

Einwertige Kationen und deren Einfluss auf die Chemie, die Struktur und die physikalischen Eigenschaften von Belebtschlammflocken

Deutscher Inhaltsauszug von: Monovalent cations and their influence on activated sludge floc chemistry , structure and physical characteristics von Kara, F. et. al; Biotechnology and Bioengineering Volume 100, No. 2, June 1, 2008

<http://www3.interscience.wiley.com/journal/117864364/abstract?CRETRY=1&SRETRY=0>

Einleitung

Das Belebtschlammverfahren ist das am weitesten verbreitete 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.

Während C, O, H, N, P und S die Elemente darstellen, aus denen die Mikroorganismen ihre Biomasse aufbauen, werden Ionen benötigt, um folgende drei Basisfunktionen aufrecht zu erhalten:

Die Ionen dienen als

- Enzymaktivatoren oder Coenzyme,
- zum Übertragen von Elektronen bei Redoxreaktionen und
- zur Regulation des osmotischen Drucks.

Speziell zweiwertige und dreiwertige Kationen überbrücken die negativ geladenen Enden der Biopolymere und verbinden sie so mit den Oberflächen der Mikroorganismen. Die Neigung verschiedener Kationen zur Bildung von Kationenbrücken hängt von der ionischen Ladung und der Größe der Hydrathülle der Kationen ab. Obwohl mehrwertige Kationen ein wichtiger Bestandteil der Belebtschlammflocken sind, sollten auch einwertige Kationen und deren Einfluss auf die Flockenbildung betrachtet werden. Beide – ein- und mehrwertige – Kationen sind ein normaler Bestandteil von kommunalem Abwasser. Sie sind als natürliche Bestandteile des Trinkwassers (Calcium/Magnesium) vorhanden oder stammen aus häuslichen Prozessen (Waschmittel enthalten z.B. viel Natrium). Sie können auch durch Abspülung von Oberflächen oder durch Streusalzeinsatz im Winter (vorwiegen NaCl) in die Kläranlage gelangen.

Bei Untersuchungen des Einflusses von Ionen auf die Belebtschlammstruktur 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.

Material und Methoden

Die Experimente wurden in halbkontinuierlichen Belebtschlammreaktoren (2 l Inhalt) durchgeführt, die mit vorgeklärtem Abwasser der KA Ankara angeimpft wurden. Für jedes Kation standen 8 Reaktoren zur Verfügung.

Natrium und Kalium wurden in Konzentrationen von 0,5/ 5/ 10 und 20 meq/l als Chloride zum synthetischen Abwasser zugegeben. Das entspricht für Kalium 19,5/ 195/ 390/ 780 mg/l und für Natrium 11,5/ 115/ 230/ 460 mg/l.

Die Reaktoren mit jeweils 0,5 meq/l dienten als Kontrolle. Das Schlammalter betrug 8 d. Der Belebtschlamm in den Behältern wurde durch eine Belüftung umgewälzt. Es wurde ein O₂-Gehalt von 3 mg/l eingestellt. Gefüttert wurde mit synthetischem Abwasser. Die Temperatur wurde mittels Wasserbad bei 25 ± 2°C gehalten, der pH-Wert bei 7,5 ± 0,3. Das CSB/ N-Verhältnis im Zulauf betrug 17:1.

EPS: Menge und Zusammensetzung

Die Menge und Zusammensetzung der Belebtschlamm-EPS ist abhängig von der Konzentration an Natrium- und Kaliumionen.

Tabelle 1: Einfluss der Kationenkonzentration auf die EPS-Bildung

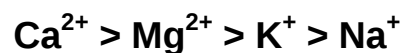
	Kationenkonzentration (K/ Na in mg/l)			
EPS in mg/g TS	Kontrolle (19,5 mg/l K; 11,5 mg/l Na)	195/115	390/230	780/460
K-Kohlenhydrat	9,0±1,9	14,1±2,7	15,9±2,0	19,1±0,9
K-Protein	19,2±2,8	16,8±1,9	20,3±5,6	25,3±4,9
K-gesamt	28,2	30,9	36,2	44,4
K-Protein/K-Kohlenhydrat	2,13	1,19	1,28	1,32
Na-Kohlenhydrat	9,0±1,9	10,9±8,1	10,4±1,6	6,2±1,7
Na-Protein	19,2±2,8	26,5±7,3	32,1±14,4	30,9±8,9
Na-gesamt	28,2	27,4	42,5	37,1
Na-Protein/Na-Kohlenhydrat	2,13	2,43	3,09	4,98

Bei einer Erhöhung der Kaliumkonzentration von 19,5 auf 390 mg/l kommt es zu einer EPS-Zunahme um 30 %, bei weiterer Erhöhung auf 780 mg/l nimmt der EPS-Gehalt um weitere 20 % zu. Kalium stimuliert eindeutig die EPS-Synthese.

Die Natriumzugabe führt zu einem deutlicheren Anstieg der Gesamt-EPS bei niedrigeren Konzentrationen bis 230 mg/l, führt aber bei 460 mg/l zu einem Abfall. Insgesamt war der Anstieg der EPS-Konzentration nach oben begrenzt.

Hydrathülle

Neben ihrer Funktion bei der EPS-Synthese komprimieren Kationen die Doppelschichten und fördern die Flockenbildung. Zusätzlich ist der Hauptmechanismus der Flockenbildung die Brückenbildung in den EPS. 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 Enden der EPS verbinden als kleine Ionen mit niedriger Ladung und dicker Hydrathülle. Bezüglich der Flockulationskraft der Kationen ergibt sich folgende Reihenfolge:



Natrium ist der schlechteste Flockenbildner, weil es nur einwertig geladen ist, klein ist und die dickste Hydrathülle hat.

Kationenkonzentration im Schlamm

Die Kationenkonzentration im Schlamm ändert sich mit der Art und Menge der zudosierten Kationen

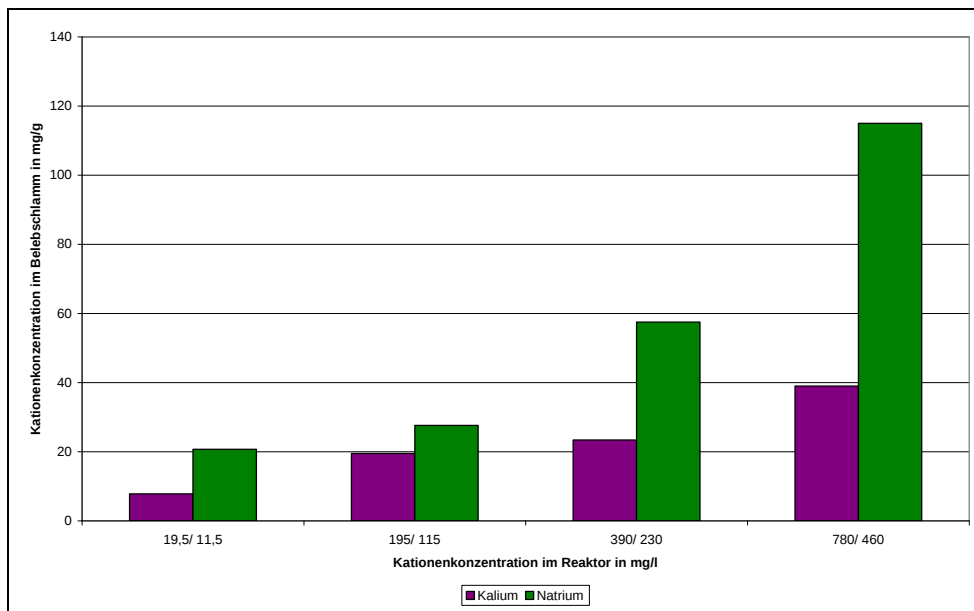


Abbildung 1: Kationenkonzentration im Belebtschlamm

Es wird deutlich mehr Natrium in den Schlamm inkorporiert als Kalium. Kalium ist v.a zur Aufrechterhaltung des osmotischen Drucks in den Zellen notwendig. Bei einem Anstieg der Kaliumkonzentration finden sich daher mehr Kaliumionen in den Zellen, um den Druck auszugleichen.

Auch Natrium dient der Aufrechterhaltung des osmotischen Drucks, aber zusätzlich werden viele Transportprozesse in der Zelle von Natrium gefördert, so dass die im Vergleich zur Kaliumkonzentration deutlich höhere Natriumkonzentrationen im Schlamm verbleiben.

Bei höheren Kationenkonzentrationen (> 390/230 mg/l) kann durch Leitfähigkeitsmessungen belegt werden, dass eine große Menge an Kalium und Natrium über den Ablauf die Reaktoren wieder verlässt.

Hydrophobizität

Die hydrophoben Teile der Zellen und Flocken bewirken vermutlich hydrophobe Interaktionen und beeinflussen die Flockenbildung. Bei höherer Hydrophobizität verbessert sich die Entwässerbarkeit der Schlämme. Deshalb wurde die Hydrophobizität der Schlämme bei steigender Kationenkonzentration gemessen.

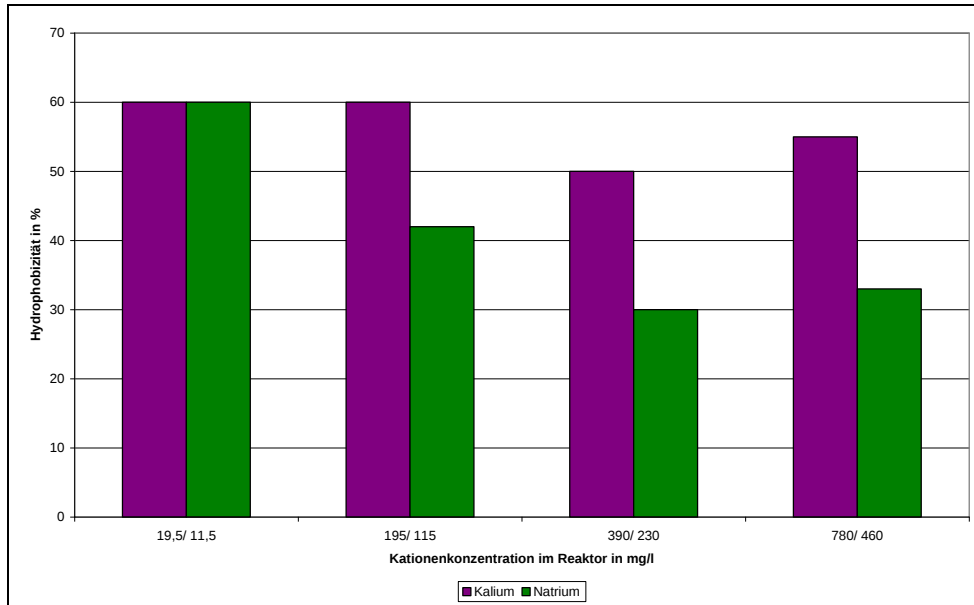


Abbildung 2: Hydrophobizität

Mit steigender Kationenkonzentration sank die Hydrophobizität in den Natriumreaktoren, während sie beim Kalium fast unverändert blieb. Bei Natriumkonzentrationen von 230 mg/l sank die Hydrophobizität auf 50 % des Ausgangswertes. Der Schlamm wurde somit deutlich schlechter entwässerbar.

Zeta-Potential

Belebtschlammflocken haben eine negativ geladene Oberfläche. Diese negative Ladung kann als negatives Zeta-Potential gemessen werden. Im Kontrollreaktor wurde ein Zeta-Potential von -15,6 mV festgestellt. Optimal für die Flockenbildung ist ein Zeta-Potential von 0.

Bis zu 390 mg/l ist bei Kalium ein leichter Anstieg des Zeta-Potentials zu beobachten, vermutlich weil negativ geladene Oberflächen durch Belegung mit den positiv geladenen Ionen neutralisiert werden. Bei höheren Konzentrationen werden auch vermehrt negativ geladene, kohlenhydratbasierte EPS-Verbindungen gebildet und das Zeta-Potential sinkt wieder. Kalium eignet sich demnach nicht als Flockungsmittel.

Beim Natrium ist vor allem bei 115 mg/l ein drastischer Abfall des Zeta-Potentials zu beobachten. Bei so niedrigen Zeta-Potentialen ist die Flockenbildung stark gestört. Natrium hat insgesamt einen deutlich negativeren Einfluss auf die Flockenbildung als Kalium.

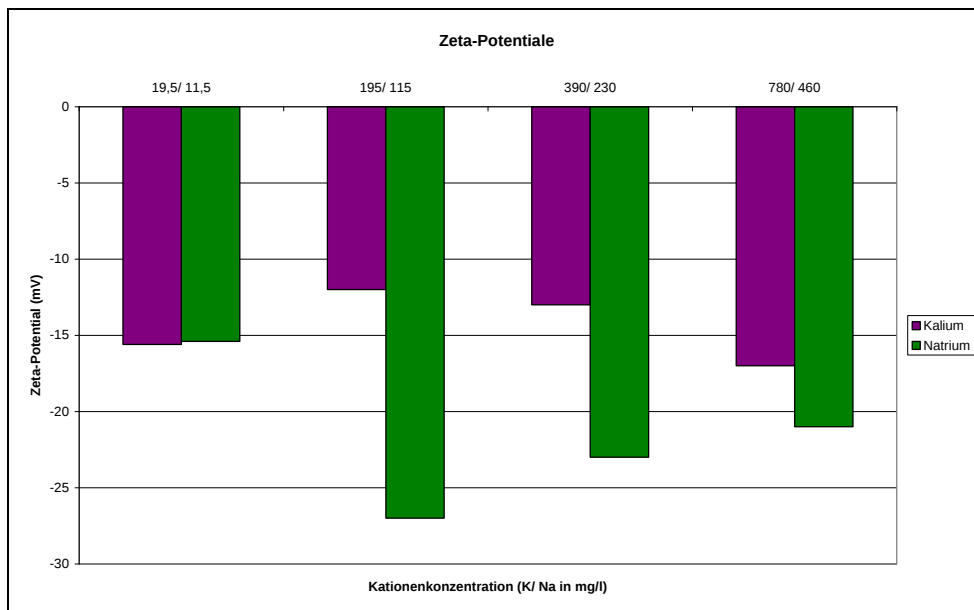


Abbildung 3: Zeta-Potentiale

Scherstabilität der Flocken

Scherfestigkeitsmessungen an Flocken spiegeln die Empfindlichkeit von Flocken gegen Scherkräfte wider. Das ist zusammen mit dem EPS-Gehalt ein wichtiger Parameter, um zu verstehen, ob die EPS-Bildung zu starken oder schwachen Flocken führt.

Kation	Kationenkonzentration in mg/l	Flockenfestigkeit (Modifizierte CST-Messung nach definierter Scherbeanspruchung)	Molverhältnis Einwertige/ Zweiwertige Kationen
Kalium	19,5	1,20	0,83
	195	1,48	4,58
	390	0,63	8,75
	780	0,75	17,08
Natrium	11,5	1,20	0,83
	115	0,19	4,58
	230	0,23	8,75
	460	0,31	17,08

Steigt die Kaliumkonzentration von 19,5 auf 195 mg/l, werden die Flocken fester, bei weiterer Steigerung werden sie wieder schwächer. Wahrscheinlich werden dann viele der für die Flockenbildung günstigen zweiwertigen Kationen ausgetauscht und die Flocke destabilisiert. Die Natriumzugabe führt direkt zu einem drastischen Abfall der Scherfestigkeit. Auch hier wirkt sich Natrium viel negativer aus als Kalium.

Absetzbarkeit

Die Absetzbarkeit von Schlamm kann mit Hilfe der Messung der Absetzgeschwindigkeit und des Schlammindeix beschrieben werden.

Mit steigenden Konzentrationen an einwertigen Kationen sinkt die Absetzgeschwindigkeit signifikant. Beim Natrium ist auch dieser negative Effekt stärker.

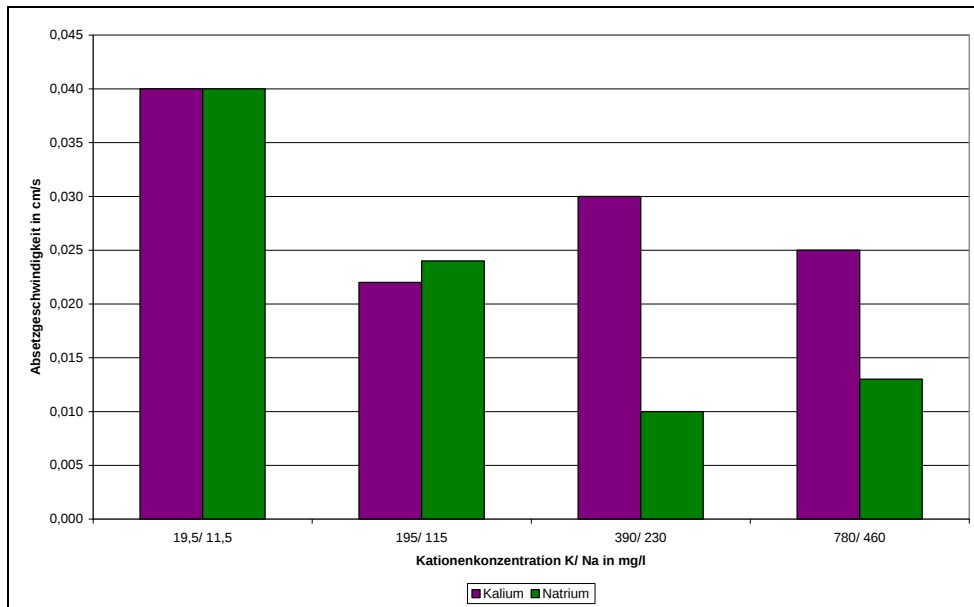


Abbildung 4: Absetzgeschwindigkeit

Bei Schlammindeixes < 120 ml/g geht man gewöhnlich von gut absetzbarem Schlamm aus. Beim Kalium waren alle Werte in diesem Bereich und implizieren eine gute Absetzbarkeit. Der Schlammindeix gibt somit nicht wider, dass die Absetzgeschwindigkeit gleichzeitig auf fast die Hälfte abgefallen ist.

Beim Natrium entsteht oberhalb 230 mg/l Blähschlamm, der laut mikroskopischer Analyse nicht von Fadenbakterien verursacht wird.

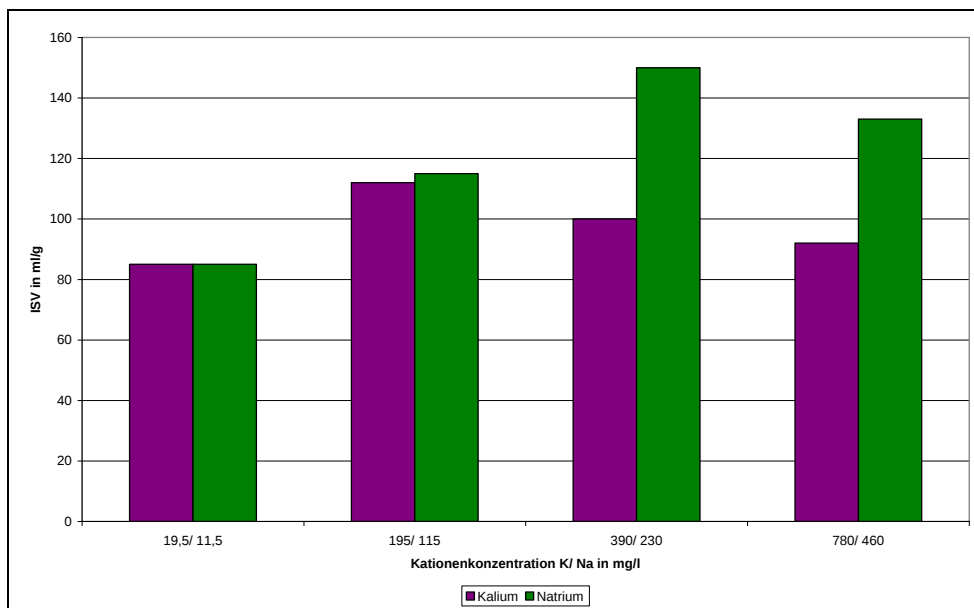
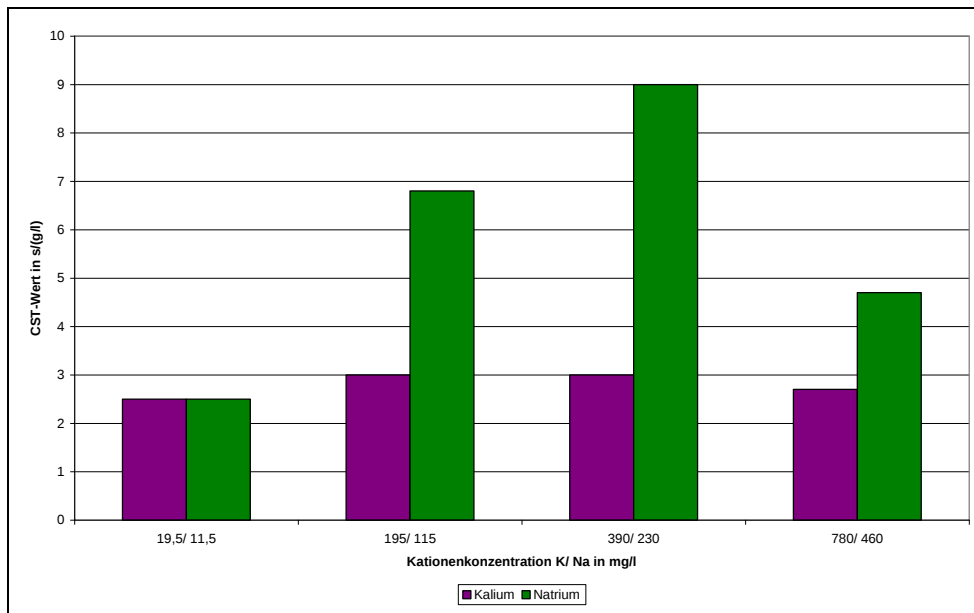


Abbildung 5: Schlammindeix

CST-Messung

Die CST (capillary suction time) ist ein Maß für die Entwässerbarkeit eines Schlammes.



Die Zugabe von Kalium hat nur einen geringen negativen Effekt auf den CST-Wert.

Beim Natrium sind die CST-Werte viel schlechter, außer bei 460 mg/l. Die Messwertschwankungen zwischen den einzelnen Messungen (Standardabweichung) sind jedoch beim Natrium sehr groß. Obwohl jeweils sechsmal gemessen wurde, konnten die Schwankungen nicht reduziert werden. Wahrscheinlich wird ein Teil der Flocken während der Messung durch den entstehenden Sog zerstört.

Zusammenfassung

1. Qualität und Quantität der EPS hängt von den Kalium- und Natriumionen ab. Mit steigender Ionenkonzentration steigt die EPS-Produktion. Das allein führt jedoch nicht zu einer stabilen Flockenbildung..
2. Kalium hat wenig Einfluss auf die Hydrophobizität des Schlammes, während Natrium diese massiv herabsetzt. Damit wird die Entwässerbarkeit schlechter.
3. Beide Ionen setzen das Zeta-Potential herab, aber Natrium führt zu wesentlich niedrigeren Werten. Dadurch wird die Flockenbildung stark behindert.
4. Die Absetzgeschwindigkeit und der Schlammindeix werden von Kalium kaum beeinflusst. Natrium führt zu einer drastischen Verschlechterung beider Parameter. Infolge dessen können bei hohen hydraulischen Lasten die Absetzvorgänge im Nachklärbecken zu langsam ablaufen, so dass Flockenabtrieb resultiert.
5. Die Scherstabilität wird parallel zum Zeta-Potential ebenfalls schlechter. Auch dies führt bei hoher hydraulischer Beanspruchung zu Flockenabtrieb.
6. Beide Ionen führen zu einem Austausch der zweiwertigen Kationen (Ca, Mg), die die Flockenbildung stabilisieren. Durch diesen Ionentausch werden die Flockenbildung und die Stabilität der Flocken stark beeinträchtigt.