

# Kalk-Kohlensäure-System im Klärprozess

Norbert Weber - BVK, Köln

## 1. Einleitung

Kalkhydrat ist aufgrund seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften bei der Aufbereitung von Trinkwasser, Abwasser und Klärschlamm nicht mehr wegzudenken.

Bei der Abwasserbehandlung haben kommunale Kläranlagen neben dem biologischen Abbau von organischen Verschmutzungen als weitere Reinigungsziele die Nährstoffelimination von Stickstoff und Phosphor durchzuführen. Die Milieubedingungen der biologischen Prozesse müssen gezielt auf die Stickstoffelimination und auf die biologische Phosphorelimination abgestimmt werden. Dafür sind besonders die Parameter Temperatur, Substratzusammensetzung, Hemmstoffe, Säurekapazität und pH-Wert bedeutsam. In diesem Rahmen werden Kalkprodukte zur

1. Säurekapazitätsanhebung
2. Entsäuerung (CO<sub>2</sub>-Einbindung)

eingesetzt. In der Regel kommt Kalkhydrat - als trockenes Pulver oder als Suspension (Kalkmilch) - zum Einsatz.

## 2. Säurekapazitätsanhebung

Die Säurekapazität spielt bei der biologischen Abwasserreinigung eine entscheidende Rolle. Eine Mindestsäurekapazität von 2,5 – besser 3 mmol/l – im Ablauf der biologischen Reinigungsanlage ist erforderlich, da sonst die biologischen Prozesse -u.a. die Nitrifikation und die Flockenbildung - durch zu niedrige pH-Werte (< 7,0) empfindlich gestört werden können.

Nach der Gleichung:  $\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{Ca(HCO}_3)_2$

können z.B. durch Dosierung von 1 mmol/l Calciumhydroxid ( 74 g/m<sup>3</sup> Zufluß ) in die belüftete Zone der Belebung ca. 2 mmol/l Säurekapazität produziert werden.

Da alle Reaktionsprodukte in gelöster Form anfallen, ist bei diesem Verfahren kein Schlammmehrangfall zu verzeichnen.

## 3. Entsäuerung

Mit Einführung der weitergehenden Abwasserreinigung ergeben sich unwillkürlich Änderungen im Bereich der Kalk-Kohlensäurechemie bei der biologischen Abwasserreinigung.

Vermeehrt treten in kommunalen Kläranlagen Blähschlamm- und Schwimmschlammprobleme auf, die sich durch mehr oder weniger massenhaftes Auftreten von Fadenorganismen und durch Auflösen der Belebtschlammflocken und Abtrieb von Trübstoffen auszeichnen.

#### Die Situation und ihre Ursachen:

- Kohlendioxid ist im Wasser bis zu 200 mal löslicher als Sauerstoff. Eine Temperaturemniedrigung von 15°C auf 7°C bringt eine Löslichkeitserhöhung von CO<sub>2</sub> um ca. 30%.
- Die CO<sub>2</sub>-Anreicherung steigt mit intensivem Abbau (erhöhtes Schlammalter) von organischen Inhaltsstoffen. Schlecht abbaubare Fette und Öle begünstigen das Wachstum von Fadenorganismen.
- Die Belebungsbecken werden immer tiefer gebaut, d.h. die Löslichkeit für CO<sub>2</sub> nimmt proportional der Einblastiefe zu.
- Die verstärkte Einführung anaerober und anoxischer Bereiche. Hier wird zusätzlich CO<sub>2</sub> aus der Atmungsaktivität der Denitrifikanten und Bio-P speichernden Bakterien frei.
- Der mechanische Eintrag in Form von Luft ist reduziert worden, was zu verringerten Strippeffekten von CO<sub>2</sub> führt.
- Die Stickstoffoxidation (Nitrifikation) erzeugt starke Mineralsäuren, welche mit der vorhandenen Säurekapazität des Abwassers chemisch neutralisiert werden. Dabei entsteht zusätzlich freie Kohlensäure.
- Trotz ausreichender Säurekapazität > 2,5 mmol/l kann sich freie aggressive Kohlensäure in der Belebung anreichern (K<sub>B8,2</sub>-Werte). Der optimale pH-Bereich (pH > 7) wird zunehmend verlassen. Dies führt u.a. zu einer Milieverschlechterung und ggfs. zur Betonaggressivität des Abwassers.
- In der Nachklärung treten zunehmend Effekte einer Feststoff/Gastrennung auf (Flotation).

#### Fazit:

Nach den bisherigen Erkenntnissen gibt es neben der mechanischen Entfernung durch Stripfung nur eine Möglichkeit, die überschüssige aggressive Kohlensäure aus dem System zu entfernen:

Die Einbindung von CO<sub>2</sub> durch chemische Entsäuerung. Dieses Verfahren ist in der Trinkwasseraufbereitung seit Jahrzehnten Stand der Technik. Dafür werden in der Regel kalkstämmige Produkte eingesetzt. Eine Dosierung von Kalkhydrat führt zur Einbindung freier Kohlensäure und Bildung natürlicher Carbonathärte. Bei diesem Verfahren entsteht kein zusätzlicher Schlamm, da man sich im löslichen Bereich des Kalk-Kohlensäuresystems befindet. Die Dosiertechnik ist leicht zu implementieren und kann exakt den dynamischen Prozessen der Abwasserbehandlung angepasst werden.

#### 4. Biologischer Einfluss von Calcium und Magnesium

Calcium- und Magnesiumionen üben neben der chemischen Erreichung des Kalk-Kohlensäuregleichgewichtes eine weitere biologische Funktion aus. Hierbei kommt dem Calcium eine Schlüsselrolle für die Ausbildung einer stabilen Belebtschlammflocke zu, indem es über Wasserstoffbrücken zur mechanischen Stabilität des

Schleimhüllenverbandes (EPS = extrazelluläre polymere Substanzen) der Bakterien beiträgt.

Magnesium spielt bei der Nährstoffversorgung und bei biologischen Speicherprozessen eine essentielle Rolle und hält wie Calcium das osmotische Gleichgewicht der Zellen aufrecht.

## 5. Anlagentechnik zur Kalkdosierung

Anlagenhersteller haben in Zusammenarbeit mit der Kalkindustrie Anlagen zur Trockendosierung von Kalkprodukten entwickelt, die grundsätzlich für alle oben genannten Einsatzzwecke geeignet sind. In zahlreichen großtechnischen Versuchen hat sich die Trockendosierung von Kalk in den letzten Jahren bewährt.

Sie hat einige wichtige Vorteile:

- geringe Verstopfungsneigung,
- geringer apparativer Aufwand,
- geringer Wartungsaufwand,
- Frostsicherheit,
- hohe Betriebssicherheit.

Staubbildung muss durch geeignete Vorrichtungen ( Schürzen, Einspülaggregate wie Disperser, Abdeckungen etc. ) vermieden werden. Die Trockendosierung kann nur eingesetzt werden, wenn die Kalkdosieranlage in der Nähe der Dosierstelle plaziert werden kann. An der Dosierstelle muss ein ausreichend hoher Energieeintrag vorhanden sein. Deswegen eignen sich die belüftete Zonen, das Rücklaufschlammhebewerk, Abstürze, Quelltöpfe o.ä. .

Ebenso geeignet ist die direkte Kalkmilchdosierung aus Behältern, welche mit Rührwerken versehen sind, wobei eine geringe Entfernung ( bis 50 m ) zwischen Kalkanlage und Dosierstelle zweckmäßig ist. Es empfiehlt sich der Einsatz einer sedimentationsstabilen feindispersen Kalkmilch, die aufgrund ihrer hohen Reaktivität kein pH-Tailing aufweist und leicht zu dosieren ist.

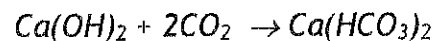
## 6. Messprogramm

Zur Klärung der Fragen bzgl. der aktuellen Kohlensäuresituation auf einer Kläranlage werden an drei Messtagen anhand einer frischen Probe aus dem Nitrifikationsbereich der Belebung folgende Parameter untersucht:

- Säurekapazität  $K_{S4,3}$  mit und ohne Belebtschlamm in mmol/l
- Basekapazität  $K_{B8,2}$  mit Belebtschlamm in mmol/l
- Aktueller pH-Wert in der Belebung
- Calciumionenkonzentration in mg/l
- Magnesiumionenkonzentration in mg/l
- Gesamthärte in °dH
- Aktuelle Abwassertemperatur

Die Parameter Säurekapazität und Basekapazität werden als Grundlage zur Ermittlung der verschiedenen Kohlensäurefraktionen herangezogen. Speziell der Anteil an *aggressiver, kalkangreifender, überschüssiger* Kohlensäure hat negative Auswirkungen auf die Belebtschlamm-Biozönose. Dieser Anteil muss so gering wie möglich sein. Er sollte über eine Kalkdosierung weitgehend eingebunden werden.

Nach Ermittlung des kalkaggressiven Anteils an Kohlensäure anhand der Tillman-Kurve kann über die Formel:



und dem aktuellen Tagesdurchfluss die Berechnung der benötigten Calciumhydroxidmenge/d zur Einbindung des *kalkaggressiven* Anteils nach der Formel

$$\text{kg Ca(OH)}_2/\text{d} = \frac{\text{kalkaggressiv. CO}_2 \text{ Anteil in mg/l} \times 0,842 \times Q_{\text{Tagesdurchflu\ss}} \text{ in m}^3}{1000}$$

erfolgen. Aufgrund des großen Puffervolumens über die Belebungsbecken ergibt sich aus den drei Messungen ein Näherungswert bezügl. der benötigten Kalkmenge/d.

## 7. Regelungstechnik

Die Kalkhydrat- und Kalkmilchdosierung wird normalerweise über den pH-Wert gesteuert. Für die genannten Verfahren liegen die erforderlichen pH-Werte zwischen 7,3 und 7,8. Der optimale pH-Wert variiert jedoch von Trocken- zu Regenwetter. Somit ist es nicht immer möglich auf einer Kläranlage mit großen Schwankungen der Abwasserzusammensetzung, einen optimalen Dosier-pH-Wert festzulegen. Daher hat sich die kontinuierliche Zugabe einer festen Tagesdosiermenge berechnet auf den Trockenwetterzufluss bewährt.

Um die Schwankungen der Abwasserzusammensetzung, die für die Kalkverfahren relevant sind, besser ausgleichen zu können, ist die Steuerung der Kalkdosierung über eine kontinuierliche Säurekapazitätsmessung möglich.

Die aktuell zu dosierende Kalkhydratmenge zur Einbindung der Biozönose schädigenden *kalkaggressiven* Kohlensäure lässt sich nur über eine Online-Messung der Säurekapazität und Basekapazität ermitteln. Diese Werte können die Grundlage für eine geregelte Kalkdosierung bilden. Vor dem Hintergrund von sich ständig ändernden Nährstofffrachten und Fällmitteldosiermengen, Regenereignissen und Temperaturschwankungen des Abwassers können sich die Kosten für die Anschaffung o.g. Online-Messung durchaus amortisieren.

**Norbert Weber**

Bundesverband der Deutschen Kalkindustrie e.V.

Annastr. 67-71

Tel.: + 49 221 934 674-51

Fax : + 49 221 934 674-14

Mobil: + 49 172 967 9569

Email: [nweber@kalk.de](mailto:nweber@kalk.de)