

Die Bedeutung der Säurekapazität auf Kläranlagen

Säurekapazität, Ks4,3, Kläranlagen, Nitrifikation, pH-Wert, Titration, weitergehende Abwasserreinigung, Säurebindungsvermögen

Zusammenfassung

Im Zuge der weitergehenden Abwasserreinigung ist 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 dadurch unter 7,0 fallen. In diesem pH-Bereich sind jedoch sowohl die Nitrifikations- und die Sauerstoffausnutzungsrate als auch die Flockenbildung stark beeinträchtigt. Im folgenden Anwendungsbericht wird auf die Ursachen, die Vorhersage, die Bestimmung und die Beseitigung von Säurekapazitätsdefiziten eingegangen.

Säurekapazität

Der Begriff „Säurekapazität“ wird in der Regel auf Wässer angewendet, die keine oder sehr wenige puffernde Substanzen enthalten. Im Abwasser sind jedoch Phosphat-, Ammonium- und Sulfidionen, organische Stoffe, sowie kalkhaltige Partikel vorhanden. Deswegen spricht man auch vom „Säurebindungsvermögen“ oder von der „Alkalität“ eines Abwassers. Da sich jedoch der Begriff „Säurekapazität“ eingebürgert hat, soll er im Folgenden weiter verwendet werden.

Definition

Die Säurekapazität ist definiert als diejenige Menge an Salzsäure, die einer bestimmten Menge an Abwasser zugeführt werden kann, bis ein pH-Wert von 4,3 erreicht ist (häufige Abkürzung: Ks4,3).

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 (HNO₃)
- bei der Denitrifikation und beim Kohlenstoffabbau entsteht Kohlensäure.

Säurekapazitätsverluste bei der Nitrifikation

Die Nitrifikation verläuft (stark vereinfacht) nach folgenden Gleichungen ab [1]:



Dieser Prozess verläuft zweistufig vom NH₄⁺ über NO₂⁻ zum NO₃⁻. Die Nitritbildung bzw. Ammonifikation erfolgt durch Nitrosomonas (Leistungsminderung bei pH-Wert kleiner 7,5). Die anschließende Nitratbildung wird von den Nitrobactern (Leistungsminderung bei pH-Wert kleiner 5,7) 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 NH₄⁺-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 7,5 – 8,5 [2].



Be Right™

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. Das gebildete CO_2 kann jedoch, sofern es nicht ausreichend gestrippt wird, wieder zu Säure werden:



Pro mg abgebautem NO_3^- -N werden 0,07 mmol/l Säurekapazität gewonnen.

Problem: Effektive Belüftungssysteme

Aufgrund immer besser werdender Belüftungseinrichtungen in modernen Kläranlagen (oder bei Belüftung mit technischem Sauerstoff) kann im Zuge gestiegener Sauerstoffausnutzungsgrade die Strippung des CO_2 vermindert sein, so dass CO_2 im Abwassersystem angereichert wird und der pH-Wert sinkt.

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.



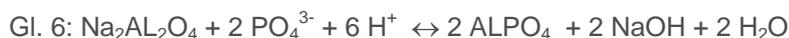
Durch die P-Elimination mit sauren Metallsalzen wird die Säurekapazität verringert. Pro Mol dosiertes Metall (Fe^{3+} oder Al^{3+}) werden 3 Mol Säurekapazität verbraucht.

Beispiel:

Dosierung von 50 ml bzw. 72 g FeCl_3 -Lösung pro m^3 Abwasser:
Säurekapazitätsverbrauch: ca. 0,5 mmol/l

Einsatz alkalischer Fällmittel

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



Der Säurekapazitätsgewinn beträgt pro kg dosiertes Aluminat 6 Mol. Bei einer Dosiermenge von 100 g Aluminat/ m^3 Abwasser beträgt die Säurekapazitätserhöhung demnach 0,6 mmol/l. Überschüssiges Aluminium reagiert nach Gl. 5 wieder sauer, so dass in der Praxis der Säurekapazitätsgewinn häufig nicht ausreicht.

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. Bei ungünstigen Stickstoff-/Säurekapazität-Verhältnissen kann der pH-Wert in der Nitrifikationsstufe auf Werte bis < 4 abfallen. Wie wichtig eine ausreichende Säurekapazität im Abwasser für die Nitrifikationsleistung ist, zeigt die folgende Tabelle:



Be Right™

Tabelle 1: pH-Abhängigkeit der Nitrifikation

Messwerte in der Belebung	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
pH	6.4	6.6	7.0
Temperatur	8°C	8°C	8°C
O ₂ Gehalt	1 mg/l	2 mg/l	1 mg/l
N Gesamt im Zulauf	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

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 O₂- Gehalten. 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 Schlammantrieb 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 Schlammabtrieb eine erhebliche Anzahl an Nitrifikanten verloren geht (Schlammalter sinkt), so dass im Zusammenwirken mit einer zu geringen Säurekapazität die Nitrifikation zum Erliegen kommen kann.

Beseitigung der Säurekapazitätsdefizite

Als Abhilfe gegen Säurekapazitätsdefizite sind folgende Maßnahmen möglich:

- Inbetriebnahme einer weitergehenden Denitrifikation
- Verminderung des zu nitrifizierenden Stickstoffes
- Dosierung alkalischer Hilfsstoffe

In den meisten Fällen ist eine Denitrifikationsstufe auf modernen Kläranlagen bereits in Betrieb. Sofern trotzdem Säurekapazitätsdefizite herrschen, kommen also nur die beiden anderen Maßnahmen in Betracht.

Eine Verminderung des zu nitrifizierenden Stickstoffes ist z. B. durch Strippung von Teilstromwässern aus der Schlammbehandlung möglich. Hier wird aus den hochbelasteten Schlammwässern (ca. 800-1200 mg NH₄⁺-N), die vorzugsweise bei der Entwässerung anorganisch konditionierter Faulschlämme (Kammerfilterpresse mit Kalk-/Eisen-Konditionierung) anfallen, Ammoniak gestrippt. Dieses Verfahren ist jedoch normalerweise nur für größere Kläranlagen und/oder große Stickstofffrachten wirtschaftlich.

Die Dosierung alkalischer Hilfsstoffe wird wesentlich häufiger angewandt. Als Dosierchemikalien kommen:

- Natronlauge (NaOH),
- natronlaugehaltige Fällmittel (Natriumaluminat),
- Soda (Na₂CO₃) und
- Kalkhydrat (Ca(OH)₂)



Be Right™

in Betracht. Kalkhydrat ist bezogen auf 1 mmol/l Säurekapazität mit Abstand der preiswerteste Hilfsstoff und wird deshalb häufig eingesetzt. Die Dosierung erfolgt trocken als Kalkhydratpulver direkt aus dem Silo [5] oder als Kalkmilch.

Natriumaluminat wird ebenfalls zur Säurekapazitätsanhebung eingesetzt, doch ist es bezogen auf 1 mmol/l Säurekapazität deutlich teurer als Kalkhydrat. Häufig gibt es bei der Anwendung von Natriumaluminat das Problem, dass die Natriumaluminatdosierung entweder nur für die P-Elimination oder für die Säurekapazitätsanhebung optimiert werden kann [6]. Bei ausreichender Dosierung für die Säurekapazitätsanhebung wird bezüglich der P-Fällung meist deutlich überdosiert.

Sinnvolle Messstellen

Eine ausreichend hohe Säurekapazität ist vor allem im biologischen Teil (Belebungsbecken, Tropfkörper) von Kläranlagen notwendig, da die biologischen Abbauprozesse durch zu geringe pH-Werte gestört werden können. Die Bestimmung der Säurekapazität ist besonders an den in Tabelle 2 aufgeführten Probenahmestellen interessant.

Tabelle 2: Sinnvolle Probenahmestellen für die Säurekapazitätsbestimmung

Probenahmestelle	Probenaufbereitung	Empfohlener Mindestwert
Zulauf Belegung / Tropfkörper	KA mit Vorklärung: keine Filtration KA ohne Vorklärung: Filtration	Abhängig vom NH_4^+ -N Gehalt: 2-6
Belebungsbecken	Filtration	> 2
Ablauf Nachklärung	Keine	> 2

Wenn im Zulauf zur biologischen Stufe nach erfolgter Vorklärung noch feine Partikel in der Probe enthalten sind, sollten diese in die Bestimmung mit einbezogen werden, da sie sich im Verlauf der Nitrifikation auflösen und dann Säurekapazität liefern können.

Prognose von Säurekapazitätsdefiziten

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

Gl. 7: Säurekapazitätsverbrauch

$$\delta K_s = 0.035 \cdot (\text{NH}_4\text{-N}_{\text{Zulauf}} + \text{Sum N}_{\text{Ablauf}}) + 0.14 \cdot (\text{Total-P}_{\text{Zulauf}} - \text{ortho-P}_{\text{Ablauf}})$$

Beispiel: Säurekapazität im Zulauf: 4 mmol/l (entspricht weichem bis mittelhartem Wasser)

Zulauf	NH ₄ -N	50	mg N/l
Ablauf	NO ₃ -N	5	mg N/l
	NO ₂ -N	0.05	mg N/l
	NH ₄ -N	1.2	mg N/l
Summe		6.25	mg N/l
Zulauf	Total-P	8	mg P/l
Ablauf	Ortho-P	1	mg P/l

Einsetzen in Gl. 7:

$$\delta K_s = 0.035 \cdot (50 + 6.25) + 0.14 \cdot (8 - 1) = 1.97 + 0.98 \approx 3 \text{ mmol / l}$$

Bei einer Säurekapazität im Zulauf von 4 mmol/l und einem Säurekapazitätsverbrauch von 3 mmol/l resultiert eine Restsäurekapazität von nur 1 mmol/l. Somit ist zumindest zeitweise mit Problemen in der Belegung (pH-Wert-Abfall, verringerte Nitrifikationsleistung, schlechte Schlammstruktur) zu rechnen.



Be Right™

Möglichkeiten zur Bestimmung der Säurekapazität

Automatisierte Titration

Die Bestimmung der Säurekapazität kann z.B. mit dem Applikations-Kit für die Bestimmung von pH und Alkalinität mit dem automatisierten Titrationssystem TITRALAB AT1000 erfolgen. Die Methode ist im Gerät gespeichert und muss nur noch vom Anwender ausgewählt werden.

Standardwerte für den AT1000

Das Probenvolumen und die Konzentration des eingesetzten Titranten hängen von der Wasserqualität ab. Üblicherweise werden verwendet:

- Probenvolumen = 100 mL
- Bürettenvolumen = 10 mL
- Konzentration Titrant = 0.1 eq/L (entspricht 0.1 mol/L HCl Lösung)

Messbereiche

In Übereinstimmung mit der ISO 9963-1 Norm, passt die angegebene Konfiguration mit 0.1 eq/L Titrant (HCl oder H₂SO₄) und 10 mL-Bürette für eine Säurekapazität zwischen 0.4 mmol/L (20 mg/L CaCO₃) entsprechend 0.4 mL Titrant (0.1 eq/L) and 20 mmol/L (1000 mg/L CaCO₃) entsprechend 20 mL Titrant (0.1 eq/L).

Für höchste **Genauigkeit und Reproduzierbarkeit** sollte das Ergebnis zwischen 3.5 meq/L oder 175 mg/L CaCO₃ (35% der Kapazität des Zylinders der 10 mL-Bürette) und 10 meq/L oder 500 mg/L CaCO₃ bei Verwendung der 10ml-Bürette liegen.

Bei **niedriger Säurekapazität** unter 0.5 mmol/L oder 25 mg/L CaCO₃ (entspricht 0.5 mL des 0.1 eq/L Titranten), wird empfohlen die Methode für niedrige Säurekapazität mit einem Titranten von 0.02 eq/L und 200 mL Probenvolumen zu verwenden.

Bei **hoher Säurekapazität** zwischen 10 mmol/L (500 mg/L CaCO₃) und 20 mmol/L (1000 mg/L CaCO₃) wird empfohlen kleinere Probenvolumina (weniger als 50 mL) mit derselben Titranten-Konzentration (0.1 eq/L) zu verwenden.

Manuelle Titration

Manuell wird die entsprechende Titration wie folgt durchgeführt:

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 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“ von blau nach orange umgeschlagen ist.

Die Menge an zugegebener Salzsäure in ml wird festgehalten. Der ermittelte Zahlenwert entspricht der Säurekapazität in mmol HCO₃⁻/l.

Beispiel:

Im Ablaufwasser einer Kläranlage wird die Säurekapazität titriert. Es werden 3 ml 0,1 molare Salzsäure bis zum Farbumschlag verbraucht. Der entsprechende Säurekapazitätswert beträgt somit 3 mmol HCO₃⁻/l.

Küvetten-Test

Die Bestimmung der Säurekapazität kann auch mit dem Küvetten-Test LCK362 erfolgen. Auch hier ist 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.



Be Right™

Literatur

1. Bever, J. et. al. 1993: Weitergehende Abwasserreinigung, R. Oldenbourg Verlag München, Wien, 2. Auflage, ISBN 3-486-26277-7
2. Hänel, K. 1986: Biologische Abwasserreinigung mit Belebtschlamm, VEB Gustav Fischer Verlag Jena, ISBN 3-334-00023-0
3. Kapp, H., 1983: Zur Interpretation der Säurekapazität des Abwassers, gwf wasser/abwasser 124 (1983), H. 3, S. 127 - 130
4. 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
5. Sölter, K., 1998: Einsatz von Kalk zur Unterstützung der biologischen Abwasserreinigung, Vortrag anlässlich der 12. Karlsruher Flockungstage, 14./15. 12.1998
6. Strohmaier, A. 1996: Fällungschemikalien – Auswahlkriterien und Kosten, Vortrag, ATV-Seminar für die Abwasserpraxis, 6./7. 11. 1996, BITZ 13/96



Be Right™