



Das Praxismagazin für Entscheidungen
im Trink- und Abwassermanagement



Sonderdruck
aus **wwt** 10/2010
Seiten 20–22

Einfluss der Natriumionen auf die Schlammstruktur

Kirsten SÖLTER

Überreicht durch:



HACH LANGE GMBH
Willstätterstr. 11
40549 Düsseldorf
Tel.: +49(0)21 15288-320
E-Mail: info@hach-lange.de
www.hach-lange.de

Messtechnik begleitet Abwasserbehandlung

Einfluss der Natriumionen auf die Schlammstruktur

Kirsten SÖLTER

Welchen Einfluss haben Natriumionen auf das Absetzverhalten von Belebtschlammflocken?

Das Belebtschlammverfahren ist das am häufigsten eingesetzte Verfahren zur Reinigung kommunaler Abwässer. Die Qualität des Ablaufwassers ist sehr stark von der Effizienz der Fest-Flüssig-Trennung im Nachklärbecken abhängig. Diese ist nur hoch, wenn die Bildung von Belebtschlammflocken im Belebungsbecken ungestört funktioniert.

Belebtschlammflocken bestehen aus:

- lebenden Mikroorganismen (Bakterien, Protozoen und Mehrzeller)
- toten Mikroorganismen
- extrazellulären polymeren Substanzen (EPS)
- anorganischen Bestandteilen.

Die mikrobielle EPS ist der wichtigste Bestandteil für die Flockenbildung. Die Biopolymere haben funktionelle Gruppen wie

Hydroxyl-, Carboxyl- und Phosphatgruppen, die die negativ geladenen Oberflächen der Bakterien über so genannte „Brücken“ verbinden.

Belebtschlammflockenbildung

Vor allem zweiwertige Kationen überbrücken die negativ geladenen Enden der EPS und verbinden sie so mit den Oberflächen der Mikroorganismen (Bild 1).

Die Ladung, Größe und der Durchmesser der Hydrathülle der Kationen bestimmt deren „Bindevermögen“. Wenn die Größe der Ionen zunimmt, nimmt die Dicke der Hydrathülle ab. Große Ionen mit hoher Ladung und dünner Hydrathülle können leichter die negativ geladenen Oberflächen der Mikroorganismen mit den negativ geladenen En-

den der EPS verbinden als kleine Ionen mit niedriger Ladung und dicker Hydrathülle. Bezüglich der Flockulationskraft der Kationen ergibt sich folgende Reihenfolge: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^{+} > \text{Na}^{+}$

Flockenzerfall durch Natriumionen

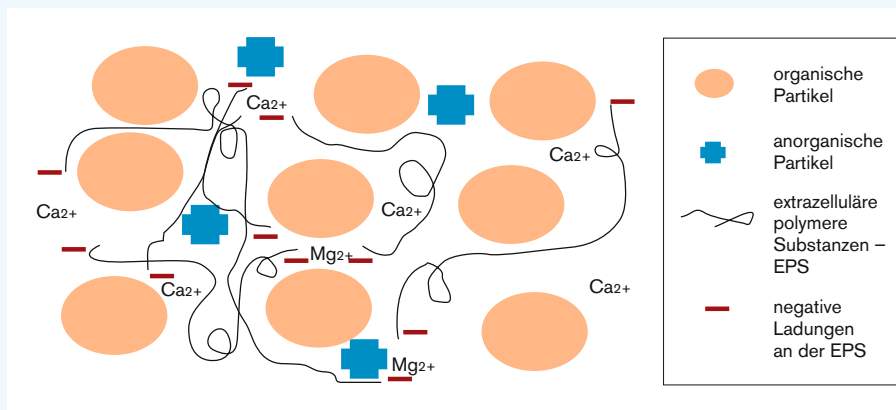
Natrium ist ein vergleichsweise schlechter Flockenbildner, weil es nur einwertig geladen ist, klein ist und die dickste Hydrathülle hat.

Bei vielen Untersuchungen des Einflusses von Ionen auf die Belebtschlammstruktur (siehe Literatur) konnte gezeigt werden, dass vor allem Natrium einen negativen Einfluss auf die Schlammstruktur hat. Die Zugabe von einwertigen Kationen führt mit steigender Konzentration zu einer vermehrten Verdrängung von zweiwertigen Kationen durch Ionentausch und nachfolgend zu Flockenzerfall. Vor allem in der kalten Jahreszeit, bei längeren Niederschlagsperioden oder Schneeschmelze führt der hohe Mischwasserzufluss auf vielen Kläranlagen zu einer Abreicherung von Calciumionen aus den Belebtschlammflocken in das umgebende Abwasser.

Infolge dessen wird der Flockenzusammenhalt im Laufe des Winters stark geschwächt. Wenn in dieser Zeit zusätzlich erhöhte Natriumfrachten im Kläranlagenzulauf (z. B. nach Streusalzeinsatz) auftreten, kommt es – häufig von einem Tag auf den anderen – zu einer deutlichen Verschlechterung der Belebtschlammflockenbildung.

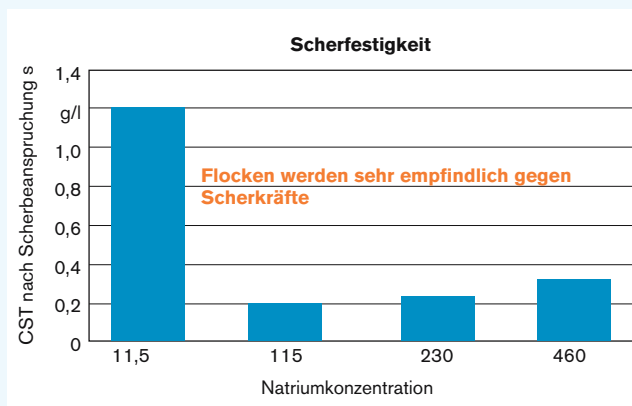
Bild 2 zeigt, wie deutlich Natriumionen z. B. die Flockenstabilität, gemessen als Scherfestigkeit, schädigen – weitere Parameter siehe Kara et.al. /2/: Der Grund dafür ist, dass es zu einem Ionentausch in den Belebtschlammflocken kommt, bei dem die in den Flocken befindlichen Calciumionen durch die von außen kommenden Natriumionen verdrängt werden.

Da Natriumionen wesentlich schlechter für den Flockenzusammenhalt sind als Calciumionen, wird der Belebtschlamm in der Folge deutlich feiner, leichter und scherempfindlicher.



ZUSAMMENSETZUNG VON BELEBTSCHLAMMFLOCKEN

Bild 1



VERSCHLECHTERUNG DER SCHERSTABILITÄT DURCH NATRIUM-IONEN /2/

Bild 2



ARBEITSPLATZ ZUR MESSUNG VON NATRIUM

Bild 3

Dieser Zustand bessert sich erst wieder von allein, wenn eine längere Trockenwetterperiode eintritt, in der sich die Belebtschlammflocken wieder mit Calcium anreichern können.

Das Calcium stammt überwiegend aus der Wasserhärte (= Ca/Mg-Gehalt) des Trinkwassers und diese kommt bei Trockenwetter weitgehend unverdünnt auf der Kläranlage an, so dass die Calciumkonzentration im Abwasser höher als in den Flocken ist. Dann können sich die Belebtschlammflocken wieder mit Calcium anreichern.

Problematische Einleiter

Probleme mit der Belebtschlammflockenbildung sind besonders ausgeprägt, wenn das Einzugsgebiet einer Kläranlage in einem Gebiet mit „weichem“ Trinkwasser liegt

(Wasserhärte 1 – 10) und zusätzlich von industriellen Einleitern hohe Natriumfrachten eingeleitet werden. In diesem Fall ist die Belebtschlammflockenbildung zumeist ganzjährig beeinträchtigt.

Folgende Industriezweige liefern hohe Natriumfrachten:

1. Betriebe, die Lebensmittel herstellen oder verarbeiten, z. B. Molkereien, Schlachthöfe, Fischverarbeiter, Feinkosthersteller, Konservenfabriken, Gemüseverarbeiter, Ölmühlen, Gewürzfabriken usw. Diese Betriebe setzen natriumhaltige Laugen und Tenside zur Reinigung ihrer Fertigungsanlagen ein. Insbesondere Natronlauge (NaOH) ist ein preiswertes und sehr leistungsfähiges Entfettungsmittel.
2. Betriebe, die Natronlauge zur Neutralisation saurer Abwässer einsetzen. Das sind

häufig ebenfalls Lebensmittelbetriebe wie unter 1., aber auch Getränkehersteller, Brauereien, Gerbereien, Metallverarbeiter usw.

3. Betriebe, die natrium- oder kochsalz (NaCl)-haltige Produkte herstellen oder verarbeiten, wie Tensidhersteller, Gewürzfabriken, Düngemittelfirmen, aber auch Autobahnmeistereien mit Streusalzverladung.
4. Deponiesickerwasser

Typische Natriumwerte auf Kläranlagen

Die Tabelle zeigt typische Kationenkonzentrationen im Ablauf von 64 verschiedenen kommunalen Kläranlagen (ohne Deponien) sowie Beispiele für Kläranlagen mit Einleitern der oben angegebenen Kategorien 1 – 4.

Ergebnisse aus 85 Ablaufanalysen von 64 kommunalen Kläranlagen, Frühjahr 2010

Parameter Bemerkungen	Einheit	Mittelwerte	Min-Max-Werte	1 Fischindustrie	2 Brauerei	3 Autobahn	4 Deponie
Calcium	mg/l	96,3	31 – 146	80	27	66	561
Magnesium	mg/l	12,8	2 – 60	22	7,9	16	208
Natrium	mg/l	113,4	35 – 540	540	47	175	2924
Kalium	mg/l	22,8	< 8 – 158	43	7,9	< 8	1710
Ca/Na-Verh.	k. E.	0,94	0,15 – 2,2	0,15	0,57	0,38	0,19
Chlorid	mg/l	166	48 – 721	721	63	296	3795

In der Praxis zeigt sich, dass die Belebtschlammflockenbildung etwa ab einem Ca/Na-Verhältnis von $< 0,6$ problematisch wird. Dann kommt es im Kläranlagenbetrieb zur Verschlechterung folgender Parameter:

- Absetzgeschwindigkeit der Belebtschlammflocken im Nachklärbecken
- Scherstabilität der Belebtschlammflocken (Flockenzerfall beim Pumpen)
- Sichttiefe und Trübung im Nachklärbecken (Flockenzerfall)
- CSB- und P-Konzentrationen im Ablauf (Flockenzerfall)
- Standzeiten der Probenaufbereitung von Online-Messgeräten (Membranen verstopfen)
- Filterlaufzeiten der Flockungsfiltrationen
- Fällmittelverbrauch
- Flockungshilfsmittelverbrauch bei der Überschussschlammeindickung.

In Abhängigkeit davon, ob das Ca/Na-Verhältnis dauerhaft ungünstig ist oder durch ein einmaliges Ereignis verschlechtert wurde, sind die Gegenmaßnahmen zu wählen.

Nach einem einmaligen Natriumeintrag ist ein kurzfristiger Kreide- oder Kalkeinsatz zu empfehlen. Auch die Substitution von NaCl durch $MgCl_2$ oder $CaCl_2$ als Streusalz kann Abhilfe bringen. Bei dauerhaft ungünstigen Ca/Na-Verhältnissen ist entweder ein dauerhafter Calciumzusatz oder eine Limitierung der Natriumeinleitungen notwendig. So kann z. B. geprüft werden, ob der Einsatz von NaOH zur Neutralisation durch Kalkhydrat oder Kreide ersetzt werden kann.

Labormessungen

Hat man den Verdacht, dass der oben beschriebene Problemkreis auf der eigenen Kläranlage eine Rolle spielen könnte, bekommt man schnell den Wunsch, die relevanten Kationen $Ca^{2+}/Mg^{2+}/K^+$ und Na^+ sowie Cl^- selbst vor Ort mit geeigneten Betriebsmethoden zu messen.

Für $Ca^{2+}/Mg^{2+}/K^+$ und Cl^- gibt es Küvetten-tests:

- Ca/Mg: LCK 327
- K: LCK 328
- Cl: LCK 311

Aber Natriumionen können nicht photometrisch bestimmt werden. Dafür eignet sich nach unseren Erfahrungen die ionenselektive Sonde der HACH LANGE GMBH. Für die Messung benötigt man:

- (Multi-Funktions-) Messgerät, z. B. Hach HQ 40d multi

LITERATUR

- /1/ Sölter, K.: Ursachen für schlecht absetzbare Belebtschlammflocken und was man dagegen tun kann; Vortrag für den Erfahrungsaustausch der Obleute norddeutscher Kläranlagen am 4./5. Mai 2010, Lüneburg
- /2/ Kara, F. et al.: Monovalent cations and their influence on activated sludge floc chemistry, structure and physical characteristics; *Biotechnology and Bioengineering* Volume 100, No. 2, June 1, 2008, Seiten 231 – 238
- /3/ Wilen, B.-M. et al.: Influence of flocculation and settling properties of activated sludge in relation to secondary settler performance, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 54, No. 1, 2006, Seiten 147 – 155
- /4/ Jarvis, P. et al.: The duplicity of floc strength, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 50, No. 12, 2004, Seiten 63 – 70
- /5/ Jin, B. et al.: Impacts of morphological, physical and chemical properties of sludge flocs on dewaterability of activated sludge; *Chemical Engineering Journal* 98 (2004); Seiten 115 – 126
- /6/ Tixier, N. et al.: Effect of pH and ionic environment changes on interparticle interactions affecting activated sludge flocs – a rheological approach, *Environmental technology*, Vol. 24, 2003, Seiten 971 – 978
- /7/ Novak, J.T. et al.: Floc structure and the role of cations, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 44, No. 10, 2001, Seiten 209 – 213
- /8/ Biggs, C.A. et al.: Activated sludge flocculation: direct determination of the effect of calcium ions, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 43, No. 11, 2001, Seiten 75 – 80
- /9/ Cousin, C.P.: Effect of calcium ion concentrations on the structure of activated sludge flocs, *Environmental technology*, Vol. 20, 1999, Seite 1129 – 1138
- /10/ Hänel, K. 1986: Biologische Abwasserreinigung mit Belebtschlamm, VEB Gustav Fischer Verlag Jena, ISBN 3-334-00023-0
- /11/ Murthy, S.N. et al.: Monitoring cations to predict and improve activated sludge settling and dewatering properties of industrial wastewaters; *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 38, No.3, 1998, Seiten 119 – 126
- /12/ Murthy, S.N. et al.: Influence of cations on activated sludge effluent quality, Annual conference and exposition – water environment federation, No. 455, 1998, Seiten 309 – 324
- /13/ Novak, J.T. et al.: Cations and activated sludge characteristics, 12th Annual residuals and biosolids management conference, Juli, 1998, Washington
- /14/ Zita, A. et al.: Effect of ionic strength on Bacterial adhesion and stability of flocs in wastewater activated sludge system, *Appl. and Environ. Microbiology*, Vol. 60, No. 9, Sept. 1994, Seiten 3041 – 3048

- Natriumionen-selektive Elektrode
- Standardlösung und Spüllösung
- Ionenstärkeregulator.

Vor Beginn der Messung werden 25 ml der Standardlösung mit 1 Beutel Ionenstärkeregulator vermischt und gemessen. Dabei soll ein Wert von 100 ± 10 mg Na/l herauskommen. Danach wird die Sonde gespült (25 ml Spüllösung + Ionenstärkeregulator). Nachfolgend können die Wasserproben gemessen werden, wobei wiederum 25 ml Probe mit je 1 Beutel Ionenstärkeregulator gemischt werden. Zur Absicherung der Werte gegen Matrixeinflüsse eignen sich vor allem Verdünnungsreihen.

Bei unseren Messungen im Medium „Ablaufwasser“ kommunaler und industrieller Kläranlagen gab es im Messbereich zwischen 20 und 3000 mg Na/l keine nachweisbaren Störeinflüsse, das Messverfahren ist also für diese Anwendung sehr gut geeignet.

Es ist durchaus empfehlenswert, bei bekanntem, dauerhaft erhöhtem Natriumeintrag oder wiederkehrenden kurzfristigen Beeinträchtigungen der Belebtschlammflocken-

struktur regelmäßige Na-Messungen durchzuführen. Das gilt insbesondere dann, wenn:

- die Belebtschlammflocken sich schlecht absetzen, obwohl unter dem Mikroskop keine Fadenbakterien zu sehen sind
- der Fällmittelverbrauch für die P-Elimination bei β -Werten $> 1,2$ liegt (Natrium verzögert Fällungsreaktionen deutlich)
- der Flockungshilfsmittelverbrauch für die Überschussschlammeindickung oder die Faulschlammmentwässerung vergleichsweise hoch ist
- die Schlammmentwässerungsergebnisse vergleichsweise schlecht sind.

In diesen Fällen steht der Aufwand für die regelmäßige Natriummessung in keinem Verhältnis zu den erzielbaren Einsparungen.

KONTAKT

Kirsten SÖLTER

Bioserve GmbH

Carl-Zeiss-Straße 53, 55129 Mainz

Tel.: 06131/90622-68 Fax: 06131/90622-69

E-Mail: soelter@bioserve-gmbh.de