

Säurekapazität auf Kläranlagen

Originalfassung von Kirsten Sölter, Norbert Weber (August 2000) [1]

Aktualisierung vom Juli 2012 (Kirsten Sölter)

Keywords: Säurekapazität, $K_{s4,3}$, Kläranlagen, Nitrifikation, pH-Wert, Suspensaabtrieb, Betonkorrosion, Fadenbakterien, *Microthrix parvicella*, Kreide, Kalk, Dolomit

1. Einleitung

Im Zuge der weitergehenden Abwasserreinigung ist in den letzten 20 Jahren auf Kläranlagen die Stickstoff- und Phosphorelimination eingeführt worden. Besonders für die Optimierung der Nitrifikation ist der Parameter „Säurekapazität“ von großer Bedeutung, da die nitrifizierenden Bakterien Säure produzieren. Sofern das Abwasser nicht über eine ausreichend hohe Säurekapazität verfügt, kann der pH-Wert im Belebungsbecken unter 7,0 fallen. In diesem pH-Bereich sind jedoch sowohl die Nitrifikationsleistung und die Flockenbildung stark beeinträchtigt [2,3]

Im Vorfluter wirken sich Säurekapazitätsdefizite ebenfalls sehr negativ aus. Die Versäuerung der Gewässer kann so weit gehen, dass ein Großteil der Fischnährtiere fehlt. Im Steinbach (Fichtelgebirge) wurden pH-Werte von nur 2,9 festgestellt. Insgesamt sind aber die Vorfluter aller Mittelgebirge mit überwiegend weichem Trinkwasser (ca. 38 % der Fläche Deutschlands) betroffen [4].

Säurekapazitätsdefizite sind auch für den Kläranlagenbetreiber selbst problematisch, weil sie zu erheblicher Betonkorrosion in den Belebungs- und Nachklärbecken führen können [5].

Im folgenden Bericht wird auf die Ursachen, die Vorhersage, die Bestimmung und die Beseitigung von Säurekapazitätsdefiziten eingegangen.

2. Definition

Die Säurekapazität ist definiert als diejenige Menge an Salzsäure (in ml), die pro 100 ml an Abwasser zugegeben werden kann, bis ein pH-Wert von 4,3 erreicht ist (häufige Abkürzung: $K_{s4,3}$).

3. Ursachen für Säurekapazitätsdefizite auf Kläranlagen

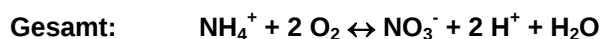
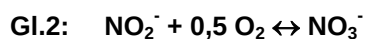
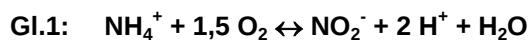
Im Verlauf des Klärprozesses werden organische kohlenstoff-, stickstoff- und phosphathaltige Abwasserinhaltsstoffe fast vollständig mineralisiert. Bei allen Abbauvorgängen entstehen Säuren:

bei der Nitrifikation entsteht Salpetersäure (HNO_3)

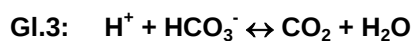
bei der Denitrifikation und beim Kohlenstoffabbau entsteht Kohlensäure.

Säurekapazitätsverluste bei der Nitrifikation

Die Nitrifikation verläuft (stark vereinfacht) nach folgenden Gleichungen ab [6] :



Dieser Prozess verläuft zweistufig vom NH_4^+ über NO_2^- zum NO_3^- . Die Nitritbildung bzw. Ammonifikation erfolgt durch Ammoniumoxidierer (z.B. Nitrosomonas) und die anschließende Nitratbildung wird von Nitritoxidierern (z.B. Nitrospira) durchgeführt. Voraussetzung für hohe Umsatzgeschwindigkeiten der Nitrifikation ist, dass die gebildeten Säure-Ionen (H^+ -Ionen) vom Hydrogencarbonatpuffer des Abwassers schnell abgefangen werden.



Pro mg abgebautem $\text{NH}_4\text{-N}$ werden 0,14 mmol Säurekapazität verbraucht. Wird bei der Nitrifikation die entstehende Salpetersäure nicht sofort von Puffersubstanzen in Abwasser gebunden, sinkt der pH-Wert schnell auf Werte unter 7,0. Das Leistungsoptimum der Nitrifikanten liegt aber im pH-Bereich von 7,2-8,0 [6].

Um effektiv zusammenarbeiten zu können, sitzen Ammonium- und Nitritoxidierer am liebsten eng beieinander und, wenn vorhanden, in der Nähe alkalischer Partikel (z.B. Kreidepartikel).

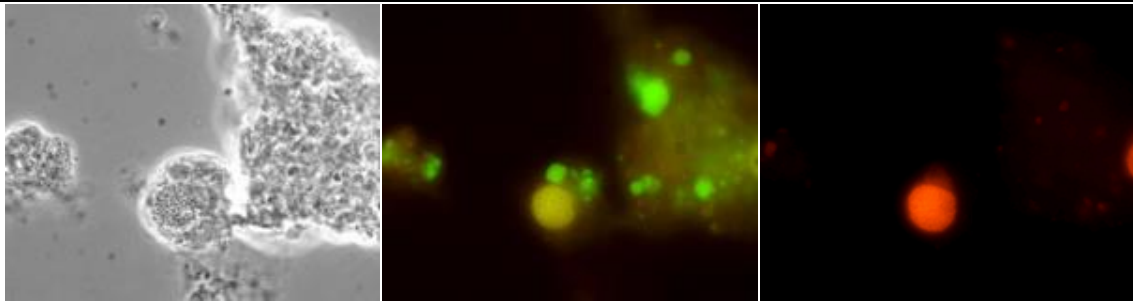


Abbildung 1: Vergesellschaftung von Ammonium- und Nitritoxidierern im Belebtschlamm - sichtbar gemacht durch Gensonden

Säurekapazitätsbildung durch Denitrifikation

Bei der Denitrifikation wird das durch die Nitrifikanten gebildete Nitrat zu elementarem Stickstoff abgebaut:



Im Gegensatz zur Nitrifikation werden bei der Denitrifikation Säure-Ionen (H^+) verbraucht. Theoretisch liefert die Denitrifikation 50 % der zuvor in der Nitrifikation verbrauchten Säurekapazität zurück. Pro mg abgebautem $\text{NO}_3\text{-N}$ werden 0,07 mmol/l Säurekapazität gewonnen.

Anreicherung von CO_2 durch den Einsatz effektiver Belüftungssysteme bei niedrigen Temperaturen

Aufgrund immer effektiverer Belüftungseinrichtungen in modernen Kläranlagen (oder bei Belüftung mit technischem Sauerstoff) kann im Zuge gesteigerter Sauerstoffausnutzungsgrade die Strippung des CO_2 vermindert sein, so dass CO_2 im Abwassersystem angereichert wird und der pH-Wert sinkt. Dies gilt insbesondere in der kalten Jahreszeit, weil bei niedrigen Temperaturen die Sauerstofflöslichkeit in Wasser besonders gut ist und dementsprechend weniger belüftet werden muss.

Säurekapazitätsverbrauch durch den Einsatz saurer Fällmittel (Metallsalze)

Bei der Phosphatelimination bilden Eisen- und Aluminiumionen Hydroxide, dabei werden H^+ freigesetzt, die ein Absinken des pH-Wertes bewirken können.

Je nach eingesetztem, saurem Fällmittel beträgt der Säurekapazitätsverbrauch [Baumann] in mmol/l

- für Fe^{3+} : $0,06 \cdot \text{Konzentration } \text{Fe}^{3+} \text{ in mg/l}$
- für Fe^{2+} : $0,04 \cdot \text{Konzentration } \text{Fe}^{2+} \text{ in mg/l}$
- für Al^{3+} : $0,11 \cdot \text{Konzentration } \text{Al}^{3+} \text{ in mg/l}$
- zzgl. $0,03 \cdot P_{\text{gefällt}}$ in mg/l

Beispiel:

$P_{\text{gefällt}} = P\text{-Konz. Zulauf} - P\text{-Konz. Ablauf} = 7 \text{ mg P/l}$

Fällmittelzugabe: 15 mg Fe^{3+} /l (reine Wirksubstanz)

Säurekapazitätsverbrauch = $0,06 \cdot 15 + 0,03 \cdot 7 = 6,2 \text{ mmol/l} = 1,1 \text{ mmol/l}$

Einsatz alkalischer Fällmittel

Natronlaugehaltige Fällmittel (z. B. Natriumaluminat) liefern in der Regel Säurekapazität:



Der Säurekapazitätsgewinn beträgt pro 100 mg/l dosiertes Aluminat 0,6 mmol/l.

4. Auswirkungen von Säurekapazitätsdefiziten auf den Klärprozess

Auswirkungen auf die Nitrifikation

Bei der Nitrifikation entsteht Salpetersäure, die sofort nach ihrer Entstehung vom Säurepuffersystem des Abwassers gebunden werden sollte. Wie wichtig eine ausreichende Säurekapazität im Abwasser für die Nitrifikationsleistung ist, zeigt die folgende Tabelle:

Abwasserwerte in der Belebung	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
pH-Wert	6,4	6,6	7,0
Abwassertemperatur	8 °C	8 °C	8 °C
O ₂ -Gehalt Belebung	1 mg/l	2 mg/l	1 mg/l
N _{ges} im Zulauf z. Belebung	40 mg/l	40 mg/l	40 mg/l
NH ₄ -N im Ablauf	12,9 mg/l	5,2 mg/l	1,2 mg/l

Tabelle 1: Abhängigkeit des Nitrifikationsprozesses vom pH-Wert

Bei konstanten Temperaturen und konstanten NH₄-N-Frachten ist im optimalen pH-Wert-Bereich eine viel weitgehendere Nitrifikation möglich als bei pH-Werten < 7, und das bei relativ geringen Sauerstoffgehalten. Das bedeutet, dass die Nitrifikationsrate und die Sauerstoffausnutzung der Nitrifikanten im pH-Optimum deutlich höher ist als bei pH-Werten < 7 [4].

Auswirkungen auf die Belebtschlammbeschaffenheit

Auf Kläranlagen, die an einem Mangel an Säurekapazität leiden, kommt es sehr häufig zu Problemen mit Schlammtrieb vor allem bei hydraulischen Stößen (starker Regen, Schneeschmelze etc.). Bei der Betrachtung des Belebtschlammes unter dem Mikroskop fällt auf, dass der Schlamm aus vielen kleinen und leichten Flocken besteht, die demzufolge schon bei geringen Turbulenzen mitgerissen werden können. Die Ursache für die ungünstige Schlammstruktur ist das Herauslösen von Calciumcarbonatpartikeln aus dem Belebtschlamm, auf die vor allem die Nitrifikanten gern aufwachsen.

Trotz dieser Problematik ist der Schlammindex der betreffenden Schlämme oft nicht schlecht, denn die Bestimmung des Schlammvolumens erfolgt in einem Absetzzylinder, in dem es keine Turbulenzen gibt, so dass trotz gutem Schlammindex eine Störung der Flockenbildung vorliegen kann. Dies hat häufig zur Folge, dass bei Schlammtrieb eine erhebliche Anzahl an Nitrifikanten verloren geht (Schlammalter sinkt), so dass im Zusammenwirken mit einer zu geringen Säurekapazität die Nitrifikation zum Erliegen kommen kann.

Betonkorrosion

Bei einem ständigen oder zeitweiligen Mangel an Säurekapazität im Belebungsbecken, d.h. bei Werten $< 1,5 \text{ mmol/l}$ im Kläranlagenablauf, kann eine erhebliche Betonkorrosion im Belebungsbecken stattfinden, die bis zum Zusammenbrechen ganzer Beckenteile führen kann (siehe auch <http://www.goetzelmann-partner.de/deutsch/unternehmen/texte/53.pdf>).

5. Beseitigung der Säurekapazitätsdefizite

Als Abhilfe gegen Säurekapazitätsdefizite sind folgende Maßnahmen möglich:
Optimierung der Denitrifikation (ggf. durch Verkleinerung der Vorklärung, Zugabe externer C-Quellen, Abdeckung der Becken etc).

Verminderung oder Vergleichmäßigung des zu nitrifizierenden Stickstoffes

Dosierung alkalischer Hilfsstoffe

Eine Verminderung des zu nitrifizierenden Stickstoffs ist z. B. durch die separate Behandlung der Prozesswässer aus der Schlammbehandlung möglich (Strippung,

Deammonifikation, Nitritation/Denitritation etc.). Eine Vergleichmäßigung sollte immer über 24 h/Tag erfolgen. Die Zugabe der Prozesswässer in der Nacht ist wegen des Fehlens von leicht abbaubaren Kohlenstoffverbindungen für die Denitrifikation problematisch.

Sind alle internen verfahrenstechnischen Möglichkeiten ausgeschöpft, kann es immer noch notwendig sein, alkalische Hilfsstoffe einzusetzen. Die gängigsten sind:

natronlaugehaltige Fällmittel (Natriumaluminat),

Kreide,

Dolomit,

Wasserkalkhydrat

Weißkalkhydrat,

Natronlauge,

Soda.

Pro mol Säurekapazität müssen ca.

166 g Natriumaluminat

30 g Kreide oder

40 g Kalkhydrat

50 g Wasserkalkhydrat

eingesetzt werden.

Bei den angegebenen Dosieraten Kreide und der Kalkhydrate kommt es zu keinem in der Praxis messbaren Schlammmehrangfall.

Anzustreben ist eine Mindestsäurekapazität im Kläranlagenablauf bei Trockenwetter von mindestens 2,5 mmol/l.

Natronlauge und Soda sind aus Kostengründen und wegen des hohen Natriumgehaltes nicht zu empfehlen, weil ein ungünstiges Calcium/Natrium-Verhältnis die Flockenstruktur von Belebtschlamm schädigt (<http://www.klaerwerk.info/Abwasserreinigung/Der-Einfluss-von-Natriumionen-auf-das-Absetzverhalten-von-Belebtschlammflocken>).

Die günstigsten Auswirkungen auf die Säurekapazität und die Flockenstruktur haben Kreide und Wasserkalkhydrat.

6. Prognose von Säurekapazitätsdefiziten

Für die Abschätzung des zu erwartenden Säurekapazitätsverbrauches im Verlauf des Klärprozesses kann folgende Formel angewendet werden [3].

Gl.7: Säurekapazitätverbrauch

$$\delta K_s = 0,035 \cdot (\text{NH}_4\text{-N}_{\text{Zul.BB}} - \sum \text{NO}_3\text{-N, NO}_2\text{-N, NH}_4\text{-N Abl.NK}) + 0,14 (\text{Ges.-P}_{\text{Zulauf BB}} - \text{ortho-P}_{\text{Ablauf NK}}) \text{ mmol/l}$$

$\text{NH}_4\text{-N}_{\text{Zulauf BB}}$: 50 mg N/l

$\sum \text{NO}_3\text{-N, NO}_2\text{-N, NH}_4\text{-N Ablauf NK}$: $\text{NO}_3\text{-N}_{\text{Abl. NK}}$: 5 mg N/l

$\text{NO}_2\text{-N}_{\text{Abl. NK}}$: 0,05 mg N/l

$\text{NH}_4\text{-N}_{\text{Abl. NK}}$: 0,2 mg N/l

Summe: 5,25 mg N/l

Gesamt-P im Zulauf zur Belebung: 8 mg P/l

ortho-P (gelöster P) im Ablauf der Nachklärung: 1 mg/l

Einsetzen in Gl. 7:

$$\delta K_s = 0,035 \cdot (50 - 5,25) + 0,14 \cdot (8 - 1) \cong 2,5 \text{ mmol/l}$$

Bei einer Säurekapazität im Zulauf von beispielsweise 4 mmol/l bei Trockenwetter und einem Säurekapazitätsverbrauch von 2,5 mmol/l resultiert eine Restsäurekapazität von nur 1,5 mmol/l. Somit ist zumindest zeitweise mit Problemen in der Belebung (pH-Wert-Abfall, verringerte Nitrifikationsleistung, schlechte Schlammstruktur) zu rechnen.

7. Möglichkeiten zur Bestimmung der Säurekapazität

Titration

Zu 100 ml Abwasserprobe (Zulaufproben werden über Faltenfilter filtriert und danach sofort bearbeitet) wird tropfenweise Salzsäure (HCl, 0,1 mol/l bzw. 0,1 n) zugegeben, bis entweder der mittels pH-Elektrode gemessene pH-Wert den Wert 4,3 erreicht hat oder

bis das zuvor zugegebene Methylorange von orange nach orange-rot umgeschlagen ist oder

bis der „**Mischindikator 4,5 nach Mortimer**“ (sehr zu empfehlen) von blau nach orange umgeschlagen ist.

Die Menge an zugegebener Salzsäure in ml wird festgehalten. Der ermittelte Zahlenwert entspricht der Säurekapazität in mmol HCO_3^- /l.

Beispiel:

Im Ablaufwasser einer Kläranlage wird die Säurekapazität titriert. Es werden 3 ml 0,1 molare Salzsäure bis zum Farbumschlag des Mischindikators verbraucht. Der entsprechende Säurekapazitätswert beträgt somit 3 mmol HCO_3^- /l.

Küvetten-Test

Die Bestimmung der Säurekapazität kann auch mit einem Küvetten-Test (z.B. Hach Lange LCK362 oder vergleichbaren Tests) erfolgen. Auch hier sind die Filtration von Zulaufproben (Faltenfilter) und die sofortige Weiterbearbeitung zu empfehlen. Das Prinzip des Küvetten-Tests basiert auf einem Indikator, der seine Farbe mit steigender Säurekapazität verändert. Die resultierende Farbintensität wird photometrisch ausgewertet.

Zeitpunkt der Messung

In der Regel gibt es selbst in Weichwassergebieten bei Trockenwetter kaum Probleme mit der Nitrifikation und Suspensaabtrieb.

In der kalten Jahreszeit, bei Niederschlägen, Schneeschmelze, weichem Fremdwasser etc. ist nicht nur die hydraulische Belastung der Kläranlagen besonders hoch, sondern auch die Säurekapazität am niedrigsten. Dann sollte unbedingt gemessen und ggf. Kreide o.ä. dosiert werden. Ein Absinken des pH-Wertes im Ablauf auf Werte $< 7,0$ ist immer ein guter Grund, die Säurekapazität im Ablauf zu überprüfen. Optimal sind Werte bei Trockenwetter um 2,5-3,0 mmol/l und bei Regenwetter nicht unter 1 mmol/l.

Wird die Säurekapazität nicht überwacht, können folgende Problem eintreten:

Einbruch der Nitrifikation mit erhöhten Ammonium- oder Nitritgehalten im Ablauf

Feinsuspensaabtrieb oder milchige Trübung (Gefahr des Verlustes von Nitrifikanten v.a. im Winter erheblich!!) mit erhöhten CSB- Und P-Werten im Ablauf

Verschlechterung der Entwässerbarkeit von Überschussschlamm und Faulschlamm mit erheblichem Mehrverbrauch an Flockungshilfsmitteln

Mehrverbrauch an Fällmitteln, um den erhöhten P-Werten entgegen zu wirken (sehr gefährlich, weil die meisten Fällmittel sauer sind und zusätzlich Säurekapazität verbrauchen!!)

Wachstum von Fadenbakterien, z.B. *Microthrix parvicella* aufgrund der Lockerung der Belebtschlammflocken und der höheren Ammoniumwerte.

Betonkorrosion an Belebungs- und Nachklärbecken

Schädigung des Vorfluters durch Versauerung

In der Praxis werden die Kosten für die alkalischen Additive wie Kreide, Dolomit oder Kalk durch Einsparungen aufgrund der Vermeidung der oben angegebenen Probleme mehr als aufgewogen.

Sölter, K., Weber, N.: http://www.dolomitreaktor.de/attachments/File/Lc_OTQ.pdf

Bever, J. et. al. 1993: Weitergehende Abwasserreinigung, R. Oldenbourg Verlag München, Wien, 2. Auflage, ISBN 3-486-26277-7

Hänel, K. 1986: Biologische Abwasserreinigung mit Belebtschlamm, VEB Gustav Fischer Verlag Jena, ISBN 3-334-00023-0

Mudrack, K., Kunst, S.: Biologie der Abwasserreinigung, Gustav Fischer Verlag, 1994

Kapp, H., 1983: Zur Interpretation der Säurekapazität des Abwassers, *gwf wasser/abwasser* 124 (1983), H. 3, S. 127 - 130

Baumann, Peter: Phosphatelimination aus Abwasser, Oldenbourg Industieverlag GmbH, 2003, Seite 93-94.

Tlamicha, J., 1999: Ergebnisse einer Berechnung mit dem dynamischen Simulationssystem der Fa. UAS Messtechnik GmbH, Ruhmannsfelden für den Bundesverband der Deutschen Kalkindustrie e.V., Köln

Sölter, K., 1998: Einsatz von Kalk zur Unterstützung der biologischen Abwasserreinigung, Vortrag anlässlich der 12. Karlsruher Flockungstage, 14./15. 12.1998

Strohmaier, A. 1996: Fällungschemikalien – Auswahlkriterien und Kosten, Vortrag, ATV-Seminar für die Abwasserpraxis, 6./7. 11. 1996, BITZ 13/96

[http://www.vermicon.com/de/de/services/Nitri-VIT_Schnellanalytik_-166\)](http://www.vermicon.com/de/de/services/Nitri-VIT_Schnellanalytik_-166))

Rölle, R., Huber, M.: <http://www.goetzelmann-partner.de/deutsch/unternehmen/texte/53.pdf>

Sölter, K.: <http://www.klaerwerk.info/Abwasserreinigung/Der-Einfluss-von-Natriumionen-auf-das-Absetzverhalten-von-Belebtschlammflocken>

Denkert, R., Schulte, P.: Aufstockung der Säurekapazität und Einstellung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes durch Kreidedosierung in die biologische Stufe einer Kläranlage, <http://www.drdenkert.de>

Denkert, R.: Der Einsatz von Kreide auf kommunalen Kläranlagen, Kemira Water Spiegel 2010

Kopp, J.: Einsatz von Kreide; Sonderdruck aus wwt, Heft 5/2006

Kopp, J., Gerke, W. und Reinhardt, T.: Verminderung des Suspensaabtriebs im Ablauf der Nachklärung der Kläranlage Göttingen durch Einsatz von Kalkhydrat, KA Abwasser/ Abfall, Heft 9/2009, Seite 908-915

Schönherr, F., Wecker, A., Günthert, F.W. und Weber, N.: verbesserungd er Nitrifikation durch Stützung der Säurekapazität, GWF Wasser/ Abwasser, Heft 9/2007, Seite 637-644.

Saure, H., Weber, N.: Kalk und Dolomit machen Kläranlagen fit. Umwelt Magazin Heft Juli/August 2005, Seite 56-58

Teichgräber, B.: Zur Nitrifikatiion von Abwässern mit geringer Säurekapazität; <https://www.tu-braunschweig.de/iswww/publikationen/schriftenreihe/heft45>

Weber, N., Wecker, A.: Naturprodukt Kalk und die Neuausrichtung des WHG