

## **Abwasserbehandlung mit Zeolithen – Mini-Review und Marktübersicht**

**Theoretisch kann ein Filterbett aus Zeolith verunreinigtes Wasser gleichzeitig von Schwermetallionen, Stickstoffverbindungen, organischen Verbindungen und Trübstoffen befreien, und dies alles ohne Zusatz weiterer Chemikalien oder anderer Prozessschritte als einem gelegentlichen Regenerieren des Filtermaterials. Wohl wegen dieser bestechenden Vorstellung gibt es zahlreiche Publikationen über Abwasserreinigung oder Trinkwasseraufbereitung mit Zeolithen. Praktisch umgesetzt wurde jedoch bislang nur wenig.**

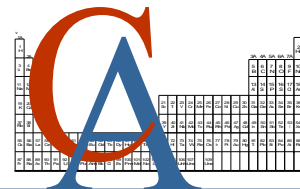
In der chemischen Literatur gibt es Hunderte von Veröffentlichungen zum Thema „Abwasserreinigung mit Zeolithen“. Die einfachsten der beschriebenen Verfahren sind dabei einstufige Adsorptionen im Festbettfilter<sup>1</sup> oder in einer Slurry, welche später filtriert/dekantiert oder auch flotiert<sup>2</sup> werden kann. Das Adsorbens wird verworfen oder regeneriert.

Zusätzliche Reagenzien wie z. B. Fenton's Reagenz und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> können hinzugefügt werden, um einen Abbau organischer Moleküle zu erreichen<sup>3</sup>. Dabei wird das Fe(II)-Kation bei der Herstellung des Zeolithen direkt mit eingebaut und das Fenton's Reagenz bleibt lange stabil, ohne auszulaugen. Auch in Verbindung mit einem TiO<sub>2</sub>-Oxidationskatalysator für organische Verbindungen können verschiedene Zeolithe eingesetzt werden: Fukahori<sup>4</sup> beschreibt die Herstellung eines blattförmigen Oxidationskatalysators aus verschiedenen Zeolithmaterialien, Titandioxid und keramischen Fasern (als Bindemittel) mit den Verfahren der Papierherstellung.

Bei diesem letzten Verfahren wird UV-Strahlung als Energiequelle für den oxidativen Abbau einer CSB-Fracht eingesetzt. Aber auch Ultraschall und Coronaentladungen<sup>5</sup> werden versuchsweise als Energiequelle für Abbaureaktionen eingesetzt, die in Gegenwart von Zeolithen ablaufen.

Es gibt grundsätzlich vier Mechanismen, die bei der Wasseraufbereitung mit Zeolithen ausgenutzt werden können:

- 1** Panayotova, M. I. (2001). "Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite." Waste Manag **21**(7): 671-6.
- Leinonen, H. and J. Lehto (2001). "Purification of metal finishing waste waters with zeolites and activated carbons." Waste Manag Res **19**(1): 45-57.
- 2** Matis, K. A., A. I. Zouboulis, et al. (2004). "Application of flotation for the separation of metal-loaded zeolites." Chemosphere **55**(1): 65-72.
- 3** Kuznetsova, E. V., E. N. Savinov, et al. (2004). "The catalytic and photocatalytic oxidation of organic substances using heterogeneous Fenton-type catalysts." Water Sci Technol **49**(4): 109-15.
- 4** Fukahori, S., H. Ichiura, et al. (2003). "Photocatalytic decomposition of bisphenol A in water using composite TiO<sub>2</sub>-zeolite sheets prepared by a papermaking technique." Environ Sci Technol **37**(5): 1048-51.
- 5** Vujevic, D., N. Koprivanac, et al. (2004). "The removal of Direct Orange 39 by pulsed corona discharge from model wastewater." Environ Technol **25**(7): 791-800.



### **1 Mechanische Filterwirkung**

Die reine Filterwirkung eines Bettes aus 0,5 – 5 mm großen Zeolithpartikeln, um Trübstoffe zurückzuhalten, kann nur ein Nebeneffekt beim Betrieb eines Zeolithfilters sein. Hierbei ist Zeolith allerdings nicht wirksamer als gewöhnlicher Sand, eher schlechter, was vermutlich mit der Partikelform des gebrochenen Gesteins zu tun hat<sup>6)</sup>

### **2 Adsorption**

Die Adsorptionskapazität für organische Moleküle (wie etwa die CSB-Fracht von Haushaltsabwässern<sup>7</sup>, Azofarbstoffe<sup>5,8</sup>, Phenole<sup>9</sup>) kann für die Wasseraufbereitung ausgenutzt werden. Entweder werden diese Stoffe zusammen mit dem Zeolithen entsorgt, oder sie werden als konzentriertere Lösung zurückgewonnen oder zeitweilig zurückgehalten, bis sie durch eine Abbaureaktion, z. B. wie oben beschreiben mit Fenton's Reagenz, abgebaut worden sind.

Dieses Verfahren konkurriert mit der üblichen Adsorption an Aktivkohle. Um konkurrenzfähig zu sein, muss

- der Zeolith billig sein und für die vorkommenden Stoffe eine ähnlich hohe Adsorptionskapazität haben wie die Kohle und ggf. zusätzlich
- die Verbrennung der beladenen Aktivkohle unmöglich sein.

### **3 Ionenaustausch**

Beim Ionenaustausch von Schwermetallen (Pb, Cd, Zn und andere)<sup>1,10</sup> oder Ammoniumionen<sup>11</sup> sind Zeolithe noch am ehesten mit den übrigen Verfahren der Wasserbehandlung konkurrenzfähig.

---

**6** Samkuty, P. J. and R. H. Gough (2002). "Filtration treatment of dairy processing wastewater." *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng* 37(2): 195-9.

**7** Tian, W., X. Wen, et al. (2003). "[Performance and its influencing factors of a zeolite biofilter for dilute domestic wastewater treatment]." *Huan Jing Ke Xue* 24(5): 97-101.

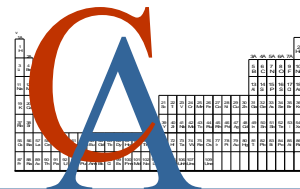
**8** Benkli, Y. E., M. F. Can, et al. (2005). "Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors." *Water Res* 39(2-3): 487-93.

**9** Solache-Rios, M., M. T. Olguin, et al. (2004). "Evaluation of the sorption properties of a Mexican organo clinoptilolite-rich tuff for phenol and 4-chlorophenol." *Environ Technol* 25(7): 819-24.

Roostaei, N. and F. H. Tezel (2004). "Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption." *J Environ Manage* 70(2): 157-64.

**10** Panayotova, M. and B. Velikov (2003). "Influence of zeolite transformation in a homoionic form on the removal of some heavy metal ions from wastewater." *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng* 38(3): 545-54.

**11** Weatherley, L. R. and N. D. Miladinovic (2004). "Comparison of the ion exchange uptake of ammonium ion onto New Zealand clinoptilolite and mordenite." *Water Res* 38(20): 4305-12.



Dieses Verfahren ist allerdings störanfällig. Die Konzentrationen von  $\text{Na}^+$  oder  $\text{Ca}^{2+}$  liegen oft mehrere Größenordnungen über denen der Schwermetalle, welche entfernt werden sollen, und führen zu Verdrängungseffekten. Bei Anwesenheit von Komplexbildnern wie EDTA oder Diphosphat, wie sie z. B. in Waschmitteln, bei der Papierherstellung oder der Textilfärberei vorkommen, versagt das Verfahren wegen der besonderen Stabilität der Chelate.

Leinonen<sup>1</sup> hat für solche Fälle die Wirksamkeit von verschiedenen Sorten Aktivkohle für die Beseitigung von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen mit der Wirksamkeit verschiedener Zeolithe verglichen. Bei Anwesenheit von Komplexbildnern ist Aktivkohle Zeolith überlegen, wahrscheinlich deshalb, weil sie den Chelatkomplex als Ganzes adsorbieren kann.

Gerade in Ländern der Dritten Welt kann es aber von Interesse sein, die Stickstoff- und Schwermetallbelastung von Abwasser oder Brunnenwasser mit einem lokal verfügbaren, billigen Adsorbens zumindest zu drücken, da den Einwohnern und der Landwirtschaft oft kein anderes Wasser zur Verfügung steht und speziellere Verfahren aufgrund des hohen Preises nicht eingesetzt werden können. So beziehen sich die meisten Publikationen auch auf die Untersuchung einer spezifischen Kombination von Abwasser und Zeolith:

- Ammonium<sup>11,12</sup>
- Arsenit und Arsenat mittels eines mit Fe-Ionen ausgetauschten Chabazites<sup>13</sup>
- Chromat (hierfür wurde ein Klinoptilolith mit  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen vorbehandelt)<sup>14</sup>
- Blei<sup>15</sup>
- Chrom-(III)<sup>16</sup>
- Radionuklide wie Strontium<sup>17</sup>

**12** Zhao, Y. P., T. Y. Gao, et al. (2004). "Ammonium removal by modified zeolite from municipal wastewater." *J Environ Sci (China)* 16(6): 1001-4.

Farkas, A., M. Rozic, et al. (2005). "Ammonium exchange in leakage waters of waste dumps using natural zeolite from the Krapina region, Croatia." *J Hazard Mater* 117(1): 25-33.

**13** Payne, K. B. and T. M. Abdel-Fattah (2005). "Adsorption of arsenate and arsenite by iron-treated activated carbon and zeolites: effects of pH, temperature, and ionic strength." *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng* 40(4): 723-49.

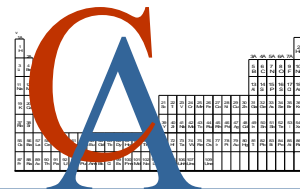
**14** Faghihian, H. and R. S. Bowman (2005). "Adsorption of chromate by clinoptilolite exchanged with various metal cations." *Water Res* 39(6): 1099-104.

**15** Al-Haj-Ali, A. and T. Al-Hunaidi (2004). "Breakthrough curves and column design parameters for sorption of lead ions by natural zeolite." *Environ Technol* 25(9): 1009-19.

Payne, K. B. and T. M. Abdel-Fattah (2004). "Adsorption of divalent lead ions by zeolites and activated carbon: effects of pH, temperature, and ionic strength." *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng* 39(9): 2275-91.

**16** Inglezakis, V. J. and H. Grigoropoulou (2004). "Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors." *J Hazard Mater* 112(1-2): 37-43.

**17** Um, W. and C. Papelis (2004). "Metal ion sorption and desorption on zeolitized tuffs from the Nevada Test Site." *Environ Sci Technol* 38(2): 496-502.



und viele andere mehr. Temperatur, pH-Wert und die Ionenstärke der Gesamtlösung sind die wichtigsten Parameter, die den Erfolg des Verfahrens beeinflussen.

#### **4 Als Träger für einen Biofilter**

Eine "Symbiose" von Klinoptilolith mit einem Biofilm, welcher die zunächst über Ionenaustausch aus dem Wasser gefilterten Ammoniumionen abbaut<sup>18</sup>, ergibt einen über lange Zeiträume aktiven Filter für Ammonium. Dies ist die Wirkungsweise vieler Aquariumfilter, die unter den konstant gehaltenen Bedingungen in einem Zierfischaquarium oder auch in einer Fischzuchtanlage gut zu funktionieren scheinen, jedoch in größeren Anlagen oder unter wechselnden Bedingungen nicht stabil sind.

Bis auf die etablierten Verfahren in der Fischhaltung sind zeolithbasierte Wasserbehandlungsanlagen anscheinend noch nicht zur Serienreife gediehen. Eine Recherche in den gängigen Suchmaschinen und in Lieferantenverzeichnissen wie „Wer liefert was“ und „Seibt“ brachte auf jeden Fall keine Hersteller von anderen Filteranlagen hervor als solchen für die Fischzucht oder den Teichbau. Da einerseits die natürlichen Zeolithe in ihrer Ionenaustauschkapazität und der Adsorptionskapazität stark vom Fundort abhängen und andererseits jedes Abwasser anders zusammengesetzt ist, muss vor der Realisierung eines solchen Wasserfilters die individuelle Zeolith-Wasser-Kombination eigens getestet werden. Von der Stange „geht nichts“.

Die einzige größere Wasserfilteranlage, die bei der Recherche aufgetaucht ist, befindet sich in der Schweiz und ist noch im Bau.<sup>19</sup> Es handelt sich um eine Straßenabwasserbehandlungsanlage an der A2 im Kanton Uri. Abwässer, die von der Autobahnoberfläche abfließen, enthalten Schadstoffe wie Cadmium, Zink, Chrom, Kupfer und Nickel neben etlichen organischen Bestandteilen und Ruß. Diese stammen aus Reifen- und Bremsabrieb und dem Treibstoff. Gewöhnlich werden diese Wässer in einer Bodenfilteranlage durch eine Humusschicht versickert. Diese Filter benötigen jedoch mehr Platz, als im engen Reusstal zur Verfügung steht.

Das mit der Planung der Straßenabwasserbehandlungsanlage beauftragte Ingenieurbüro André Rotzetter in 6340 Baar ließ daher testen, ob ein Zeolithfilter ebenfalls geeignet wäre. Zunächst wurde zwar nach Referenzanlagen recherchiert, es gab jedoch keine.<sup>20</sup>

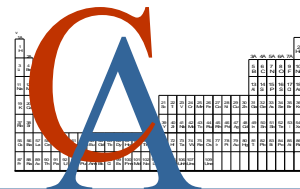
---

**18** Tian, W. H., X. H. Wen, et al. (2004). "Using a zeolite medium biofilter to remove organic pollutant and ammonia simultaneously." *J Environ Sci (China)* **16**(1): 90-3.

Nakamura, H. K., N. Ogawa, et al. (1998). "Water purification system by using the biofilter for long-term experiment equipment with aquatic animals for the space station." *Life Support Biosph Sci* **5**(3): 353-6.

**19** Siehe die Pressemitteilung "A2 Erstfeld – Amsteg: Neues Verfahren zur Straßenabwasserbehandlung" unter [www.uri-a2.ch](http://www.uri-a2.ch)

**20** Für diese Informationen dankt die Autorin Roland Schwengeler vom Ing.-Büro André Rotzetter, [roland.schwengeler@arpinfo.ch](mailto:roland.schwengeler@arpinfo.ch), der auch die Fotos zur Verfügung gestellt hat.



Die Versuche wurden an der EAWAG<sup>21</sup> durchgeführt. Man entschied sich für einen Klinoptilolithen aus Europa. Die Anlagen – insgesamt drei – befinden sich zur Zeit im Bau und werden im nächsten Jahr in Betrieb gehen. Sie bestehen aus einem Sommerbecken mit Zeolithfilter (im Bild vorne zu sehen) und einem Winterfilter mit einem Eisenhydroxidschicht, da der Zeolithfilter im Winter wegen der hohen Salzfracht nicht verwendet werden kann.



*Bild: Zeolithfilterschicht in der Straßenabwasserbehandlungsanlage. © Roland Schwengeler<sup>20</sup>*

Die vollständige Literaturliste enthält über 100 Stellen und kann mit Originalabstracts von der Autorin bezogen werden.

Dr. Claudia Arnold  
Hinterm Ließ 13  
88481 Balzheim  
Tel.: 07347/920 233  
[ca@arnold-chemie.de](mailto:ca@arnold-chemie.de)  
[www.arnold-chemie.de](http://www.arnold-chemie.de)

**21** EAWAG steht für "Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz" und ist ein Institut der ETH Zürich ([www.eawag.ch](http://www.eawag.ch))