nr. I 58/2017.

Winkler, L., W., 1913. Beitrag zur titrimetrischen Bestimmung des Ammoniaks. Zeitschrift Für Angewandte Chemie, 26, 31, pp. 231–232.

Wolfsberger, T.; Aldrian, A.; Sarc, R.; Hermann, R.; Höllen, D.; Budischowsky, A.; Zöscher, A.; Ragoßnig, A.; Pomberger, R., 2015. Landfill Mining: Resource potential of Austrian landfills – Evaluation and quality assessment of recovered municipal solid waste by chemical analyses. Waste Management & Research 33, 11, pp. 962-974.

Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik (ZAMG), 2018: Niederschlag. https://www.zamg.ac.at/cms/de/klima/informationsportalklimawandel/klimavergangenheit/neoklima/niederschlag, 30.01.2019, 1 pp.

Zorzi, M., 2012. Geotechnik in der Abfallversorgung: LV Nr. 873308, SS 2012. Institut für Geotechnik, Universität für Bodenkultur, Wien, 67 pp.

7.2 Abkürzungsverzeichnis

a	Jahr
Abb.	Abbildung
Abs.	Absatz
AR	Abscheiderate
BGBl	Bundesgesetzblatt
BL	Beladung
BSB_5	Biochemischer Sauerstoffbedarf
CO_2	Kohlendioxid
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DK	Deponieklasse
DSW	Deponiesickerwasser
e^-	Elektron
H^+	Wasserstoffion
H_2O	Wasser
ID	Identifikationsnummer
ILS-V	Ionentauscher-Loop-Stripping-Verfahren
LD	Linz-Donawitz
MA	Massenabfalldeponie
Mio.	Millionen
Mrd.	Milliarden
N	Stickstoff
N_2	Distickstoff
N_2O	Distickstoffmonoxid, Lachgas
N_l	Niederschlag
NH_4^+	Ammonium
NO, NOx	Stickoxid
NO_2^-	Nitrit
NO_3^-	Nitrat
Nr.	Nummer
O_2	Sauerstoff
P	Phosphor
PO_4^{3-}	Phosphat
RS	Reststoffdeponie
S.	Seite
SW	Sickerwasser
TOC	Total Organic Carbon (gesamte organische Kohlenstoff)
UBA	Umweltbundesamt
ÜKS-V	Überkopfschüttlerversuch
vgl.	vergleiche
z.B.	zum Beispiel

7.3 Tabellen

Tabelle 1: Ungefähre Konzentrationen gelöster Ionen und pH-Wert des Regenwassers nach geografischer Lage (verändert nach Amellung et al. 2017)..... 8

Tabelle 2: Zusammensetzung von Deponiesickerwässer aus Siedlungsabfalldeponien (Kjeldsen et al. 2000). 21

Tabelle 3: Ausgewählte Emissionsbegrenzungen nach AEV Deponiesickerwasser gem. § 1 Abs. 2 Anhang A (verändert nach Clara et al. 2016, AEV 2003).....28

Tabelle 4: Anzahl der Deponien in Österreich nach Aufgliederung in Deponieklassen und -unterklassen in Österreich (BMNT 2019).....29

Tabelle 5: Klassifizierung der Deponien und Abfälle in Österreich laut DVO 2008, § 4 und 5 des 2. Abschnittes: Deponieklassen und Zuordnung von Abfällen.....30

Tabelle 6: Mittelwerte und Minima/Maxima von Konzentrationen an Sickerwasserparameter im Zeitraum 1998-2007 (Schachermayer & Lampert 2010). 32

Tabelle 7: Mittelwerte und Minima/Maxima der Konzentrationen an jährlichen Sickerwasserfrachten im Zeitraum 1998-2007 (Schachermayer & Lampert 2010). 32

Tabelle 8: Sicherwasseranfall angegeben in Prozent des Jahresniederschlags bei Deponien für organische Abfälle (verändert nach Hefler 2003).....34

Tabelle 9: Theoretisches Potential von Ammonium und Phosphat in österreichischen DSW von 1997 bis 2017. 35

Tabelle 10: Sickerwasserzusammensetzung in der sauren Phase und Methanphase (Ehrig 1980, Ehrig & Brinkmann 1999, Laner et al. 2011). 36

Tabelle 11: Zusammenfassung der wesentlichen Leitparameter für die Beschreibung der Deponiesickerwasser-Emissionen (Laner et al. 2011). 37

Tabelle 12: Berechnete NH_4^+-Konzentrationen zu verschiedenen Zeitpunkten des Abbaus von Ammonium, Halbwertszeit, sowie der errechnete sickerwasserbezogene Stabilisierungsgrad.....39

Tabelle 13: Ablaufwerte unterschiedlicher Verfahrenskombinationen zur Behandlung von Deponiesickerwässer aus Massenabfalldeponien (verändert nach Clara et al. 2016, Flögl et. al 2000). 43

Tabelle 14: spezifische Reinigungs- und Behandlungskosten von Deponiesickerwässer (Schachermayer & Lampert 2010).....47

Tabelle 15: Rückgewinnungstechnologien Teil 1 zur Entfernung von Ammonium aus Abwässern; mit R.Pot. als Rückgewinnungspotential (verändert nach Huang et al. 2018). 48

Tabelle 16: Rückgewinnungstechnologien Teil 2 zur Entfernung von Ammonium aus Abwässern; mit R.Pot. als Rückgewinnungspotential (verändert nach Huang et al. 2018). 49

Tabelle 17: Vorbereitung von Standardaddition und Proben. 66

Tabelle 18: Ergebnisse der Datenerhebung (ID = Probennummer, DK = Deponieklasse, N = Niederschlag, SW = Sickerwasser, RS = Reststoffdeponie, MA = Massenabfalldeponie). 72

Tabelle 19: Charakterisierung der ausgewählten Deponiesickerwasserproben 74

Tabelle 20: NH_4^+- und PO_4^{3-}-Konzentration in den unbehandelten DSW mit verschiedenen Analysemethoden....75

Tabelle 21: NH_4^+-Konzentrationen der unbehandelten (unb.) DSW und der im Überkopfschüttler mit Zeolithen behandelten DSW. 78

Tabelle 22: Erzielte Ammonium-Abscheideraten (AR) mit den jeweilig verwendeten Zeolithen und erreichten Beladungen (BL) an den Zeolithen....79

Tabelle 23: Vergleich der NH_4^+-Konzentrationen und der Beladung der Zeolithe der Modelllösung mit den Ergebnissen der Deponiesickerwasseranalysen. 90

7.4 Abbildungen

Abb. 1: Indexwerte der klimatischen Wasserbilanz Österreichs im Jahr 2015. Negative Werte stellen trockene Bedingungen dar und positive Werte feuchte Bedingungen (Haslinger & Hiebl 2016). 10

Abb. 2: Einflussparameter auf den Wasserhaushalt einer Deponie bei abgedichteter Deponieoberfläche und offener Deponieoberfläche (verändert nach Heyer et al. 2000, Ramke 1991)....12

Abb. 3: Idealisierte, vereinfachte Darstellung der Zusammensetzung von Deponiesickerwasser während des Abbaus von unbehandelten Siedlungsabfällen (Laner et al. 2011, Christensen & Kjeldsen 1995, Bozkurt et al. 1999, nach Farquhar & Rovers 1973)....15

Abb. 4: Idealisierte, vereinfachte Darstellung der Zusammensetzung von Deponiegas während des Abbaus von unbehandelten Siedlungsabfällen (Laner et al. 2011, Christensen & Kjeldsen 1995, Bozkurt et al. 1999, nach Farquhar & Rovers 1973).....15

Abb. 5: Zusammengefasste Hauptprozesse des anaeroben Abbaus von Abfällen (Bahadir et al. 1999). 17

Abb. 6: Zeitreihenerfassung von Jährlichen Sickerwassermengen. 33

Abb. 7: Prognosemodell des NH_4^+-Austrags mit Vergleich von errechneten Nachsorgedauern 40

Abb. 8: In Direkt- und Indirekteinleiter eingebrachte mittlere Konzentrationen (in mg/L) verschiedener Sickerwasserparametern (Werte aus dem EMREG-OW; verändert von Clara et al. 2016). 46

Abb. 9: Gerüstbau einen Heuandit-Typ Zeoliths in der Ansicht [001], mit der entsprechenden Gerüstbildungseinheit und Ringe bestehend aus O_2-Atomen (verändert nach Baerlocher et al. 2007). 52

Abb. 10: Kristallstruktur von Na-Klinoptilolith (Agoura, Kalifornien) mit Kationen belegten Einheitszellen (Koyama & Takéuchi 1977). 53

Abb. 11: Effekt des pH-Wertes bei der Entfernung von Ammonium durch natürliche Zeolithe; Ct/Co = Verhältnis der Anfangskonzentration an Ammonium (Co mg/L) und der Endkonzentration von Ammonium zu einer bestimmten Zeit t (Ct mg/L) (Karadag et al. 2008).....55

Abb. 12: Fließbild des Ionentauscher-Loop-Stripping-Verfahrens am Beispiel bei der Anwendung für die Ammoniumentfernung aus Trübwässern (Ellersdorfer 2018). 57

Abb. 13: Analyseschema der Ammoniumbestimmung nach Kjeldahl mit zugehörigem Wasserdampf-Destillations-Apparat nach Kjeldahl (Gerhardt 2015). 63

Abb. 14: Aufbau Einstrahl-Photometer (oben) und Zweistrahl-Photometer(unten) (Aldrian 2018).....65

Abb. 15: Klassische Phenol-Berthelot-Reaktion (Patton & Crouch 1977). 67

Abb. 16: Zeolithprobenvorbereitung für die Pulverröntgendiffraktometie.....70

Abb. 17: Überkopfschüttler mit eingespannten Proben. 71

Abb. 18: Deponiesickerwasserproben (von links nach rechts: DSW-11, DSW-8, DSW-10). .74

Abb. 19: Vergleich der gemessenen NH_4^+-Konzentrationen der unbehandelten DSW-Proben mit unterschiedlichen Analysemethoden. 76

Abb. 20: Vergleich der gemessenen PO_4^{3-}-Konzentrationen der unbehandelten DSW-Proben mit unterschiedlichen Analysemethoden. 77

Abb. 21: NH_4^+-Konzentration in den jeweiligen unbehandelten DSW-Proben und in den mit Zeolithen behandelten DSW.....78

Abb. 22: Ammonium-Abscheideraten (%) der Zeolithe. 80

Abb. 23: Diffraktogramm der Grundcharakterisierung des natürlichen Zeolith Z-23-0.....81

Abb. 24: Vergleich der Diffraktogramme der frischen Zeolithe (Z-23-0, Z-23-3, Z-23-4); graue Balken = Zonen mit geringen Unterschieden in den Mineralphasen; cpt = Klinoptilolith, ann = Annit, qz = Quarz, crs = Cristobalit, pl = Plagioklas; 82

Abb. 25: a.) Vergleich der Diffraktogramme des frischen Zeolith Z-23-0 und des verbrauchten Zeolith Z-23-0 in den DSW aus dem ÜKS-V. b.) Vergleich der Diffraktogramme des frischen Zeolith Z-23-3 und des verbrauchten Zeolith Z-23-3 in den DSW aus dem ÜKS-V. 83

Abb. 26: Vergleich der Diffraktogramme des frischen Zeolith Z-23-4 und des verbrauchten Zeolith 23-4 in den DSW aus dem ÜKS-V. 84

Abb. 27: c.) Vergleich der Diffraktogramme der verbrauchten Zeolithe des ÜKS-Versuchs aus DSW-3. d.) Vergleich der Diffraktogramme der verbrauchten Zeolithe des ÜKS-Versuchs aus DSW-5. 85

Abb. 28: Vergleich der Diffraktogramme der verbrauchten Zeolithe des ÜKS-Versuchs aus DSW-10. 86

Abb. 29: Gleichgewichtssorption der Zeolithe (natürlicher Zeolith Z-23-0, Ca-behandelter Zeolith Z-23-3, Na-behandelter Zeolith Z-23-4) mit Ammonium aus den DSW-Proben im Vergleich zu den Sorptionsisothermen nach Langmuir der Modelllösungen (Messwerte in Form von Dreiecken) der jeweiligen Zeolithe (Lubensky 2018). 89

Abb. 30: Datenerhebungsblatt Seite 1. I

Abb. 31: Datenerhebungsblatt Seite 2. II

Abb. 32: Datenerhebungsblatt Seite 3. III

Anhang

I. Datenerhebungsblatt zu Deponiesickerwässer in Österreich

Datenerhebungsblatt Deponiesickerwässer für die Masterarbeit: „Rückgewinnung von N & P aus Deponiesickerwässer“ im Rahmen des Projektes „ReNOx 2.0“	Seite 1/3

Kurzbeschreibung	Ziel dieser im Rahmen des Projekts „ReNOx 2.0“ durchzuführenden Masterarbeit ist es, das mögliche Potential einer Rückgewinnung der Elemente N und P zu erheben. Um geeignete Sickerwässer charakterisieren zu können, sollen mithilfe dieses Fragebogens im Vorfeld Informationen zu Mengen und Zusammensetzungen (incl. N- und P-Gehalten und –Speziation) von Deponiesickerwassern in Österreich erhoben werden. Weiteres Ziel dieses Datenblattes ist es Auskunft zum Stand der Technik über die Behandlungsverfahren von Deponiesickerwasser in Österreich zu erlangen.

1. Allgemeine Daten zur Deponie

Name der Deponie	
Deponieklasse	
Name und Anschrift des Deponie-Betreibers	

Ansprechperson für Rückfragen	Name	Telefonnummer	E-Mail

2. Daten Sickerwasser

a. Niederschlagsmenge am Standort (mm/Jahr)

b. Erfasste Sickerwassermenge (m^3/Jahr)

c. Vor-Ort-Parameter:

pH-Wert	———	———
Methode	Testtreifen	pH-Meter
Datum		

Abb. 30: Datenerhebungsblatt Seite 1.

Datenerhebungsblatt Deponiesickerwässer für die Masterarbeit: „Rückgewinnung von N & P aus Deponiesickerwässer“ im Rahmen des Projektes „ReNOx 2.0“	Seite 2/3

d. Laborparameter:

Ammonium (NH_4^+)	_____	mg/l	_____	mg/l
Phosphat (PO_4^{3-})	_____	mg/l	_____	mg/l
BSB_5	_____	mg O_2/l	_____	mg O_2/l
CSB	_____	mg O_2/l	_____	mg O_2/l
TOC	_____	mg/l	_____	mg/l
Sonstige Parameter:				
	_____		_____	
	_____		_____	
	_____		_____	
Datum				

3. BEHANDLUNG SICKERWÄSSER

Behandlung von Sickerwasser: ☐ ja ☐ nein

☐ an einem anderen (Deponie)Standort behandelt
☐ am Standort behandelt

Falls Behandlung am Standort: bitte beschreiben Sie kurz die die Art der Behandlung

Abb. 31: Datenerhebungsblatt Seite 2.

Datenerhebungsblatt Deponiesickerwässer für die Masterarbeit: „Rückgewinnung von N & P aus Deponiesickerwässer“ im Rahmen des Projektes „ReNOx 2.0“	Seite 3/3

4. VERWERTUNG VOM BEHANDELTEN SICKERWASSER

☐ Teilweise/vollständig zu betrieblichen Zwecken weiter verwendet

Verwendungszweck

Menge m^3

☐ Unter Einhaltung der Einleitbedingungen in einen Vorfluter eingeleitet

☐ Einer Kanalisation zugeleitet bzw. mittels Tankwagen zu Kläranlage gebracht

5. ANMERKUNGEN

Für Rückfragen stehen wir Ihnen gerne zu Verfügung:

Sabrina Frühauf, BSc +43 (0) 660 3850166 sabrina.fruehauf@unileoben.ac.at
Daniel Vollprecht, Ass.Prof Dipl.-Min. +43 3842 402 - 5110 daniel.vollbrecht@unileoben.ac.at
+43 (0) 676 845386 810

Abb. 32: Datenerhebungsblatt Seite 3.

II. Gesamtanalysetabelle der unbehandelten DSW-Proben

Tabelle 20: Gesamtanalyseergebnis der Konzentration an NH_4^+ und PO_4^{3-} in den unbehandelten DSW-Proben.

				Ammonium (NH_4^+)						Phosphat (PO_4^{3-})			
Proben	DK	Pr.Eingang	pH-Wert	Kjeldahl		Photometer VTiU		Photometer AVAW		Photometer VTiU		IC	
				Datum	[mg/L]	Datum	[mg/L]	Datum	[mg/L]	Datum	[mg/L]	Datum	[mg/L]
DSW-1	MA/RS	12.06.2018	7,0	09.07.2018	8,30	09.07.2018	5,52	04.07.2018	6,7	10.07.2018	1,55	02.07.2018	0,32
DSW-2	MA	16.10.2018	7,7	22.10.2018	349,98	22.10.2018	439,36	09.11.2018	130	22.10.2018	17,30	05.11.2018	< 5,00
DSW-3	MA	15.11.2018	8,2	03.12.2018	2805,22	10.01.2019	2082,22	05.12.2018	3400	05.12.2018	36,72	05.12.2018	28,00
DSW-4	MA	15.11.2018	8,7	05.12.2018	644,93	10.01.2019	441,08	05.12.2018	720	05.12.2018	20,27	05.12.2018	17,00
DSW-5	MA	03.12.2018	8,5	17.12.2018	944,85	14.01.2019	1017,72	05.12.2018	1100	06.12.2018	14,22	05.12.2018	9,30
DSW-6	RS	12.12.2018	8,3	17.12.2018	1037,30	14.01.2019	663,43	14.12.2018	1100	19.12.2018	7,31	13.12.2018	n.b.
DSW-7	MA	13.12.2018	8,3	18.12.2018	523,16	15.01.2019	457,77	18.12.2018	500	19.12.2018	17,20	17.12.2018	11,00
DSW-8	MA	13.12.2018	8,6	18.12.2018	503,32	15.01.2019	473,26	18.12.2018	580	19.12.2018	14,98	17.12.2018	12,00
DSW-9	MA	13.12.2018	7,7	18.12.2018	153,34	15.01.2019	182,40	18.12.2018	160	19.12.2018	4,71	17.12.2018	31,00
DSW-10	MA/RS	13.12.2018	8,3	18.12.2018	1073,38	15.01.2019	751,58	18.12.2018	1200	21.01.2019	6,08	17.12.2018	29,00
DSW-11	RS	16.01.2019	8,2	22.01.2018	74,87	23.01.2019	96,83	24.01.2018	81	17.01.2019	< 0,05	18.01.2018	< 0,05