

Naturprodukt Kalk und die Neuausrichtung des WHG

Norbert WEBER; Dr. Andreas WECKER, Köln

Die Neuausrichtung im **Wasserhaushaltsgesetz – WHG** – stärkt die ökologische **Gewässerbewirtschaftung** und damit auch den Einsatz des Naturproduktes Kalk.

Die zurzeit immer häufiger diskutierte Anwendung von Ökotechnologien in technischen Prozessabläufen setzt ein Verständnis der natürlichen Kreisläufe in unserer Umwelt voraus. Es ist das Anliegen dieses Beitrags, eine verständliche Zusammenfassung der momentanen angewandten und zukünftig möglichen Ökotechnologien mit dem Naturprodukt Kalk zu geben. Notwendig wird dies durch die erst kürzlich gesetzlich vorgegebene Neuausrichtung im Wasserhaushaltsgesetz (WHG).

Zitat aus dem WHG vom 19.8.2002:

„Nach dem Grundsatz in § 25 a Satz. 1 sind oberirdische Gewässer so zu bewirtschaften, dass eine nachteilige Veränderung ihres ökologischen und chemischen Zustands vermieden und ein guter ökologischer und chemischer Zustand erhalten oder erreicht wird.“

„Nach dem Grundsatz in § 25 b Satz. 1 sind künstliche oder erheblich veränderte oberirdische Gewässer so zu bewirtschaften, dass eine nachteilige Veränderung ihres ökologischen Potentials und chemischen Zustands vermieden und ein gutes ökologisches Potenzial und guter chemischer Zustand erhalten oder erreicht wird.“

Maßgebende Anliegen in der Gewässerbewirtschaftung sind damit das Verschlechterungsverbot und das Erreichen eines guten ökologischen und chemischen Zustands bzw. Potentials. Mit der Orientierung auf den ökologischen Zustand werden die Schwerpunkte in der Gewässerbewirtschaftung weg von der rein chemischen Zustandsbetrachtung hin zu einer ökologischen Gesamtsicht verändert. Diese Hinwendung zu einer ganzheitlichen Perspektive führt zu einer neuen Sicht und Einschätzung von natürlichen Kreisläufen (Bild 1).

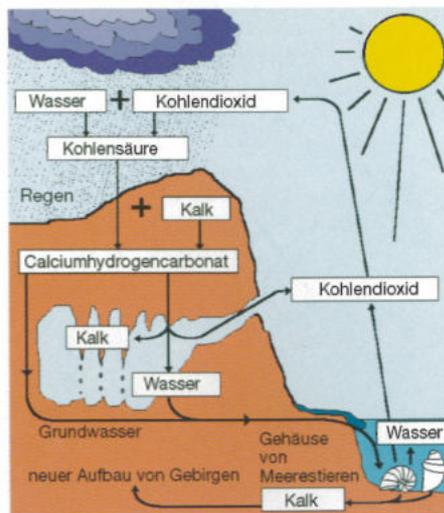


BILD 1
Natürlicher Calciumkreislauf

Zunehmende Gewässerversauerung

Die stetige Zunahme der Gewässerversauerung zählt seit den 20er Jahren mit zu den gravierendsten Umweltschäden in aquatischen Ökosystemen. Seit Anfang der Industrialisierung führen die anthropogenen Einflüsse über saure Abgase insbesondere in Skandinavien zu einer zunehmenden Verödung pufferschwacher Fließgewässer und Seen. Das trifft auch auf bestimmte Mittelgebirgsregionen in Deutschland zu. Diese sind durch eine geogen bedingte Kalkarmut geprägt. Viele Gewässer in idyllischen Gegenden erscheinen klar und unbelastet (Bild 2). Bei genauerem Hinsehen fällt indessen auf, dass ihre Stofffrachten sich grundlegend geändert haben. Der exponentielle Anstieg von Spurenstoffen, wie Aluminium und Schwermetalle (Bild 3), macht die Gewässer ungenießbar und giftig. Die bekannten Fischnährtiere wie Muscheln, Schnecken, Eintagsfliegenlarven, Flohkrebse usw. fehlen. Von der Verödung ganzer Gewässerabschnitte sind u. a. die Fließgewässer und Seen folgender Regionen betroffen: Schwarzwald, Fichtelgebirge, Oberpfälzer Wald, Bayerischer Wald, Eifel, Westerwald, Erzgebirge und Harz.

Der prozentuale Flächenanteil der geogen stark gefährdeten Gebiete liegt in Deutschland bei 38 %. Gefährdet bis leicht gefährdet sind weitere 16 % /1/. Einen traurigen Rekord hält der Steinbach im Fichtelgebirge, wo ein pH-Wert von 2,9 festgestellt wurde /2/.

Beispiele für genutzte Ökotechnologien

1. Seensanierung durch induzierte Calcitfällung

Hierzu wird der Prozess der natürlichen Calcitfällung, der als Selbstreinigungsprozess in begrenzt nährstoffbelasteten Seen zum Teil sehr intensiv abläuft, u. a. durch Phosphatmitfällung, künstlich intensiviert. Gelöschter Kalk (Ca(OH)₂) wird dem Tiefenwasser unter Energieeintrag (Belüftung) zugeführt. Das Reaktionsprodukt Calcit (CaCO₃) entfernt den Nährstoff Phosphor und bildet auf dem Seengrund eine Schutzschicht gegen weitere Eutrophierung aus dem Bodensediment. Der dadurch bedingt sinkende Nährstoffgehalt im Wasser vermindert das Algenwachstum und fördert leistungsfähige Organismen, die als Filtrierer wirken (Daphnien). Dadurch steigt die Wasserqualität und die Sichttiefe des Gewässers wird nachhaltig verbessert. Diese ökotechnologische Verfahrenstechnik (ecological engineering) eröffnet also die Möglichkeit zur Sanierung kalkreicher eutrophierter Seen /3/.

2. Seensanierung über pH-Wert-Korrektur und Erhöhung der Säurekapazität

Bei diesem Verfahren wird ein pH-Wert zwischen 6 und 7,5 sowie eine Säurekapazität > 0,1 mmol/l angestrebt. Grundsätzlich erfolgt diese pH-Wert-Anhebung der Seen über den Eintrag von Kalkstein (CaCO₃), um starke pH-Wert-Anstiege zu vermeiden. Dies hat den Nachteil, dass aufgrund der geringen Löslichkeit von Calciumcarbonat und der kurzen Kontaktzeit mit dem versauerten Wasser eine hohe Überdosierung bei der direkten Kalkung erfolgt. Eine Effektivitätssteigerung kann über die im Bypass betriebene Kal-

Ökotechnologien

Es ist auszuloten, wie unter Ausnutzung vorhandener Strukturen die Gewässerökologie verbessert werden kann.



kung mittels spezieller Kalkkörnungen (z. B. Kalkhydratpellets) erreicht werden. In Deutschland ist die Kalkung von Fischteichen und Seen, die der fischereirechtlichen Nutzung unterliegen, Stand der Fischzuchttechnik. Gute Erfolge werden z. B. bei den versauerten Dreifelderseen im Westerwald erzielt. Der regelmäßige Besatz mit Zuchtfischen erfordert eine Mindestsäurekapazität der einzelnen Seen im Bereich von 0,5 bis 1 mmol/l. Kalkungen zur Regenerierung versauerter Seen wurden und werden hauptsächlich in skandinavischen Ländern, den USA und Kanada durchgeführt /4/.

3. Stabilisierung von Aquakulturen im geschlossenen Kreislauf über Säurekapazitätsergänzung

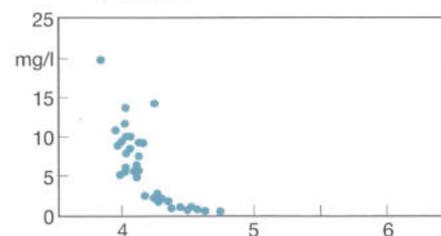
Der Bedarf an Fischeiweiß übersteigt das weltweite Angebot in zunehmendem Maße. Dies führte u. a. zur Überfischung der Weltmeere. Mit der Produktion von Zuchtfischen in so genannten offenen Freiland-Aquakulturen, wie sie z. B. in Skandinavien und Schottland zur Lachs- zucht betrieben werden, erfolgt eine starke Belastung der natürlichen Wasserressourcen über Nährstoffeinträge (Stickstoff, Phosphor, organische Stoffe usw.). Zusätzlich müssen verstärkt Medikamente (Antibiotika) eingesetzt werden. Schä-

BILD 2

Gewässer: idyllisch, klar und sauber – aber auch belebt?

digungen der angrenzenden Ökosysteme sind die Regel. Eine Alternative zu oben genannter Produktionsweise bilden so genannte Aquakulturen im geschlossenen Wasserkreislauf. Dabei werden die endlichen Wasserressourcen soweit wie möglich geschont. Systembedingt benötigen geschlossene Aquakulturen einen Wasseraustausch von täglich 3 % bezogen auf das Anlagenvolumen. Herzstück bildet die biologische Aufbereitungsstufe. Sie arbeitet nach dem Prinzip der biologischen Abwasserreinigung. Die gezielte

BILD 3 ZUNAHME DER ALUMINIUMKONZENTRATION im Gewässer mit abnehmendem pH-Wert



Entfernung von Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphorverbindungen ermöglicht die hohe Recyclingrate des Zuchtwassers. Dabei kommt der Säurekapazitätstützung mit Kalk eine Schlüsselrolle zu. Der Säurebildung über die hohen Nitrifikationsraten muss über die gezielte Zugabe von Calciumhydroxid entgegen gewirkt werden. Kalk ermöglicht damit die Einstellung der lebenswichtigen Wasserwerte: pH-Wert, Säurekapazität und freie Kohlensäure /5/.

4. Stabilisierung von Belebtschlamm-biozönosen durch Erhöhung der Säurekapazität und des natürlichen Calciumcarbonatkörpers

Der negative Einfluss von Kläranlagenabläufen auf Oberflächengewässer hat sich in der Vergangenheit besonders am Beispiel des Eintrags der Nährstoffe Stickstoff und Phosphor gezeigt. Dies hatte u. a. die Überdüngung der Nordsee zur Folge. Mit der Einführung der weitergehenden Abwasserreinigung, zum Zweck der Nährstoffentfernung, wurde dieser Problematik Rechnung getragen. Der hohe Entwicklungsstand heutiger Klärtechnik führt zu neuen Problemen, z. B. der Veränderung und teilweisen Entartung von Belebtschlamm-biozönosen. Die Folgen sind u. a. eine Zunahme von fadenförmigen

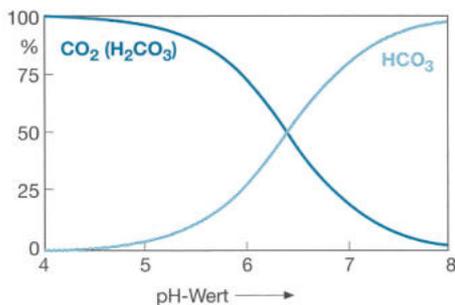


BILD 4 CO₂-HYDROGENCARBONAT-GLEICHGEWICHT in Abhängigkeit des pH-Wertes

gen Schwachlastbakterien. Eine besondere Rolle spielen dabei *microthrix sp.* und *nocardiaforme actinomyceten* /6, 7/. Dabei erhöht sich das Schlammvolumen drastisch. Die Trennung des biologisch gereinigten Abwassers vom Belebtschlamm ist damit nicht mehr möglich. Die gezielte Erhöhung der Reinigungsleistung von Kläranlagen, bezogen auf Kohlenstoffoxidation, Stickstoff- und Phosphatentfernung, ist als Hauptselektionsfaktor für die Bildung fadenförmiger Organismen zu sehen. Eine weitere Ursache für das vermehrte Auftreten von Fadenorganismen kann in der Prozessführung der weitergehenden Abwasserreinigung und in der damit verbundenen Veränderung der Wasserchemie gesehen werden /8/. Die Minimierung des Sauerstoffeintrags in oxischen Zonen und die gezielte Bildung von anoxischen und anaeroben Bereichen in modernen Belebungsanlagen führten in den letzten Jahren zu einer zusätzlichen Akkumulation freier Kohlensäure im Klärprozess. Dies zeigt sich bei den meisten Kläranlagen in einer deutlichen Reduzierung des pH-Werts um 0,2 bis 0,4 pH-Einheiten /9/. Zusätzlich ist die weitergehende biologische und chemische Entfernung der Hauptnährstoffkomponenten Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor mit einem erhöhten Verbrauch an Säurekapazitätsreserven des Zuflusswassers verbunden. Die fortschreitende Mineralisierung der organischen Substanzen und der Einsatz saurer Fällmittel führt u. a. zu den sauer reagierenden Anionen Sulfat, Chlorid, Nitrat und aggressiver Kohlensäure. Der dadurch bedingte Säurekapazitätsverlust des Abwassers aus einer Kläranlage gegenüber dem Zufluss kann auf: $0,7 \text{ mol Hydrogencarbonat/Einwohner} \times d$ abgeschätzt werden. Weitere Säurekapazitätsverluste über die zunehmenden Einträge saurer Niederschläge sind dabei zusätzlich zu beachten. Die Bedeutung des Calciumhydrogencarbonat-Puffersystems im Abwasser hat somit deutlich zugenommen /10, 11/. Über die Bestimmung der Säure- und Basekapazität kann die Kalkaggressivität des Ab-

wassers in der Belebung ermittelt werden. Es hat sich vielfach gezeigt, dass ein Grund für die Zunahme fadenförmiger Bakterien in Belebungsanlagen die stark kalklösende Eigenschaft des Abwassers sein kann. Die Rolle des natürlichen Calciumcarbonatkörpers in der Belebtschlammflocke als Puffersubstanz für die Abwasserreinigung wird sehr häufig übersehen /12/. Sie steht in direktem Zusammenhang mit dem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht des jeweiligen Abwassers. In Zeiten verstärkter Säurebildung über heterotrophe bzw. autotrophe Bakterien wird der natürliche Calciumcarbonatkörper des Belebtschlammes durch Rücklösung abgereichert. Dies tritt verstärkt dann ein, wenn der natürliche Carbonathärtepuffer des Abwassers aufgebraucht ist. Im Extremfall führt dies zu einem Absinken des pH-Wertes auf $\text{pH} < 6,5$ und aufgrund von Substratverlust zu Flockenzersfall und Flockenabtrieb /10/. Die erhöhte Kalkaggressivität des Abwassers kann, wie auch bei sauren Niederschlägen, über längere Zeiträume zu Schäden an den abwasserführenden Bauwerken führen /13/. Untersuchungen verschiedener Belebtschlämme auf deren Calciumcarbonatgehalt haben gezeigt, dass sich ein Gehalt $> 2\%$ in der Trockenmasse stabilisierend auf die Absetzeigenschaften (Schlammindex) und die biologische Reinigungsleistung der Kläranlage auswirkt /14/. Die Akkumulation freier Kohlensäure und die Bildung starker Mineralsäuren wirken diesem Zustand jedoch entgegen und führen zum Verlassen des pH-Optimums für die weitergehende Abwasserreinigung. Literaturangaben deuten auf ein pH-Optimum für die Nitrifikation und Denitrifikation im Bereich von $\text{pH} 7,3$ bis 8 hin. Das Optimum für die Enzymaktivität denitrifizierender Bakterien liegt bei $\text{pH} 7,4$. Der pH-Wert ist außerdem für das Endprodukt der Denitrifikation von Bedeutung. Während bei einem pH-Wert $> 7,3$ vorwiegend N_2 (Luftstickstoff) gebildet wird, geht die Denitrifikation bei einem pH-Wert von $< 7,3$ meist nur bis zur Stufe des N_2O (Lachgas), da die Nitrogenoxidreduktase bei abnehmendem pH-Wert zunehmend gehemmt wird /15/. Lachgas ist 300 mal klimaschädigender als Kohlendioxid /16/.

Zukünftige Anwendungsgebiete

Die aufgeführten Beispiele haben gezeigt, wie natürliche Stoffkreisläufe sinnvoll ökotechnologisch genutzt werden. Zukünftige Anwendungsgebiete im Bereich der Abwasserbehandlung ergeben sich durch:

- Ergänzung der Säurekapazitätsverluste bei der biologischen Abwasserreinigung
- Verhinderung von Säurekapazitätsver-

LITERATUR

- 1/ Lehmann, R. Hamm, A. (1998): „Pufferschwache Räume in der Bundesrepublik Deutschland“. Die Geowissenschaften. 6. Jahrgang 1988/Nr. 8
- 2/ Bergische Akademie f. Naturschutz und Landschaftspflege in Zusammenarbeit mit der Bergischen Landesanstalt für Wasserforschung. Aus Seminarbeiträgen vom 3. - 5. Juli 1989 in Weiden unter dem Thema „Auswirkungen der Gewässerversauerung“
- 3/ Koschel, R.H.; Dittrich, M; Casper, P.; Gonsiorczyk, T.; Heiser A.; Rossberg, R. (1998): „Induzierte hypolimnische Calcitfällung zur Restaurierung geschichteter eutropher Seen“. Aus: „Entwicklung von Gewässerökologie zur Sanierung von Talsperren und Seen“. Abschlussbericht Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei im Forschungsverbund Berlin e.V.
- 4/ Klee, O. (1991): „Angewandte Hydrobiologie“. Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- 5/ Stähler, T. (1997): „FischzuchtKreislaufanlagen“. - In: Fischer + Teichwirtschaft 11/1997
- 6/ Schmidt, E. (1996): „Ökosystem See“. Biologische Arbeitsbücher (Quelle und Meyer Verlag, Wiesbaden)
- 7/ Heinrich, D.; Hergt, M. (1990): „Atlas zur Ökologie“. DTV GmbH, München
- 8/ Weber, N. (2001): „Einsatz von Kalk auf biologischen Kläranlagen“. - In: wwt/awt, Heft 5, 2001, S. 23-25
- 9/ Grünebaum, T. (1991): „Pufferverhalten des Abwassers gegen pH-Wertschwankungen“. - In: Korrespondenz-Abwasser, Heft 2/1991
- 10/ Teichgräber, B. (1991): „Zur Nitrifikation von Abwässern mit geringer Säurekapazität“. - In: Korrespondenz Abwasser, Heft 2/1991
- 11/ Kapp, H. (1993): „Zur Integration der Säurekapazität des Abwassers“. - In: gwf-Wasser/Abwasser, Heft 3/1993
- 12/ Witte, H.; Strunkheide, J.; Priebe, L. (2000): „Senkung des Schlammindex durch gezielte Steuerung der Kalkdosierung am Beispiel der Kläranlage Wathlingen“. In: Wasser und Abfall, Heft 1-2/2000
- 13/ DVGW Regelwerk, Arbeitsblatt W 214 (1992): „Entsauerung von Wasser (pH-Wert und Calcitsättigung) Kapitel 3.2 Korrosionsvorgänge an zementgebundenen Werkstoffen (siehe auch DVGW-Arbeitsblätter W 342 und W 363 sowie DIN 4030)
- 14/ Kasper, K.L.; Wecker, A.; Weber, N.: „Sanfte Technologie reduziert Schlammindex“. - In: wwt/awt Heft 4, 2002, S.22-24
- 15/ Rheinheiner, G.; Hegemann, W.; Raff, J.; Sekoulov, I. (1988): „Stickstoffkreislauf im Wasser“. R. Oldenbourg-Verlag, München
- 16/ Schmid, H.; Puxbaum, H. (1999): „Emissionen von ozonbildenden und klimarelevanten Spurengasen aus Kläranlagen“. Institut f. analytische Chemie Abteilung Umweltanalytik, TV Wien. Endbericht zum Projekt MA 22-4510/99

lusten bei der Oxidation von Reststickstoff aus der Abwassereinführung in Vorflutern

- Aufstockung der Säurekapazität schwach gepufferter Vorfluter über Kläranlagenabläufe.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Calcium- und Kohlenstoffkreislauf werden die Grundsteine für die Biodiversität unseres Planeten gelegt. Dem Erhalt der endlichen Wasserressourcen kommt dabei eine Schlüsselrolle zu. Seensanierungen mit dem Ziel der Verhinderung von Eutrophierungserscheinungen und Versauerungen sind derzeit Beispiele für erfolgreich angewandte Ökotechnologien.

In Zukunft kann der verstärkte Einsatz von geschlossenen Aquakulturen dazu beitragen, den wachsenden Eiweißbedarf der Menschheit zu decken. Schädigungen der angrenzenden Ökosysteme können damit nachhaltig vermieden werden.

Die Regenerierung und Stabilisierung von versauerten Bächen erfordert den Einsatz spezieller kalkhaltiger Materialien, die z.B. im Bypassbetrieb des Oberlaufs eingesetzt werden können.

Durch die Hinwendung im Wasserhaushaltsgesetz zu einer ökologischen Gewässerbewirtschaftung kommt dem Einsatz neuer Ökotechnologien zukünftig eine wesentlich größere Bedeutung zu. Dabei ist auszuloten, wie mit einfachen

und ökonomischen Mitteln, möglichst unter Ausnutzung vorhandener Strukturen, die Gewässerökologie verbessert werden kann. Die Aufstockung von Kläranlagenabläufen mit natürlicher Carbonathärte ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) ist eine Möglichkeit zur Verbesserung der Gewässerökologie von nachgeschalteten Vorflutern, denn in natürlichen Gewässern werden die Pufferungseigenschaften nahezu ausschließlich durch den Gehalt an Calciumhydrogencarbonat bestimmt. Auch bei der Abwasserreinigung spielt das Puffersystem eine entscheidende Rolle, denn bei unzureichender Säurekapazität im Abwasser werden die Abbauprozesse gestört. So lassen sich bei der Nutzung neu-

KONTAKT

Dr. Andreas WECKER
Bundesverband der Deutschen Kalkindustrie
e.V.,
Umweltschutz
Annastraße 67-71
50968 Köln
Tel.: 0221/93467446
Fax: 0221/93467414
E-Mail: wecker@kalk.de

er Ökotechnologien in diesem Bereich nicht nur die Gewässerökologie verbessern, sondern auch die Kläranlagenprozesse stabilisieren.

Glossar

Wasserhaushaltsgesetz (Abk. WHG)

Gesetz zur Ordnung der Wasserversorgung und -bewirtschaftung. Das WHG soll sicherstellen, dass Grundwasser, Oberflächen- und Küstengewässer nicht mehr als erforderlich belastet werden. In seiner letzten Fassung (2002) fordert es die Erhaltung und Erreichung eines guten ökologischen und chemischen Zustands für Oberflächengewässer.

Säurekapazität (Säurebindungsvermögen – SBV-, $K_{S4,3}$)

Der Messwert der Säurekapazität ist ein Maß für die Pufferkapazität des Wassers gegenüber Säuren und damit verantwortlich für die pH-Wert-Stabilität. Hat das Wasser eine hohe Säurekapazität, so ändert sich durch die Zugabe geringer Säuremengen der pH-Wert kaum; er bleibt stabil. Die Säurekapazität des Wassers gibt an, wie viel Säure – z. B. Salzsäure – durch eine definierte Wassermenge bis zum Einstellen eines pH-Wertes von 4,3 verbraucht wird ($K_{S4,3}$). Je mehr Säure dabei verbraucht wird (Säurebindungsvermögen), desto höher ist die Säurekapazität und damit die Pufferkapazität des

Wassers. Maßgeblich wird die Säurekapazität durch die Konzentration der im Wasser gelösten Hydrogencarbonate von Calcium und Magnesium bestimmt. Hat ein Oberflächengewässer eine hohe Säure- oder Pufferkapazität, dann führen Säureeinträge (z.B. saurer Regen) nicht zu einer pH-Wert-Änderung, so dass die im Wasser lebenden Organismen nicht geschädigt werden.

Versauerung

Unter Versauerung wird die Absenkung des pH-Wertes in den Umweltmedien Wasser und Boden verstanden. Dieser Prozess wird hauptsächlich durch anthropogen bedingte Schwefel- und Stickstoffemissionen verursacht. Die Schwefel-einträge resultieren aus verbrennungsbedingten Emissionen, deren Hauptquelle schwefelhaltige Brennstoffe sind (Verkehrsbereich). Die Stickstoffeinträge werden einerseits durch Ammoniakemissionen aus der Landwirtschaft (Tierhaltung) und andererseits durch verbrennungsbedingte Emissionen von Stickoxiden, hauptsächlich aus den Sektoren Verkehr und Energiegewinnung, hervorgerufen. Die Schwefel- und Stickstoffverbindungen gelangen als trockene Ablagerung z.B. auf der Vegetation oder als feuchte Ablagerung zusammen mit Niederschlägen auf direktem Weg auf die Erdoberfläche zurück.

Der Grad der Versauerung wird durch den

pH-Wert ausgedrückt. Dem Versauerungsprozess in Wasser und Boden wirken, in Abhängigkeit vom pH-Wert, gestaffelte Puffersysteme entgegen. Anhaltende Säureeinträge führen zu einem allmählichen Verbrauch dieser Pufferkapazitäten.

In versauerten Böden werden Nährstoffe schneller aufgeschlossen und damit ausgewaschen. Es kommt dort, wie auch in Gewässern, zur Freisetzung toxischer Kationen (Aluminium). Als Folge davon werden die Organismen geschädigt und biologische Prozesse empfindlich gestört.

Nitrifikation

Die Nitrifikation ist die Umsetzung von Ammoniak bzw. Ammonium zu Nitrat. Sie wird im natürlichen Wasser und bei der biologischen Abwasserreinigung von nitrifizierenden Bakterien mit Hilfe ihres Enzymsystems durchgeführt.

Denitrifikation

Unter Denitrifikation versteht man die Fähigkeit von Mikroorganismen, Nitrat zu molekularem Stickstoff umzusetzen. Dieser Prozess findet nur statt, wenn kein frei gelöster Sauerstoff im Wasser vorhanden ist. So wird in der Abwasserreinigung durch Nitri- und Denitrifikation Ammoniak bzw. Ammonium zu Stickstoff umgewandelt.