



# Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht in der biologischen Abwasserreinigung

## 1. Die Wasserchemie in der biologischen Reinigungsstufe

Die kommunalen Kläranlagen zeichnen sich durch immer höhere Reinigungsleistungen in der Belebungsstufe aus. Während suspendierte Abwasserinhaltsstoffe über Flockungsvorgänge abgetrennt werden, werden gelöste Nährstoffe und Verunreinigungen in andere chemische Verbindungen umgewandelt, die dann i. d. R. mechanisch aus dem Abwasser entfernt werden können.

Häufig verändern die Abbauprodukte die Milieubedingungen in der Biozönose jedoch so gravierend, dass es in der Folge zu Betriebsstörungen durch Blähschlamm, Schwimmschlamm oder Schaum kommen kann. Im Extremfall führt dies zu einem Schlammabtrieb, welcher die Ablaufwerte oft erheblich verschlechtert.

Verantwortlich für die genannten Absetzschwierigkeiten sind in der Regel fadenförmig wachsende Bakterien, die die Ausbildung kompakter Belebtschlammflocken erschweren oder sogar verhindern.



Es hat sich gezeigt, dass diesen Ereignissen häufig ein leichter Abfall des pH-Wertes vorausgeht und sich ein kalkaggressives Milieu einstellt. Offensichtlich stehen diese biologischen Phänomene im direkten Zusammenhang mit einer veränderten Wasserchemie. Grundsätzlich sind die aus dem Trinkwassersektor bekannten Gesetzmäßigkeiten – wenn auch mit gewissen Einschränkungen – auf kommunales Abwasser übertragbar. Insbesondere bei der Ursachenforschung spielt auch hier das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht (KKG) eine entscheidende Rolle, da den Blähschlammereignissen i.d.R. eine Verschiebung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes vorausgeht. Darüber hinaus liefert die regelmäßige Betrachtung dieser Gleichgewichtslage wichtige Informationen über die Stabilität des gesamten Reinigungsprozesses und kündigt Betriebsstörungen, hervorgerufen durch filamentöse Organismen, frühzeitig an.

Auch Korrosionsschäden an ungeschützten Betonoberflächen, welche im ständigen Kontakt mit dem Abwasser sind, können durch eine Stabilisierung der Wasserchemie stark reduziert bzw. verhindert werden.

Für die Lage des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes sind zwei Parameter von entscheidender Bedeutung: zum einen die Säurekapazität (gebundene Kohlensäure) und zum anderen die freie Kohlensäure (Basekapazität).

## 2. Säurekapazität und freie Kohlensäure in der Belebungsstufe

Die Säurekapazität  $K_{S4,3}$  ist ein Maß für das Pufferverhalten und die pH-Stabilität eines Wassers gegenüber Säurezugabe. Sie gibt an, wieviel Säure für eine definierte Wassermenge bis zum Einstellen des pH-Wertes 4,3 verbraucht wird.

Gemäß dem Arbeitsblatt DWA-A 131 sollte die Säurekapazität in der Nachklärung einen Wert von 1,5 mmol/l nicht unterschreiten. Andernfalls sollten „basische Neutralisationsmittel wie z.B. Kalkmilch zugegeben werden“, d.h. hier wird eine Entsäuerung notwendig, um eine ausreichende Pufferkapazität zu erreichen. Im Zusammenhang mit o.g. Blähschlammereignissen sind jedoch weniger die Verhältnisse in der Nachklärung als vielmehr die in der Biologie von Bedeutung. Die stark gestiegenen Reinigungsleistungen der Kläranlagen haben unmittelbaren Einfluss auf das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht; durch eine verstärkte Kohlensäureproduktion und -anreicherung ( $\text{CO}_2$ ) wird dieses Gleichgewicht massiv gestört:

- Während der belebte Schlamm früher nahezu dauerhaft belüftet wurde, findet heute ein Großteil des Abwasserreinigungsprozesses in der Rührphase statt. Das beim Abbau organischer Verbindungen entstehende freie  $\text{CO}_2$  strippt so wesentlich schlechter aus und führt deshalb zu einem Absinken des pH-Wertes.

- Eine reduzierte Belüftung in der kälteren Jahreszeit führt ebenfalls zu einer verminderten Ausstrippung und damit zu einer weiteren Anreicherung von  $\text{CO}_2$  im Belebtschlamm. Ohnehin ist die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in Wasser ca. 70 mal höher als die von Luft.
- Bedingt durch erhöhte Abbauleistungen wird noch mehr Kohlenstoff umgesetzt.
- Durch die Veratmung von Kohlenstoff werden in den Denitrifikationsstufen ebenfalls größere Mengen an Kohlensäure freigesetzt.
- Insbesondere bei tieferen Abwassertemperaturen nimmt die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in der Belebungsstufe zu; ein Indiz für diese Versäuerung ist eine pH-Wert-Absenkung auf  $\text{pH} < 7$ .
- Der Bau immer tieferer Belebungsbecken erhöht ebenfalls die Löslichkeit und führt damit zu einer weiteren Anreicherung von  $\text{CO}_2$ .

Demgegenüber wird die Säurekapazität im Wesentlichen durch den Stickstoffabbau beeinflusst.

Bei der Nitrifikation werden Stickstoffverbindungen mit Hilfe verschiedener Bakterien über mehrere Zwischenstufen bis zum Nitrat aufoxidiert:



Die Nitrifikation benötigt keine organischen Kohlenstoffverbindungen zum Aufbau von Biomasse. Es wird primär kein anorganischer Kohlenstoff produziert, sondern im Gegenteil geringe Mengen zur Biomasseproduktion aufgenommen.

Nitrifikation bewirkt also keine  $\text{CO}_2$ -Produktion aufgrund der Stoffwechselforgänge, es wird jedoch durch pH-Absenkung das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht verschoben, wodurch Säurekapazität verbraucht wird und  $\text{CO}_2$  entsteht. Ist die Säurekapazität zu gering, um zusätzliches  $\text{CO}_2$  (aus dem Kohlenstoffabbau) abzapfen zu können, entsteht überschüssige, kalkaggressive Kohlensäure.

Bei der Denitrifikation wird zwar  $\text{CO}_2$  produziert, aber gleichzeitig auch der pH-Wert angehoben. Dem Gleichgewicht entsprechend wird  $\text{CO}_2$  unmittelbar in Hydrogencarbonat (Säurekapazität) umgewandelt:



Für die Gesamtbetrachtung ergibt sich, dass das bei der Nitrifikation verbrauchte Hydrogencarbonat etwa zur Hälfte durch die Denitrifikation nachgebildet werden kann.

Ein weiterer Verlust an Säurekapazität ist auf Verdünnung mit Fremdwasser bei großen Regenereignissen festzustellen (Mischwasserhaushaltung). Das weiche Regenwasser enthält zwar gelöstes  $\text{CO}_2$ , ist allerdings frei von temporärer Härte, d.h. es enthält keine Säurekapazität.

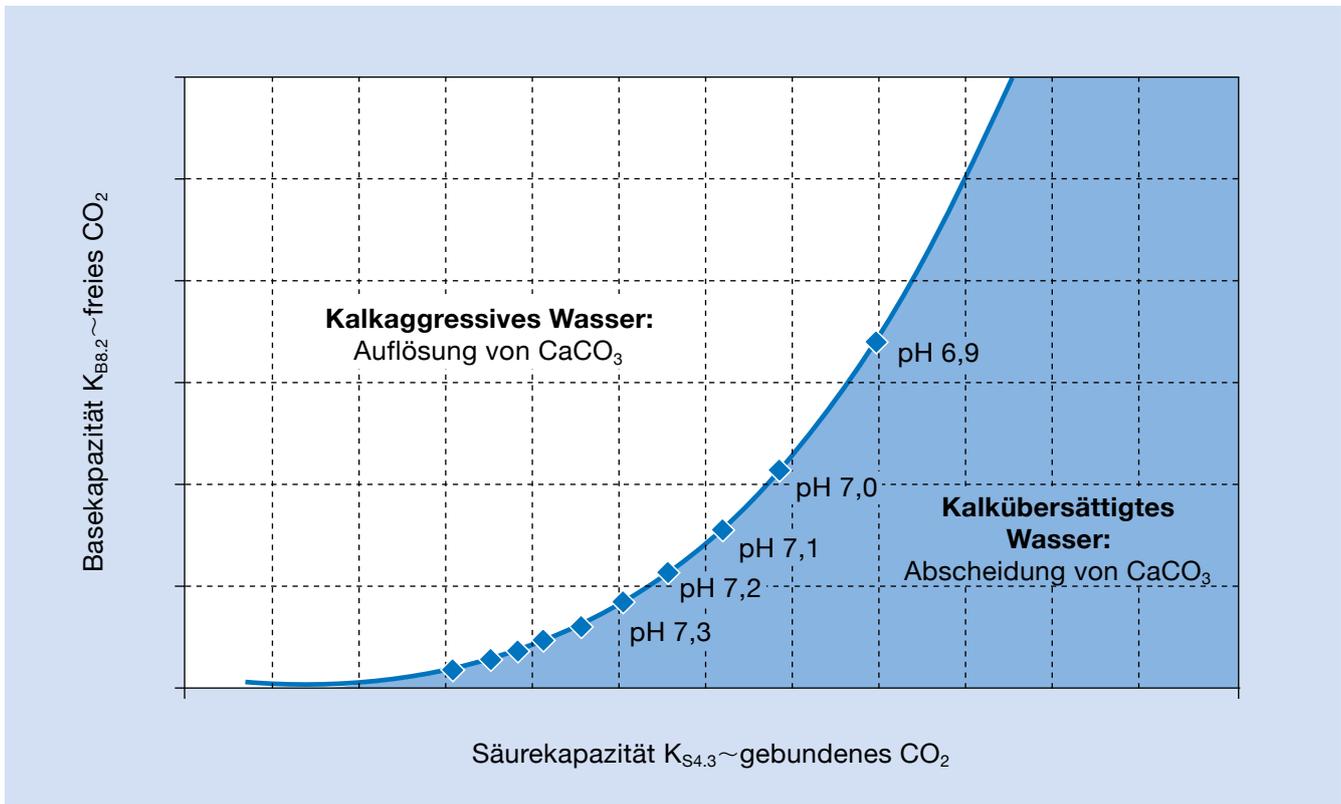


Abb. 1: Tillmanns-Diagramm, vereinfacht

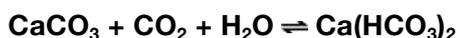
### 3. Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht (KKG)

Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht (auch: Calcit-sättigung) spielt insbesondere bei den Verfahren zur Wasseraufbereitung eine wichtige Rolle. Diese chemischen Zusammenhänge gelten in guter Näherung auch für kommunales Abwasser und definieren sich wie folgt:

Wenn sich ein Wasser mit einem Bodenkörper von festem Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>) derart ins Gleichgewicht gestellt hat, dass weder weiteres Calciumcarbonat aufgelöst noch aus der Lösung Calciumcarbonat abgeschieden wird, so befindet sich dieses Wasser im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht.

Ein Abfiltrieren des festen Bodenkörpers kann die Gleichgewichtslage unter diesen Umständen nicht beeinflussen.

Befindet sich ein Wasser nicht im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, so vermag es entweder Calciumcarbonat aufzulösen, ist also kalkaggressiv, oder es bildet umgekehrt Ablagerungen aus Calciumcarbonat:



Für Trinkwasser fordert die Europäische Trinkwasser-richtlinie, dass dieses nicht calcitlösend (kalkaggressiv) sein darf, da kalkhaltige Werkstoffe wie z.B. Beton, angegriffen werden können und auch die Schutzschichtbildung auf metallischen Oberflächen verhindert wird. Überschüssige Kohlensäure wird daher aus calcitlösendem Trinkwasser durch Entsäuerung entfernt.

Über die Bestimmung von Säure- und Basekapazitäten in der Belebung lassen sich in guter Näherung Rückschlüsse auf die Lage des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes ziehen.<sup>1</sup> Anhand der Tillmanns-Kurve (Abb. 1) kann die pH-abhängige Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtslage, d.h. das Verhältnis von gebundenem zu freiem CO<sub>2</sub>, abgeschätzt werden.

Für einen gegebenen pH-Wert sollten die über die Säure- und Basekapazität ermittelten CO<sub>2</sub>-Konzentrationen auf der Gleichgewichtskurve im Tillmanns-Diagramm liegen. Wird ein Überschuss an freiem CO<sub>2</sub> ermittelt, spricht man von Kalkaggressivität, d.h. das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht ist gestört und das System ist bestrebt, durch Auflösung von CaCO<sub>3</sub> aus der Belebtschlammflocke den stabilen Gleichgewichtszustand wieder zu erlangen.

Um das Verhältnis zwischen Kalk und Kohlensäure wieder ins Gleichgewicht zu bringen, setzt ohne äußeren Einfluss folgende Reaktion ein: Das für eine gesunde und stabile Flockenstruktur erforderliche Calciumcarbonat, CaCO<sub>3</sub>, wird durch das „kalkaggressive“ Milieu stetig aufgelöst. In Folge des Calciumcarbonatmangels bricht die Flockenstruktur des Belebtschlammes zusammen und die Absetzeigenschaften verschlechtern sich.

Erfahrungsgemäß sind jedoch mindestens 2 Gew.-%, häufig sogar deutlich mehr als 5 Gew.-% CaCO<sub>3</sub> in der Trockenmasse des Belebtschlammes erforderlich, um stabilisierend auf die Absetzeigenschaften und die biologische Reinigungsleistung zu wirken.

<sup>1</sup> Alternativ kann der Grad der Kalkaggressivität auch anhand der Calcitsättigung im Marmorlöseversuch in Anlehnung an DIN 38404 – C10-M 4 bestimmt werden.

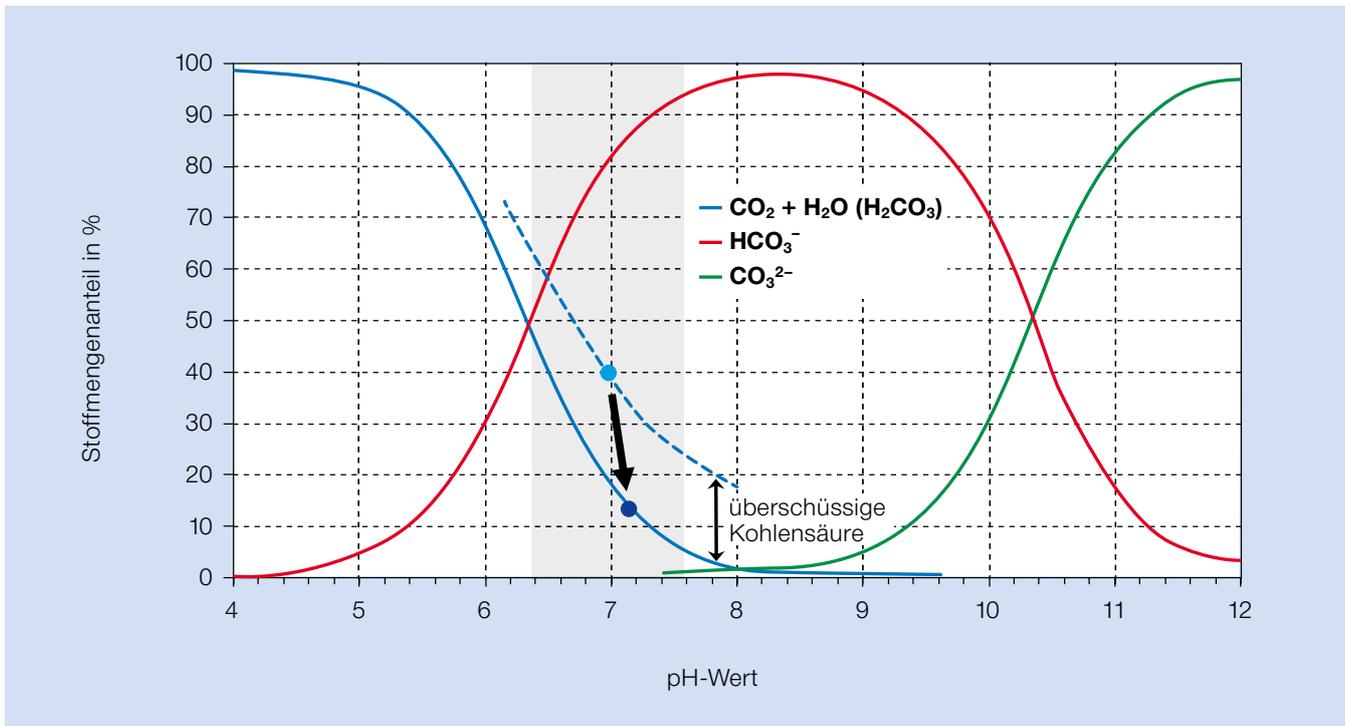


Abb. 2: Stoffmengendiagramm für das System  $[CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-}]$

Zur Orientierung können die Parameter aus dem (stabilen) Sommerbetrieb als Zielgrößen angenommen werden.

Die Praxis zeigt, dass die eingangs beschriebenen Betriebsstörungen auf kommunalen Kläranlagen i. d. R. bereits durch eine Entsäuerung des Abwassers – entsprechend einer Einstellung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes – verhindert werden können.

Das Stoffmengendiagramm (Abb. 2) zeigt das pH-abhängige Verhältnis der am Kalk-Kohlensäure-System beteiligten Komponenten Kohlensäure, Hydrogencarbonat und Carbonat im Gleichgewichtszustand. Die realen Verhältnisse liegen oft außerhalb dieses Gleichgewichts und das Abwasser ist kalkaggressiv.

Exemplarisch ist der Kohlensäuregehalt eines kalkaggressiven Wassers anhand der gestrichelten blauen Linie skizziert. Der Abstand zur durchgezogenen Gleichgewichtslage entspricht der vorhandenen Menge an überschüssiger Kohlensäure.

Durch die Dosierung von kalkstämmigen Produkten - Kalkhydrat, Kreide, Dolomit etc. - wird diese überschüssige Kohlensäure neutralisiert und damit Säurekapazität aufgebaut ( $HCO_3^-$ ). Das Stoffmengenverhältnis verschiebt sich und das Wasser wird ins Gleichgewicht zurückgeführt. Gleichzeitig steigt der pH-Wert leicht an. Im Diagramm ist dieser Prozess durch die Verschiebung des hellblauen, kalkaggressiven Ausgangspunkts hin zum dunkelblauen Punkt (Gleichgewichtslage) verdeutlicht. Das Wasser befindet sich nun im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht.

## 4. Blick in die Biologie/ Funktionsweise

Voraussetzung für eine funktionierende, gesunde Belebung ist eine stabile Matrix, die eine mikrobielle Lebensgemeinschaft ermöglicht. Diese Matrix wird aus sogenannten extrazellulären polymeren Substanzen (EPS) gebildet. Die Stabilität und die Eigenschaften der biologischen Stufe einer kommunalen Kläranlage werden wesentlich durch diese EPS bestimmt und beeinflusst. Dabei handelt es sich um Ausscheidungsprodukte der Bakterien, wie Polysaccharide (Kohlenhydrate) und Proteine (Eiweiße).

Diese EPS werden über Calciumbrücken miteinander verknüpft und bilden ein dreidimensionales, gelartiges Netzwerk, welches die Bakterien zusammenhält und schützt (Abb. 3). Gleichzeitig werden in den vernetzten EPS Enzyme und Nährstoffe gespeichert und Stoffwechselprodukte ausgeschleust.

Für die Ausbildung dieses Netzwerkes werden Calcium-Ionen benötigt, die die einzelnen Makromoleküle miteinander verbrücken.<sup>2</sup> Die Flockenstruktur und -größe wird vom  $Ca^{2+}$ -Gehalt entscheidend beeinflusst.

Neuere Untersuchungen zeigen, dass auch Eisen-III-Ionen eine wichtige Rolle beim Aufbau dieses Netzwerkes spielen.

Grundsätzlich entwickelt jedes gestörte chemische Gleichgewicht eine gewisse Eigendynamik, um den deutlich stabileren und energetisch günstige-

<sup>2</sup> Die Zusammenhänge sind mit der Herstellung von festen Obstgelees und Marmeladen vergleichbar, wo beispielsweise durch Zusatz von Pektin (ebenfalls ein Polysaccharid) ein Gelieren herbeigeführt wird.

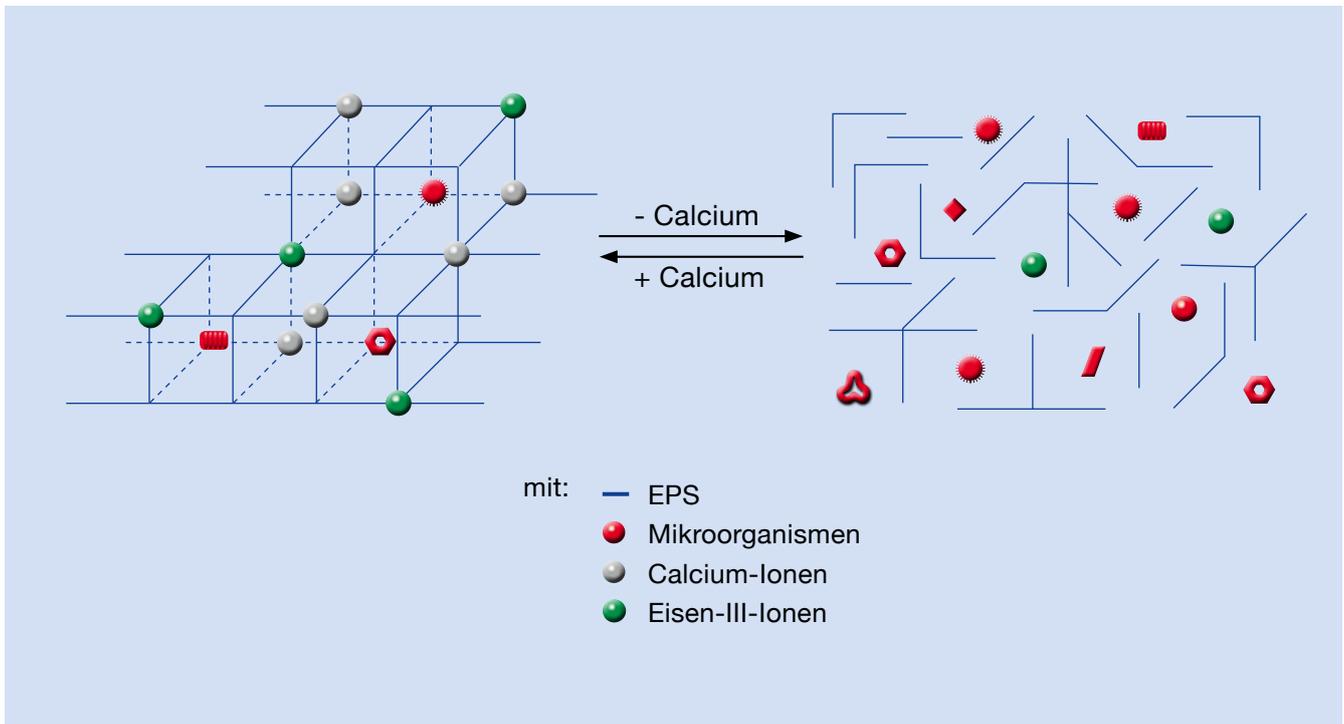


Abb. 3: Vernetzung von EPS mit Calcium- und Eisenionen (links) und Zerfall (rechts, vereinfacht)

ren Gleichgewichtszustand wieder zu erlangen. Für das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht bedeutet dies, dass die überschüssige, kalkaggressive Kohlensäure Reaktionspartner zur Bildung von Kalk bzw. Hydrogencarbonat (Säurekapazität) sucht. Es ist davon auszugehen, dass die Kohlensäure auch Calcium aus der Belebtschlammflocke herauslöst.

Dieser Calciumentzug führt zu einem Zusammenbruch des EPS-Gerüsts und somit zu einem Zerfall der Belebtschlammflocke. Die Flockengröße nimmt ab und in der Folge verschlechtern sich das Absetzverhalten und die Entwässerbarkeit des Belebtschlammes. Unzureichend vernetzte EPS können ihre Schutz- und Versorgungsfunktionen für die Flockenbildner nicht mehr erfüllen. Es liegt nahe, dass fadenförmige Organismen unter diesen Bedingungen Wachstums-

vorteile gewinnen und zur Bildung von Schwimm- und Blähschlamm führen.

## 5. Betonkorrosion durch ein gestörtes KKG

Ein weiterer Reaktionspartner steht der kalkaggressiven Kohlensäure in den Betonoberflächen der Belebungsbecken zur Verfügung. Überschüssige Kohlensäure führt hier zu einer Carbonatisierung, d. h. Kalkhydrat ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) wird aus dem Beton herausgelöst und Calciumcarbonat gebildet. Dabei dringt das kohlensäure Wasser immer tiefer in die feinen Kapillarporen des Betons ein (Abb. 4 und 5).

Der pH-Wert in der Porenlösung kann hier bis in den Neutralbereich abfallen. Für einen sicheren Korrosionsschutz des Bewehrungsstahls ist hier jedoch ein pH-Wert von  $\geq 10$  für die Ausbildung und die Beständigkeit einer Passivschicht auf der Bewehrungsfläche erforderlich.



Abb. 4: Betonkorrosion



Abb. 5: Schäden an der Armierung

Während der ersten Betriebsjahre neuer Becken kann das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht oft durch diese Carbonatisierung aufrechterhalten werden. Ist die obere Betonschicht ausgewaschen, kann überschüssiges CO<sub>2</sub> kaum noch neutralisiert werden und das KKG verschiebt sich weiter in Richtung kalkaggressives Wasser. So kommt es, dass neue Anlagen oft erst nach mehreren Jahren Betrieb Probleme mit Schwimmschlamm und Schaum bekommen.

Betonkorrosion durch Carbonatisierung kann zu einem Abbau der Betonoberflächen um bis zu 1,5 cm/Jahr führen.

## 6. Maßnahmen zur Einstellung des KKG

Grundsätzlich sollten zunächst alle betrieblichen Möglichkeiten zur Blähschlammbekämpfung geprüft und ausgeschöpft werden.

Wiederholt bewährt haben sich die folgenden Maßnahmen, die z. T. unmittelbaren Einfluss auf das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht haben:

- Reduzierung der Bio-P (→verminderte CO<sub>2</sub>-Entwicklung)
- Schlammbelastung erhöhen bei BTS > 0,1 kg/(kg.d): Schlammalter durch Schlammabzug reduzieren
- industrielle Abwässer puffern und über 24 h verteilt der Anlage zuführen
- Vermeidung von Schwimmschlammrückführung
- Vermeidung hydraulischer Stöße
- bei Einleitern mit hoher Belastung z. B. durch Fette: Einrichtung einer chemisch-physischen Vorbehandlung (Betriebe der Lebensmittelindustrie, wie Schlachthöfe etc.)

Ferner sollten Sulfide (H<sub>2</sub>S) durch Fällung im Zulauf der Anlage eliminiert werden, um die Bildung fadenförmiger Schwefelbakterien (Thiotrix, Typ 021N) zu minimieren.

Erfahrungsgemäß lassen sich diese Maßnahmen jedoch aus verschiedenen Gründen nicht immer oder nur eingeschränkt umsetzen.

Neben den Verfahren zur **Symptombekämpfung**, wie z.B. die Dosierung von Aluminiumsalzen, hat sich der Einsatz kalkstämmiger Produkte als nachhaltige Maßnahme zur **Ursachenbekämpfung** bewährt. Durch die Neutralisation von kalkaggressiver Kohlensäure wird die Säurekapazität in der Belebung unmittelbar angehoben. Kalkstämmige Produkte ermöglichen damit nicht nur eine direkte Stabilisierung der Wasserchemie, sondern versorgen gleichzeitig die Biozönose mit essentiell Calcium.

## 7. Einsatz von Kalkhydrat

Eine schnell wirkende Maßnahme zur Einstellung des KKG ist die Dosierung von Kalkhydrat in den Zulauf der Denitrifikation.

In Verbindung mit einer nachgeschalteten Eisensalzdosierung werden der Belebung ca. 35 g Ca(OH)<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> als stark verdünnte Lösung (<< 4 ‰) zugeführt. Die Kalkmilch hebt primär den pH-Wert in der Biologie an und verringert die Konzentration an gelöster Kohlensäure durch die Bildung von Calciumcarbonat:



Diese Reaktion entspricht einer klassischen Entsäuerung, wie sie im Trinkwasserbereich gezielt eingesetzt wird.

Mit anderen Worten: Es wird der kalkaggressiven Kohlensäure hier ein Reaktionspartner angeboten, der mit der Kohlensäure zu einer Erhöhung der Säurekapazität führt. Der Wasserreinigungsprozess wird insgesamt wieder stabilisiert.

Durch die nun hinreichende „Kalkversorgung“ der Belebtschlammflocke verbessern sich die Absetzeigenschaften und die erforderliche Betriebssicherheit ist gewährleistet.

## 8. Einsatz eines Dolomitreaktors<sup>3</sup>

Ein alternatives Medium zur Einstellung des KKG ist teilkalziniertes Dolomit, also ein Gemisch aus behandeltem, kristallinem Calciumcarbonat und Magnesiumoxid (Ökodol®). Zur Entsäuerung lässt man den kalkaggressiven Belebtschlamm in einem Nebenstrom diesen Dolomit durchströmen (Teilstromverfahren). Anders als bei einer Dosierung kalkstämmiger Produkte wird hier nur soviel Material verbraucht, wie von der überschüssigen, kalkaggressiven Kohlensäure aufgelöst wird.

In der Praxis geschieht das in einem Reaktor (Abb. 6), der mit dem Dolomit gefüllt ist und von unten nach oben mit Abwasser durchströmt wird (Abb. 7). Durch Einbau eines Paddelwerkes werden Kurzschlussströmungen verhindert.

Diese Anwendung ist patentrechtlich geschützt (EP 1 741 679 A2: „Verfahren zur verbesserten Versorgung einer biologischen Kläranlage mit Calcium und Magnesium“).

Als Faustformel zur Auslegung eines Reaktors gilt, dass das Volumen des Belebungsbeckens innerhalb eines Schlammalters den Reaktor 2 – 3 mal durchlaufen sollte. Durch die Neutralisation der kalkaggressiven Kohlensäure verbraucht sich das Material mit ca. 3 g Dolomit/m<sup>3</sup> Abwasser.

<sup>3</sup> siehe auch: [www.dolomitreaktor.de](http://www.dolomitreaktor.de)



Abb. 6: Dolomitreaktor im Betrieb

Diese aus dem Trinkwassersektor bekannte Technologie zur Entsäuerung hat sich mittlerweile auch bei der biologischen Abwasserreinigung bewährt. Der Einsatz

des Dolomits führt, wie auch Kalkhydrat oder Kreide, zu einer kompakteren Flockenstruktur und damit zu einer deutlich besseren Fest/Flüssig-Trennung.

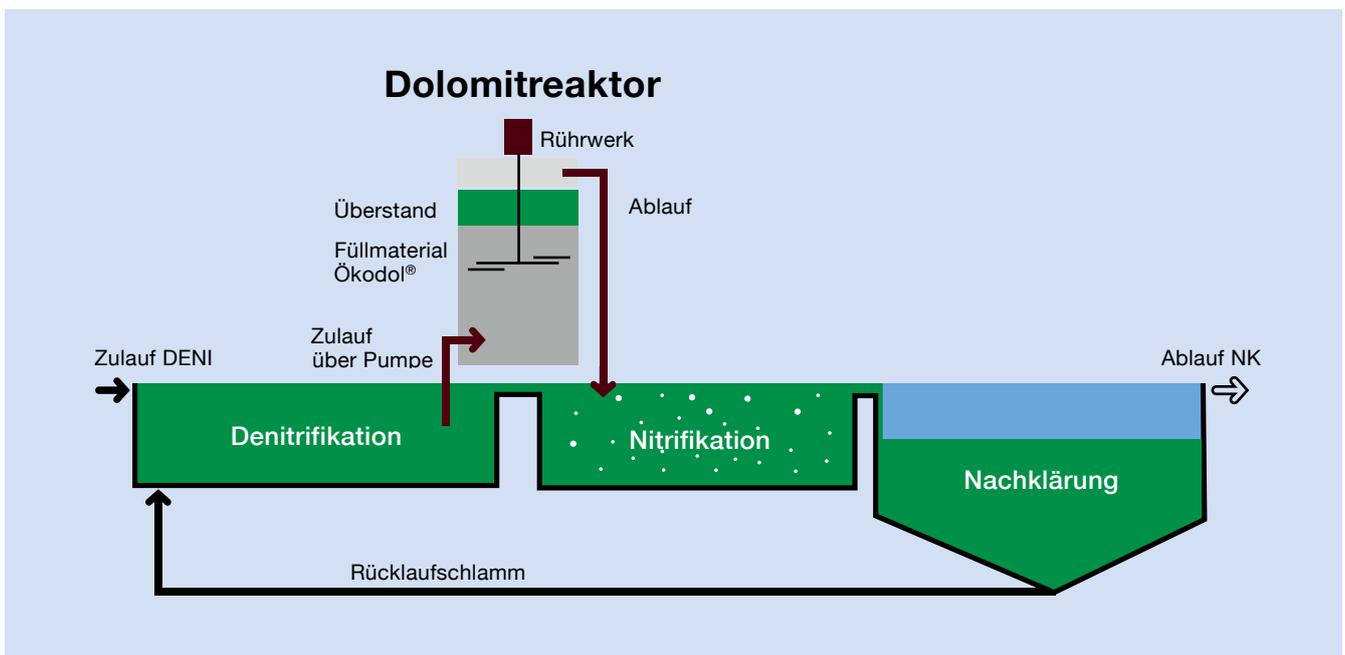


Abb. 7: Schematische Darstellung zum Betrieb eines Dolomitreaktors



Diese Ausführungen sollen dem Verbraucher Hinweise und Anregungen geben; sie erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit und sind unverbindlich. Gesetzliche Bestimmungen, auch hinsichtlich etwaiger Schutzrechte Dritter, müssen in jedem Fall beachtet werden. Vor Gebrauch unserer Produkte bitte die Hinweise in den Sicherheitsdatenblättern beachten.

---

**KRONOS INTERNATIONAL, Inc.**

**KRONOS ecochem**

Peschstr. 5 · D-51373 Leverkusen

Telefon +49 214 356-0

Telefax +49 214 44117

E-Mail: [kronos.ecochem@kronosww.com](mailto:kronos.ecochem@kronosww.com)

[www.kronosecochem.com](http://www.kronosecochem.com)