

**Enthärtung und Wiederverwendung  
biologisch aufbereiteter Kreislaufwässer aus der  
Papierfabrikation**

-Betriebsversuche mit einem aeroben zyklischen Enthärtungsverfahren (AZE)  
zur kombinierten Calcium- und CSB-Eliminierung-

Inaugural-Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität zu Köln

vorgelegt von  
Dipl.-Geogr., Dipl.-Biol. Philipp Althöfer  
aus Düsseldorf

Köln im Januar 2003

Berichtersteller:

Prof. Dr. Christoph Neinhuis  
Prof. Dr. Michael Melkonian

Tag der mündlichen Prüfung:

29.11.02

Inhalt:	Seite:
<b>1 Kurzzusammenfassung/Abstract</b>	<b>1</b>
<b>2 Einleitung</b>	<b>2</b>
<b>3 Problemstellung</b>	<b>3</b>
<b>4 Ziel der Arbeit/Projektvorarbeiten</b>	<b>4</b>
<b>5 Verfahrenstechnische- und biologische Grundlagen</b>	<b>5</b>
5.1 Papierherstellung und Abwassersituation	5
5.1.1 Produktionsverfahren der untersuchten Papierfabriken	6
5.1.2 Abwasseranfall und Inhaltsstoffe	9
5.2 Biologische Grundreaktionen in der Abwasserbehandlung	9
5.2.1 Nährstoffaufnahme und Verarbeitung	11
5.2.2 Energetischer Vergleich anaerober und aerober Substratumsetzung	11
5.2.3 Generationszeiten anaerober und aerober Mikroorganismen	13
5.2.4 Metabolismus der anaeroben Abwasserreinigung	13
5.3 Suspensierte und immobilisierte Bakteriensysteme	14
<b>6 Papierverbrauch und Frischwasserbedarf</b>	<b>16</b>
6.1 Verbrauch von Papier und Karton nach Sorten 1980 - 2010	16
6.2 Füllstoff- und Pigmenteinsatz in der europäischen Papierindustrie	16
6.3 Herkunft des Frischwassers	17
6.4 Frisch- und Abwasserkosten	17
6.5 Reduzierung des spezifischen Frischwasserbedarfs	18
6.6 Frischwasserbedarf im internationalen Vergleich	19
<b>7 Chancen und Risiken der Kreislaufschließung</b>	<b>19</b>
7.1 Kreislaufschließung mit integrierter biologischer Reinigung	19
7.2 Vorteile der Kreislaufschließung	21
7.3 Einsparpotential bei geschlossenem Kreislauf -Fallbeispiel-	22
7.4 Risiken der Kreislaufschließung	22
<b>8 Verfahren zur Reduzierung des Calciumgehalts im Kreislaufwasser</b>	<b>24</b>
8.1 NaOH- und Ca(OH) <sub>2</sub> -Entcarbonisierung	26
8.2 CO <sub>2</sub> -Entzug	27
8.3 Membranverfahren	27
8.4 Magnetismus	29

<b>9</b>	<b>Versuchsanlage zur aeroben zyklischen Enthärtung (AZE)</b>	<b>31</b>
9.1	Aufbau	31
9.2	Funktion	33
<b>10</b>	<b>Material und Methoden</b>	<b>34</b>
10.1	Untersuchungsort/-zeitraum	34
10.2	Untersuchte Papierfabriken	34
10.3	Referenz und Alternativverfahren	36
10.4	Angewandte Meß-, Analyseverfahren, Untersuchungsparameter und ihre Bedeutung für die Abwasserbehandlung	37
10.4.1	Absetzbare Stoffe	37
10.4.2	Feststoffe	37
10.4.3	Glüh-/Verbrennungsverlust	37
10.4.4	Schlammvolumenindex	38
10.4.5	Temperatur	38
10.4.6	pH-Wert	38
10.4.7	Biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB <sub>5</sub> )	39
10.4.8	Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	39
10.4.9	Flüchtige niedermolekulare Säuren	40
10.4.10	Calcium (Ca <sup>2+</sup> ), Wasserhärte °dH (Gesamthärte)	40
10.4.11	Ammonium-Stickstoff (NH <sub>4</sub> -N)	41
10.4.12	Phosphat (PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	41
10.4.13	Sulfat (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	42
10.4.14	Chlorid (Cl)	42
10.4.15	Kohlendioxid (CO <sub>2</sub> )	42
10.4.16	Schwefelwasserstoff (H <sub>2</sub> S)	42
10.4.17	Flockungsmittel	43
10.4.18	Trübungsmessung	46
<b>11</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>48</b>
11.1	Basisdaten der untersuchten Papierfabriken	48
11.2	Einfluß der untersuchten Parameter auf Enthärtung und Sedimentationsverhalten	52
11.2.1	pH-Wert	53
11.2.2	Temperatur	53
11.2.3	Verweilzeit	54
11.2.4	Feststoffgehalt und Sedimentationsverhalten	55
11.2.5	Magnetismus	57
11.3	Betriebsversuche mit dem AZE-Verfahren	57
11.3.1	Ergebnisse aus Pf 4	58
11.3.2	Ergebnisse aus Pf 6	59
11.3.3	CSB und Gesamthärte im Verlauf der biologischen Reinigungsstufen	59

<b>12</b>	<b>Ökonomische und Ökologische Bewertung</b>	<b>61</b>
12.1	Betriebskosten des AZE -Verfahrens	61
12.2	Vergleich des AZE-Verfahrens mit bestehenden Systemen	62
12.3	Abbauleistung und Betriebskosten	63
12.4	Entsorgung	64
<b>13</b>	<b>Diskussion</b>	<b>66</b>
<b>14</b>	<b>Zusammenfassung und Perspektiven</b>	<b>69</b>
<b>15</b>	<b>Literatur</b>	<b>75</b>
<b>16</b>	<b>Anhang</b>	<b>79</b>

<b>Verzeichnis der Abbildungen:</b>	<b>Seite:</b>	
<i>Abb. 1</i>	<i>Allgemeines technologisches Schema der Papierherstellung</i>	7
<i>Abb. 2</i>	<i>Moderne Papiermaschine für Wellpappenpapiere</i>	8
<i>Abb. 3. 1-3. 7</i>	<i>Biologische Grundreaktionen</i>	9-11
<i>Abb. 4</i>	<i>Vergleich des anaeroben und aeroben Glucoseabbaus</i>	12
<i>Abb. 5</i>	<i>Vorteile anaerober Verfahren</i>	12
<i>Abb. 6</i>	<i>Gegenüberstellung der Generationszeiten anaerober und aerober Mikroorganismen</i>	13
<i>Abb. 7</i>	<i>Drei Stufen des anaeroben Substratabbaus am Beispiel Glucose</i>	14
<i>Abb. 8</i>	<i>Anaerobe Abwasserreinigungsverfahren in der Papierindustrie</i>	15
<i>Abb. 9</i>	<i>Verbrauch von Papier und Karton nach Sorten 1980 - 2010</i>	16
<i>Abb. 10</i>	<i>Füllstoff- und Pigmenteinsatz</i>	16
<i>Abb. 11</i>	<i>Herkunft des Frischwassers</i>	17
<i>Abb. 12</i>	<i>Spezifischer Frischwasserverbrauch</i>	18
<i>Abb. 13</i>	<i>Frischwasserbedarf im internationalen Vergleich</i>	19
<i>Abb. 14</i>	<i>Geschlossener Kreislauf mit kombinierter anaerober- aerober Reinigung</i>	20
<i>Abb. 15</i>	<i>Vorteile der Kreislaufschließung</i>	22
<i>Abb. 16. 1-16. 5</i>	<i>Kalkablagerungen an Anlagenteilen, - in der Anaerobie</i>	23
<i>Abb. 17</i>	<i>Risiken der Kreislaufschließung</i>	24
<i>Abb. 18</i>	<i>Kalkentcarbonisierung mit <math>\text{Ca}(\text{OH})_2</math></i>	26
<i>Abb. 19</i>	<i>Ca-Fällung abhängig von der Ca-/DIC-Konzentration</i>	26
<i>Abb. 20</i>	<i><math>\text{CO}_2</math>-Entzug</i>	27
<i>Abb. 21</i>	<i>Ultrafiltration, Modulbauarten</i>	28
<i>Abb. 22</i>	<i>Partikelgrößen und Trennvermögen verschiedener Filtrationsverfahren</i>	29
<i>Abb. 23</i>	<i>AZE-Versuchsreaktor im Betrieb</i>	31
<i>Abb. 24</i>	<i>Enthärtungsstufe des AZE-Reaktors</i>	32
<i>Abb. 25</i>	<i>Biofiltration des AZE-Reaktors</i>	33
<i>Abb. 26</i>	<i>Aktivität der mesophilen Methanbakterien abhängig von der Temperatur</i>	38
<i>Abb. 27</i>	<i>Ca-Fällung abhängig vom pH-Wert im Anaerobreaktor</i>	41
<i>Abb. 28</i>	<i>Sedimentationsverhalten von Carbonatschlamm</i>	45
<i>Abb. 29</i>	<i>Trübungswert in Funktion der Konzentration bei 620 nm</i>	46
<i>Abb. 30</i>	<i>Bilanzierung der Calciumgehalte im Verlauf der biologischen Reinigungsstufen von Papierfabrik 7</i>	51
<i>Abb. 31</i>	<i>Bilanzierung der Calciumgehalte im Verlauf der biologischen Reinigungsstufen von Papierfabrik 4</i>	51
<i>Abb. 32</i>	<i>Abhängigkeit der Gesamthärte vom pH-Wert</i>	53
<i>Abb. 33</i>	<i><math>\text{CO}_2</math>-Löslichkeit im Prozesswasser</i>	54
<i>Abb. 34</i>	<i>Zeitabhängigkeit der Enthärtung</i>	54
<i>Abb. 35</i>	<i>Sedimentationsgeschwindigkeit im AZE-Reaktor abhängig vom Feststoffgehalt</i>	55
<i>Abb. 36</i>	<i>Carbonatschlamm mit Flockungsmittel</i>	56
<i>Abb. 37</i>	<i>Carbonatschlamm, unbehandelt</i>	56

<i>Abb.38 Sedimentationsverhalten mit- und ohne Flockungsmittelzusatz</i>	56
<i>Abb.39 Permanentmagnet, neu, 10X</i>	57
<i>Abb.40 Permanentmagnet, Kalkkrusten, 10X</i>	57
<i>Abb.41 Wasserhärte im Verlauf biologischer Reinigungsstufen</i>	60
<i>Abb.42 Verfahrensstufen zur anaeroben- und aeroben Prozesswasserreinigung</i>	62
<i>Abb.43 Vor- und Nachteile der Kreislaufschließung</i>	69

**Verzeichnis der Tabellen: Seite:**

<i>Tab.1 Technische Daten der in Abb.2 dargestellten Papiermaschine</i>	8
<i>Tab.2 Frisch- und Abwasserkosten</i>	18
<i>Tab.3 Inhaltsstoffe des Kreislaufwassers von Papierfabrik 4</i>	21
<i>Tab.4 Fallbeispiel Indirekteinleiter</i>	22
<i>Tab.5 Verfahren zur Calcium-Eliminierung</i>	25
<i>Tab.6 Trennwirkung verschiedener Membranen</i>	28
<i>Tab.7 Produktions- und Abwasserdaten der untersuchten Papierfabriken</i>	48
<i>Tab.8 Biologische Verfahrenstechnik und installierte Belüftungssysteme</i>	49
<i>Tab.9 CSB und Wasserhärte im Zu- und Ablauf der biologischen Reinigungsstufen</i>	50
<i>Tab.10 Zusammensetzung des Biowassers (Ablauf Nachklärung) von 6 untersuchten Papierfabriken</i>	52
<i>Tab.11 Durchschnittswerte im Zu- und Ablauf des AZE-Reaktors im geschlossenen Kreislauf von Pf 4</i>	58
<i>Tab.12 Durchschnittswerte im Zu- und Ablauf des AZE-Reaktors im eingeeengten Kreislauf von Pf 6</i>	59
<i>Tab.13 CSB und Wasserhärte im Zu- und Ablauf der Anaerobstufe und des AZE-Verfahrens von Pf 1 - Pf 7</i>	60
<i>Tab.14 Betriebskosten des AZE-Verfahrens</i>	61
<i>Tab.15 Abbauleistung und Betriebskosten der untersuchten Verfahren</i>	64

Mit Ausnahme der vom Verfasser erstellten Abbildungen und Tabellen, sind die in der Arbeit verwendeten Abbildungen und Tabellen mit Quellenangaben versehen.

**Verzeichnis der Abkürzungen (soweit nicht im Text erläutert):**

AZE	= Aerobes Zyklisches Enthärtungsverfahren
BgVV	= Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin
BimschV	= Bundesimmissionsschutzverordnung
CFD	= Computational Fluid Dynamics
CSB	= Chemischer Sauerstoffbedarf
EP	= Europäische Patentanmeldung
FNU	= Formazine Nephelometric Units
KrW-/AbfG	= Kreislaufwirtschafts-/Abfallgesetz
KWB	= Kreislaufwasserbehandlungsanlage
Pf	= Papierfabrik
PTS	= Papiertechnische Stiftung

## 1 Kurzzusammenfassung/Abstract

### Kurzzusammenfassung

Wassereinsparungen in der Papierindustrie haben eine zunehmende Einengung von Wasserkreisläufen -bis hin zu deren vollständiger Schließung- nach sich gezogen. Der Erfolg dieser Maßnahmen, nämlich die drastische Reduzierung von Frisch- und Abwasserkosten durch Wiederverwendung des Wassers, wird jedoch durch stark erhöhte anorganische und organische Frachten im Kreislaufwasser gefährdet. In Altpapier verarbeitenden Betrieben führt belastetes Kreislaufwasser zu einer weitreichenden Verschlechterung der Produktionsbedingungen; sowohl die Umwelt, als auch das Produkt selbst sind betroffen. In den Wasserkreislauf integrierte Anaerob- und Belebtschlammverfahren können den Gehalt an organischen Verbindungen im Kreislaufwasser zwar erheblich senken; eine vollständige Rückführung des "Biowassers" wird jedoch durch nicht ausreichend abgebaute organische Substanzen und hohe Calcium-Konzentrationen behindert. Mit einem neu entwickelten aeroben zyklischen Enthärtungsverfahrens (AZE) lassen sich -ohne Einsatz von Chemikalien- bei sehr kurzen Verweilzeiten geruchsbildende, flüchtige niedermolekulare Säuren eliminieren, die Wasserhärte auf Frischwasserniveau senken, sowie CSB (Chemischer Sauerstoffbedarf) und Leitfähigkeit deutlich reduzieren. Gleichzeitig wird die Abluft in einer integrierten Biofiltration gereinigt. Neben dem Klarwasser, entsteht als einziges Reaktionsprodukt ein kompakter Carbonatschlamm, mit besonders hohem Anorganikgehalt, der in den Prozeß zurückgeführt, oder anderweitig genutzt werden kann. Im Rahmen von Kreislaufschließungen oder -einengungen stellt die zum Patent angemeldete Technologie eine effiziente und kostengünstige Alternative zu herkömmlichen Enthärtungs- und Belebtschlammverfahren dar. Darüber hinaus bietet das Verfahren weitere ökonomische und ökologische Vorteile, die in dieser Dissertation untersucht werden.

### Abstract

As a consequence of water saving in the paper industry, water circuits have been constricted or closed. The success of these measures -drastically reduced fresh- and sewage water costs- is endangered by high loads of inorganic and organic substances in the circuit water however. In wastepaper processing companies polluted circuit water leads to far-reaching worsening of the production conditions, as well environment as the product itself are concerned. Into the water circuit integrated anaerobic- and activated sludge stages allow to reduce organic substances in the circuit water drastically; a complete reuse of the "biowater" is still hindered by high calcium-concentrations and remaining organic substances. A newly developed aerobic cyclic softening process allows to eliminate Calcium, COD, conductivity and volatile low molecular organic acids (odour) without chemical aid. Thereby waterhardness is reduced to fresh water level. At the same time used air is cleaned by an integrated biofiltration. Beside purified water, the process produces a carbonate sludge with very high inorganic content. Cleaned water and carbonate sludge can be reused in the production. For the paper industry with closed water systems this new technology -patent pending- is an effective cost-saving alternative to conventional activated sludge- and softening systems. Over and above that, the process offeres further economical and ecological advantages.



## 2 Einleitung

Wegen der ständig zunehmenden Belastung unserer Umwelt durch feste Abfälle und Schadstoffe in Abwässern und Abgasen und der damit einhergehenden Beeinträchtigung unserer Lebensbedingungen, gewinnen die Probleme des technischen Umweltschutzes in der öffentlichen Diskussion immer größere Bedeutung (KUNZ 1990).

Schutz und Pflege unserer Lebensräume Boden, Wasser und Luft (Umwelt) setzen in erster Linie eine funktionsbezogene Rückführung und Renaturierung von Ressourcen voraus.

Aufgrund wissenschaftlicher Erkenntnisse in Technik und Biotechnologie kann der Mensch Maßnahmen erarbeiten, welche zur Erhaltung der Lebensgrundlagen und ihrer Nutzungsmöglichkeiten für zukünftige Generationen erforderlich sind.

Als Konsequenz des Umweltbewußtseins entstand zudem der Wunsch, Ressourcen nachhaltig zu schützen und Umweltschäden möglichst energiesparend biologisch und biotechnologisch zu sanieren (BIDLINGMEIER 1997).

Waren die Umwelttechnologien bisher überwiegend durch chemisch-physikalische und technische Verfahren geprägt, so treten bei der Entsorgung, Sanierung sowie Behandlung und Wiederverwertung kommunaler und industrieller Reststoffe biotechnologische Lösungen und Techniken zunehmend in den Vordergrund. Der Transfer und die Umsetzung natürlicher Prozesse in eine technische Anwendung stellen ein fast unbegrenztes Potential für Innovationen dar. Heute übernehmen in der Umweltbiotechnologie Mikroorganismen vielfach zentrale Funktionen. Seit Jahren werden biotechnologische Prinzipien zur Abluftreinigung, zur Stickstoff- und Phosphatelimination in der Abwasserreinigung, bei der Nitratelimination aus Trinkwasser, beim Abbau von Fremdstoffen in Böden und Altlasten und bei der Wiederverwertung organischer Reststoffe mit zunehmendem Erfolg eingesetzt. Technische Verfahren auf biologischen Grundlagen haben längst einen festen Platz in der Umwelttechnik eingenommen, nicht zuletzt auch aufgrund von Kostenvorteilen und größerer Akzeptanz in der Öffentlichkeit. Im Vergleich mit chemisch-physikalischen Techniken stehen Anwendung und Entwicklung der Umweltbiotechnologie zwar noch am Anfang, doch besteht kein Zweifel daran, daß der Einsatz verfahrenstechnisch gesteuerter Mikroorganismen bei der Lösung von Umweltproblemen im ersten Viertel dieses Jahrhunderts große Bedeutung erlangen wird (BIDLINGMEIER 1997).

Im Bereich der wasserintensiven Papierindustrie konnte in den letzten Jahrzehnten eine drastische Verringerung des spezifischen Frischwasserbedarfs erreicht werden. Ermöglicht wurden diese Verbesserungen durch chemisch/physikalische- und biotechnische Konzepte.

E.U.v.WEIZSÄCKER et al. beschreiben 1995 im Buch „Faktor vier, Doppelter Wohlstand - halbiertes Naturverbrauch“ die deutsche Papierindustrie als Paradebeispiel für revolutionäre Verbesserungen im Gebrauch industrieller Prozesswässer. Das Buch wurde 1995 als Bericht dem Club of Rome vorgelegt.

### 3 Problemstellung

Wassereinsparungen in der Papierindustrie haben eine zunehmende Einengung von Wasserkreisläufen -bis hin zu deren vollständiger Schließung- nach sich gezogen.

Grund für diese Wassereinsparungen sind nicht ausschließlich verschärfte Umweltauflagen, die zu einer stetigen Steigerung der Frisch- und Abwasserkosten führen. (NORRIS 1998) berichtet über die Notwendigkeit der Kreislaufschließung in einer mexikanischen Papierfabrik. Die geographische Lage -in der Hochwüste im Nordwesten von Mexiko- läßt aufgrund fehlender Frischwasserressourcen keine andere Produktionsform zu.

Der Erfolg der Wassereinsparung, nämlich die drastische Reduzierung von Frisch- und Abwasserkosten durch Wiederverwendung des Wassers, wird jedoch durch stark erhöhte anorganische und organische Frachten im Kreislaufwasser gefährdet.

**Gründe für die hohe Belastung des Kreislaufwassers liegen im gestiegenen Einsatz von  $\text{CaCO}_3$  an Stelle von Kaolin als Füllstoff bzw. Pigment, sowie weiteren Kreislaufeinengungen im Zuge der Wassereinsparung (vgl. Abb. 10 und 12).**

Bereits jetzt liegen Wasserhärte und CSB -unter dem chemischen Sauerstoffbedarf CSB versteht man im umfassenden Sinne die Menge an Sauerstoff, die erforderlich ist, alle organischen Inhaltsstoffe einer Stoffportion chemisch zu oxidieren- in Teilströmen des Wasserkreislaufs über 150 °dH bzw. 10.000 mg  $\text{O}_2$ /l. Die Tendenz ist aufgrund der hohen Altpapier-Recyclingquote steigend. In Altpapier verarbeitenden Betrieben führt belastetes Kreislaufwasser zu einer weitreichenden Verschlechterung der Produktionsbedingungen; sowohl die Umwelt, als auch das Produkt selbst sind betroffen. Als Folge gefährden erhöhte Störstoffkonzentrationen und Geruch Runnability und Papierqualität. Anorganische Inhaltsstoffe -v.a.  $\text{CaCO}_3$  u.a. Salze- beschleunigen die Korrosion; Kalkablagerungen führen zu Verkrustungen an Vakuumpumpen, Sieben und Spritzdüsen. In anaeroben- und aeroben Abwasserreinigungsanlagen wird Biomasse durch  $\text{CaCO}_3$  verdrängt und durch Anlagerung z.T. inaktiviert; dies führt in zahlreichen Fällen zur Überschreitung der gesetzlichen Einleitungs-grenzwerte. In den Wasserkreislauf integrierte -dem Stand der Technik entsprechende- Anaerob- und Belebtschlammverfahren können den Gehalt an organischen Verbindungen im Kreislaufwasser zwar erheblich senken, eine vollständige Rückführung des "Biowassers" wird jedoch durch nicht ausreichend abgebaute organische Substanzen und hohe Calcium-Konzentrationen behindert.

Die Situation verdeutlicht, daß eine Rückführung von biologisch gereinigtem Prozesswasser, mit dem Ziel Frischwasser einzusparen und das Abwasservolumen zu senken, nur eingeschränkt möglich ist (ALTHÖFER 2001).

#### 4 Ziel der Arbeit/Projektvorarbeiten

Durch eine großangelegte Bestandsaufnahme in der Altpapier verarbeitenden Papierindustrie wurde zunächst eine breite Datenbasis zur Darstellung des Istzustandes und für weitere Untersuchungen geschaffen. Insgesamt 7 deutsche Papierfabriken -darunter die größten Wellpappenhersteller, sowie eine große Papierfabrik mit vollständig geschlossenem Wasserkreislauf- beteiligten sich an dem Projekt. Die beteiligten Unternehmen stellten Daten zur Produktions-, Frisch- und Abwassersituation in ihren jeweiligen Werken zur Verfügung. Die ermittelten und zur Verfügung gestellten Daten bildeten die Basis für Untersuchungen zur Prozesswasseraufbereitung.

Im Zuge der weiteren Untersuchungen sollte die Eignung eines neuen Verfahrens zur Wiederverwendung biologisch gereinigter Kreislaufwässer am Beispiel der teilnehmenden Betriebe überprüft werden. Mit Hilfe des Aeroben Zyklischen Enthärtungsverfahrens (AZE) -zum Patent angemeldet- der Fa. AEROCYCLE Ltd. Köln - London, soll anaerob vorgereinigtes Prozesswasser wirksam enthärtet, sowie der CSB weiter eliminiert werden. Das gewonnene Klarwasser soll vollständig in den Kreislauf zurückgeführt werden. Das System basiert auf einer Rechner gestützten Druckluft-induzierten Verschiebung des Carbonat-Hydrogencarbonat-Gleichgewichts, unterstützt durch eine zyklische Verfahrensführung mit Carbonatschlammrezirkulation in Kombination mit einer Biofiltration. Ziel der Arbeit ist es, die Wirksamkeit dieses Verfahrens im eingeeengten und geschlossenen Wasserkreislauf zu überprüfen und mit bestehenden Verfahren zu vergleichen. Die Bedeutung für den Aufbereitungsprozess wesentlicher Parameter, wie Hydrogencarbonat-Gehalt, pH-Wert, Temperatur, Feststoffgehalt, Absetzverhalten, Verweilzeit und Magnetismus, sollen hierbei untersucht und optimiert werden.

##### Projektvorarbeiten

Der Verfasser hat sich im Rahmen seiner Diplomarbeit (Universität zu Köln, Fachbereich Biologie 1999) "*Biotechnische Prozesswasseraufbereitung am Beispiel einer Altpapier verarbeitenden Papierfabrik im Zentrum einer Großstadt -Nachweis von Mikroorganismen durch in situ-Hybridisierung mit Oligonukleotiden-*", betreut durch Prof. Dr. Wolfgang Große, Botanisches Institut der Universität zu Köln, bereits umfassend in die Thematik eingearbeitet. Kapitel 5 und 8 dieser Dissertation enthalten Auszüge aus o.g. Diplomarbeit.

Vom Autor wird seit drei Jahren praxisnahe Forschung in der Papierindustrie betrieben. Die ermittelten Daten zur Produktions- und Abwassersituation der betrachteten Papierfabriken bilden eine umfassende Basis für die Untersuchung und Weiterentwicklung des AZE-Verfahrens im Rahmen von Kreislaufschließungen. Das Verfahren wurde in 7 deutschen Papierfabriken -unter Realbedingungen- eingesetzt, dabei wurde die Abbaueffizienz untersucht und verbessert. Das Forschungsprojekt wird von folgenden Kooperationspartnern unterstützt:

1. **Botanisches Institut der Universität zu Köln**
2. **Fa. Stockhausen GmbH, Abt. Bleaching und Waterchemicals, Krefeld**
3. **Fa. Henkel KgaA, Fachbereich Ökologie, Düsseldorf**
4. **Fa. Aerocycle Ltd. -watertechnology-, Köln – London**
5. **Papierindustrie -teilnehmende Unternehmen bleiben aus Gründen betrieblicher Geheimhaltung ungenannt-, ermittelte Daten finden sich unter 10.1-10.2 und 11.1)**

## 5 Verfahrenstechnische- und biologische Grundlagen

Basiswissen über Produktionsverfahren, Frisch- und Abwassersituation in der Papierindustrie, sowie Grundlagen der biologischen- und biotechnischen Abwasserbehandlung sind zum Verständnis der Thematik unabdingbar. Es soll daher hier ein kurzer Überblick gegeben werden, um auch den Fachfremden in die Materie einzuführen. Die den vorgestellten Reinigungsverfahren zugrunde liegenden biologischen Prozesse, werden in ihren Grundzügen unter 5.2 - 5.2.4 beschrieben.

### 5.1 Papierherstellung und Abwassersituation

Papier besteht vorwiegend aus Fasern pflanzlichen Ursprungs, die durch Oberflächenanziehungskräfte miteinander zu einem Blatt im wesentlichen regellos verbunden sind.

Häufig wird dem Papier feinteiliges, meist mineralisches, anorganisches Material wie z.B.  $\text{CaCO}_3$  als Füllstoff oder Pigment zugesetzt. Durch chemische Hilfsmittel und Oberflächenbehandlung werden verschiedenartige Eigenschaften erzeugt.

In der Regel wird das Fasernetzwerk technisch durch Absieben aus wässriger Suspension erzeugt. Die dabei gebildeten Wasserstoffbrücken zwischen den Fasern bedingen die Festigkeit des Papiers. Wasser gehört daher zu den wichtigsten Hilfsmitteln bei der Herstellung von Papier (MÖBIUS 1979). „Papier“ wird gleichzeitig als Oberbegriff und als Bezeichnung für einlagige Produkte bis zu einem Flächengewicht von  $225\text{g}/\text{m}^2$  benutzt. „Karton“ bezeichnet Produkte im Bereich von  $150 - 600\text{g}/\text{m}^2$ , die häufig mehrlagig sind. „Pappe“ bezeichnet Produkte mit mehr als  $225\text{g}/\text{m}^2$ , meist auch mehrlagig, oft aber nach anderen Herstellungsverfahren erzeugt als Karton.

In einigen Ländern, darunter der BRD, wird ein hoher Anteil des Rohstoffeintrages aus Altpapier (in der BRD rd. 45%) gedeckt. Die Ausbeute liegt im allgemeinen zwischen 70 und 95% der eingekauften Rohstoffmenge (ERNSTBERGER 1994).

Das Wort Papier selbst leitet sich vom ägyptischen Papyrus (seit etwa 5.500 v. Chr.) ab.

Papyrus ist zwar in Aussehen, Zusammensetzung und Verwendung dem Papier ähnlich, unterscheidet sich aber durch eine andersartige Herstellung von diesem. Papier in unserem Sinn wurde nach heutiger Kenntnis mindestens seit dem 1. Jahrhundert n. Chr. in China hergestellt. Durch Tsai-Lun wurde um 105 n. Chr. das Herstellungsverfahren wesentlich verbessert, womit die Verbreitung beschleunigt wurde (IWANOW 1964).

Das von den Chinesen entwickelte handwerkliche Herstellungsverfahren wurde bis ins 17. Jahrhundert nicht mehr wesentlich verändert. Durch die Einführung des Buchdrucks (GUTENBERG 1440) wurde allerdings der Bedarf viel größer, was zur Industrialisierung des Prozesses führte.

Im 17. Jahrhundert wurde in Holland das bis dahin übliche Stampfwerk zum Aufteilen der pflanzlichen Fasern (Mahlen) durch bessere Einrichtungen „Holländer“ abgelöst. 1799 baute Louis Robert die erste kontinuierliche Papiermaschine. Mit einer Siebbreite von nur 0,64 m und einer Siebgeschwindigkeit von etwa  $10\text{ m}/\text{min}$  erzeugte sie zwar nur 0,5 t pro Tag, stimmt aber in wesentlichen Konstruktionsprinzipien doch mit den modernsten Maschinen (vgl. Abb.2) überein, die rund die 1000 fache Leistung haben.

Die Maschinenentwicklung schritt im 19. Jahrhundert rasch fort. Die gesteigerte Produktion führte bald zu Rohstoffmangel. Rohstoffe waren zur dieser Zeit ausschließlich Hader, also Lumpen und Textilabfälle.

Es folgten Versuche, den im Holz enthaltenen Zellstoff durch Herauslösen des Lignins (Aufschluß) freizulegen und so einen hochwertigen Rohstoff zu gewinnen. Verschiedene Aufschlußverfahren wurden zwischen 1853-1884 entwickelt, die sich ebenso wie die Anwendung des Holzschliffs schnell industriell durchsetzten.

Wie bereits erwähnt war Wasser stets ein Hilfsmittel zum Papiermachen. Bei zunehmender Industrialisierung wurde es aber auch als Antriebskraft für die Anlagen benötigt, zunächst durch mechanische Kraftübertragung, später als Antrieb für Stromgeneratoren. Papierfabriken wurden daher meist an ausreichend wasserführenden Fließgewässern in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts zusätzlich in der Nähe großer Wälder -den neuen Rohstofflieferanten- erbaut. Das zur Produktion nötige Wasser wurde in großen Mengen verbraucht. Es mußte, da es den Herstellungsprozess leicht verschmutzt vor allem mit Fasern belastet verließ, stets durch frisches Wasser ersetzt werden. Bei zunehmendem Kostenanteil der Rohstoffe wurde versucht den Rohstoffverlust mit dem Abwasser einzuschränken. Dies wurde zunächst durch mehrfache Wiederverwendung erreicht, später (erste Hälfte des 20. Jahrhunderts) unterstützt durch Faser-rückhaltesysteme (Stoffänger), die als Siebe, Sedimentationsbehälter und später auch als Flotationsanlagen ausgeführt wurden. Daß dabei auch Wasser gespart wurde, hatte nur dort Bedeutung, wo die Kapazität der verfügbaren Frischwasserquellen für die gestiegene Produktion nicht mehr ausreichte. Erst in den sechziger Jahren des letzten Jahrhunderts gewann dieser Gesichtspunkt auch aus anderen Gründen -allgemeine Wasserversorgung, Umweltschutz, Energie-einsparung, staatliche Auflagen- an Bedeutung (MÖBIUS 1986). Produktionsbedingte Gas- und Stoff-emission sind in der Papierindustrie im wesentlichen nur von den häufig mit den Produktionsstätten verbundenen eigenen Kraftwerken gegeben (MÖBIUS 1979). Ökologisches Hauptproblem der Papier- und Zellstoffindustrie ist der Frischwasserbedarf und der resultierende Abwasseranfall.

#### 5.1.1 Produktionsverfahren der untersuchten Papierfabriken

In den 7 untersuchten Papierfabriken werden Hülsenpapier, Hülsenkarton, Karton, Testliner (Außenseite der Wellpappe), Wellpappe und Hygienepapier überwiegend aus Altpapier hergestellt. Beim eingesetzten Altpapierpapier handelt es sich um gemischtes Altpapier, Kaufhaus Altpapier, Wellpappen Altpapier oder Deinking (entfärbt) Altpapier. In *Abb.1* werden die Grundzüge des Produktionsprozesses von der Altpapieraufbereitung bis zum Endprodukt schematisch dargestellt:

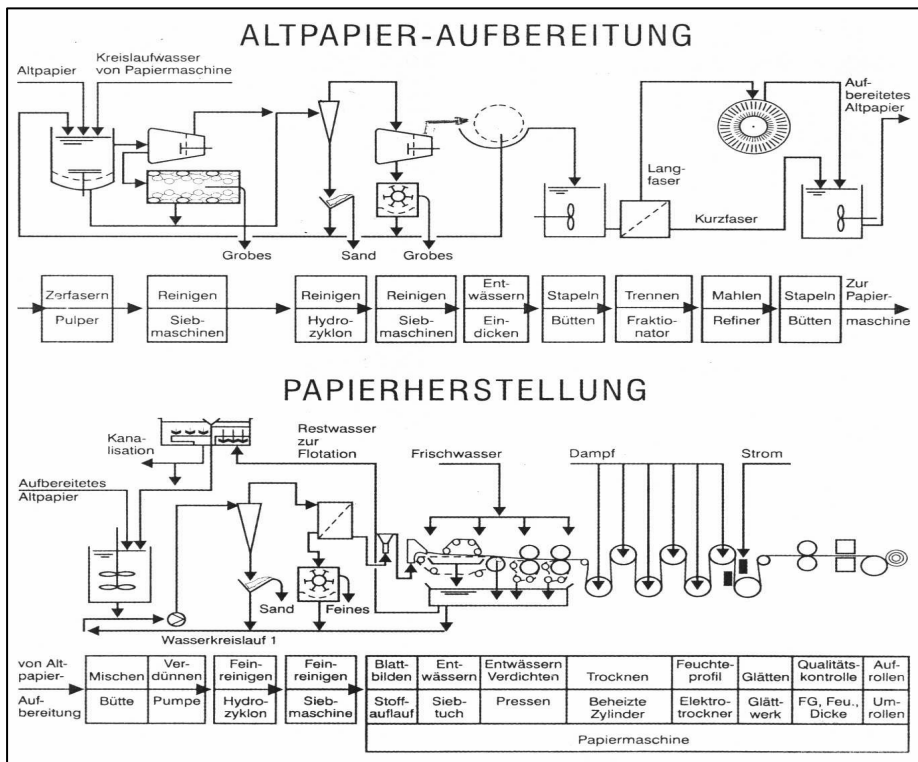


Abb.1 Schema der Papierherstellung, Qu.: Produktinfo Pf Julius Schulte Söhne, Düsseldorf

In der Altpapieraufbereitung gewonnene Faserstoffe werden unter Zugabe von Wasser zunächst verteilt und anschließend zum Stoff gewünschter Güte -abhängig von der Art des zu erzeugenden Papiers- mehr oder weniger intensiv gemahlen.

Das Mahlen dient vorrangig dazu, die Fasern zu fibrillieren, d.h. an den Enden zu Feinstfasern aufzuteilen.

Es werden verschiedene Faserstoffe miteinander gemischt, Füllstoffe, Leim, Farbstoffe und andere Papierhilfsmittel zugesetzt und mit dem Stoff intensiv gemischt. Durch Verdünnen -überwiegend mit dem zugeführten Siebwasser- wird der so vorbereitete Papierstoff auf den gewünschten Feststoffgehalt („Stoffdichte“) eingestellt. Dies erfolgt in der Regel mit Stoffdichteregeln.

Nach der Verdünnung und Einstellung der Stoffdichte wird der Stoff in verschiedenartig gestalteten Sortierstufen von festen Verunreinigungen befreit. Dann wird -ggf. nach erneutem Zusatz von Hilfsmitteln, z.B. Retensionshilfsmitteln- der Stoff über den Stoffauflauf dem Papiermaschinensieb zugeführt, dabei handelt es sich um ein endloses bewegtes Sieb, auf dem sich die Fasern absetzen und die Papierbahn („Blatt“) bilden. Nach weiterer Entwässerung auf dem Sieb wird die Papierbahn den Pressen zugeführt, in denen die mechanische Entwässerung bis zu einem Trockenstoffgehalt zwischen 40% und 50% fortgesetzt wird. Im Anschluß gelangt die Papierbahn in die thermische Trocknung, die hauptsächlich mit Hilfe von dampfbeheizten Metallzylindern erfolgt, um den Restwassergehalt auf unter 10% zu erniedrigen.

Eine Veredelung kann unmittelbar in der Papiermaschine oder nach Zwischenaufrollung in getrennten Maschinen durchgeführt werden (MÖBIUS 1986).

Ausschuß, der während der Produktion anfällt, wird einer eigenen Ausschlußaufbereitung unterworfen und erneut in den Stoffkreislauf eingebracht. Am Papiermaschinensieb („Siebwasser“) und an den Pressen anfallendes Wasser wird in einem ersten Kreislauf als Rückwasser zum

Verdünnen des Stoffs verwendet, wobei die darin noch enthaltenen Faser- und Füllstoffe unmittelbar wieder dem Stoff zugeführt werden. Überschüssiges Wasser gelangt in einen Stofffänger, in dem Faser- und Füllstoffe abgetrennt und erneut der Stoffaufbereitung zugeführt werden. Das den Stofffänger verlassende geklärte Wasser kann teilweise wieder in die Produktion zurückgeführt werden (MÖBIUS 1986).

Abb.2 zeigt eine moderne Papiermaschine zur Herstellung von Wellpappenrohpa-pieren. Die technischen Daten sind in Tab.1 wiedergegeben.

Tab.1 Technische Daten der in Abb.2 dargestellten Papiermaschine

Siebbreite:	6.300 mm
Arbeitsbreite unbeschnitten:	5.830 mm
Maschinengeschwindigkeit:	1.500 m/min
Flächengewichtsbereich:	80 - 230 g/m <sup>2</sup>
Jahresproduktion:	300.000 t
Papiersorten:	Testliner und Wellenstoff

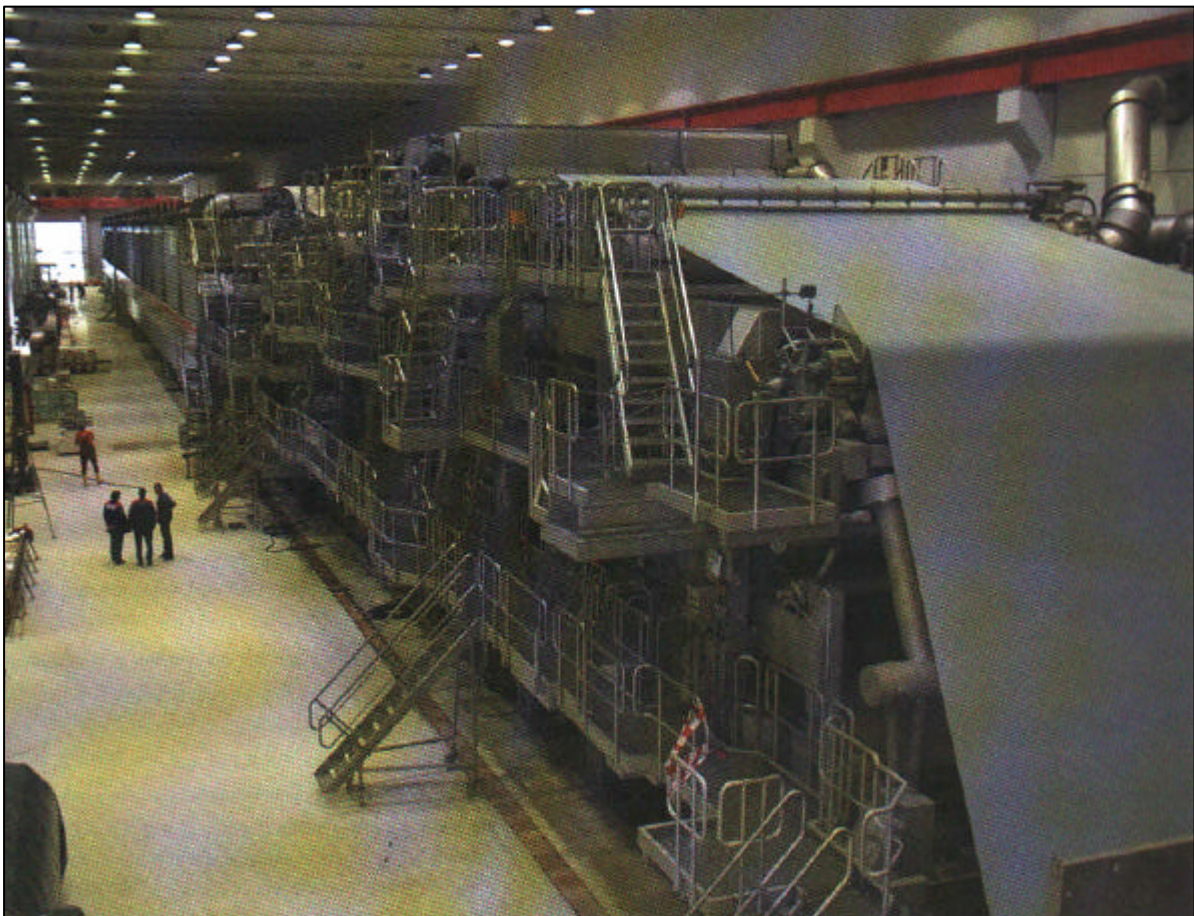


Abb.2 Moderne Papiermaschine für Wellpappenrohpa-piere, aus: WfP Nr.4/2002

### 5.1.2 Abwasseranfall und Inhaltsstoffe

Die Wassermenge, die von einer Industrie oder einer einzelnen Fabrik an den Vorfluter abgegeben wird, ist allein ohne Aussagekraft. Von größerer Bedeutung ist der Zustand des Abwassers, also Wasserinhaltsstoffe und Konzentrationen; auch wenn in der gegenwärtigen Praxis, die Kanalbenutzungsgebühr oft auf das eingeleitete Volumen und nicht auf die eingeleitete Fracht bezogen wird. Grundsätzlich zählen die Papierfabriksabwässer in einer reinen Konzentrationsbetrachtung zu den niedrig belasteten Abwässern. Die relativ geringe Belastung der Abwässer erklärt sich dadurch, daß die Papiererzeugung fast ausschließlich wasserunlösliche Rohstoffe und nur in geringem Umfang wasserlösliche Hilfsstoffe einsetzt. **Geringe Anteile löslicher Stoffe, die mit Roh- und Hilfsstoffen in die Papiererzeugung kommen, reichen jedoch aus, um bei der Einengung und Schließung des Wasserkreislaufs durch Anreicherung Probleme hervorzurufen.**

Hauptursache sind die organischen Substanzen, die teilweise erst durch mechanische und thermische Beanspruchung während des Stoffaufbereitungsprozesses gelöst werden und aus den Faserrohstoffen (Altpapier) stammen.

Es ist nachweisbar, daß die bei der Altpapieraufbereitung freigesetzte organische Fracht von der Intensität des Aufbereitungsprozesses abhängt. Vom einfachen Verteilen der Fasern in Wasser über zunehmend intensivere Aufmahlung der Fasern bis zur thermischen Aufbereitung (Altpapierheizweifaserung) steigen die Belastungen stufenweise an. Die Schmutzfrachtmenge ist überwiegend in der -der Papiererzeugung zugeführten- Suspension (Altpapieraufbereitung) enthalten. Es ist zu beachten, daß ein großer Teil der Hilfsstoffe in höheren Konzentrationen störende Einflüsse auf die Mikroorganismenpopulationen in biologischen Abwasserreinigungsanlagen haben kann. Die Restabwässer bestehen je nach Art der eingesetzten Faserstoffe zu 30-60% aus Kohlenhydraten, überwiegend Xylose, daneben auch Glucose, Mannose, Arabinose und Galactose (MÖBIUS 1986). Weiterhin fallen nach (KNOCH 1994), Harzsäuren und Flotationsmittel an.

Wie bereits erwähnt, ändert sich die Zusammensetzung des Abwassers mit zunehmender Kreislaufeinengung, daher werden bestimmte Aspekte unter 7 erörtert.

### 5.2 Biologische Grundreaktionen in der Abwasserbehandlung

Die folgenden Grundreaktionen (Abb.3.1-3.7) sind sowohl für anaerobe, als auch für aerobe Prozesse repräsentativ (HARTMANN 1997).

1. Aufnahme und die Verwertung gelöster organischer Substanz durch chemoorganotrophe Bakterien. Das Nährsubstrat wird, soweit möglich, in Organismenmasse umgewandelt. Ein Teil wird zur Deckung des Energiebedarfs veratmet.

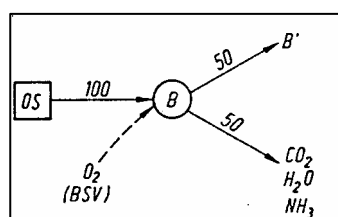


Abb.3.1



2. Die aerobe Verbrennung von gespeicherten Nährstoffen in den Organismen (die sog. endogene Atmung bei Nährstoffmangel in der Umgebung der Organismen).

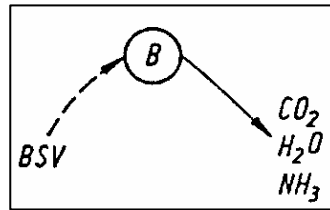


Abb.3.2

3. Die Aufnahme partikulärer Substanzen (z.B. von Bakterien durch Ziliaten) und ihre aerobe Metabolisierung durch höhere Form.

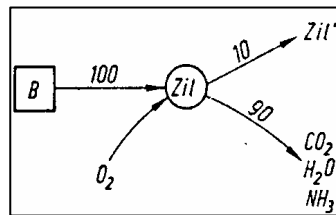


Abb.3.3

4. Die anoxische Metabolisierung gelöster organischer Substanz durch chemoorganotrophe Bakterien. An Stelle von Sauerstoff wird dabei auf chemisch gebundenen Sauerstoff zurückgegriffen. Im angegebenen Beispiel ist Nitrat die Sauerstoffquelle. Als Abfallprodukt entsteht dabei atmosphärischer Stickstoff.

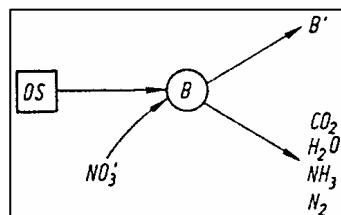


Abb.3.4

5. Die anaerobe Veratmung organischer Stoffe durch chemoorganotrophe Bakterien. Als wesentliche Produkte entstehen dabei organische Säuren und Alkohole (bzw. Methan).

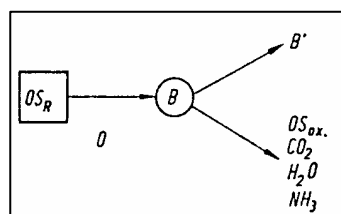


Abb.3.5

6. Adsorption von Substanzen an Organismen bzw. mit organischem Material (z.B. Entgiftung von Schwermetallen). Zwischen freier Substanz „X“ und chemisch gebundener bzw. adsorbierter Substanz „X“ stellt sich dabei ein Reaktionsgleichgewicht ein.

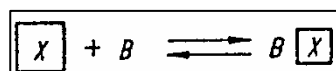


Abb.3.6

OS	= Organische Substanz	SSB	= $\frac{\Delta OS}{\Delta BSV}$
B	= Bakterien		
B'	= Bakterienzuwachs		= spezifischer
BSV	= Biologischer Sauerstoffverbrauch		Sauerstoffverbrauch
Zil	= Ziliaten		
Zil'	= Ziliatenzuwachs		

Abb.3.7 (Abb.3.1 - 3.7 Biologische Grundreaktionen nach HARTMANN 1997), verändert.

### 5.2.1 Nährstoffaufnahme und Verarbeitung

Die Entnahme gelöster Nährstoffe aus dem Abwasser durch Mikroorganismen setzt intakte Zellen voraus und erfolgt über eine Kette miteinander verflochtener physikalischer, physikalisch-chemischer und biochemischer Reaktionen.

In der Regel liegen die Stoffe als Makromoleküle vor (Eiweiß, Fett, Polysaccharide). Im ersten Schritt werden diese durch Exoenzyme hydrolysiert und in Aminosäuren bzw. Fettsäuren und Glycerin bzw. Monosaccharide zerlegt. Diese Einzelbausteine gelangen dann durch Diffusion (unterstützt durch Turbulenz) an die Zelloberfläche und werden, wenn der Kontakt an einer günstigeren Stelle erfolgt, kurzfristig chemisch-physikalisch gebunden. Dieser Bindungsvorgang ist jedoch nicht gleichzusetzen mit einer physikalischen Adsorption; damit ist auch die Theorie, daß Schmutzstoffe erst adsorbiert und dann erst metabolisiert werden, nicht aufrecht zu erhalten.

Die chemisch-physikalische Bindung geht direkt in den enzymatischen Transport ins Zellinnere über. Dort angekommen werden die Substanzen in ein kompliziertes Verbundnetz von enzymatischen Reaktionen eingeschleust, das sie je nach Bedarf zur Oxidation unter Energiegewinnung oder zur Umwandlung in körpereigene Substanz führt.

Der Sauerstoff -unter aeroben Bedingungen- erfüllt dabei den Zweck, die im Wasserstoff potentiell vorhandene Energie den Bakterien durch die Verbindung der beiden Stoffe zu Wasser verfügbar zu machen. Liegt kein Sauerstoff vor, müssen organische Verbindungen miteinander reagieren, wobei nur ein wesentlich geringerer Betrag an Energie gewonnen werden kann (HARTMANN 1997). Im Betrieb biologischer Reinigungsstufen in der Papierindustrie werden Harnstoff und Phosphorsäure als Nährstoffergänzung zugesetzt; dies gilt für anaerobe- und aerobe Verfahren gleichermaßen. (JEPSEN et al. 1996) weisen daraufhin, daß die genaue Einhaltung der Nährstoffdosierung essentiell für einen störungsfreien Betrieb ist. Im anderen Fall kommt es im Kreislaufwasser zur Schleimbildung durch unkontrolliertes Wachstum der Mikroorganismen.

### 5.2.2 Energetischer Vergleich anaerober und aerober Substratumsetzung

Wie bereits erwähnt, kann die Mineralisierung organischer Substanzen durch anaeroben und aeroben Abbau erfolgen. Diese beiden Abbauewege unterscheiden sich jedoch erheblich im Hinblick auf die gebildeten Endprodukte und die Energiebilanz (Abb. 4).

Beim Umsatz von 1 mol Glucose (= 180 g), die beispielsweise durch enzymatische Hydrolyse von Stärke mit Amylase oder Cellulose mit Cellulasen entstanden ist, werden über den respiratorischen Energiestoffwechsel 38 mol ATP für den Baustoffwechsel bereitgestellt. Dies ermöglicht ein üppiges Zellwachstum. Etwa 50 % der umgesetzten C-Quelle werden beim aeroben Abbau als

Bakterienmasse festgelegt; diese überschüssige Biomasse muß später entsorgt werden. Darüberhinaus wird der Energiegehalt des Substrats teilweise als Wärme freigesetzt (exotherme Reaktion) was zur Selbsterwärmung von Abwässern und Schlämmen führen kann (WINTER 1987). Beim anaeroben Abbau liefert der Energiestoffwechsel nur die vergleichsweise geringe Energieausbeute von 2 - 6 mol ATP pro mol zu CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> umgesetzter Glucose, daher ist nur ein geringes Zellwachstum möglich. Die Bildung von Überschussschlamm fällt entsprechend gering aus.

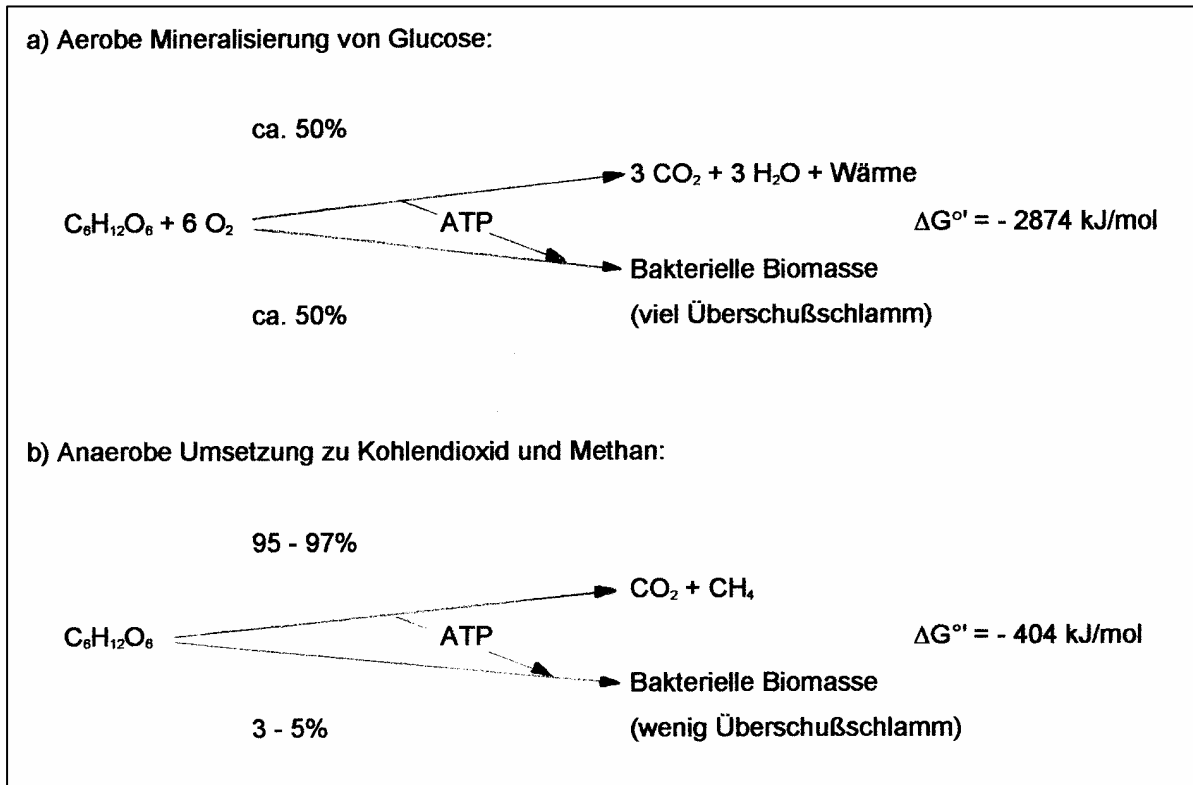


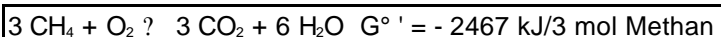
Abb.4: Vergleich des aeroben und anaeroben Glucose-Abbaus (n. WINTER 1987)

Die Vorteile für den Anwender der anaeroben Verfahren sind nach WIESMANN 1988

- ? keine Kosten für den Sauerstoffeintrag
- ? wesentlich weniger Überschussschlamm
- ? Produktion von Biogas, das als Energieträger genutzt werden kann

Abb.5: Vorteile anaerober Verfahren

Durch Verbrennung des Biogases kann nach WINTER mit folgender Energieausbeute gerechnet werden:



Bei aeroben Verfahren schließt sich demnach der Kohlenstoffkreislauf mit der Freisetzung des durch die Photosynthese fixierten CO<sub>2</sub>, bei anaeroben Verfahren ist dies erst nach Verbrennung des Biogases der Fall.

### 5.2.3 Generationszeiten anaerober und aerober Mikroorganismen

Mitverantwortlich für den geringeren Biomassezuwachs (0,03 - 0,15 kg oTS/kg) der Anaerobier sind die z.T. erheblich längeren Generationszeiten im Vergleich zu aeroben Bakterienpopulationen.

Abb.6 zeigt die unterschiedlichen Generationszeiten aerober-, versäuernder-, acetogener-, und methanogener Mikroorganismen. Insbesondere Methanbakterien benötigen oftmals Tage bis Wochen zur Verdopplung ihrer Biomasse; dies hat weitreichende Konsequenzen für die Bemeßung von Versuchszeiträumen. Es werden 6-9 Monate empfohlen (SAAKE/SEYFRIED 1986). Weiterhin ist bei der Versuchsdurchführung zu berücksichtigen, daß sich Änderungen der Versuchsbedingungen aufgrund längerer Adaptionzeiten verzögert auswirken.

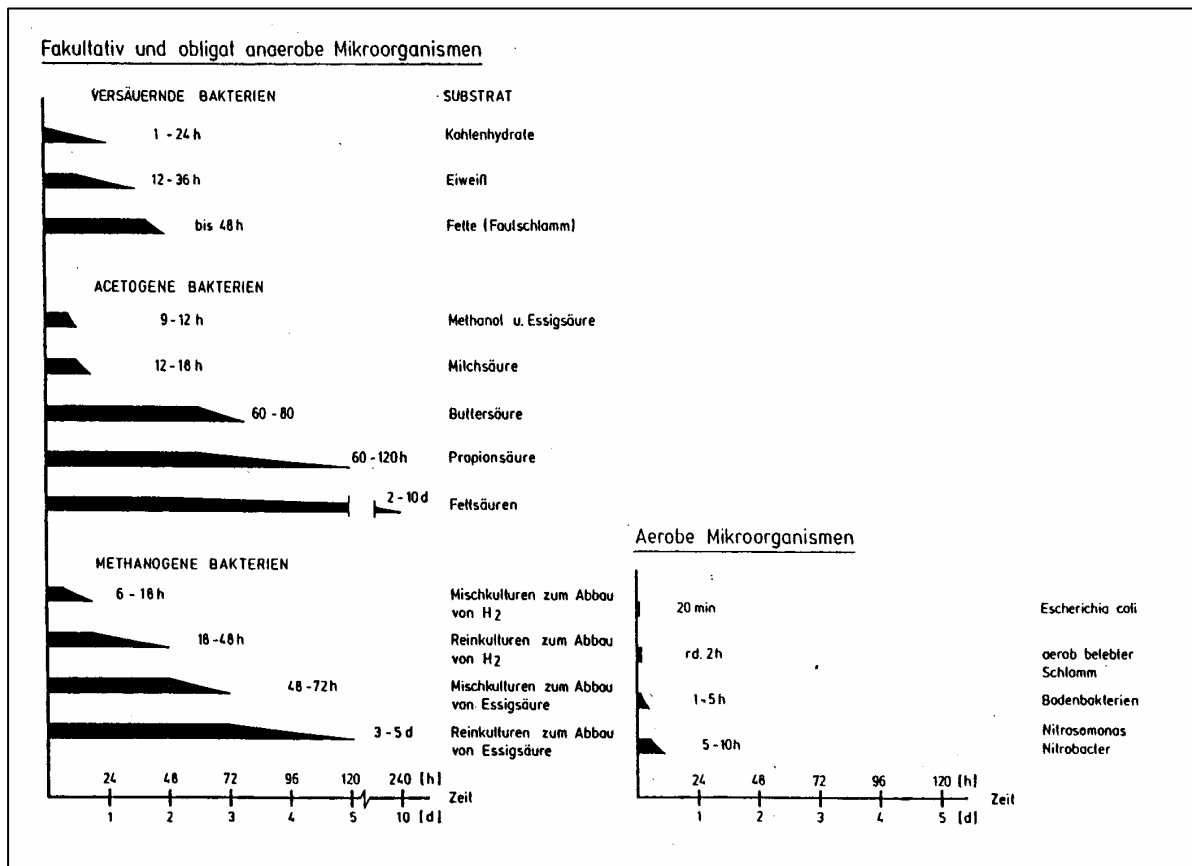


Abb.6: Gegenüberstellung der Generationszeiten aerober und anaerober Mikroorganismen (Anhaltswerte) aus: SAAKE/SEYFRIED 1986

### 5.2.4 Metabolismus der anaeroben Abwasserreinigung

Hier werden die wichtigsten Reaktionen der anaeroben Mikroorganismen beschrieben. Die Substratumsetzung wird dabei erheblich durch das Milieu (Temperatur, pH-Wert, etc.) beeinflusst.

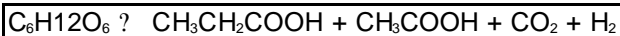
Die Bedeutung dieser Parameter ist ausführlich unter 10 erläutert.

Anders als aerobe Mikroorganismen, die organische Abwasserinhaltsstoffe simultan, nebeneinander zu energiearmen, anorganischen Endprodukten oxidieren, müssen fakultativ und obligat anaerobe Mikroorganismen die organischen Inhaltsstoffe in mehreren Abbauschritten in energiereiches Endprodukt umwandeln. Der anaerobe Metabolismus kann nur dann störungsfrei ablaufen, wenn die jeweiligen Stoffwechselschritte der verschiedenen Bakterienarten mit gleicher Geschwindigkeit nacheinander ablaufen; der am langsamsten ablaufende Teilschritt bestimmt bei der einstufigen

Methanisierung die Gesamt-Abbaugeschwindigkeit (SAAKE, SEYFRIED 1986). Die beschriebenen Stoffklassen: Kohlenhydrate, Fette, Eiweiße werden in 3 Stufen, wie in Abb.7 dargestellt, durch jeweils unterschiedliche Bakterienpopulationen abgebaut. Fakultative Anaerobier produzieren Exoenzyme, die die Makromoleküle hydrolysieren.

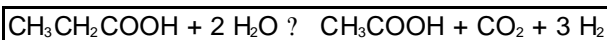
Die dabei entstehenden Kohlenhydrate, Fett- und Aminosäuren haben eine Länge von maximal 15 C-Atomen und können so durch die Zellmembran diffundieren (WIESMANN 1988)

Beispiel 1 (Umsetzung von Glucose zu Propion- und Essigsäure):



Ethanol und niedrige Fettsäuren können durch acetogene Bakterien zu Essigsäure umgesetzt werden.

Beispiel 2 (Umsetzung von Propionsäure zu Essigsäure):



Der freiwerdende Wasserstoff kann den Stoffwechsel seiner Erzeuger inhibieren. Methanbakterien (z.B. *Methanosarcina barkeri* und *Methanobacterium*) sind in der Lage den gebildeten Wasserstoff, unter gleichzeitiger Reduktion von  $CO_2$  zu  $CH_4$  umzusetzen (WIESMANN 1988).

Beispiel 3 (Umsetzung von Wasserstoff und  $CO_2$  zu Methan):

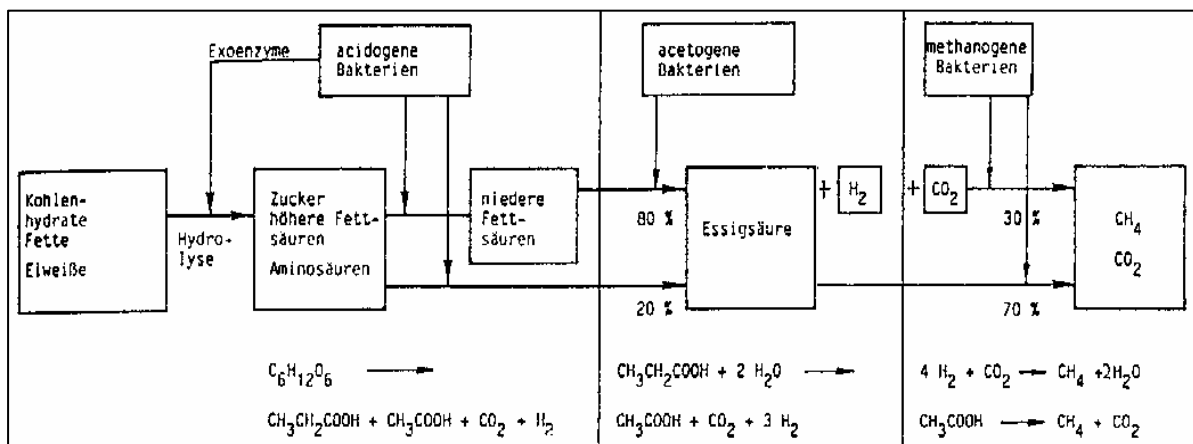
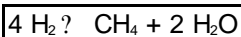
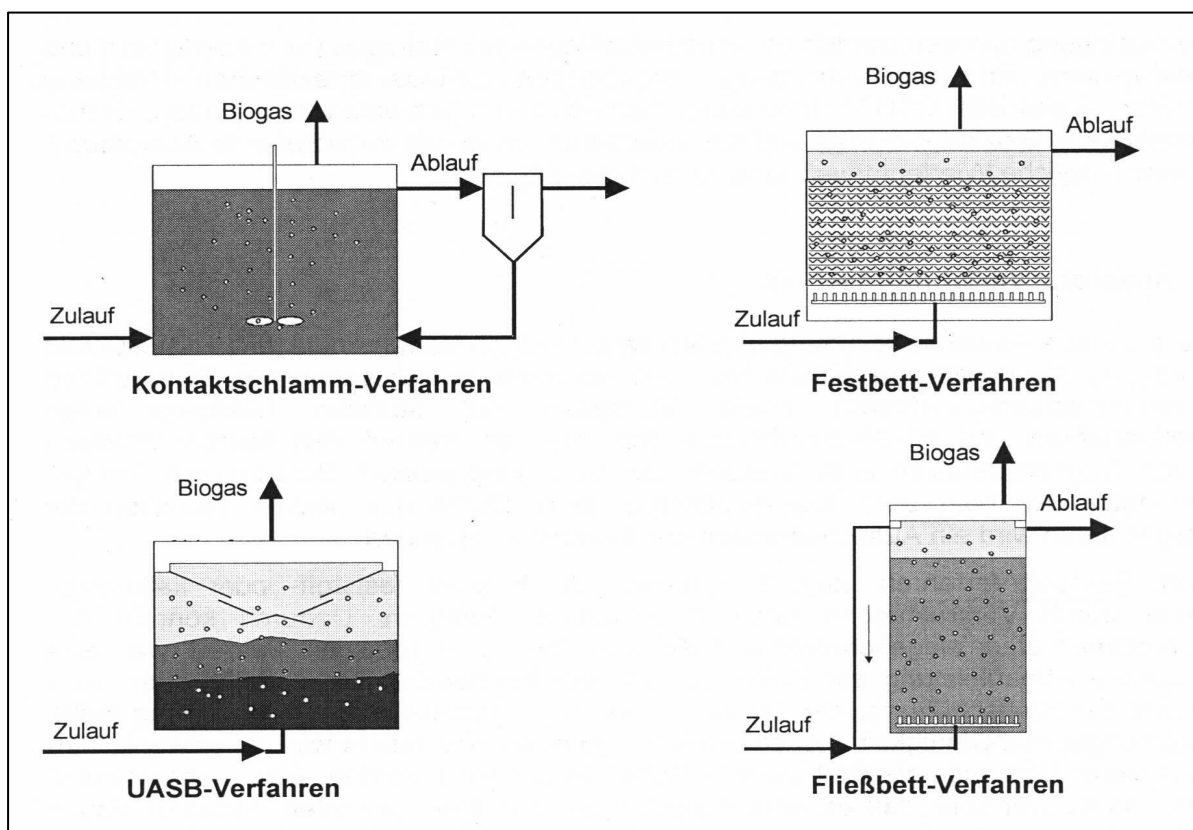


Abb.7 Die drei Stufen des anaeroben Substratabbaus am Beispiel der Glucose nach WIESMANN 1988, (verändert)

### 5.3 Suspendierte und immobilisierte Bakteriensysteme

In der Abwasserbehandlung sind suspendierte und immobilisierte Systeme gleich wichtig. Für die aerobe Behandlung von Abwässern mit gut abbaubaren organischen Stoffen werden vorzugsweise suspendierte Mikroorganismen eingesetzt. Tauchtropfkörper, eine Kombination suspendierter und immobilisierter Mikroorganismen, sind kostengünstige Verfahren, mit denen kleine Abwassermengen gereinigt werden können. In Pflanzenkläranlagen übernehmen sessile Bakterien auf Bodenkolloiden und in der Rhizosphäre die Mineralisationsleistung. Durch den Diffusionswiderstand des Biofilms sind aerobe Systeme ab 5 bis 10 kg CSB  $X m^{-3}$  sauerstofflimitiert.

Hochbelastete Industrieabwässer (Abwässer aus Brennereien, Zucker-, Stärke-, Obst- und Gemüsefabriken) werden deshalb vorzugsweise anaerob behandelt. Aufgrund des geringen Ertragskoeffizienten anaerober Bakterien sind immobilisierte Systeme (Festbett-, Schwebebett, Wirbelbettreaktoren) oder Bakterienaggregate (Pellets, Schlammbettreaktor) für die anaerobe Behandlung von Abwässern besonders geeignet. Eine Auswahl verschiedener Reaktortypen ist in *Abb.8* schematisch dargestellt. Gerade im Hinblick auf die Calcium-Problematik ist die Auswahl des geeigneten Reaktortyps besonders relevant (ALTHÖFER 2000). Dieser Sachverhalt findet unter 7.4 besondere Beachtung. Als Aufwuchsmaterialien haben sich z.B. Quarzsand, Kunststoffmaterialien wie Polypropylen, Polyethylen oder Sinterglaskörper bewährt. Ein noch neues Einsatzgebiet für Verfahren mit immobilisierter Biomasse ist die Behandlung relativ schwer abbaubarer, organischer Stoffe. Untersuchungen im Labor -und halbtechnischem Maßstab haben gezeigt, das für einige Problemstoffe wie z.B. Phenole, chlorierte und sulfonierte Aromaten der Abbau durch trägerfixierte Bakterien aufgrund der höheren Betriebsstabilität besser geeignet ist als durch suspendierte Systeme (BIDLINGMEIER 1997).

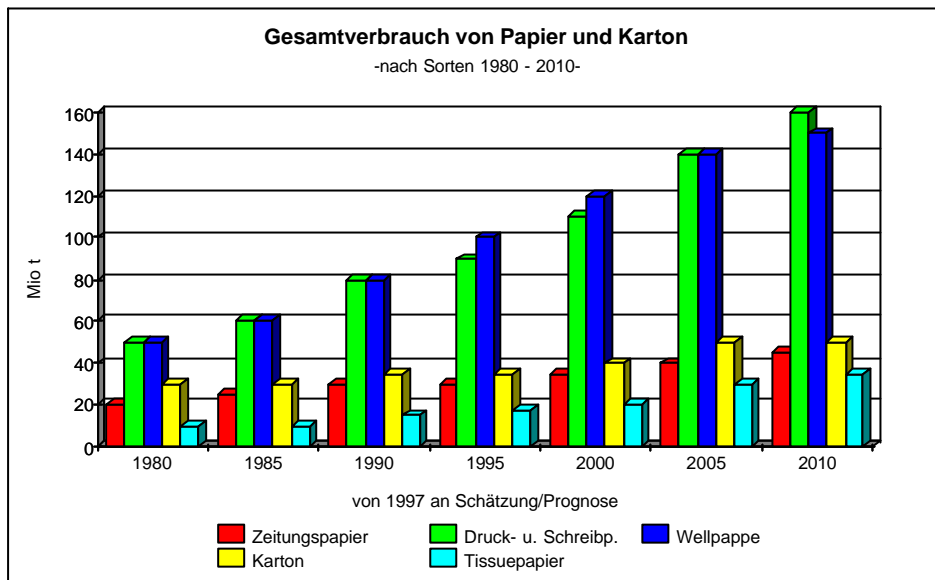


*Abb.8 Anaerobe Abwasserreinigungsverfahren in der Papierindustrie nach: SCHMID/DEMEL (PTS-Manuskript)*

## 6 Papierverbrauch und Frischwasserbedarf

### 6.1 Verbrauch von Papier und Karton nach Sorten 1980 - 2010

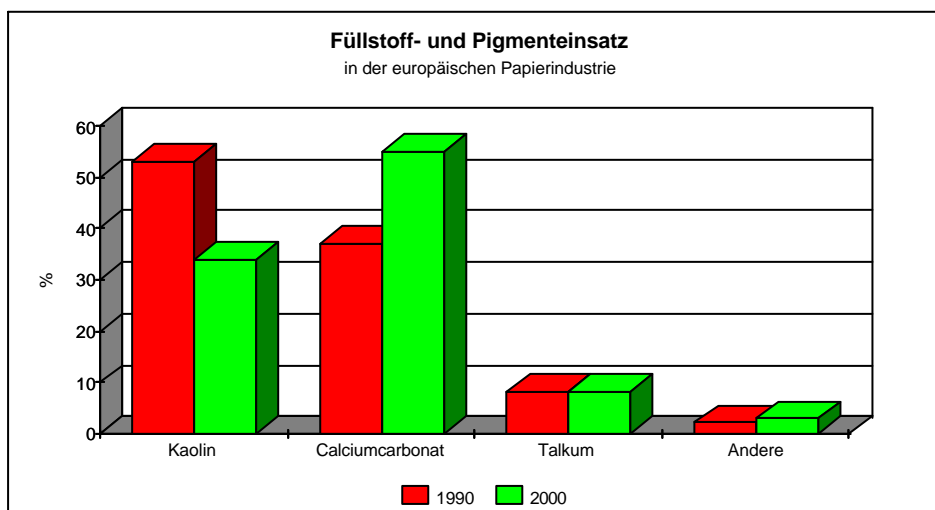
Die Notwendigkeit den spezifischen Frischwasserbedarf bei der Produktion verschiedenster Papierqualitäten weiter zu senken, verdeutlicht *Abb.9*. Gerade im Bereich der Druck- und Schreibpapiere, sowie Wellpappe ist mit steigender Nachfrage zu rechnen. Den Marktsegmenten Karton und Tissue prognostiziert man jährliche Steigerungsraten von mehr als 3% bis zum Jahr 2010.



*Abb.9* Erdweiter Verbrauch von Papier und Karton nach Sorten 1980 - 2010, Quelle: JAAKKO PÖYRÖY CONSULTING / Firmenschrift Watch Nr. 2/2001 von UPM-Kymmene, verändert

### 6.2 Füllstoff- und Pigmenteinsatz in der europäischen Papierindustrie

*Abb.10* zeigt den gestiegenen Einsatz von  $\text{CaCO}_3$  als Füllstoff und Pigment in der europäischen Papierindustrie. Im Zeitraum 1990 bis 2000 ist der Verbrauch von 37 auf 55 % gestiegen; dies entspricht einem Bedarfssteigerung von 6,8 auf 10 Mio t/a. Der Bedarf an Kaolin ist im gleichen Zeitraum um etwa 20 % auf 34 % gesunken. Aus Kostengründen ist mit einer weiteren Verdrängung des Kaolin als Füllstoff zugunsten von  $\text{CaCO}_3$  zu rechnen.

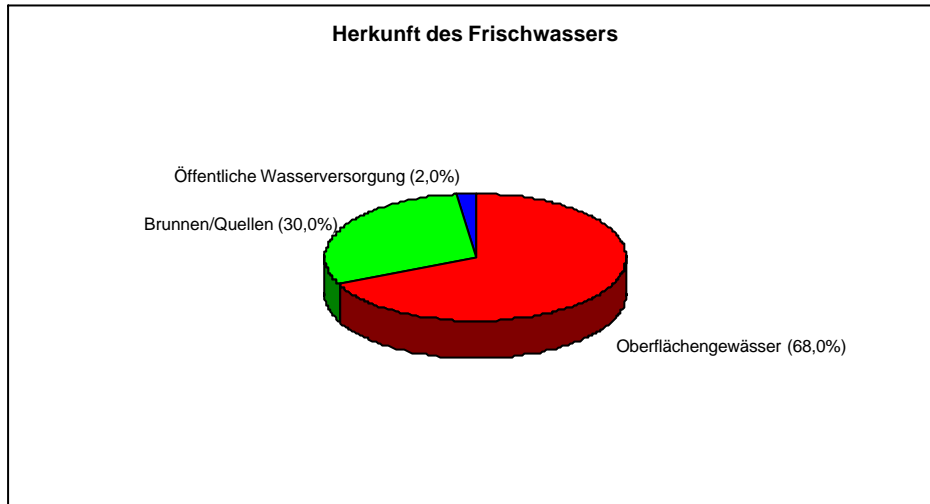


*Abb. 10* nach BISCHOFF/HAMM 1999, verändert

### 6.3 Herkunft des Frischwassers

Wie *Abb.11* zeigt, wird nach DEMEL/SCHMID derzeit Frischwasser zu 68% aus Oberflächengewässern, zu 30% aus Brunnen oder Quellen und zu 2% aus der öffentlichen Wasserversorgung entnommen.

Je nach Herkunft des Wassers müssen Gebühren zwischen wenigen Cent „Wasserpennige“ und ca. 1€/m<sup>3</sup> veranschlagt werden (vgl. *Tab.2.*).



*Abb. 11 Herkunft des Frischwassers, nach Demel/Schmid, (PTS-Manuskript), verändert*

### 6.4 Frisch- und Abwasserkosten

Alle Fabriken, die Oberflächenwasser entnehmen, müssen dies vor der Verwendung reinigen. Der Aufwand variiert entsprechend dem meist natürlichen Verschmutzungsgrad des Flusses und den Betriebsanforderungen. Die Reinigung besteht meist aus mechanischen- (Grob-Feinrechen) und chemisch-physikalischen-Methoden (Enteisenung mit Belüftung und anschließender Ausfällung von Eisenhydroxid im alkalischen Milieu). Werden sehr hohe Anforderungen an die Qualität des Wassers gestellt, schließt sich in einigen Fällen noch eine Feinreinigung mittels Kiesfilter an. Bei hohen Schwebstoffgehalten werden zusätzlich Flockungsmittel wie Natriumaluminat, Aluminiumsulfat oder Polyacrylamid (vgl. 10.4.17) eingesetzt. Höherer Belastung mit gelösten organischen Inhaltsstoffen bzw. Mikroorganismen begegnet man nach der Klärung mit Zusatz von Bioziden und vereinzelt auch noch mit leichter Chlorierung, beides um Schleimbildung zu vermeiden. Brunnenwasser bedarf nur selten der Aufbereitung; in einigen Fällen muß ein hoher Eisengehalt durch Belüftung und Alkalisierung oder mittels Kalkmilch reduziert werden (ZIPPEL 1999).

Wenn sich heute in Deutschland die Wasserkosten gemäß *Tab.2* bereits auf 4,50 EUR/t Papier summieren -in einigen Fällen liegen sie noch deutlich höher-, dann zeigt dies eindrucksvoll, daß Wasser als Kostenfaktor von größter Bedeutung ist. Es zählt damit zu den die Standortqualität bestimmenden Wirtschaftsfaktoren.



Tab. 2 nach ZIPPEL 1999, verändert

Frischwasserkosten	
Förderung	ca. 0,005 EUR/m <sup>3</sup>
Aufbereitung	0,03 - 0,25 EUR/m <sup>3</sup>
Wasserentnahmegebühr	0 - 1,10 EUR/m <sup>3</sup>
<b>Mittlere Frischwasserkosten</b>	<b>ca. 0,75 EUR/t Papier</b>
Abwasserkosten	
Behandlung	0 - 1 EUR /m <sup>3</sup>
Abwasserabgabe	0 - 0,50 EUR/m <sup>3</sup>
Schlamm Entsorgung	0 - 0,50 EUR/m <sup>3</sup>
<b>Mittlere Abwasserkosten</b>	<b>0,35 EUR/m<sup>3</sup> entspr. 4,50 EUR/t Papier</b>

### 6.5 Reduzierung des spezifischen Frischwasserbedarfs

Durch Mehrfachnutzung und Reinigung des Prozesswassers im Rahmen von Kreislaufeinengungen konnte der spezifische Frischwasserbedarf in den letzten 100 Jahren drastisch gesenkt werden.

Abb.12 zeigt, daß Anfang des 20. Jahrhunderts noch 500 -1000 m<sup>3</sup> Wasser erforderlich waren um eine Tonne Papier zu erzeugen. Mit der vollständigen Schließung des Wasserkreislaufs Anfang der 70er Jahre -durch einige Verpackungshersteller- sank der Bedarf auf ca. 50 m<sup>3</sup>/t Produkt. Abhängig vom Produkt haben einige moderne Papierfabriken einen spezifischen Frischwasserbedarf von nur 1,5 m<sup>3</sup>/t Produkt; hier wird lediglich das über der Papiermaschine verdampfende Wasser ersetzt.

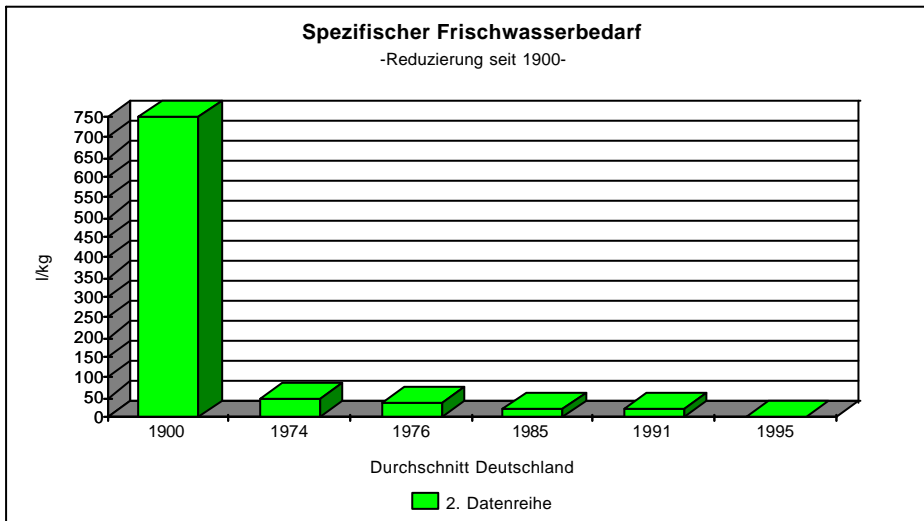


Abb.12 aus: WfP 4/02, verändert

## 6.6 Frischwasserbedarf im internationalen Vergleich

Abb.13 zeigt den spezifischen Frischwasserbedarf für Deutschland, Mitteleuropa (Deutschland, Benelux Länder, Schweiz und Österreich), Nordamerika und Japan im Vergleich. Die Prognose für das Jahr 2020 zeigt, daß sich der spezifische Frischwasserbedarf in Nordamerika und Japan zwar um die Hälfte verringern wird, aber dann immer noch doppelt so hoch sein wird wie in Mitteleuropa (HAMM/GÖTTSCHING 2002)

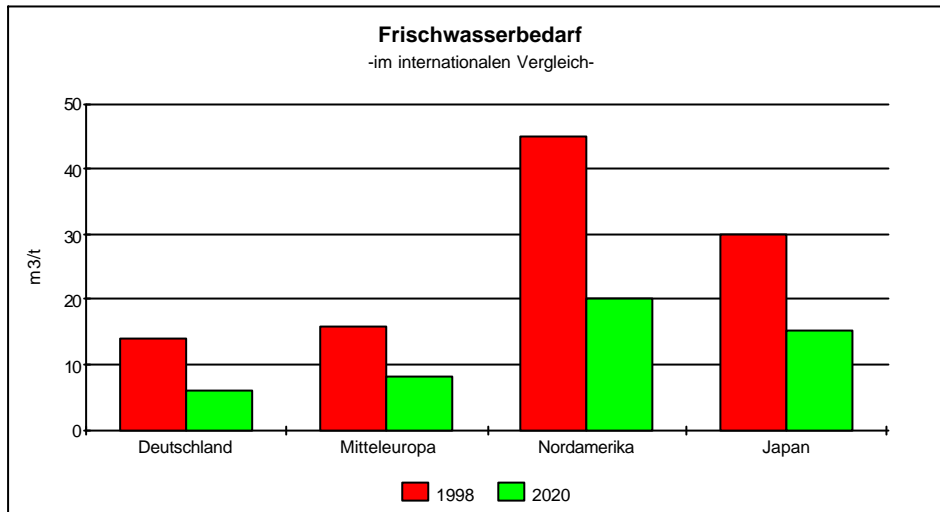


Abb. 13 Frischwasserbedarf im internationalen Vergleich aus: WfP 4/02, verändert

## 7 Chancen und Risiken der Kreislaufschließung

### 7.1 Kreislaufschließung mit integrierter anaerober/aerober Reinigungsstufe

Bereits vor etwa 20 Jahren wurden mit viel Engagement Wasserkreisläufe geschlossen. Aufgrund der fehlenden wirksamen Kreislaufwasserreinigung kam es jedoch zu einer derart störenden Anreicherung von Stoffen, sowie Wachstum von Mikroorganismen mit den entsprechenden Auswirkungen, daß ein großer Teil dieser Fabriken den Wasserkreislauf wieder öffnen mußte. Die in Abb.14 dargestellte Wasserführung entspricht der untersuchten Papierfabrik 4. Hier werden 100 % des Bioklarwassers an den Verbrauchsstellen der Aufbereitung und der Papiermaschine (PM) anstelle von Frischwasser verwendet. Von den anfallenden Reststoffen wird Belebtschlamm in der Produktion verarbeitet (vgl. Abb.31-32), nur die sortierten Rejekte verlassen das System. Biogas aus der Anaerobie dient als Energiequelle. Vor der Verwendung wird das Biogas in einem Gaswäscher vom Schwefel befreit, der dann als elementarer Schwefel der externen Verwertung zugeführt wird.

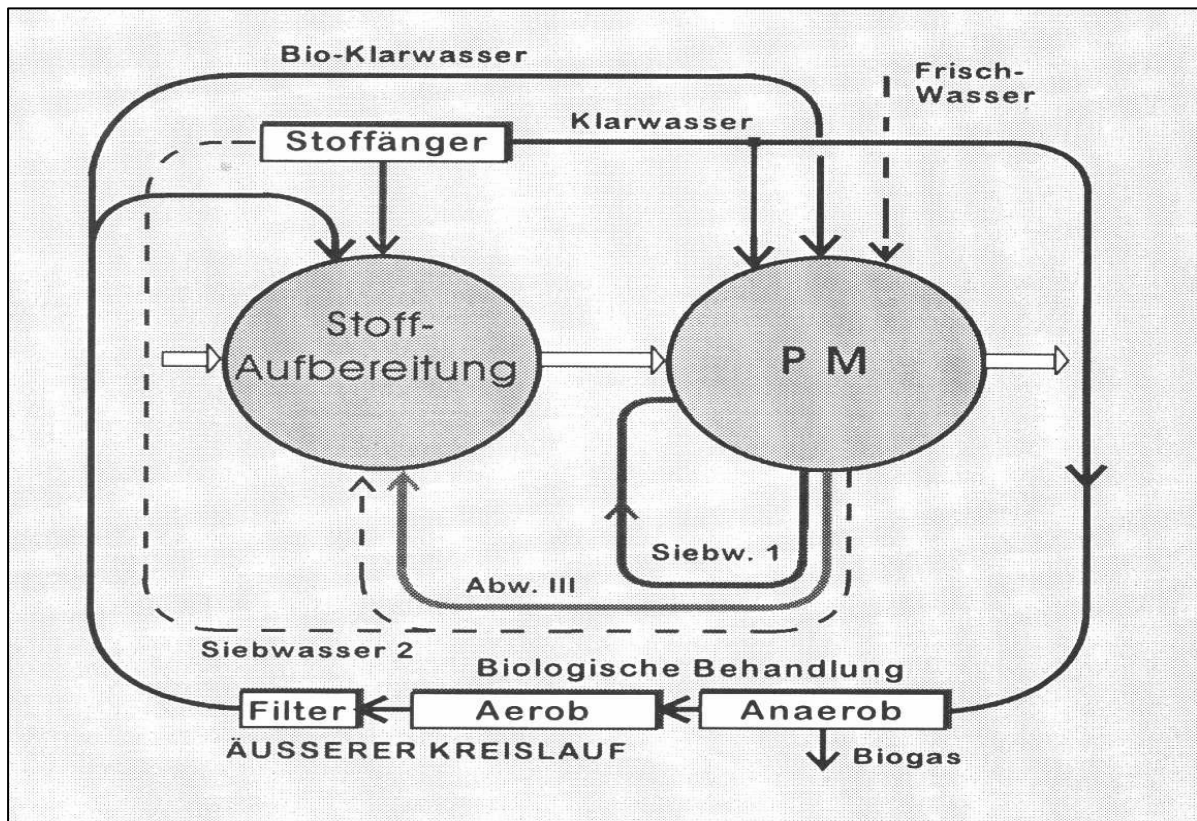


Abb. 14 Geschlossener Kreislauf mit kombinierter anaerober- aerober Reinigung nach ZIPPEL 1999

Vor dem Einbau der biologischen Behandlungsstufen in den Wasserkreislauf waren u.a. das Produkt sowie die Abluft der Fabrik mit störenden Geruchsstoffen -bedingt durch verschiedene organische Säuren, wie Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Milchsäure, -belastet. Tab.3 zeigt wesentliche Parameter im Prozesswasser vor und nach der Installation der Kreislaufwasserbehandlung (KWB). Trotz eines hohen Gesamtwirkungsgrades der Anlage -86,4 % CSB-Eliminierung und 97,8 % BSB<sub>5</sub>-Eliminierung- liegen die CSB- und BSB<sub>5</sub>-Werte mit 6.400 und 3.800 mg/l auf sehr hohem Niveau. Mit Ausnahme der Buttersäure werden auch die geruchsbildenden niedermolekularen Säuren nicht ausreichend abgebaut. Besonders kritisch ist die Situation im Bereich der Salze. Die Calcium-Belastung liegt mit 500 mg/l immer noch auf hohem Niveau. Beim Chlorid-Gehalt hat sich sogar ein leichter Anstieg eingestellt. Es ist zu berücksichtigen, daß im Zuge der KWB-Installation die PM 5 stillgelegt und die PM 6 neu in Betrieb genommen wurde; dies hat möglicherweise zu einer produktionsbedingten Änderung der Prozesswasserzusammensetzung geführt. Von besonderem Interesse sind vor diesem Hintergrund Ergebnisse, die durch zusätzliche Integration des AZE-Verfahrens zwischen Aerob- und Anaerobstufe, im Rahmen der Versuche erreicht wurden. Hier bot sich erstmalig die Gelegenheit in einer großen deutschen Papierfabrik mit vollständig geschlossenem Wasserkreislauf das neue AZE-Verfahren im Betrieb unter Realbedingungen zu testen. Die Ergebnisse sind unter 11.3 dargestellt.

Tab. 3 Inhaltsstoffe des Kreislaufwassers von Papierfabrik 4, nach ZIPPEL 1999, verändert

Parameter	Einheit	vor Inbetriebnahme KWB (PM 4 + 5)	nach Inbetriebnahme KWB (PM 4 + 6)
CSB	mg/l	32.800	6.400
BSB <sub>5</sub>	mg/l	15.700	3.800
Wasserhärte	°dH	375	70
Calcium	mg/l	2.650	500
Sulfat	mg/l	1.350	375
Chlorid	mg/l	430	480
Essigsäure	mg/l	6.300	890
Propions.	mg/l	600	350
Buttersäure	mg/l	350	< 2
Milchsäure	mg/l	6.600	1.700
pH-Wert	-	6,3	7,2
Leitfähigkeit	mS/cm	9,0	5,0

## 7.2 Vorteile der Kreislaufschließung

Die vollständige Schließung des Wasserkreislaufs führt zur abwasserlosen Papierfabrikation. Die Reduzierung des Frischwasserbedarfs auf ein Minimum bedeutet für viele Papierfabriken Einsparungen bei den Frischwasserabgaben.

Da die Produktion abwasserfrei ist, entfällt die Abwasserabgabe; die Belastung des Vorfluters wird auf Null reduziert. Dieser Sachverhalt gewinnt vor dem Hintergrund neuer gesetzlicher Regelungen an Bedeutung. Zunehmende Wärmebelastung hat zur Festlegung strenger Temperaturgrenzwerte für gereinigte Abwässer geführt. Nicht selten ist die Installation von Kühleinrichtungen erforderlich. Die neue EU-Fischgewässerrichtlinie gibt zusätzlich -abhängig von den Fischpopulationen- zulässige Höchsttemperaturen vor. Weiterhin hat die im Dezember 2000 in Kraft getretene EU-Wasserrichtlinie die Herstellung eines guten ökologischen und chemischen Zustandes von Oberflächengewässern und Grundwasser zum Ziel. Im Gegensatz zu bisherigen gesetzlichen Regelungen kommt es nicht nur auf Summenparameter, sondern auch auf prioritäre Einzelstoffe an, die sofern von ihnen ein Gefährdungspotential ausgeht, gänzlich eliminiert werden sollen. Die abwasserlose Papierherstellung gewährleistet unter den genannten gesetzlichen Rahmenbedingungen eine gewisse Standortunabhängigkeit.

Ferner wird das nach der EU-IPPC-Richtlinie vorgesehene Genehmigungsverfahren mit Öffentlichkeitsbeteiligung bei einer abwasserlosen Produktionsweise sicherlich zügiger durchzuführen sein (HAMM, GÖTTSCHING 2002).

Produktionstechnische Vorteile liegen in einer Erhöhung der Kreislaufwassertemperatur in Folge der Schließung. Dies ermöglicht eine beschleunigte Entwässerung der Papierbahn auf der Siebpartie (vgl. Abb. 1). Es wird ein schnellerer Betrieb der Papiermaschine bei gleichbleibender Trocknungskapazität möglich. Der Vorteil einer höheren Kreislaufwassertemperatur wird in Zukunft noch größere Bedeutung erlangen. Mit thermophilen Anaerobverfahren werden in Versuchsanlagen bereits gute Abbauleistungen bei Temperaturen > 55 °C erreicht (JAHREN, RINTALA 1997).

Die Summe der genannten Faktoren schlägt sich letztendlich in günstigeren Ökobilanzen von Papierprodukten nieder. Über große Erfolge der Kreislaufschließung in einer Zeitungspapierfabrik berichten DORICA et al. 1996. Durch Implementierung verschiedener Reinigungsstufen in den Wasserkreislauf konnten die Parameter CSB, Färbung, Sulphat, Al, Ca, Cl und SiO<sub>2</sub> im Ablauf der Reinigungsanlage auf Werte unterhalb des dortigen Oberflächenwassers reduziert werden.

Die wesentlichen Vorteile einer Kreislaufschließung sind in *Abb.15* zusammengefaßt.

- ? Frischwasserbedarf beschränkt sich auf den Ersatz verdunsteten Wassers
- ? Kein Abwasseranfall, damit Wegfall der Abwasserabgabe
- ? Keine chemische- oder thermische Belastung des Vorfluters
- ? Standortunabhängigkeit: Erhöhung der Produktionskapazität unabhängig von der Vorflutergröße und -qualität, Produktion in wasserarmen Regionen
- ? Technology-Export
- ? Verbesserung der Ökobilanz von Papierprodukten

*Abb.15 Vorteile der Kreislaufschließung*

### 7.3 Einsparungspotential bei geschlossenem Kreislauf -Fallbeispiel-

Ein fiktives Fallbeispiel macht das gewaltige Einsparpotential einer Kreislaufschließung deutlich (*Tab.4*). Wie bereits erwähnt, sind die Frischwasserkosten regional sehr unterschiedlich. Die veranschlagtem 10 Cent/m<sup>3</sup> Frischwasser sind niedrig angesetzt, hinzu kommen Einsparungen in der Frischwasseraufbereitung. Als Indirekteinleiter, muß der Betreiber jedoch in eine Kreislaufwasserbehandlungsanlage (KWB), die in der Regel aus einem kombinierten Anaerob-Aerobverfahren besteht, investieren. Die Investition kann sich bereits nach drei Jahren lohnen. Nach Installation eines Anaerobverfahrens kommen zu den Einsparungen noch Erträge aus der Biogasnutzung hinzu.

*Tab.4 Fallbeispiel: Indirekteinleiter*

Fallbeispiel: Deutsche Papierfabrik, Indirekteinleiter		
Jahresproduktion:	100.000 t Wellpappe	
Rohstoff:	100 % Altpapier	
Frischwasser:	Oberflächenwasser	
Spez. Abwassermenge:	3,5 m <sup>3</sup> /t	
<u>Einsparpotential</u>		
Abwasserentsorgungskosten:	525.000 €/a	
Frischwassereinsparung:	35.000 €/a	(Basis 10 Cent/m <sup>3</sup> )
Energiekosten zur		
Frischwassererwärmung:	100.000 €/a	
Biogasnutzung:	60.000 €/a	
Summe:	<u>720.000 €/a</u>	

### 7.4 Risiken der Kreislaufschließung/-einengung

Anorganische Inhaltsstoffe -v.a. CaCO<sub>3</sub> u.a. Salze- beschleunigen die Korrosion; Kalkablagerungen führen zu Verkrustungen an Vakuumpumpen, Sieben und Spritzdüsen.

In Abwasserreinigungsanlagen wird Biomasse durch  $\text{CaCO}_3$  verdrängt und durch Anlagerung inaktiviert; dies führt in zahlreichen Fällen zur Überschreitung gesetzlicher Einleitungsgrenzwerte. Die Kreislaufschließung führt neben einer pH-Absenkung zusätzlich zu einer Steigerung des CSB-Wertes. Die Aufkonzentrierung verschiedener Inhaltstoffe bringt weitere Probleme mit sich: Ca kann in Abhängigkeit von pH-Wert und Temperatur zu Kalkausfällungen führen, die zuerst Düsen von Reinigungsanlagen und auch Rohrleitungen verstopfen.  $\text{SO}_4$  bildet die Basis für erhöhte Geruchsbelastung durch  $\text{H}_2\text{S}$  Bildung; hier sind die Emissionsrichtlinien der TA Luft einzuhalten. Durch die Bildung von niedermolekularen Säuren verstärkt sich ebenfalls die Geruchsbelastung der Prozesse und damit der Betriebsumgebung und auch der Papierprodukte (HABETS, KNELISSEN 1997). Die erhöhte Salzfracht bedingt verstärkte Korrosion im Rohrleitungs- und Anlagenbereich sowie verminderte Wirkungsgrade beim Einsatz, insbesondere kationisch geladener chemischer Papierhilfsmittel (PICHON, NIVELON, CHARLET 1996). Von weitreichender Bedeutung sind außerbetriebliche Auswirkungen: bei einer Schließung des Wasserkreislaufs, muß mit einer Anreicherung von anorganischen und organischen Inhaltsstoffen im Altpapier-Kreislauf gerechnet werden, was wiederum negative Auswirkungen auf das Recycling sowie die Entsorgung (Deponieren, Verbrennen oder Kompostieren) hat (DIEDRICH et al. 1996). **Unter den Autoren besteht Einigkeit, daß die Ablagerung von  $\text{CaCO}_3$  mit sämtlichen Folgeerscheinungen zu den vordringlichsten Problemen der Kreislaufschließung in der Papierindustrie zählen (vgl. 3).**

Abb. 16.1-16.5 zeigen Kalkablagerungen, wie sie sich im eingeeengten oder geschlossenen Kreislauf nach kurzer Zeit einstellen können. Abb. 16.1 zeigt die Zulaufleitung für ein Belebtschlammbecken im neuen Zustand. Bereits nach einem Monat finden sich starke Kalkablagerungen (Abb. 16.2). In der 20 fachen Vergrößerung (Abb. 16.3) zeigt sich die vollständige Verkrustung von Edelstahlrohr und Behälterinnenwand. Weitreichende Folgen hat die in Abb. 16.5 dargestellte Verkalkung der anaeroben Biomasse, auch als „Pellets“ bezeichnet. Es handelt sich um eine Probe von Pf 7. Während die in Abb. 16.4 dargestellten Pellets nur geringe Kalkauflagerungen aufweisen, tritt in Pf 7 eine massive Behinderung des anaeroben Stoffwechsels durch  $\text{CaCO}_3$  auf, die sich in einer reduzierten CSB-Eliminierung widerspiegelt (vgl. Tab. 9). Kalkausfällungen verschiedenster Art führen in allen 7 untersuchten Betrieben zu massiven Störungen des Produktionsprozesses.



Abb. 16.1 Edelstahlrohr, neu



Abb. 16.2 Kalkablagerung



Abb. 16.3 Kalkablagerung, 20X

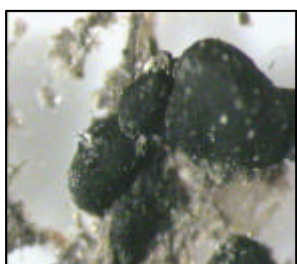


Abb. 16.4 Anaerobier, 20X



Abb. 16.5 Anaerobier unter Kalk, 20X

Die wesentlichen Nachteile einer Kreislaufschißung sind in Abb.17 zusammengefasst.

<p>? <b>CaCO<sub>3</sub></b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>- Verkrustungen an Vakuumpumpen, Sieben und Spritzdüsen und Rohren</li><li>- Verdrängung und Inaktivierung von Mikroorganismen in anaeroben und aeroben Abwasserreinigungsanlagen</li></ul> <p>? Korrosionsprobleme durch Aufsalzung (v.a. durch Chlorid- und Ca-Verbindungen)</p> <p>? Geruchsprobleme durch anaerobe Zustände (insbesondere durch niedermolekulare Säuren)</p> <p>? Beeinflussung der Produktqualität</p> <p>? Verschlechterung der Papiermaschinenabluft</p> <p>? Verminderte Wirkung von kationischen Hilfsmitteln zur Papierherstellung (z.B. durch Calcium)</p>
--

Abb. 17 Risiken der Kreislaufschißung

## 8 Verfahren zur Reduzierung des Calciumgehalts im Kreislaufwasser

Bevor die Verfahren im einzelnen vorgestellt werden, soll zunächst ein kurzer Überblick gegeben werden. Es handelt sich um Erfahrungswerte, die mit den jeweiligen Methoden in der Papierindustrie gesammelt wurden. Grundsätzlich muß zwischen Verfahren die der Konditionierung des Prozesswassers dienen und Verfahren der Calcium-Entfernung unterschieden werden.

Eine Reduzierung der Calciumzufuhr in das "System Papierfabrik" läßt sich aufgrund vorgegebener Altpapier-Verwertungsquoten kaum realisieren. Die Absenkung der Calcium-Fracht durch gesteigerte Frischwassernutzung kommt einer Öffnung des Wasserkreislaufs gleich und ist ökologisch wie ökonomisch nicht vertretbar. Verfahren zur weiteren Aufbereitung und Enthärtung des Kreislaufwassers kommt somit besondere Bedeutung zu. Maßnahmen wie die Magnetfeldbehandlung, der Einsatz von Verkrustungsinhibitoren und Komplexbildnern, sowie die Säureentcarbonisierung dienen der Konditionierung des Prozesswassers; eine Calcium-Entfernung findet nicht statt. Aussagen über die Wirksamkeit von Permanent- oder Elektromagneten sind widersprüchlich und bislang nicht ausreichend gesichert; fraglich ist auch eine Wirksamkeit bei hohen Temperaturen. Die Säureentcarbonisierung führt zu einer weiteren Erhöhung der Salzfracht im Kreislaufwasser; Inhibitoren und Chelatbildner können zur Eutrophierung von Gewässern beitragen und sind daher problematisch (ALTHÖFER, APOSTOLAKOU 2002). Tab. 5 gibt einen Überblick über Verfahren zur Calcium-Eliminierung, wie sie in der allgemeinen Wasseraufbereitung eingesetzt werden; ihre Eignung für die Papierindustrie ist z.T. noch nicht dokumentiert. Zu den Fällungsverfahren sind die NaOH-, Ca(OH)<sub>2</sub>-Entcarbonisierung und der CO<sub>2</sub>-Entzug durch CO<sub>2</sub>-Strippung zu rechnen. Die erstgenannten Verfahren unterscheiden sich vor allem durch den Einsatz von Natronlauge anstelle der Kalkmilch. Der in herkömmlichen Belebtschlammanlagen stattfindende CO<sub>2</sub>-Entzug wird in der Literatur öfters als kostengünstige Technik zur Calcium-Eliminierung dargestellt; die unkontrollierte Anreicherung von CaCO<sub>3</sub> im Reaktionsraum führt jedoch gleichzeitig zu einer verminderten Stoffwechsellistung der Biomasse (vgl. 5.2.1). Gerade im Rahmen von Kreislaufschißungen liegt oft bereits eine Überlastung der bestehenden biologischen Stufen vor, so daß eine weitere Verschlechterung des Stoffaustauschs zwischen Prozesswasser und Biomasse zu

vermeiden ist. Eine Herabsetzung der mikrobiellen Stoffumsatzgeschwindigkeit durch erhöhten Diffusionswiderstand äußert sich weiterhin in einem Anstieg des -für geschlossene Systeme typischen- refraktären CSB. Membranverfahren mit entsprechender Membranporenweite lassen sich grundsätzlich auch für die Enthärtung einsetzen. Bei hochbelasteten Abwässern stellen sich jedoch Probleme durch "Fouling" oder "Scaling" ein, die zu Membranverblockungen führen (GROVES, BINDOFF 1985). Für eine betriebssichere Verfahrensführung müssen dann chemische Konditionierungsmittel wie Inhibitoren und pH-Regulanzien eingesetzt werden, deren Nachteile bereits genannt wurden. Ionenaustauschverfahren und Elektrodialyse zur Enthärtung von Kreislaufwasser sind in der Papierindustrie großtechnisch nicht realisiert. JOORE, VERSTRAETEN und HOOIMMEIJER (1998) berichten jedoch über erfolgreiche Versuche mit einer Membran-Elektrodialyse, die im Ablauf eines Membran-Bioreaktors plaziert war. Die reinen Betriebskosten sollen sich -ohne Vorbehandlung und Entsorgung des anfallenden Konzentrats- auf Hfl. 0,40/m<sup>3</sup> Prozesswasser belaufen.

Tab.5 Verfahren zur Ca-Eliminierung (nach HAMM 1999, verändert)

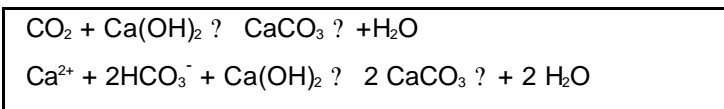
Verfahren	Ca-Eliminierung	Betriebserfahrungen	Chemikalienbedarf	Reststoffanfall	Investitionskosten
NaOH-Zusatz	Xx	x	xxx	xxx	xx
Ca(OH) <sub>2</sub> -Zusatz	Xx	x	xxx	xxx	xx
CO <sub>2</sub> -Entzug	Xx	x	xxx	xxx	xx
Membran-Verfahr.	Xxx	x <sup>2)</sup>	x	xx <sup>1)</sup>	xxx
Ionenaustausch	Xxx	x <sup>2)</sup>	xx	x <sup>1)</sup>	xxx
Elektrodialyse	Xxx	x <sup>2)</sup>	x	x <sup>1)</sup>	xxx
Eindampfung	Xxx	x <sup>2)</sup>	x	x <sup>1)</sup>	xxx
Xxx hoch/groß, xx mittel, x gering, 1) Konzentrate, 2) im Labor- und Pilotmaßstab					

Eine Kreislaufwasserkonditionierung kann nur lokal -einzelne Anlageteile betreffend- zu einer Entschärfung der Ca-Problematik führen. Die Vielzahl der unter 7.4 genannten Negativ-Effekte hoher Ca-Konzentrationen lassen sich nur durch eine Ca-Eliminierung beherrschen. Im folgenden sollen daher Chemismus bzw. Aufbau und Enthärtungseffizienz der genannten Verfahren zur Ca-Eliminierung näher betrachtet werden.



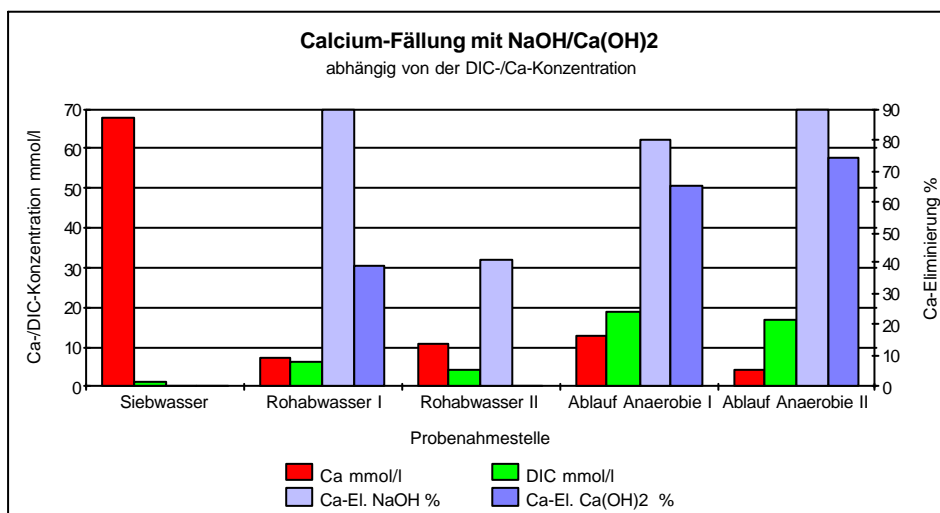
### 8.1 NaOH- und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Entcarbonisierung

Bei den Fällungs-entcarbonisierungsverfahren wird  $\text{CaCO}_3$  durch Verschiebung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts ausgefällt. Dies kann durch Zugabe von Calciumhydroxid (Kalkentcarbonisierung) oder Natronlauge (NaOH-Entcarbonisierung) erfolgen. Beim Einsatz von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  wird dieses Gleichgewicht zweifach gestört. Es wird sowohl die Konzentration an Ca-Ionen erhöht, als auch werden Kohlensäure und Hydrogencarbonat-Ionen in Carbonat-Ionen umgewandelt. Die Reaktion ist in *Abb. 18* dargestellt.



*Abb. 18* Kalkentcarbonisierung mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

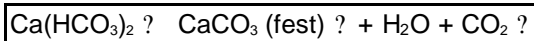
In *Abb. 19* ist die Enthärtungseffizienz der NaOH- und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Fällungsverfahren bei verschiedenen Ca- und DIC-Ausgangskonzentrationen dargestellt. Voraussetzung für eine Ca-Eliminierung ist eine ausreichend hohe Hydrogencarbonat-Konzentration -hier dargestellt als DIC (Dissolved Inorganic Carbon) = gelöst vorliegender anorganischer Kohlenstoff. Bei niedrigen DIC-Werten im Rohabwasser II konnte mit NaOH eine ca. 40%ige Ca-Eliminierung erreicht werden, während die Kalkmilchfällung keine Wirkung zeigte. Insgesamt liegt die erreichbare Enthärtung beim Einsatz von Natronlauge höher; im Ablauf der Anaerob-Stufe konnten Ca-Eliminierungsraten zwischen 80 und 90 % nachgewiesen werden. Die Ergebnisse mit Kalkmilchfällung liegen hier etwa 10 % niedriger. Infolge höherer Kosten für die Natronlauge-Beschaffung sind für die NaOH-Entcarbonisierung spezifische Betriebskosten von ca. 0,40 €/m<sup>3</sup> zu veranschlagen. Kalkmilchfällungen führen zu akzeptablen Enthärtungsergebnissen; es sind jedoch erhöhte Aufwendungen für die Bevorratung und Dosierung der Kalkmilch und das gestiegene Carbonatschlammvolumen (Entsorgung) zu berücksichtigen.



*Abb. 19* Ca- Fällung mit NaOH/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$  abhängig von der Ca-/DIC-Konzentration (nach HAMM et al. in: das Papier 1/2001, verändert)

## 8.2 CO<sub>2</sub>-Entzug

Die Bildung von CaCO<sub>3</sub>, entsprechend der in *Abb.20* dargestellten Gleichgewichtsreaktion, ist pH- und Temperatur abhängig. Eine Erhöhung der Temperatur und des pH-Wertes verschiebt die Reaktion in Richtung höherer CaCO<sub>3</sub>-Konzentrationen. Die Auswertung mehrerer Versuche zur Prozesswasserenthärtung in der Papierindustrie hat gezeigt, daß die CaCO<sub>3</sub>-Bildung durch weitere Faktoren bestimmt wird. Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte AZE-Verfahren basiert auf o.g. Chemismus. Verfahren und weitere für die Enthärtung wesentliche Faktoren werden unter 9.1 - 9.2 vertieft behandelt.



*Abb.20 CO<sub>2</sub>-Entzug*

## 8.3 Membranverfahren

Das Grundprinzip aller 4 in diesem Zusammenhang zu nennenden Verfahren ist die Filtration. Sie unterscheiden sich vor allem nach Trennschärfe bzw. Partikelgröße und zeichnen sich durch steigende Druckdifferenz bei zunehmender Feinheit aus. *Abb.22* vermittelt Anhaltswerte über die Porenweite der Verfahren einerseits, sowie Größenbereiche verschiedener abzuscheidender Stoffe andererseits. Für eine effektive Reinigung des Betriebswassers oder Rückgewinnung von Streichpigmenten, bedarf es zumindest der Ultrafiltration, eventuell ergänzt durch eine nachgeschaltete Nanofiltration. Daher sollen diese beiden Methoden im Vordergrund der Betrachtung stehen. Als Membranmodule werden Rohr- oder Plattenmodule gemäß *Abb.21* eingesetzt.

Dem aufgrund der feinen Poren ohnehin schon hohen Strömungswiderstand und damit erforderlichen Differenzdruck begegnet man mit sehr geringen Schichtdicken der Membran von 0,1 - 0,5 µm, die auf porösere und stabilere Stützsichten aufgebracht wird. Gegen Verstopfung und erhöhten osmotischen Gegendruck muß die Strömungsgeschwindigkeit parallel zur Membranoberfläche hoch sein. Abhängig von Bauart, Feinheit der Membran und Medium resultieren Energieverbräuche von 2 - 12 kWh/m<sup>3</sup> (ZIPPEL 1999). Die Betriebskosten für eine Nanofiltrationsanlage werden mit 0,25 - 0,40 €/m<sup>3</sup> angegeben; Kosten für eine Vorbehandlung und die Entsorgung des anfallenden Konzentrats sind darin nicht enthalten.

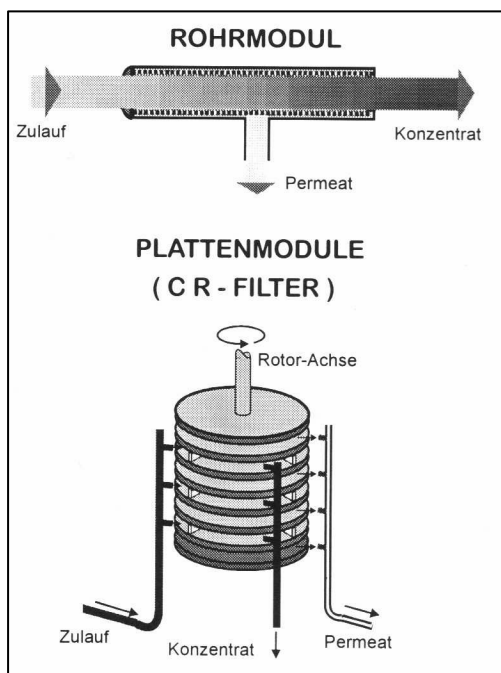


Abb.21 Ultrafiltration, Modulbauarten nach ZIPPEL 1999

Die Rate einer sinnvollen Aufkonzentrierung liegt mit 3 - 5 Stufen bei 70 - 80 %. Wie bereits eingangs erwähnt, ist zu beachten, daß 20 - 30 % des Zulaufvolumens auf geeignete Weise entsorgt werden müssen. Das Rückhaltevermögen von drei Filtrationsverfahren ist in *Tab.6* wiedergegeben. Die Ergebnisse aus der Nanofiltration resultieren aus der Hintereinanderschaltung von Ultra- und Nanofiltration. Über gute Ergebnisse im kombinierten Einsatz von biologischer Behandlung und Ultrafiltration berichten PAULY und KAPPEN (1999). In Versuchen konnte nachgewiesen werden, daß das Rückhaltevermögen von Membranverfahren durch biologische Vorbehandlung des Prozesswassers erhöht wird.

Tab.6 nach ZIPPEL, Trennwirkung verschiedener Membranen

Rückhaltevermögen in %	Mikrofiltration	Ultrafiltration	Nanofiltration
CSB	20 - 30	45 - 65	75 - 90
Kat. Bedarf	70 - 80	98	99,9
Leitfähigkeit	2 - 6	15 - 25	60 - 75

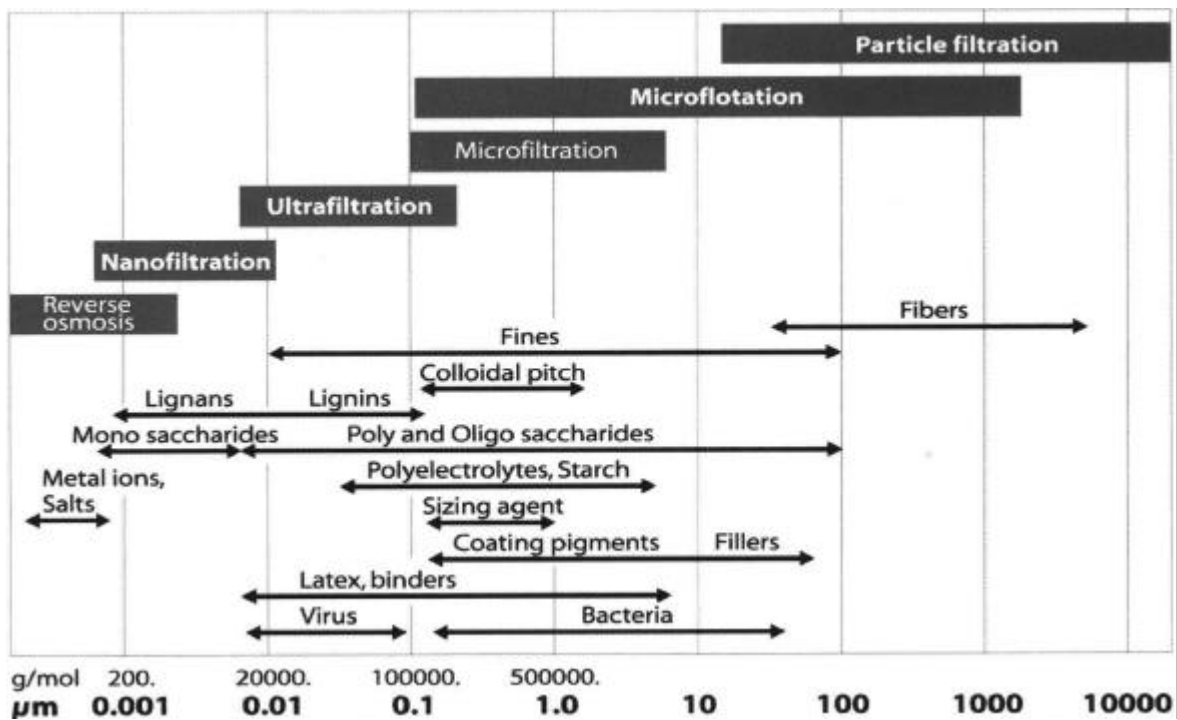


Abb.22 Partikelgrößen und Trennvermögen verschiedener Filtrationsverfahren, Quelle: WfP Nr. 4, 2/02

#### 8.4 Magnetismus

Seit Anfang der 80er Jahre werden verstärkt Magnetfeld-Behandlungsverfahren propagiert, die einen wartungsarmen Betrieb und den Verzicht auf Chemikalien mit sich bringen sollen. Das Wasser wird hierbei in den Rohrleitungen je nach Gerätetyp durch ein permanentes Magnetfeld oder ein elektromagnetisches Feld behandelt. Das elektromagnetische Feld wird durch eine elektrische Spule, die mit pulsierendem Gleichstrom versorgt wird, erzeugt. In der Anwendung fließt das Wasser senkrecht zu den magnetischen bzw. elektrischen Kraftlinien. Die Wirkung der Geräte wird von den Herstellern auf die beschleunigte Bildung von  $\text{CaCO}_3$ -Kristallkeimen zurückgeführt. Es wird bei der Hypothese der beschleunigten Kristallkeimbildung davon ausgegangen, daß durch die Wechselwirkung mit dem Feld gleichzeitig sehr viele Kristallkeime gebildet werden. Weitere kristallbildende Teilchen wachsen dann an diesen Kristallkeimen auf. Wegen ihrer Verteilung auf viele punktuelle Zentren bleiben die entstandenen Kristalle räumlich getrennt und leicht ausspülbar (BISCHOFF, HAMM 1999).

Eine andere Modellvorstellung geht davon aus, daß bereits im Wasser vorhandene Partikel durch die magnetischen- bzw. elektrischen Felder von ihrem Wassercluster befreit werden und dadurch als Kristallisationskeime zur Verfügung stehen. In physikalisch unbehandelten Wasser nehmen die Oberflächen von Rohrleitungen und Anlagenteilen die Funktion von Kristallkeimstellen ein; dies führt zur bekannten großflächigen und hartkristallinen Kalkstruktur. Wie bereits erwähnt, sind die Erfahrungen im Einsatz von Magneten zur physikalischen Wasserbehandlung in der Papierindustrie uneinheitlich. Von einigen Papierfabriken liegen positive Rückmeldungen vor, während in anderen Papierfabriken installierte Magnete wieder demontiert werden. Entsprechend liegen über den Einsatz des Verfahrens in der Papierindustrie auch keine verwertbaren Literaturquellen vor.

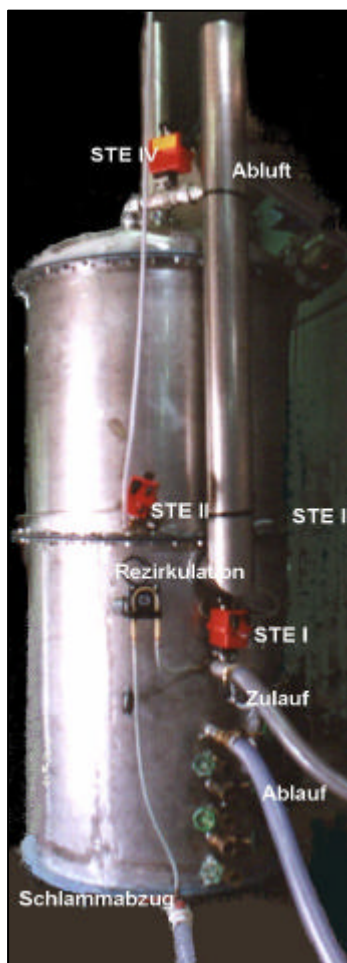
Der Preis für einen Permanentmagneten zur Behandlung von 2.800 m<sup>3</sup> Prozesswasser/d wird in der Literatur mit ca. 50.000 € angegeben. Bei minimalen Betriebskosten liegen die Investitionskosten damit unter 10 % der für ein Enthärtungsverfahren zu veranschlagenden Summe. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde daher in einem Zusatzversuch die Wirksamkeit dieser kostengünstigen Methode zur CaCO<sub>3</sub>-Konditionierung überprüft. Ergebnisse, die im Betrieb mit einem Permanentmagneten erzielt wurden, sind unter 11.2.5 dargestellt.

## 9 Versuchsanlage zur aeroben zyklischen Enthärtung (AZE)

### 9.1 Aufbau

Die im Rahmen der Versuche in der Papierindustrie eingesetzte Versuchsanlage ist in *Abb.23* dargestellt. Die Einbindung in das Wassersystem der Papierfabrik erfolgt nach der Anaerobstufe und vor der Aerobstufe (vgl.*Abb.14*). Im oberen Reaktorkompartiment findet die Enthärtung gemäß *Abb.24* statt; *Abb.24* ist der europäischen Patentanmeldung des Verfahrens EP 1 120 380 A2 entnommen. Das untere Kompartiment arbeitet als Biofiltration entsprechend *Abb.25*. Strömungstechnische Details der Enthärtungsstufe wurden in Vorversuchen mittels CFD (Computational Fluid Dynamics) im Hinblick auf eine optimale  $\text{CaCO}_3$ -Kristallbildung gestaltet.

Der Versuchsreaktor ist in Edelstahl ausgeführt und hat ein Gesamtvolumen von  $2 \text{ m}^3$ , das jedoch nicht vollständig genutzt wird, da ausreichende Volumina für die eintretende Schaumbildung berücksichtigt werden müssen. Der Zulauf von anaerob vorgereinigtem Prozesswasser mündet in die Enthärtungsstufe, die ihrerseits mit der Biofiltration verbunden ist. Über elektrisch betriebene Steuerelemente -als STE I - STE IV bezeichnet- können Zulauf, Ablauf, Druckluftzufuhr und Abluft geregelt werden. Eine weitere Steuermöglichkeit wird über eine Schlauchpumpe zur Carbonatschlammrezirkulation ausgeübt. Mit Ausnahme der manuellen Schlammabnahme (1 mal täglich), sind sämtliche Funktionen vollautomatisiert und werden über einen Rechner, der seinerseits via Meßsonden Informationen über pH-Wert,  $\text{O}_2$ -Gehalt, Feststoffgehalt und Turbulenz erhält, gesteuert.



*Abb. 23 AZE-Versuchsreaktor im Betrieb*

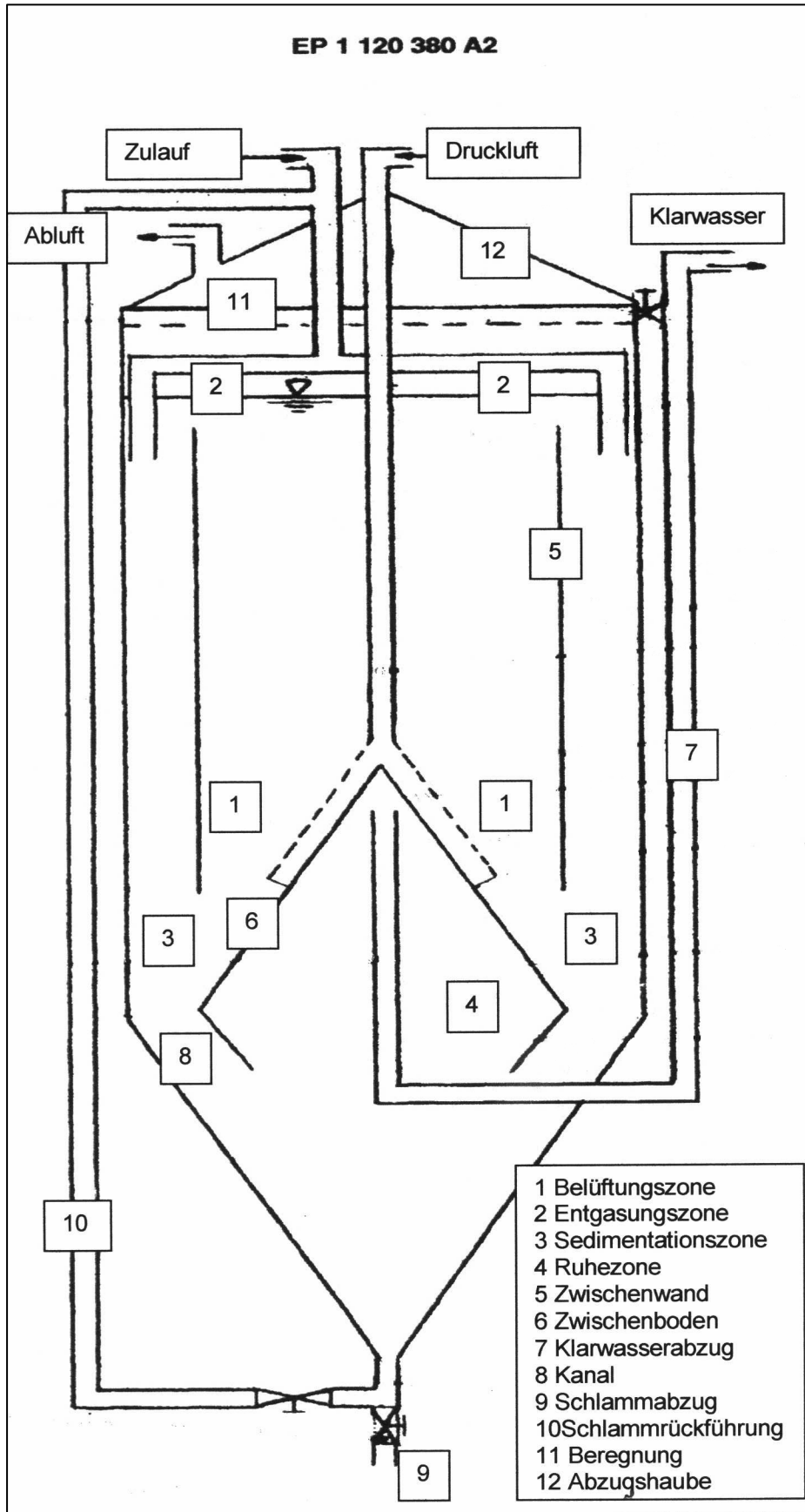
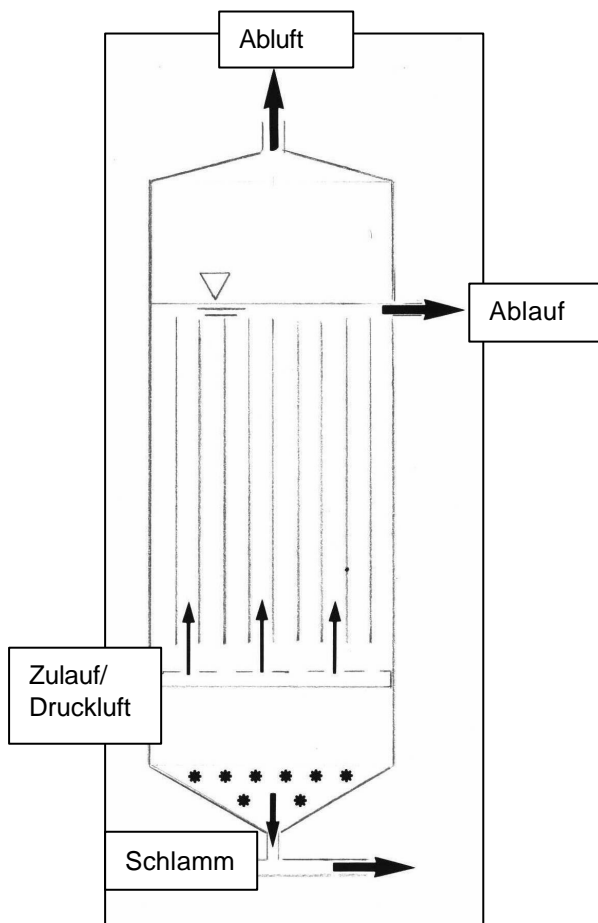


Abb. 24 Enthärtungsstufe des AZE-Reaktors, aus: Europäische Patentanmeldung EP 1 120 380 A2

In der integrierten Biofiltration (unteres Kompartiment von *Abb.23*) wird der CSB des enthärteten Wassers weiter eliminiert. *Abb.25* zeigt den Aufbau der Biofiltration schematisch. Enthärtetes Wasser und Druckluft werden dem Reaktor gemeinsam über eine „2-Stoffdüse“ zugeführt. Überschussschlamm kann über einen Schlammabzug am Boden ausgetragen werden. Zugeführtes Wasser und Druckluft steigen im Gleichstrom entlang der eingebauten Lamellen, die sessilen Mikroorganismen als Siedlungsfläche dienen, auf. Nach Erreichen der markierten Wasserstandslinie verläßt das geklärte Wasser das System über den Ablauf.



*Abb.25 Biofiltration des AZE-Reaktors, schematisch*

## 9.2 Funktion

Die Bildung von  $\text{CaCO}_3$ , entsprechend der in *Abb.20* dargestellten Gleichgewichtsreaktion ist -wie bereits erwähnt- pH- und Temperatur abhängig. Eine Erhöhung der Temperatur und des pH-Wertes verschiebt die Reaktion in Richtung höherer  $\text{CaCO}_3$ -Konzentrationen. Die Auswertung mehrerer Versuche zur Prozesswasserenthärtung in der Papierindustrie hat gezeigt, daß die  $\text{CaCO}_3$ -Kristallbildung durch weitere Faktoren bestimmt wird. Durch gezielte Steuerung von Strömungsgeschwindigkeit, Turbulenz und Angebot an Kristallisationskeimen, läßt sich auf Form und Größe der  $\text{CaCO}_3$ -Kristalle Einfluß nehmen. Mit Hilfe der genannten Faktoren kann die Kristallbildung beschleunigt und das Absetzverhalten positiv beeinflußt werden. Auf Basis dieser



Erkenntnis wurde das Aerobe Zyklische Enthärtungsverfahren (AZE) entwickelt. Das Verfahren wird mit Umgebungsluft betrieben; die Verwendung von reinem Sauerstoff ist nicht erforderlich. Durch Rechner gestützte Steuerung der Luftmenge und des Luftdrucks -Einstellung über die Steuerelemente STE II - STE IV-, wird das Kreislaufwasser für die Enthärtung konditioniert. Das Carbonat-Hydrogencarbonatgleichgewicht wird dabei in Richtung höherer Carbonatkonzentrationen verschoben. Aufgrund der zyklischen Verfahrensführung wird im konditionierten Kreislaufwasser die Bildung und das Wachstum von Carbonatkristallen gefördert. Die variable Reaktorgeometrie ermöglicht eine individuelle Anpassung der Strömungsverhältnisse im Reaktor an die Kinetik der  $\text{CaCO}_3$ -Bildung, so daß eine optimale Adaption an das vorhandene Kreislaufwasser gewährleistet ist. Aus dem Prozess ausgefällte Ca- und Mg-Carbonate bilden ein Sediment, welches als kompakter Schlamm aus dem System abgezogen wird. Der Schlamm zeichnet sich durch besonders hohe anorganische Anteile aus. Gleichzeitig bieten optimierte Strömungsverhältnisse und hohe  $\text{O}_2$ -Verfügbarkeit im Reaktor fakultativ aeroben Mikroorganismen gute Voraussetzungen für eine weitere CSB-Eliminierung in der Biofiltration. Geruchsbildende Substanzen, wie flüchtige niedermolekulare organische Säuren und gelöster Schwefelwasserstoff, werden bereits bei sehr kurzen Verweilzeiten eliminiert, bzw. oxidiert.

## **10 Material und Methoden**

### 10.1 Untersuchungsort/-Zeitraum

Die Untersuchungen wurden in insgesamt 7 deutschen Papierfabriken im Zeitraum Juni 2000 bis Mai 2002 durchgeführt. Aus Gründen betrieblicher Geheimhaltung können die beteiligten Betriebe namentlich nicht genannt werden. Im folgenden werden für die einzelnen Papierfabriken jedoch die für die Untersuchung relevanten Betriebs- und Produktionsdaten angegeben, so daß die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf vergleichbare Betriebe gewährleistet ist.

### 10.2 Untersuchte Papierfabriken

#### Papierfabrik 1

Untersuchungszeitraum: Februar 2000

Produkte: Decken- und Wellenpapiere, Spezialpapiere

Jahresproduktion: 170.000 t

Rohstoff: Decken- und Wellenpapiere aus 100 % Altpapier

Spezifischer Abwasseranfall: 4,5 m<sup>3</sup>

Abwasserreinigung: anaerob/aerob

Einleiterstatus: Direkteinleiter

#### Papierfabrik 2

Untersuchungszeitraum: Juni - Juli 2000

Produkte: Karton, verschiedener Qualitäten

Jahresproduktion: 75.000 t

Rohstoff: 100% Altpapier

Spezifischer Abwasseranfall: 2 m<sup>3</sup>  
Abwasserreinigung: mechanisch  
Einleiterstatus: Indirekteinleiter

#### Papierfabrik 3

Untersuchungszeitraum: Stichprobe vom 24.10.2000  
Produkte: Wellpappe, Karton  
Jahresproduktion: 300.000 t  
Rohstoff: 100 % Altpapier  
Spezifischer Abwasseranfall: 6,3 m<sup>3</sup>  
Abwasserreinigung: anaerob/aerob  
Einleiterstatus: Direkteinleiter

#### Papierfabrik 4

Untersuchungszeitraum: August 2001  
Produkte: Wellstoff, Testliner, Schrenz  
Jahresproduktion: 360.000 t  
Rohstoff: 100 % Altpapier  
Spezifischer Abwasseranfall: 0 m<sup>3</sup>  
Abwasserreinigung: anaerob/aerob  
Einleiterstatus: geschlossener Kreislauf

#### Papierfabrik 5

Untersuchungszeitraum: Stichprobe vom 12.2.2002  
Produkte: Hülsenpapiere, Karton  
Jahresproduktion: 80.000 t  
Rohstoff: 100 % Altpapier  
Spezifischer Abwasseranfall: 3,5 m<sup>3</sup> -waren bereits auf 1,5 m<sup>3</sup>/t-  
Abwasserreinigung: anaerob/aerob  
Einleiterstatus: Direkteinleiter

#### Papierfabrik 6

Untersuchungszeitraum: Januar - März 2002  
Produkte: Hygienepapiere  
Jahresproduktion: 70.000 t  
Rohstoff: Altpapier und Zellstoff  
Spezifischer Abwasseranfall: 12,5 m<sup>3</sup>  
Abwasserreinigung: anaerob/aerob  
Einleiterstatus: Direkteinleiter

## Papierfabrik 7

Untersuchungszeitraum: Stichprobe vom 10.5.02

Produkte:Wellpappenrohapiere

Jahresproduktion: 400.000 t

Rohstoff: 100 % Altpapier

Spezifischer Abwasseranfall: 3,3 m<sup>3</sup>

Abwasserreinigung: anaerob/aerob

Einleiterstatus: Direkteinleiter

**Wasser- und Schlammanalytik der Papierfabriken 1, 2, 4 und 6 wurde in den betriebseigenen Laboratorien der jeweiligen Papierfabrik durchgeführt.**

**Wasser- und Schlammanalytik der Papierfabriken 3, 5 und 7 wurde im Labor der AEROCYCLE Ltd. durchgeführt.**

**Versuche zum Flockungs- und Absetzverhalten, Trübungsmeßung, sowie Mikroskopie wurden im Labor der Stockhausen GmbH durchgeführt.**

## 10.3 Referenz-/Alternativverfahren

Grundsätzlich wird in der Analytik zwischen Referenzverfahren und Alternativverfahren unterschieden.

### Referenzverfahren

Als solche werden in der Regel die jeweiligen DIN-Normen, entsprechende DEV-Methoden oder sonstige nationale oder internationale Normwerte (ISO, EPA, EN; VDI u.a.) herangezogen. Darüberhinaus sind in verschiedenen Gesetzen und Rechtsverordnungen Analysenverfahren in Anhängen verbindlich vorgeschrieben (z.B. Trinkwasserverordnung).

DIN-Normen werden im Vorfeld eingehend geprüft. In der Wasseranalytik beinhaltet dies umfassende Ringversuche in verschiedenen Laboratorien unter Mithilfe vieler sachkundiger Analytiker. Wichtig hierbei ist vor allem die Identifikation möglicher Störsubstanzen und Matrixeffekte sowie die Erarbeitung von Verfahren zu deren Beseitigung. Schließlich werden Standardabweichungen, d.h. der Vertrauensbereich des Analysenverfahrens, bestimmt, um so die Genauigkeit des Verfahrens zu ermitteln (JÄGER 1991).

### Alternativverfahren

Alternativverfahren lassen wie folgt unterteilen:

- Orientierungstests

Solche Tests erlauben den qualitativen Nachweis eines bestimmten Stoffes.

- Schnelltests

Innerhalb relativ kurzer Zeit lassen sich halbquantitative Aussagen treffen.

#### - Feldtests

Diese Verfahren werden außerhalb des Labors eingesetzt. Je nach Aufwand für die Probenvorbereitung und Qualitätssicherungsmaßnahmen können halbquantitative bis annähernd quantitative Ergebnisse erzielt werden.

Zum Einsatz kommen hier auch von stationärer Energieversorgung unabhängige Analysengeräte, wie z.B. einfache Photometer. Diese Verfahren eignen sich zur Bestimmung von Wasserinhaltsstoffen, die schlecht konservierbar sind und sich auf dem Transportweg ins Labor in ihrer Konzentration signifikant verändern können, wie z.B. das Nitrat.

#### - Laborvergleichsverfahren

Diese Verfahren führen zu quantitativen Meßergebnissen. Ihre Gleichwertigkeit mit Referenzverfahren ist überprüft (JÄGER 1991).

### 10.4 Angewandte Meß-, Analyseverfahren, Untersuchungsparameter und ihre Bedeutung für die Abwasserbehandlung

#### 10.4.1 Absetzbare Stoffe

Vor allem im Bereich der Abwasseranalytik ist zur Kontrolle der Reinigung die Bestimmung der absetzbaren Stoffe von Bedeutung.

In einem Imhofftrichter wird die gut durchgemischte Probe bis zur 1-L-Marke eingefüllt und das Volumen der abgesetzten Stoffe, d.h. der Sinkstoffe, nach 0,5 Stunden Standzeit abgelesen (KNOCH 1994).

#### 10.4.2 Feststoffgehalt

Eine genau abgemessene (1l) Abwasserprobe wird über eine Nutsche durch ausgewogenes Filterpapier gesogen. Nach Trocknung bei 105°C über Nacht erfolgt nach Abkühlung auf Raumtemperatur im Exsikkator die Auswaage.

#### 10.4.3 Glüh-/Verbrennungsverlust

Bei Schlämmen ist der Glührückstand (Aschegehalt) ein ungefähres Maß für seinen Gehalt an thermisch beständigen anorganischen (nicht brennbaren) Stoffen.

Anstelle des Tiegelofens wurde eine Brennkammer benutzt. Eine getrocknete und eingewogene Schlammprobe wird mit reinem Sauerstoff verbrannt. Nach dem Abkühlen im Exsikkator erfolgt die Auswaage.

Da die organischen Schmutzstoffe mikrobiell zum Teil bis zu anorganischen (mineralischen) Stoffen abgebaut werden, stellt dieser Parameter einen wichtigen Beurteilungsmaßstab für die Umsetzung der Schmutzstoffe im Rahmen der Schlammbehandlung dar. So bedeutet ein großer Glühverlust, daß noch ein hoher organischer Anteil im Schlamm vorliegt und die Mineralisierung erst im geringen Maße erfolgt ist. Umgekehrt weist ein hoher Glührückstand auf eine gute Mineralisierung hin (KNOCH 1994).

In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, daß das angesprochene Verfahren hier auch zur Beurteilung der anaeroben und aeroben Biomasse im Hinblick auf eine mögliche "Verkalkung", genutzt wird.

#### 10.4.4 Schlammvolumenindex

Der Schlammvolumenindex, im Sprachgebrauch Schlammindex gibt an, wie groß das Volumen von 1 g Trockensubstanz des belebten Schlammes nach einer Absetzzeit von 30 min ist. Da es bei höheren Werten oder einem hohen Schlammindex im 1 l Standzylinder nicht zur Flockung kommt, wird der belebte Schlamm zur Bestimmung des Schlammvolumens so weit verdünnt, daß das Schlammvolumen < 250 ml/l ist.

Der Schlammindex eines gut flockenden belebten Schlammes liegt zwischen 50 und 100 ml/g. Steigt der Index über 150 ml/g an und weist der Schlamm dabei in verstärktem Maße fadenförmige Mikroorganismen auf, spricht man von Blähschlamm.

#### 10.4.5 Temperatur

Anaerobreaktoren werden üblicherweise im Temperaturbereich zwischen 30 und 40°C betrieben, dieser Bereich entspricht dem Temperaturoptimum der mesophilen Anaerobier. Bei Temperaturen unterhalb von 30°C nimmt die Aktivität der Methanbakterien ab, oberhalb von 40-43°C kann ein schlagartiger, irreversibler Aktivitätsverlust eintreten.

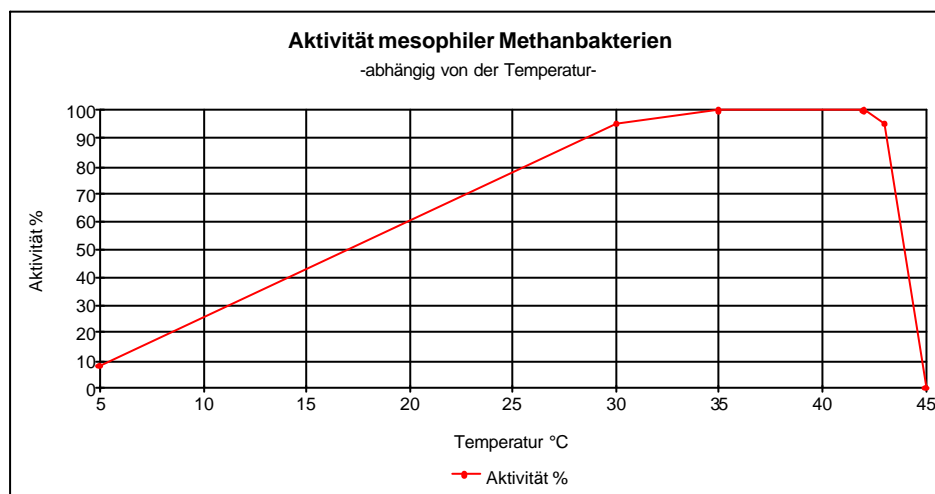


Abb.26 Relative Aktivität der mesophilen Methanbakterien in Abhängigkeit von der Temperatur, bezogen auf die Aktivität bei 35°C (=100%) aus: ATV-FA 7.5, 1993, nach HENZE und HARREMOES, 1983, verändert.

#### 10.4.6 pH-Wert

Durch den pH-Wert im Anaerobreaktor werden die chemischen Gleichgewichte ganz entscheidend bestimmt. Speziell bei schwach gepufferten Abwässern (geringe Säurekapazität) ist der Einfluß des pH-Wertes auf den CO<sub>2</sub>-Partialdruck im Biogas groß. Um den pH-Wert exakt zu bestimmen, ist es notwendig die Messung im Anaerobreaktor, bzw. in einer nicht entgasten Probe durchzuführen (ATV - FA 7.5, 1993).

Die Bestimmung des pH-Wertes kann mittels Indikatorpapier oder -stäbchen erfolgen. Der pH-Wert ist durch die Verfärbung des Indikators auf dem Papier oder Stäbchen erkennbar. Genauer ist allerdings die Messung mit Hilfe der sog. pH-Elektrode. Dabei handelt es sich um ein galvanisches Element, deren Halbzellen meist in einer Einstabmeßkette vereinigt sind. Das Potential der einen Halbzelle, der sog. Bezugselektrode, ist konstant, das der anderen, der Glaselektrode, hängt von der Hydronium-Ionen-Konzentration und damit vom pH-Wert ab. Es wird also die vom pH-Wert abhängige Potentialdifferenz (Spannung) gemessen, die auf dem Gerät als pH-Wert abgelesen werden kann.

Wichtig ist die richtige Behandlung und Eichung der sehr empfindlichen Einstabmeßkette, vor allem der Membran. Die Kalibrierung erfolgt mit Hilfe von reinen Pufferlösungen mit exaktem pH-Wert. Die Pufferlösungen bestehen oft aus einer äquimolaren Mischung schwacher Säuren und deren Salzen, meist Alkalisalzen, oder schwachen Basen und deren Salzen von starken Säuren (KNOCH 1994). Im Labor wurden pH-Meßgeräte mit Einstabmeßkette eingesetzt. Zur Kontrolle wurde gelegentlich Indikatorpapier Meßbereich (pH 6,0-7,7) eingesetzt.

#### 10.4.7 Biochemischer Sauerstoffbedarf, BSB<sub>5</sub>

Der BSB<sub>5</sub> ist trotz der Probleme bei seiner Bestimmung in Industrieabwässern ein wichtiger Parameter für die Beurteilung der Abbaubarkeit der organischen Abwasserinhaltsstoffe. In erster Näherung kann man annehmen, daß die aerob leicht abbaubaren Substanzen auch anaerob gut abbaubar sind. Ist das Verhältnis CSB/BSB<sub>5</sub> kleiner 2, so kann mit einer guten Abbaubarkeit gerechnet werden, liegt es deutlich unter 2 (ca. 1,5) so kommt es meist zu einer sehr raschen Versäuerung. Hinweise bezüglich Abbaubarkeit bzw. Toxizität können der zeitliche Verlauf des BSB und der BSB<sub>5</sub> geben (ATV 1993).

#### 10.4.8 Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Der CSB stellt den vielleicht wichtigsten Parameter zur Beurteilung der organischen Verschmutzung bei der anaeroben Abwasserreinigung dar. In der Regel wird bei der CSB-Bestimmung eine vollständige Oxidation der Kohlenstoffverbindungen erreicht. Der CSB kann daher als Energieparameter interpretiert werden, was die Möglichkeit zu Bilanzierungen gibt (ATV 1993).

Unter dem chemischen Sauerstoffbedarf CSB versteht man im umfassenden Sinne die Menge an Sauerstoff, die erforderlich ist, alle organischen Inhaltsstoffe einer Stoffportion chemisch zu oxidieren. Die Angabe erfolgt üblicherweise als Massenkonzentration  $\beta$  (O<sub>2</sub>) in mg/l Für die Gesamtbelastung des Wassers oder Abwassers mit organischen Stoffen stellt der CSB-Wert eine wichtige Kenngröße dar. Da auch biologisch nicht abbaubare Substanzen bestimmt werden, liegt der CSB-Wert der Probe höher als deren BSB-Wert (KNOCH 1994).

Mit zwei Oxidationsmitteln werden CSB-Werte bestimmt, Kaliumpermanganat und Kaliumdichromat. Es soll hier die eingesetzte Methode mit Kaliumdichromat vorgestellt werden.

Durch das starke Oxidationsmittel Kaliumdichromat werden in saurer Lösung 95-97% der organischen Stoffe oxidiert. Die Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs mit Hilfe von Kaliumdichromat ist eine der wichtigsten Methoden zur Bestimmung des organischen Verschmutzungsgrads bzw. des Reinigungsgrades, z.B. einer Kläranlage. Der CSB-Wert ist weiterhin einer der Bewertungsparameter, die zur Ermittlung der Höhe der Schadeinheiten dienen.

Für die Analysen kommt die schnellere, photometrische Bestimmung (CSB-Feldmethode) zum Einsatz. Diese liefert Ergebnisse von -für die Versuche- ausreichender Genauigkeit. Weitere Vorteile sind die einfachere und gefahrlosere Durchführung und die kostenlose Rücknahme der verbrauchten Küvettenlösungen durch den Hersteller.

Der CSB-Bestimmung liegt die Redoxreaktion, d.h. die Oxidation des Kohlenstoffs der organischen Substanzen und die Reduktion des Chroms vom Kaliumdichromat zugrunde.

Alkohole wie Ethanol werden durch Kaliumdichromat zunächst zu Aldehyden wie Ethanal oxidiert. Diese werden dann leicht zu den entsprechenden Carbonsäuren weiter oxidiert. Endprodukt der Oxidation ist CO<sub>2</sub>.

(Alternativ: umweltfreundliche Messung des elektrochemischen Sauerstoffbedarfs (ECSB) (KNOCH 1994).

#### 10.4.9 Flüchtige niedermolekulare Säuren

Die Proben werden vor der Analyse filtriert. Als Probenvolumen werden 25ml eingesetzt; dieses wird mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

Die Probe wird mit 0,1 N HCl auf pH 3 eingestellt. Der Verbrauch wird notiert. Anschließend wird die Probe für 3 Minuten in einem Rückfluskkühler gekocht, um das CO<sub>2</sub> auszutreiben. Die Probe verbleibt während des Abkühlens für 2 Minuten unter dem Rückfluskkühler, danach wird mit destilliertem Wasser gespült (ca. 10 ml).

Der verschlossene Erlenmeyerkolben wird nun unter fließendem Wasser auf Raumtemperatur runtergekühlt. Abschließend wird die Probe mit 0,1 N NaOH auf pH 6,5 eingestellt. Der Verbrauch wird notiert. Aus den Verbräuchen wird nach folgenden Formeln die Konzentration der flüchtigen niedermolekularen Säuren bestimmt:

$$\text{Konzentration} = [(B * 101) - (Z+100)] / 99,23 * 100/V \text{ meq/l}$$

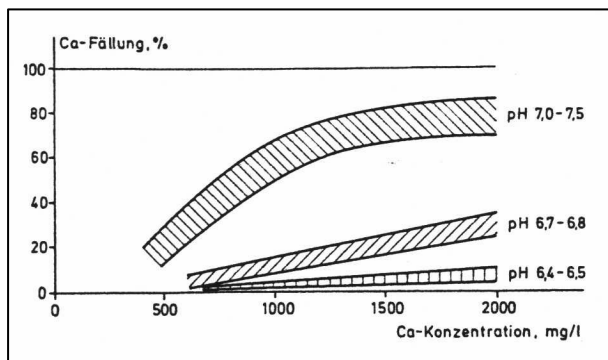
#### 10.4.10 Ca<sup>2+</sup>, Wasserhärte (Gesamthärte)

Zur Bestimmung der Gesamthärte des Wassers sind neben dem Gehalt an Calcium auch weitere Erdalkalimetalle relevant; im allg. besteht die Gesamthärte zu 70 - 85 % aus Ca- und zu 30 - 15 % aus Mg-Härte. 1° dH kann in einen Calciumgehalt von 7,1 mg/l umgerechnet werden. Im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Papierfabrikswässer weisen sehr hohe Calciumgehalte von bis zu 1.500 mg Ca/l auf. Die Magnesiumgehalte liegen meist unter 50 mg/l und sind von untergeordneter Bedeutung. Auf eine Analytik der Magnesiumgehalte wird daher verzichtet.

Der Calciumgehalt des Rohabwassers ist deshalb von großer Bedeutung, weil es infolge des hohen CO<sub>2</sub>-Angebotes bei gleichzeitig neutralem pH-Wert im Anaerobreaktor zur Bildung von CaCO<sub>3</sub> kommen kann. Wegen der geringen Löslichkeit kann dieses dann im Reaktor ausfallen und zu verschiedensten Betriebsproblemen führen. Die Löslichkeit von CaCO<sub>3</sub> im Anaerobreaktor hängt vor allem vom pH-Wert, der Temperatur und vom CO<sub>2</sub>-Partialdruck ab.

Eine Erniedrigung des pH-Wertes im Reaktor verringert die Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in der Flüssigphase; das pH-abhängige Dissoziationsgleichgewicht der Kohlensäure wird dabei in Richtung geringerer Carbonatkonzentrationen verschoben. Eine Absenkung des pH-Wertes ist nur in engen Grenzen möglich, da der optimale pH-Bereich methanogener Bakterien zwischen 6,8 und 7,2 liegt (HAMM et al. 1991).

Die Abhängigkeit der Calciumfällung vom pH-Wert ist in *Abb.27* dargestellt.



*Abb.27 Ca-Fällung in Abhängigkeit vom pH-Wert im Reaktor (nach HAMM et al. (1991) aus: Das Papier 45. Jg., Heft 10 A*

Das  $\text{CaCO}_3$ -Problem sollte bei Ca-Konzentrationen über 100 mg/l besonders berücksichtigt werden (ATV 1993).

100 ml Probe werden mit einem Schuß Ammoniak alkalisch eingestellt. Durch Zugabe einer Indikatortablette stellt sich eine rötlich-violette Färbung. Zur Probe wird bis zum Farbumschlag nach grün-blau Titriplexlösung zutitriert. Der Verbrauch an Titriplexlösung in ml entspricht der Wasserhärte in °dH. Um Vergleichswerte zu erhalten wurde die Wasserhärte zusätzlich mit Küvettentests bestimmt.

Reaktionsprinzip: Calcium- und Magnesiumionen reagieren mit Metallphtalein zu einem violetten Farbstoff. Diese Vergleichsanalysen erwiesen sich im Vergleich als zuverlässiger (geringere Streuung) und wurden daher dem Titrationsverfahren vorgezogen.

#### 10.4.11 Ammonium-Stickstoff ( $\text{NH}_4\text{-N}$ )

Bei der anaeroben Abwasserreinigung wird der überwiegende Teil des organischen Stickstoffs in Ammoniumstickstoff umgewandelt. Ammonium ist die Stickstoffquelle für das Bakterienwachstum. Ammonium ist aber auch ein wichtiger Parameter für die Beurteilung der Pufferkapazität im Anaerobreaktor. In sehr hohen Konzentrationen kann Ammonium toxisch für anaerobe Mikroorganismen werden; dabei dürfte jedoch nur der undissoziierte Anteil ( $\text{NH}_3$ ) wirksam sein (ATV 1993).

Ammoniumionen reagieren bei pH 12,6 mit Hypochloritionen und Salicylationen in Gegenwart von Nitroprussid-Natrium als Katalysator zu Indophenolblau.

#### 10.4.12 Phosphat-Phosphor ( $\text{PO}_4\text{-P}$ )

Um eine ausreichende Nährstoffversorgung der Bakterien zu gewährleisten, muß neben Stickstoff auch Phosphat zudosiert werden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß Phosphat in Verbindung mit Magnesium und Ammonium ein schwerlösliches Salz (**M**agnesium**a**mmonium**p**hosphat, MAP) bildet. Es kann hierdurch zu massiven Belägen in Rohrleitungen und Pumpen kommen. Die zur Ausfällung führenden Randbedingungen sind jedoch noch wenig bekannt (ATV-FA 7.5 1993).



Phosphationen reagieren in saurer Lösung mit Molybdat- und Antimonionen zu einem Antimonylphosphormolybdat-Komplex, der durch Ascorbinsäure zu Phosphormolybdänblau reduziert wird.

#### 10.4.13 Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ )

Papierfabrikabwässer sind durch den Einsatz von Aluminiumsulfat und Schwefelsäure, die in der Papierherstellung als Leimungsmittel und pH-Regulativ eingesetzt werden, mit Sulfat belastet.

Bei der anaeroben Abwasserreinigung wird in der Regel das gesamte Sulfat durch Desulfurikanten zu Sulfid reduziert (Schwefelwasserstoffproduktion). Erhöhte  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentrationen im Biogas und im Abwasser führen zu Geruchsproblemen und Korrosion verschiedener Anlagenteile (HAMM et. al. 1991). Vor allem das Verhältnis von abbaubarem CSB/ $\text{SO}_4\text{-S}$  im Rohabwasser von großer Bedeutung, weil bei sinkendem Verhältnis der  $\text{H}_2\text{S}$ -Anteil im Gas zunimmt. Je niedriger dieses Verhältnis ist, desto höher ist die Gefahr für ein Auftreten der Abbauehemmung durch  $\text{H}_2\text{S}$ . Da nur der undissoziierte Anteil ( $\text{H}_2\text{S}$ ) hemmend wirkt, spielt der pH-Wert im Anaerobreaktor auch hier eine entscheidende Rolle. Geringe Sulfatgehalte im Zulauf (CSB: $\text{SO}_4\text{-S}$  100:1), wirken sich in der Regel positiv auf den anaeroben Abbau aus, weil dadurch das notwendige niedrige Redoxpotential stabilisiert (gepuffert) wird.

Die im Abwasser enthaltenen Schwermetalle reduzieren den  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalt durch Ausfällung von Metallsulfiden, wobei gleichzeitig die Schwermetalltoxizität verringert oder beseitigt wird.

Bei der Biogasverwertung ist der Emissionsgrenzwert durch BimSchV bzw. TA-Luft auf 50 mg  $\text{SO}_2/\text{m}^3$  im Tagesmittel begrenzt (ATV 1993).

Sulfationen reagieren mit Bariumchlorid in wässrigen Lösungen zum schwerlöslichen Bariumsulfat. Die dadurch hervorgerufene Trübung wird photometriert.

#### 10.4.14 Chlorid ( $\text{Cl}^-$ )

Bei Umsetzung von Chloridionen mit Quecksilberthiocyanat entsteht das wenig dissoziierte Quecksilber(II)-chlorid. Gleichzeitig wird eine äquivalente Menge Thiocyanationen freigesetzt, die mit Eisen(III)-Salzen zu Eisen(III)-thiocyanat reagieren.

#### 10.4.15 Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ )

Zur Bestimmung des  $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehaltes im Biogas der Anlage wurden Drägerröhrchen eingesetzt:

Reaktionsprinzip:  $\text{CO}_2 + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{NH}_2\text{-NH-COOH}$

#### 10.4.16 Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ )

Reaktionsprinzip:  $\text{H}_2\text{S} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbS} + 2\text{H}^+$

#### 10.4.17 Flockungsmittel

In einem Zusatzversuch sollte die Wirksamkeit von Flockungsmitteln in Bezug auf das Klär-, Eindick- und Entwässerungsverhalten des gebildeten Carbonatschlammes untersucht werden. Die im folgenden wiedergegebenen Angaben sind einem Datenblatt des Herstellers (Fa. Stockhausen GmbH, Krefeld) entnommen. Es handelt sich um ein organisches, synthetisches, hochmolekulares Flockungsmittel auf Polyacrylamid-Basis. Das eingesetzte kationische Flockungsmittel ist ein Copolymer aus Acrylamid mit steigenden Anteilen eines kationischen Copolymers. Die dadurch in das Polymer eingebrachten kationischen Gruppen besitzen in wässriger Lösung positive Ladungen.

##### Wirkungsweise

Die Flockungsmittel verfügen in wässriger Lösung über reaktive Gruppen, die eine starke Affinität zu den Oberflächen suspendierter Kolloide oder Feinstpartikel in wässrigen Trüben oder Systemen zeigen. Je nach Ionogenität des Mittels beruhen die Wechselwirkungen gegenüber den Feststoffteilchen auf der Bildung von Wasserstoffbrücken, wie dies bei den nichtionischen Polymeren der Fall ist, oder auf elektrostatischen Wechselwirkungen und auf Ladungsaustausch und dadurch bedingter Entstabilisierung der Partikeloberfläche: In diesem Sinne wirken die anionischen (negativ geladenen) und die kationischen (positiv geladenen) Mittel. Durch Entstabilisierung und Verknüpfung sehr vieler Einzelpartikel kommt es zur Bildung großvolumiger, leicht aus der Suspension abtrennbarer Makroflocken. Ausschlaggebend für die optimale Wirkung des Flockungsmittels sind daher die an der Partikeloberfläche wirksamen Potentiale. Sie sind sowohl von den Teilchen selbst, als auch von den Umgebungsbedingungen abhängig, d.h. von der Ionenstärke des Wassers und den dadurch vorgegebenen Eigenschaften wie pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Härte und Tensidgehalt.

Durch relativ einfache Vorversuche läßt sich schnell das für den jeweiligen Anwendungsfall geeignete Flockungsmittel bestimmen. Wichtig ist, daß die Versuche an der Original Suspension (Feststoff und Wasser) bei den betrieblich vorgegebenen Bedingungen (u. Temperatur, Turbulenz, Zugabe sonstiger Hilfsmittel) durchgeführt werden. Die polymeren Flockungsmittel sind in der Lage Feststoffpartikel und Kolloide sowie Hydroxide und z.B. Bakterienmasse zu flocken. Im geflockten Zustand lassen sich Feststoffe schnell und vollständig vom umgebenden Wasser trennen. Flockungsmittel werden nicht zur Abtrennung gelöster Inhaltsstoffe aus dem Wasser eingesetzt. Je nach Typ sind Flockungsmittel im pH-Bereich 1 - 14 einsetzbar. Sie sind weiterhin in schwach elektrolythaltigen Systemen bis hin zu gesättigten Salzlösungen wirksam. Auch überdecken sie den gesamten Temperaturbereich, in dem „die wässrige Suspension flüssig ist“ d.h. von ca. 0 - 100°C. Die Versuche wurden mit gebrauchsfertiger Flockungsmittel-Lösung durchgeführt, so daß hier auf die Beschreibung des Herstellungsprozesses von Lösungen aus Granulat verzichtet wird.

##### Dosiermengen

Aufgrund der sehr unterschiedlichen Flockungseigenschaften der zu entwässernden Schlämme lassen sich die benötigten Zugabemengen nur anhand von Laborversuchen oder direkt durch Betriebsversuche für jeden Anwendungsfall ermitteln. Bei Einsatz als Sedimentationsbeschleuniger bzw. Klärhilfsmittel in Klär- und Absetzbecken genügen normalerweise Zugabemengen von 1 bis 20 g/m<sup>3</sup> zu klärender Trübe.

Höhere Zugabemengen können erforderlich werden bei:

- ? hohem Feststoffgehalt der Trübe
- ? zunehmender Feinheit der suspendierten Feststoffe
- ? niedriger Temperatur der Trübe

#### Art der Dosierung

Da die Zugabemengen an synthetischen Flockungshilfsmitteln gering sind, ist eine gleichmäßige Verteilung in der zu behandelnden Trübe Voraussetzung für ihre optimale Wirkung.

Diese gleichmäßige Verteilung läßt sich erreichen durch:

- ? möglichst hohe Verdünnung der Flockungshilfsmittellösung
- ? entsprechende Dauer und Intensität der Vermischung der Flockungshilfsmittellösung mit der Trübe bzw. mit dem eingedickten Schlamm
- ? Mehrfachdosierung; die insgesamt benötigte Menge an Flockungshilfsmittellösung wird der zu klärenden Trübe an verschiedenen Stellen zugegeben. Eine Mehrfachdosierung trägt in vielen Fällen auch zu einer Verbesserung der Klärung der zu behandelnden Trübe bei.

#### Zugabeart und -stelle

Die zweckmäßige Art und richtige Stelle für die Zugabe der Flockungshilfsmittellösung zur Trübe bzw. zum Schlamm richten sich nach den Eigenschaften der Trübe, der Art des Klär- und Entwässerungsverfahrens und dem angestrebten Betriebsergebnis, z.B. hohe Absetzgeschwindigkeit, sehr gute Klärung und hohe Flockenstabilität.

Hierfür gelten folgende Hinweise:

- ? Die Art der Zugabe der Flockungshilfsmittellösung zur Trübe bzw. zum Schlamm muß so gewählt werden, daß eine gleichmäßige Verteilung der Lösung gewährleistet ist.
- ? Die Zugabestelle muß so gewählt werden, daß eine ausreichende Reaktionszeit zwischen Flockungsmittel und den zu flockenden Feststoffteilchen gewährleistet ist.
- ? Bereits gebildete Flocken sollen Gelegenheit haben, sich zu größeren Gebilden zu vereinigen.
- ? Andererseits sollte die Zerstörung der Flocken durch Scherkräfte, z.B. aufgrund ungünstiger Strömungsverhältnisse, vermieden werden.

Im Laborversuch mit Carbonatschlamm aus der AZE-Versuchsanlage (Pf 6) wurde zunächst in Vorversuchen der geeignete Typ Flockungsmittel bestimmt. Für den anschließenden Flockungsversuch im transparenten Standzylinder wurden 5 ml 0,1 %ige Flockungsmittellösung mittels Rührfinger in die zuvor gut aufgerührte Probe (250 ml) 30 Sekunden lang bei 350 rpm eingerührt (Abb.28). Nach Abschalten des Rührfingers wurde die Sedimentationszeit zwischen zwei Markierungen des Standzylinders gemessen und die Trübung im Klarwasser photometrisch bestimmt. Ergebnisse zum Sedimentationsverhalten und zur Trübung sind unter 11.2.4 aufgeführt.



*Abb.28 Versuch zum Sedimentationsverhalten von Carbonatschlamm aus Pf 6 mit Flockungshilfsmitteln, Labor der Stockhausen GmbH, Krefeld.*

#### Betriebssicherheit, Umwelt und Gesundheit

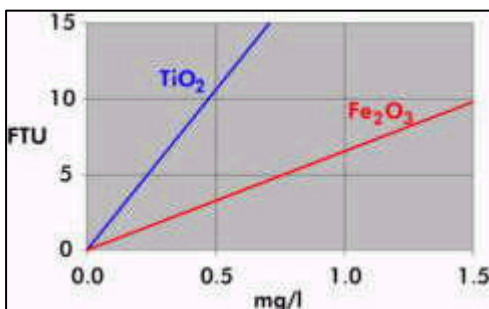
Nach Erfahrungen des Herstellers wirken Flockungshilfsmittellösungen gegenüber Werkstoffen für Behälter und Rohrleitungen, wie Fiberglas, Kunststoff, kunststoffbeschichtete Materialien und rostfreier Stahl, nicht korrodierend. Bedingt durch einen Anteil organischer Lösungsmittel in den Flüssigprodukten müssen Kunststoffbehälter (-Rohrleitungen, -Pumpenteile), die mit dem unverdünnten Produkt in Berührung kommen, lösungsmittelbeständig sein. Bei den heute zur Aufbereitung von Trinkwasser eingesetzten synthetischen Polyelektrolyten handelt es sich in erster Linie um wasserlösliche Polyacrylamide. Voraussetzung für die Verwendung von Polyacrylamiden zur Trinkwasseraufbereitung ist ein sehr geringer Restgehalt an monomerem Acrylamid.

Im Trinkwasserbereich sind in Deutschland durch das BgVV (Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin, ehem. BGA) nur anionische und nichtionische Typen mit einem Restmonomergehalt unter 0,05 % bei einer Polymerdosierung von = 1mg/l. Diese Richtlinien gelten wohlgerne für den Trinkwasserbereich.

#### 10.4.18 Trübungsmessung

Die photometrische Trübungsmessung erfolgte mit dem Meßgerät Pccheckit, technische Daten des Meßgeräts finden sich im Anhang. Die Angaben zur Trübungsmessung basieren auf einer Informationsschrift der Fa. Sigrist-Photometer AG, CH-6373 Ennetbürgen.

Unter Trübung versteht man allgemein die Verminderung der Sichtweite in einem transparenten Medium durch Streustrahlung und Adsorption, die von optisch dichteren Einlagerungen, z.B. Partikeln, verursacht werden. Mit dem Trübungswert wird das qualitative Phänomen der Trübung quantitativ erfasst. Das Ziel der Trübungsmessung ist es, Aussagen über den Gehalt an streuenden Partikeln zu erhalten (Feststoffkonzentration). Die Bestimmung des Feststoffgehaltes wie unter 10.4.2 beschrieben hat den Nachteil, dass Sie mehrere Stunden dauert und kaum automatisiert werden kann. Die Trübung hingegen, welche die Feststoffteilchen verursachen, eignet sich als optische Erscheinung zur kontinuierlichen Messung. Die Bestimmung des Trübungswerts erfolgt durch die Erfassung des Streulichts, entweder als Abschwächung des transmittierten Lichts (Streukoeffizient) oder als Streulichtintensität unter einem bestimmten seitlichen Winkel. Es besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Trübungswert und der Feststoffkonzentration einer Suspension, wenn die Eigenschaften der Teilchen, ihr Brechungsindex und vor allem ihre Korngröße konstant sind. Die für die Kalibrierung benutzte Standardsuspension Formazin ist ein gutes Beispiel dafür. Die folgende *Abb.29* zeigt den Zusammenhang zwischen Trübungswert in FTU und Aufschlämmungen von Titanoxid und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Rost).



*Abb.29* Trübungswert in Funktion der Konzentration bei 620 nm (Sigrist KTL)

#### Kalibrierung

Zur praktischen Interpretation des Trübungswerts werden die Trübungsmessgeräte mit einer Standardsuspension kalibriert. Die Anzeige erfolgt somit nicht in Form der gemessenen Lichtintensität, sondern als Konzentration der Kalibriersuspension. Bei der Messung einer beliebigen Suspension bedeutet also die Anzeige, daß eine betreffende Flüssigkeit die gleiche Lichtstreuung verursacht wie die Standardsuspension der angezeigten Konzentration.

Der international festgelegte Trübungsstandard ist Formazin. Im Rahmen der Versuche wurden die Trübungswerte als FNU „Formazine Nephelometric Units“ ausgedrückt; dies ist eine in der Wasseraufbereitung verwendete Einheit für die Messung bei 90° gemäß den Vorschriften der Norm ISO 7027. Der Text dieser internationalen Norm „Water quality; determination of turbidity“ (Wasserbeschaffenheit; Bestimmung der Trübung) ist in der deutschen Norm DIN 38404 Teil 2 und ihrer europäischen Version EN 27027 enthalten. Sie enthält ebenfalls eine detaillierte Vorschrift zur Herstellung der Formazin-Lösung und zur Kalibrierung der Trübungsmessgeräte.

Im Versuch wurden die Trübungswerte mit einer von der Stockhausen GmbH zur Verfügung gestellten Formazin-Lösung ermittelt. Angaben zur Herstellung von Formazin-Stammlösungen gemäß ISO-Norm 7027 finden sich im Anhang dieser Arbeit.

## 11 Ergebnisse

### 11.1 Basisdaten der untersuchten Papierfabriken

Durch eine großangelegte Bestandsaufnahme in der Altpapier verarbeitenden Papierindustrie wurde zunächst eine breite Datenbasis zur Darstellung des Istzustandes, sowie für die weiteren Untersuchungen zur Enthärtung des Biowassers geschaffen. Insgesamt 7 deutsche Papierfabriken - darunter die größten Wellpappenhersteller, sowie eine große Papierfabrik mit vollständig geschlossenem Wasserkreislauf- beteiligten sich an dem Projekt. Die teilnehmenden Unternehmen stellten Daten zur Produktions-, Frisch- und Abwassersituation in ihren jeweiligen Werken zur Verfügung. Die ermittelten und zur Verfügung gestellten Daten bildeten die Basis für Untersuchungen zur Prozesswasseraufbereitung mit dem AZE-Verfahren.

Die Produktions- und Abwasserdaten der unter 10.2 beschriebenen Betriebe sind in *Tab.7* dargestellt. Mit Ausnahme des Indirekteinleiters Pf 2, verfügen alle Werke über biologische Reinigungsstufen, die aus einer Kombination von Anaerob-Stufe und Belebtschlammverfahren bestehen. Bis auf Pf 4 -vollständig geschlossener Kreislauf- leiten diese Werke ihr Abwasser direkt in den Vorfluter ein. Biowasser wird in den einzelnen Betrieben bislang nur in sehr geringem Umfang genutzt; in der Regel werden nur 0 - 15 % des Biowassers in die Produktion zurückgeführt. Eine Ausnahme bildet auch hier Pf 4 - im geschlossenen Kreislauf werden 100 % des Biowassers wieder verwendet.

*Tab.7 Produktions- und Abwasserdaten der untersuchten Papierfabriken*

	Einheit	Pf 1	Pf 2	Pf 3	Pf 4	Pf 5	Pf 6	Pf 7
Produkt	WP, K, HP	WP	K	WP, K	WP	K	HP	WP
Jahresproduktion*	t/a	170.000	75.000	300.000	360.000	80.000	70.000	400.000
Tagesproduktion	t/d	465	208	833	1000	222	194	1111
Abwassermenge	m <sup>3</sup> /d	2093	521	5248	0	777	2425	3960
Sp. Abwasseranfall	m <sup>3</sup> /t	4,5	2,5	6,3	0	3,5	12,5	3,6
Rückführ. v. Biow.	%	10	0	15	100	0	0	10
Einleiterstatus	-	direkt	indirekt	direkt	geschl. K.	direkt	direkt	direkt
*Produktion erfolgt durchgängig (24 Std.) an 360 Tagen im Jahr, WP = Wellpappe, K = Karton, H = Hygienepapier								

*Tab.8* gibt einen Überblick über die in den Werken zur Wasseraufbereitung installierte Verfahrenstechnik. Pf 2 verfügt als Indirekteinleiter über keine biologische Reinigung. Diese soll im Zuge der dort geplanten Kreislaufschließung jedoch installiert werden. Bei den anderen Betrieben herrschen als Anaerobstufe UASB („Upflow Anaerobic Sludge Blanket“) - Reaktoren vor (vgl. 5.3). Pf 6 ist mit einer Weiterentwicklung des UASB-Typs, dem IC („Internal Circulation“) - Reaktor, ausgestattet. Dieser Reaktortyp erlaubt bei schlanker Bauweise eine höhere Raumbelastung (MULDER 1992). Pf 7 verfügt als einziges Unternehmen über einen Festbettreaktor als Anaerobstufe (vgl. 5.3). Festbettreaktoren sind im Hinblick auf hohe Ca-Belastungen besonders empfindlich. Der Betreiber berichtet von regelmäßigen Reinigungsstillständen -mind. 1 mal jährlich-, im Zuge derer die Anaerobstufe mittels Bagger vom CaCO<sub>3</sub> befreit wird. Im Bereich der Aerobstufe herrschen die klassischen Belebtschlammverfahren vor. Eine Besonderheit stellt hier wiederum Pf 7 dar, die als

einzigster Betrieb zur Belüftung mit reinem Sauerstoff begast. Die anderen Werke setzen zu diesem Zweck Umgebungsluft ein.

Als Belüftungssystem finden Belüfterkerzen, -platten, Schlauchbelüfter und Mammutrotoren Anwendung. Sämtliche Fabriken berichten über sehr hohen Wartungsaufwand im Bereich der Belüftungssysteme, da diese bereits nach wenigen Monaten durch ausfallendes CaCO<sub>3</sub> verstopft oder zerstört werden. Der Versuch die Luft mit Hilfe von Mammutrotoren in das Wasser einzubringen, hat den Vorteil, daß keine Belüftungsöffnungen verstopfen können. Dennoch wird auch hier die Abbaueffizienz des Belebtschlammverfahrens durch große Mengen ausfallendes CaCO<sub>3</sub> nach kurzer Zeit limitiert (vgl. Abb.30-31). Alle beteiligten Unternehmen gaben an, daß deren Aerobstufen in regelmäßigen Abständen ebenfalls stillgelegt werden müssen, um Sie von den ausgefällten Kalkfrachten zu befreien.

Tab.8 Biologische Verfahrenstechnik und installierte Belüftungssysteme

Papierfabrik	Anaerobstufe	Aerobstufe	Belüftungssystem
Pf 1	UASB-Reaktor	Belebtschlammverf.	Belüfterkerzen
Pf 2	-nur mechanische Entstoffung und Flotation-		
Pf 3	UASB-Reaktor	Belebtschlammverf.	Belüfterplatten
Pf 4	UASB-Reaktor	Belebtschlammverf.	Mammutrotoren
Pf 5*	UASB-Reaktor	Belebtschlammverf.	Belüfterplatten
Pf 6	IC-Reaktor	Belebtschlammverf.	Belüfterplatten
Pf 7	Festbettreaktor	Belebtschlammverf. mit O <sub>2</sub> -Begasung	Schlauchbelüfter
* Biologische Abwasserreinigungsanlage wird durch externes Unternehmen betrieben			

Tab.9 gibt Auskunft über CSB und Wasserhärte im Prozesswasser -dies entspricht „Zulauf Anaerobie“- sowie im Verlauf der biologischen Reinigungsstufen. Insgesamt liegt die Wasserhärte im Kreislauf mit 80 - 170 °dH auf hohem Niveau. Mit einem durchschnittlichen CSB von 9.000 mg/l und einer Wasserhärte von 170 °dH nimmt Pf 7 eine „Spitzenstellung“ ein. Bedingt durch die hohe Ca-Fracht arbeitet die Anaerobstufe von Pf 7 auch mit der geringsten Effizienz. Verglichen mit den anderen Unternehmen liegt die CSB-Eliminierungsrate der Anaerobstufe hier nur bei ca. 70 %, während bei den anderen Unternehmen etwa 80 % erreicht werden. Sogar im vollständig geschlossenen Kreislauf von Pf 4 wird eine höhere Abbauleistung erreicht. Entsprechend dem unterschiedlichen „Härteniveau“ im Prozesswasser, variiert auch der Ca-Gehalt im Ablauf der Anaerobstufe. Die Werte liegen zwischen 58 und 102 °dH. Für diese Untersuchung sind die Ablaufwerte der Aerobstufe besonders relevant, da die Nutzbarkeit des gewonnen Biowassers überprüft werden sollte. Aufgrund der gesetzlichen Vorgaben für Direkteinleitung liegen die Biowässer mit einem Rest-CSB von 200 -280 mg/l in einem -für die Wiederverwendung- günstigen Bereich. Bedingt durch den geschlossenen Kreislauf von Pf 4 kommt es zur Bildung eines „refraktären-CSB“, der sich mit Hilfe der eingesetzten biologischen Verfahren nicht weiter abbauen läßt (vgl.Tab.3). So führt Pf 4 100 % des Biowassers mit einem Rest-CSB von ca. 1.000 mg/l in den Kreislauf zurück. Die Gesamthärte liegt im Biowasser der untersuchten Betriebe zwischen 34 und 62 °dH -entsprechend ca. 240 - 440 mg Ca/l. Dieses immer noch hohe Ca-Niveau macht die



eingeschränkte Nutzbarkeit des Biowassers deutlich. Im Falle der Wiederverwendung muß mit Kalkausfällungen an empfindlichen Stellen wie z.B. der Papiermaschine gerechnet werden. So führt auch die 100%ige Wiederverwendung des Biowassers mit einer Wasserhärte von durchschnittlich 38 °dH in Pf 4 zu Ausfällungen und damit verbundenen Reinigungsstillständen im gesamten System. Die Rücknahme des Biowassers wird bei Pf 4 zusätzlich durch nicht ausreichend abgebaute niedermolekulare Säuren (Geruch) erschwert (vgl. Tab.3).

Tab.9 CSB und Wasserhärte im Zu- und Ablauf der biologischen Reinigungsstufen

Papierfabrik	Zulauf Anaerobstufe		Ablauf Anaerobstufe		Ablauf Aerobstufe	
	CSB	°dH	CSB	°dH	CSB	°dH
Pf 1	4.950*	130*	806	80	280	40
Pf 2**	4.000*	160*	-nicht vorhanden-			
Pf 3	5.150*	80*	788	58	200*	34*
Pf 4	8.000*	140*	1917	85	1.000	38
Pf 5	4.000*	100*	985	67	212	62
Pf 6	3.500*	80*	816	60*	229	38
Pf 7	9.000*	170*	2.650	102	279*	34*

\* Werte basieren auf Angaben des Betreibers, \*\*Werte im Kreislaufwasser

Um den Verbleib der hohen, aus dem Altpapier eingetragenen, Calcium-Frachten im Kreislauf zu veranschaulichen wurde exemplarisch für Pf 4 und Pf 7 eine Bilanzierung der Calcium-Gehalte im Verlauf der biologischen Reinigungsstufen vorgenommen (Abb.30-31). Wie bereits erwähnt, wurde mit 170 °dH in Pf 7 die höchste Wasserhärte im Prozesswasser gemessen. Dies entspricht einer Calcium-Fracht von 6,3 t/d, die den biologischen Reinigungsstufen zugeführt wird. Im Anaerobreaktor fallen hiervon 6,3 t als CaCO<sub>3</sub> aus. Etwa die gleiche Menge fällt in der Aerobstufe als CaCO<sub>3</sub> aus. Die Bilanzierung zeigt, daß lediglich 1,14 t Ca der zugeführten 6,3 t Ca in den Vorfluter gelangen. Mehr als 5 t Ca/d verbleiben im System Papierfabrik und führen zu einer Anreicherung, obwohl nur ca. 10 % des Biowassers wiederverwendet werden. In Anbetracht der großen Ca-Mengen die als CaCO<sub>3</sub> ausgefällt werden, wird deutlich, daß bereits nach kurzer Zeit eine Verdrängung der aktiven Biomasse in der Anaerob- und Aerobstufe durch Anorganika stattfindet. Entsprechend nimmt die CSB-Eliminierung in sämtlichen Aerobstufen der untersuchten Werke bereits kurz nach den durchgeführten Reinigungsmaßnahmen wieder ab. In Bezug auf eine durch Ca-Ausfällung herabgesetzte CSB-Eliminierung, sind auch die Anaerobstufen betroffen; hier insbesondere Festbettreaktoren, wie sie in Pf 7 verwendet werden.

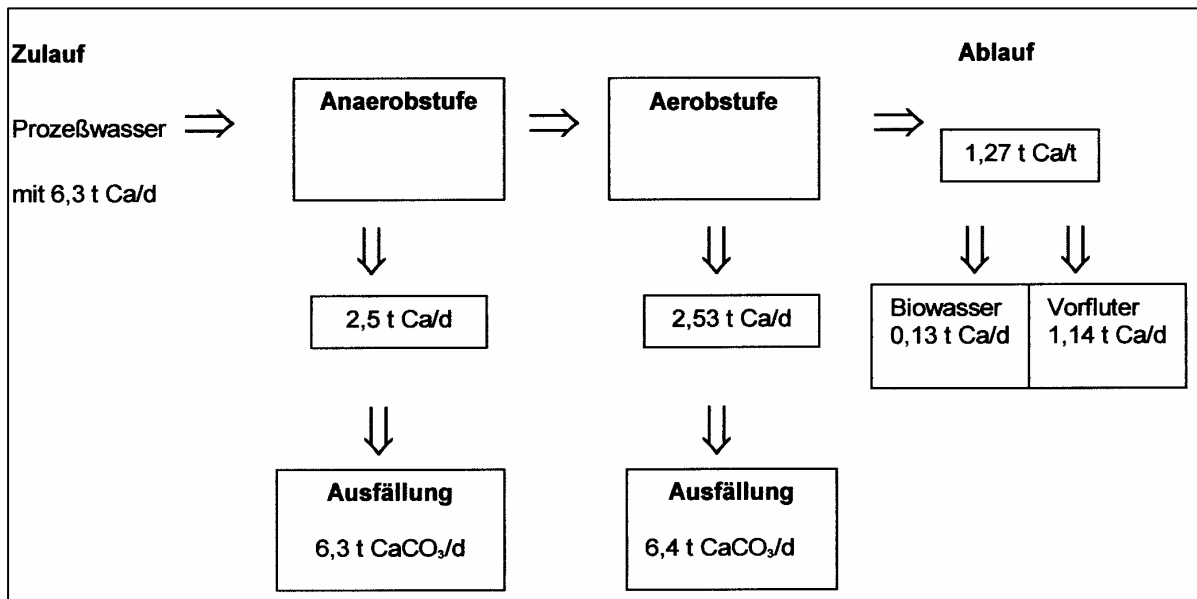


Abb.30 Bilanzierung der Calciumgehalte im Verlauf der biologischen Reinigungsstufen von Papierfabrik 7

Abb.31 zeigt die entsprechende Ca-Bilanzierung von Pf 4. Hier fallen täglich annähernd 3 t CaCO<sub>3</sub> in der Anaerobstufe und 2 t in der Aerobstufe aus. Durch die 100 %ige Wiederverwendung werden mit dem Biowasser zusätzlich 0,83 t Ca/d in die Produktion zurückgeführt, die an den verschiedensten Stellen zur Ausfällung von CaCO<sub>3</sub> führen. Die Situation verschärft sich, da Pf 4 darüberhinaus die in der Aerobstufe gebildete Überschußbiomasse -einschließlich der ausgefällten 2 t CaCO<sub>3</sub>/d- ebenfalls in die Produktion zurückführt.

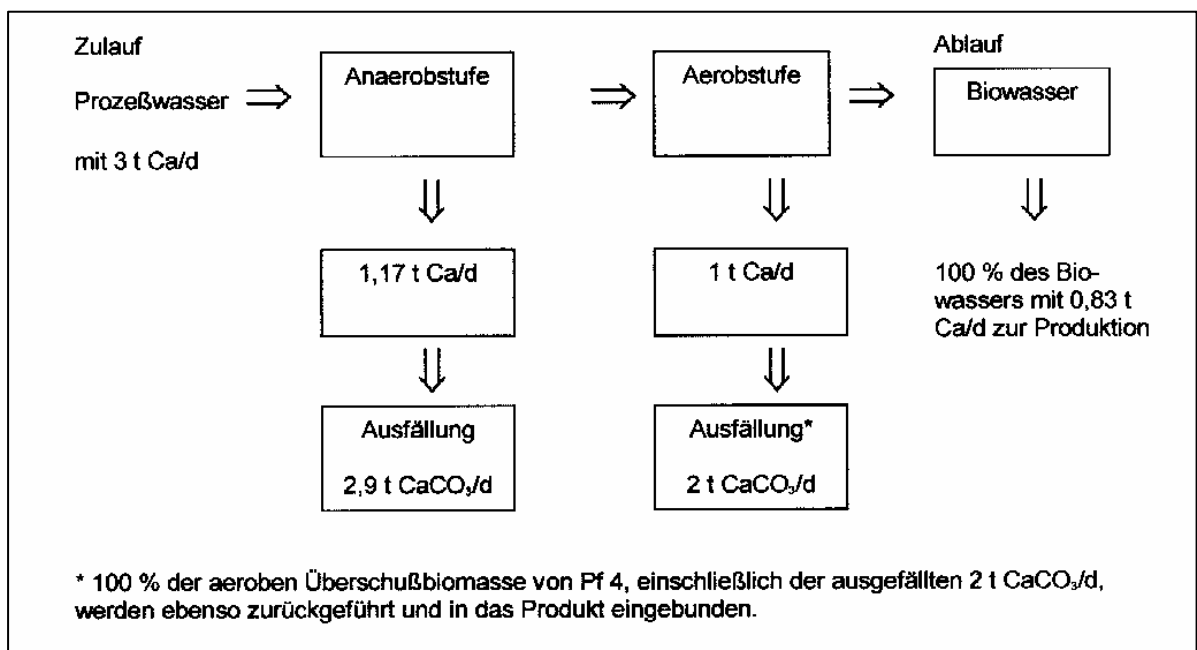


Abb.31 Bilanzierung der Calciumgehalte im Verlauf der biologischen Reinigungsstufen von Papierfabrik 4

Tab.10 zeigt die Zusammensetzung des Biowassers der untersuchten Papierfabriken im Vergleich. In Bezug auf den pH-Wert von 7,6 - 8,0, unterscheiden sich die Biowässer nur unerheblich. Hohe Temperaturen im Kreislaufwasser sind einer ökonomischen Produktionsweise förderlich (vgl. 7.2). So verwundert es nicht, daß im geschlossenen Kreislauf von Pf 4 mit 38 °C die höchste Temperatur gemessen wird. Negativ wirkt sich die Kreislaufschließung auf den Salzgehalt im Prozesswasser aus: mit 5,9 mS/cm, ist die Leitfähigkeit im Vergleich zu Pf 5 und Pf 7, die ihren Kreislauf schon stark eingengt haben, fast verdoppelt. Entsprechend hoch ist das Korrosionsrisiko. Weiterhin auffällig ist der extrem erhöhte Feststoffgehalt im Biowasser von Pf 4.

Tab.10 Zusammensetzung des Biowassers (Ablauf Nachklärung) von 6 untersuchten Papierfabriken

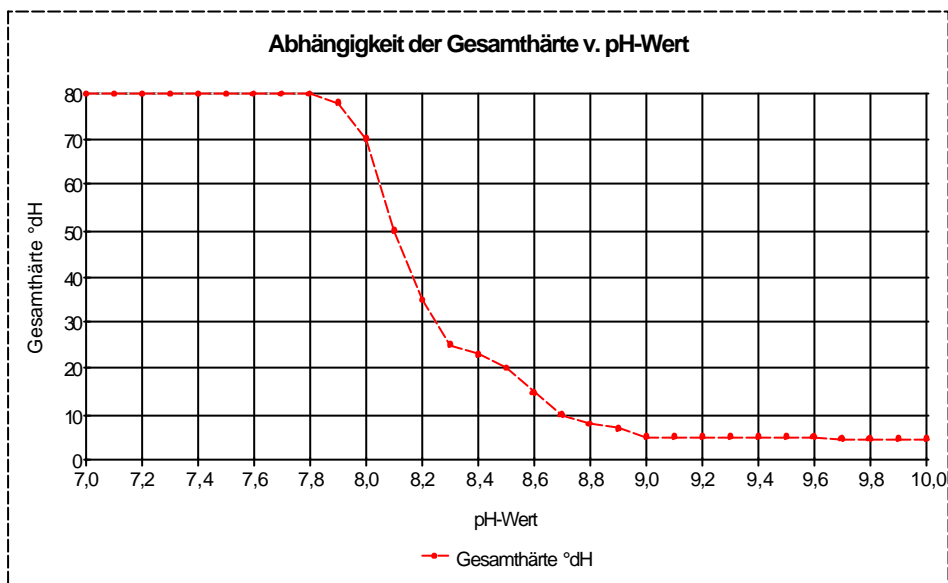
Parameter	Einheit	Pf 1	Pf 3	Pf 4	Pf 5	Pf 6	Pf 7
pH-Wert	pH	7,5	8	7,7	7,6	7,7	7,6
Temperatur	° C	31	34	38	28	27	26
Gesamthärte	°dH	40	34	38	62	38	34
Leitfähigkeit	mS/cm	k.A.	k.A.	5,9	3,4	k.A.	3,2
CSB	mg/l	280	200	1000	212	229	279
BSB	mg/l	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	5,1	k.A.
Feststoffe	mg/l	200	k.A.	22500	37	0	10
Spez. Abwasseranfall	m <sup>3</sup> /t	4,5	6,3	0	3,5	12,5	3,6
Rückf. von Biowasser	%	10	15	100	0	0	10

## 11.2 Einfluß der untersuchten Parameter auf Enthärtung und Sedimentationsverhalten

Unter 11.1 wurden die wesentlichen Basisdaten der untersuchten Papierfabriken -wie Produktionszahlen und technische Ausstattung der biologischen Reinigungsstufen- dargestellt. Weiterhin wurde in Tab.9 und 10 die Zusammensetzung des zu untersuchenden anaeroben- und aeroben Biowassers sämtlicher beteiligter Unternehmen in einer Zusammenschau dargestellt. Diese Daten spiegeln den Istzustand des Biowassers ohne zusätzliche Enthärtungsstufe in den jeweiligen Werken wieder. Um die Abbauleistung des im Ablauf der Anaerobie installierten AZE-Verfahrens zu optimieren, wurden pH-Wert, Temperatur, Verweilzeit, Feststoffgehalt und Magnetismus im Hinblick auf ihren Einfluß auf die Enthärtung gezielt untersucht. Der Einfluß dieser Parameter ist unter 11.2.1-11.2.5 beschrieben. Die Gesamtabbauleistung des AZE-Verfahrens im Betriebsversuch ist ab 11.3 dargestellt.

### 11.2.1 pH-Wert

Der Zusammenhang zwischen pH-Wert und Gesamthärte des Wassers wurde unter 8 und 10.4.10 umfassend beschrieben. Im Rahmen der Versuche mit anaerob vorgereinigtem Prozesswasser von Pf 1 sollte die erreichbare Enthärtung in Abhängigkeit vom pH-Wert untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde eine Probe „Ablauf Anaerobie“ bei 20 ° C mit 0,1N Natronlauge versetzt und der pH-Wert schrittweise um 0,1 Punkte bis auf pH 10 erhöht. Die Ergebnisse sind in *Abb.32* wiedergegeben. Das anaerob vorgereinigte Wasser weist einen pH-Wert von 7,0 und eine Gesamthärte von 80 °dH auf. Die pH-Wert abhängige Löslichkeit zeigt ihr Minimum zwischen pH 8 und 9. Bei pH 9 konnte in der Probe noch eine Resthärte von 5 °dH gemessen werden. Die weitere Erhöhung des pH-Wertes bis auf pH 10 zeigte keine nennenswerte Verbesserung.



*Abb. 32* Abhängigkeit der Gesamthärte vom pH-Wert

### 11.2.2 Temperatur

Wie unter 8.2 beschrieben, führt die Erhöhung von pH-Wert und Temperatur in  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -reichen Lösungen zur Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts zugunsten von  $\text{CaCO}_3$ . Der durch Belüftung erzielbare „ $\text{CO}_2$ -Strippungseffekt“ ist neben den Druckverhältnissen von verschiedenen Abwasserinhaltsstoffen, von der eingesetzten Luftmenge und der Temperatur abhängig. Die in *Abb. 33* dargestellten Ergebnisse sind in Bezug auf die optimale Einbindung des AZE-Verfahrens in das System Papierfabrik relevant. Anaerob vorgereinigtes Wasser von Pf 1 wurde zu diesem Zweck bei 15-, 33- und 40 °C mit jeweils 10 l Umgebungsluft/l Prozesswasser/h belüftet und der pH-Wert im Abstand von 5 Minuten gemessen. 15 °C stellen eher eine Ausnahme dar, während 33- und 40°C etwa den Ablauftemperaturen der Anaerobstufen im eingegengten bzw. geschlossenen Kreislauf entsprechen (vgl. *Tab.10*). Geht man davon aus, daß eine effektive Enthärtung -wie in *Abb. 32* dargestellt- erst bei pH-Werten > 8,2 einsetzt, so zeigt sich, daß dieser Bereich -bei gleicher Belüftung- nur im Fall des 33-, bzw. 40 °C warmen Wassers erreicht wird. Die Ergebnisse der 15 °C-Probe zeigen, daß dieser Wert aufgrund der hohen  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit auch nach 30 Minuten Belüftungszeit nicht erreicht wird.

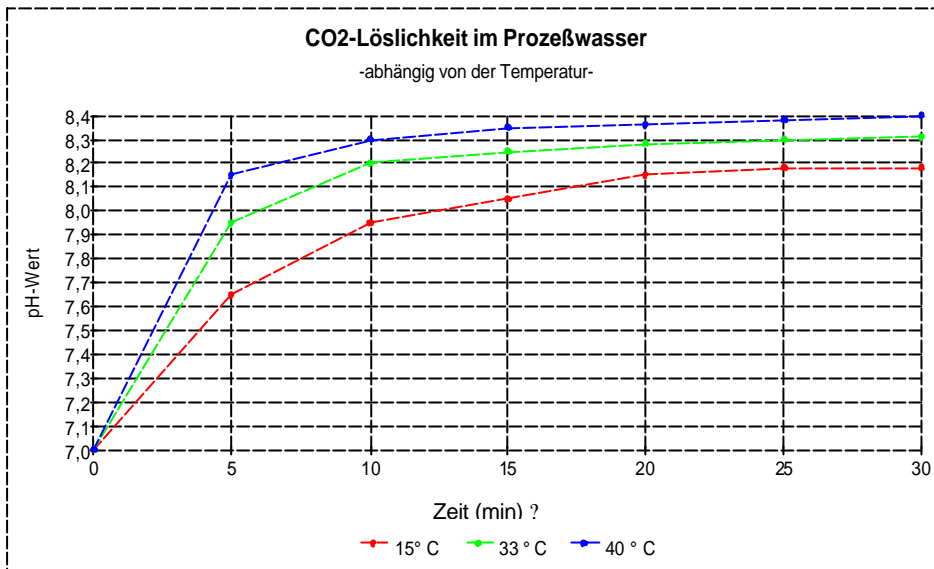


Abb.33 CO<sub>2</sub>-Löslichkeit im Prozesswasser

### 11.2.3 Verweilzeit

Zur Bestimmung der für die Enthärtung erforderlichen Reaktionszeit wurde die gleiche Probe von Pf 1 bei 20 °C mit 0,1 N NaOH auf pH 9 eingestellt und die erzielte Enthärtung in Abständen von einer Minute gemessen. Abb.34 zeigt, daß die maximal erzielbare Enthärtung -bei gegebenem pH-Wert- nach etwa 10 Minuten erreicht wird. In Bezug auf das AZE-Verfahren sei angemerkt, daß die zur Ausbildung ausreichend großer CaCO<sub>3</sub>-Kristalle erforderliche Formierungszeit länger ist und von weiteren Faktoren wie Strömungsgeschwindigkeit, Luftblasengröße und Feststoffgehalt abhängt. Auf die ebenfalls zeitabhängige CSB-Eliminierung wird unter 11.3 eingegangen.

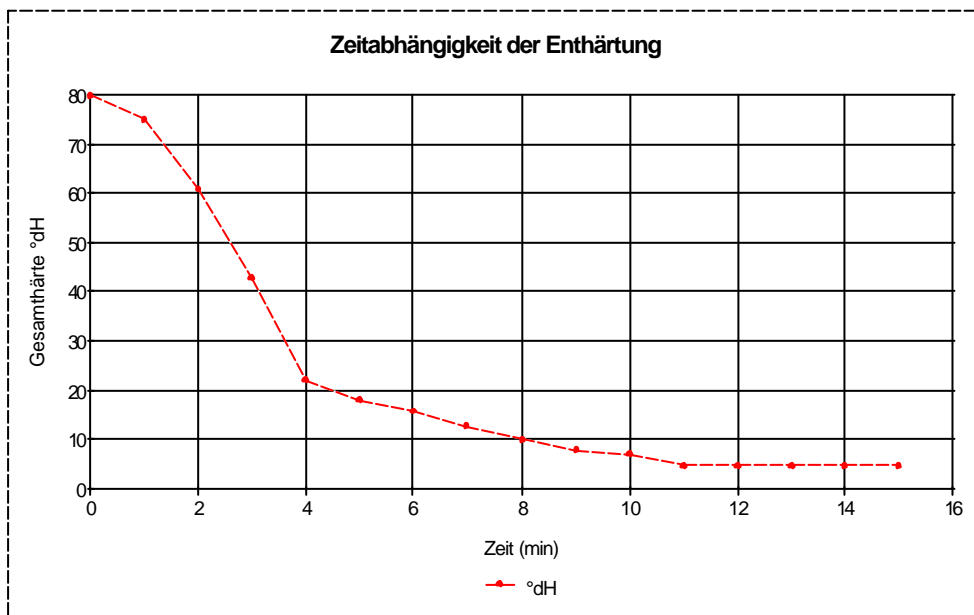


Abb.34 Zeitabhängigkeit der Enthärtung bei 20 °C

#### 11.2.4 Feststoffgehalt und Sedimentationsverhalten

Das Absetzverhalten von  $\text{CaCO}_3$ -Kristallen ist von deren Größe und Gewicht abhängig. Bei ausreichendem Angebot an  $\text{CaCO}_3$  als Kristallisationskeim (vgl. 9.2) und geeigneter Strömungsführung kann ein Kristallwachstum mit entsprechend verbessertem Sedimentationsverhalten erreicht werden. Ziel dieses Versuches war es, einen für den Betrieb des AZE-Verfahrens optimalen Feststoffgehalt im Reaktionsraum zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurde anaerob vorgereinigtes Wasser von Pf 4 mit und ohne  $\text{CaCO}_3$ -Rezirkulation für 45 Minuten im AZE-Reaktor belüftet. Es wurde die Auswirkung von 4 unterschiedlichen Feststoffgehalten auf die Absetzgeschwindigkeit der  $\text{CaCO}_3$ -Kristalle untersucht. Im ersten Fall entsprach der Feststoffgehalt dem ausgefällten Calcium (ohne Zusatz). In Fall zwei wurde der Probe zusätzlich zur ausgefällten Menge die gleiche Menge  $\text{CaCO}_3$  -, im dritten Fall die doppelte Menge -, im 4. Fall die dreifache Menge zugesetzt. Bei einer Gesamthärte von 85 °dH im Ablauf der Anaerobie von Pf 4 entspricht die ausgefällte  $\text{CaCO}_3$ -Menge in Fall 1 somit ca. 1.500 mg/l. Entsprechend wurden in Fall 2, 3 und 4, 1.500-, 3.000- und 4.500 mg  $\text{CaCO}_3$ /l rezirkuliert (vgl. 9.1, Abb.23 und 24). Der durchmischte Reaktorinhalt wurde nach Ablauf der Belüftungszeit im Imhofftrichter sedimentiert. Die Ergebnisse des Versuchs zeigt Abb.35.

Durch Erhöhung des Feststoffgehaltes im Reaktor auf ca. 4.500 mg/l konnte die Absetzgeschwindigkeit der  $\text{CaCO}_3$ -Kristalle mehr als verdoppelt werden. Eine weitere Erhöhung des Feststoffgehaltes zeigte keine Verbesserung der Absetzgeschwindigkeit, da der optimale Gehalt an Kristallisationskeimen mit dem genannten Feststoffgehalt bereits erreicht war.

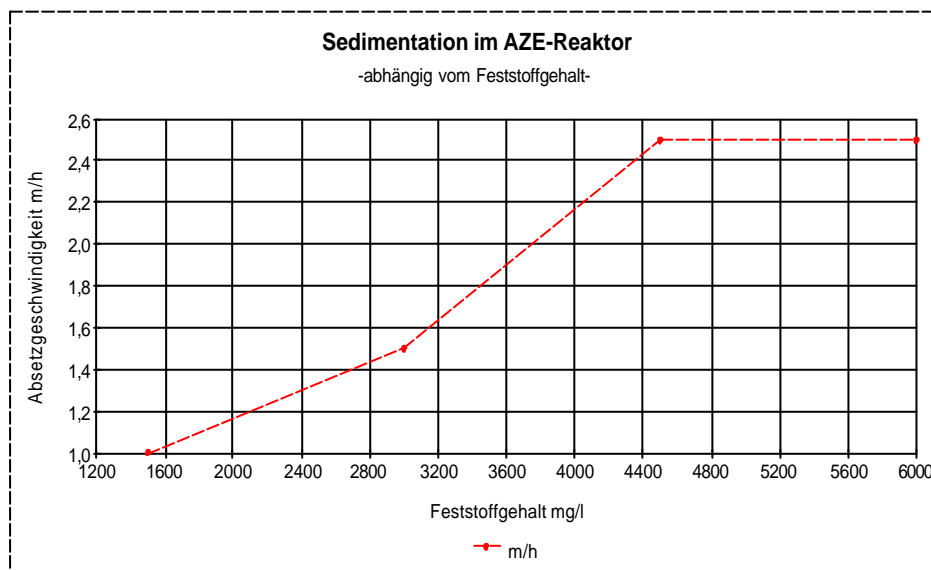


Abb. 35 Sedimentationsgeschwindigkeit im AZE-Reaktor abhängig vom Feststoffgehalt

Die zur Sedimentation der  $\text{CaCO}_3$ -Kristalle erforderliche Zeit ist im Hinblick auf die großtechnische Umsetzung des AZE-Verfahrens besonders relevant, da eine Verdopplung der Absetzgeschwindigkeit einer Halbierung der Behälterhöhe gleichkommt. Aus diesem Grund wurde ein weiterer Versuch zum Sedimentationsverhalten unter Einsatz von Flockungshilfsmitteln der Fa. Stockhausen durchgeführt (vgl. 10.4.17). Die Wirksamkeit der Flockungsmittel im Hinblick auf eine verkürzte Absetzzeit, sowie verringerte Trübung wird durch Abb.36 und 37 verdeutlicht.

Bei gleicher Absetzzeit ist der Carbonatschlamm (Abb.36) weiter sedimentiert als in Abb.37. Gleichzeitig wird eine signifikante Verringerung der Trübung (Abb.36) erreicht.

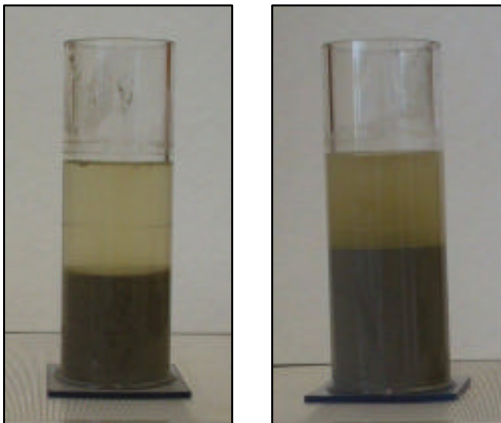


Abb.36 C.-Schlamm mit Flockungsmittel      Abb.37 C.-Schlamm unbehandelt

Abb.38 zeigt die beschleunigte Sedimentation und verringerte Trübung unter Anwendung des Flockungshilfsmittels als Diagramm. Durch Zugabe des Flockungshilfsmittels konnte die Absetzgeschwindigkeit etwa um Faktor 8 verbessert werden, die Trübung wurde dabei entsprechend den Trübungseinheiten (TE) etwa halbiert. Die gewonnenen Ergebnisse dienen der Orientierung. Es ist zu berücksichtigen, daß die Flockungsversuche mit Carbonatschlamm von Pf 6 (Feststoffgehalt ca. 100 g/l) durchgeführt wurden. Bei derart hohen Feststoffgehalten tritt Schlammkompression ein. In der freien Sedimentation -bei entsprechender Verdünnung- werden erheblich höhere Sedimentationsgeschwindigkeiten erreicht.

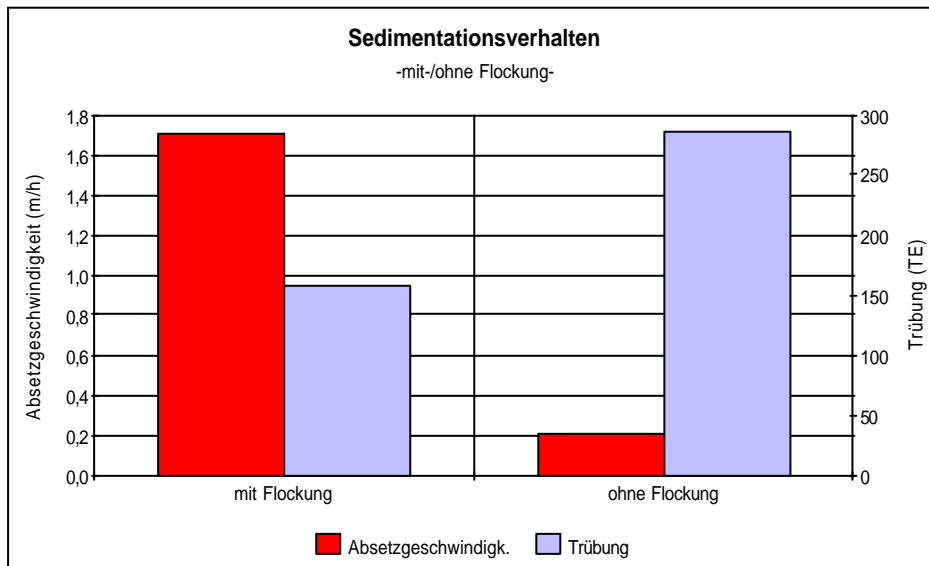
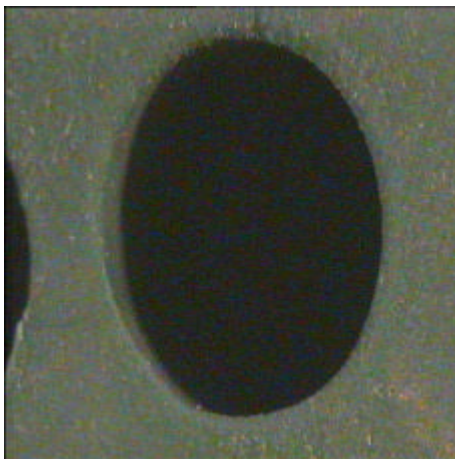


Abb. 38 Sedimentationsverhalten mit- und ohne Flockungsmittelzusatz

### 11.2.5 Magnetismus

Die unter 8.4 beschriebenen Magnetfeld-Behandlungsverfahren sollten im Rahmen der bei Pf 6 durchgeführten Versuche auf ihre Wirksamkeit hin überprüft werden. Untersucht wurde ein Gummi-ummantelter Permanentmagnet, der nach Herstellerangaben die Ausbildung harter Kalkkrusten durch Beeinflussung der Kristallbildung verhindern sollte. Der Permanentmagnet ist von zahlreichen kleinen „Kanälen“ durchzogen, so daß eine gute Durchströmung mit dem zu behandelnden Wasser gewährleistet ist. Im Versuch wurden drei dieser Magnete in der Enthärtungsstufe des AZE-Reaktors installiert. *Abb.39* zeigt einen neuwertigen Magneten. *Abb.40* gibt den Zustand nach einer Woche Betrieb in Pf 6 wieder. Die abgebildeten Kalkkrusten im Lumen eines „Kanals“ erwiesen sich als mechanisch äußerst widerständig und konnten nur durch den Einsatz von Säure entfernt werden. Positive Eigenschaften in Bezug auf benachbarte Anlagenteile konnten nach einer Inspektion der Versuchsanlage nicht festgestellt werden; so daß die Magnete -innerhalb dieses Versuchs- als wirkungslos bezeichnet werden müssen.



*Abb.39 Permanentmagnet, neu, 10 X*



*Abb.40 Permanentmagnet, Kalkkrusten, 10 X*

### 11.3 Betriebsversuche mit dem AZE-Verfahren

Ziel der Arbeit war es, die Wiederverwendbarkeit biologisch vorgereinigter Prozesswässer unter Einsatz des AZE-Verfahrens zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde das Verfahren in 7 Papierfabriken mit eingengtem- bzw. vollständig geschlossenem Kreislauf unter Realbedingungen betrieben. In 4 Werken wurden jeweils mehrwöchige Betriebsversuche mit der unter 9 beschriebenen Versuchsanlage durchgeführt. Proben der übrigen drei Fabriken wurden an einer stationären Versuchsanlage gleichen Typs untersucht. Unter den Fabriken fand sich ein Werk mit vollständig geschlossenem Kreislauf; die dort gewonnenen Ergebnisse (*Tab.11*) sind einzigartig, da vergleichbare Verfahren im geschlossenen Kreislauf bislang nicht eingesetzt wurden. Die Darstellung sämtlicher relevanter Parameter im Zu- und Ablauf des AZE-Verfahrens soll hier am Beispiel von Pf 4 und Pf 6 durchgeführt werden. Die Versuchsergebnisse aus den anderen untersuchten Papierfabriken liegen mit Ausnahme von Pf 2 auf ähnlichem Niveau (vgl.*Tab.13*). Sämtliche Meßprotokolle zu den durchgeführten Betriebsversuchen, sowie die Analytik der Einzelstichproben finden sich im Anhang dieser Arbeit.



Pf 2 verfügt als einziges Werk über keine biologische Reinigungsstufe, so daß das AZE-Verfahren - aufgrund zu geringer Hydrogencarbonat-Konzentration- keine Wirkung zeigte (vgl. Abb. 19).

Im folgenden sind auch die mittels integrierter Biofiltration erreichte CSB-Eliminierung, sowie weitere für eine Kreislaufschließung relevante Parameter, im Ablauf des AZE -Reaktors dargestellt.

### 11.3.1 Ergebnisse aus Papierfabrik 4

Die CSB-Eliminierungsrate von 21,2 % verdient besondere Beachtung, da sich in geschlossenen Wasserkreisläufen ein schwer abbaubarer „refraktärer“ CSB anreichert. Die angegebene CSB-Eliminierung wurde bei einer Verweilzeit von nur einer Stunde erreicht. Belebtschlammverfahren, wie in Tab.9 dargestellt, werden üblicherweise mit Verweilzeiten > 20 Stunden betrieben.

Die versuchsweise Anhebung der Verweilzeit von einer Stunde auf 5 Stunden -größentechnisch nicht vorgesehen- führte zu einer CSB-Eliminierungsrate von 51,9 %.

Geruchsbildende kurzkettige Säuren wie Essig- und Propionsäure wurden nach kurzer Adaptionszeit der Biofiltration nahezu vollständig abgebaut (vgl. 5.2.4). Die Gesamthärte im Ablauf des AZE -Reaktors reduzierte sich durchschnittlich auf 15,2 °dH, entsprechend einer Eliminierungsrate von 82 %. Die Leitfähigkeit reduzierte sich im Ablauf des Verfahrens um 30,5 %. Die korrosionsfördernde Chloridfracht konnte um 21,2 % verringert werden. Aufgrund der optimierten Prozessführung im Reaktor konnte ein mittlerer Feststoffgehalt von 43 mg/l im Ablauf erreicht werden. Das gewonnene Klarwasser kann somit ohne weitere Klärung in den Produktionsprozess zurück geführt werden (vgl. Tab.10).

Tab.11 Durchschnittswerte für Temperatur, CSB, Essigsäure, Propionsäure, Gesamthärte, Leitfähigkeit, Chlorid, Feststoffgehalt und pH im Zu- und Ablauf des AZE-Reaktors bei einer Verweilzeit von 60 Minuten im geschlossenen Kreislauf von Pf 4

Parameter	Einheit	Zulauf**	Ablauf	Differenz	Eliminierung
Temperatur	° C	39,7	35	4,7	-
CSB	mg/l	1917	1510	407	21,2 %
CSB*	mg/l	2042	983	1059	51,9 %
Essigsäure	mg/l	120	2	118	98,3 %
Propionsäure	mg/l	25	1	24	96 %
Gesamthärte	°dH	84,5	15,2	69,3	82 %
Leitfähigkeit	mS	5,9	4,1	1,8	30,5 %
Chlorid	mg/l	598	471,3	126,7	21,2 %
Feststoffgehalt	mg/l	249,9	43	206,9	82,8 %
pH-Wert	pH	7,2	8,0	0,8	-
* Verweilzeit 5 Stunden **entspricht Ablauf Anaerobreaktor					

### 11.3.2 Ergebnisse aus Papierfabrik 6

Die Abbauleistung des AZE-Verfahrens im leicht eingeeengten Kreislauf -12,5 m<sup>3</sup> Abwasser/t Produkt von Pf 6 liegt auf ähnlichem Niveau wie in Pf 4. Zwar fällt die Eliminierungsrate in Bezug auf die Gesamthärte niedriger aus, die Ablaufhärte ist mit 13,5 °dH jedoch etwa gleich hoch. Die Zulaufhärte lag mit durchschnittlich 40,5 °dH, produktionsbedingt auf niedrigem Niveau.

Üblicherweise werden im Ablauf der Anaerobstufe von Pf 6 ca. 60 °dH gemessen. So führten die Produktionsbedingungen auch zu einer Beeinträchtigung des Versuchsablaufs: durch Einspülung großer Feststoffmengen und Anaerobpellets, die eine zusätzliche CSB-Fracht für das AZE-Verfahren darstellten (vgl. Meßprotokoll von Pf 6 im Anhang). Die CSB-Eliminierungsrate liegt daher nur bei 16,3 %.

*Tab.12 Durchschnittswerte für Temperatur, CSB, Essigsäure, Propionsäure, Gesamthärte, Leitfähigkeit, Chlorid, Feststoffgehalt und pH im Zu- und Ablauf des AZE-Reaktors bei einer Verweilzeit von 60 Minuten im eingeeengten Kreislauf von Pf 6*

Parameter	Einheit	Zulauf**	Ablauf	Differenz	Eliminierung
Temperatur	° C	31,4	25,8	5,6	-
CSB	mg/l	816,3	683,4	132,9	16,3 %
Essigsäure	mg/l	59,8	0,5	59,3	99,2 %
Propionsäure	mg/l	9	0	9	100 %
Gesamthärte	°dH	40,5	13,5	27	66,7 %
Leitfähigkeit	mS	3,3	2,4	0,9	27,8 %
Chlorid	mg/l	497	393	104	20,9 %
Feststoffgehalt	mg/l	270,5	51	219,5	81,1 %
pH-Wert	pH	7	7,7	0,7	-
**entspricht Ablauf Anaerobreaktor					

### 11.3.3 CSB und Gesamthärte im Verlauf biologischer Reinigungsstufen

Ablaufwerte des AZE-Verfahrens für die Parameter CSB und °dH sämtlicher Papierfabriken sind in *Tab.13* zusammengefasst. Unabhängig vom Grad der Kreislaufeinengung konnte in allen Werken eine Enthärtung auf 11-15°dH erreicht werden. Das Biowasser wurde damit auf Frischwasserniveau enthärtet. Je nach Region, liegen die erreichten Werte sogar unter dem Härteniveau der jeweiligen Frischwasserquelle. Bezogen auf alle Werke mit biologischer Reinigungsstufe, konnte eine Härteeliminierung um durchschnittlich 82,3 % erreicht werden. Die zeitabhängige CSB-Eliminierung lag bei einer Verweilzeit von einer Stunde durchschnittlich bei 23,1 %. Bei einer Erhöhung der Verweilzeit auf 5 Stunden konnten CSB-Eliminierungsraten > 50 % erreicht werden (vgl. *Tab.11*).

Tab.13 CSB und Wasserhärte im Zu- und Ablauf der Anaerobstufe und des AZE-Verfahrens von Pf 1 - Pf 7

Papierfabrik	Abwasseranfall m <sup>3</sup> /t	Zulauf Anaerobstufe		Ablauf Anaerobstufe		Ablauf AZE ***	
		CSB	°dH	CSB	°dH	CSB	°dH
Pf 1	4,5	4.950*	130*	806	80	602	13,9
Pf 2**	2	4.000*	160*	-nicht vorhanden-			
Pf 3	6,3	5.150*	80*	788	58	-	11,6
Pf 4	0	8.000*	140*	1917	85	1.510	15,2
Pf 5	3,5	4.000*	100*	985	67	674	11
Pf 6	12,5	3.500*	80*	816	60*	683,4	13,5
Pf 7	3,6	9.000*	170*	2.650	102	1982	12,5

\* Werte basieren auf Angaben des Betreibers, \*\*Werte im Kreislaufwasser, \*\*\* Verweilzeit 1h

Das Wasserhärte-Niveau im Verlauf der biologischen Reinigungsstufen sämtlicher untersuchter Papierfabriken ist in einer Zusammenschau in *Abb.41* dargestellt. Zusätzlich wurde die mittels AZE - Verfahren erreichte Gesamthärte abgebildet. Mit Ausnahme von Pf 2 konnte in sämtlichen Werken eine Enthärtung auf Frischwasserniveau -z.T. auch niedriger- erreicht werden. Aufgrund der fehlenden biologischen Reinigungsstufe in Pf 2 war der Hydrogencarbonatgehalt im Prozesswasser für einen effizienten Betrieb des AZE-Verfahrens zu niedrig, so daß hier keine Enthärtung erreicht werden konnte.

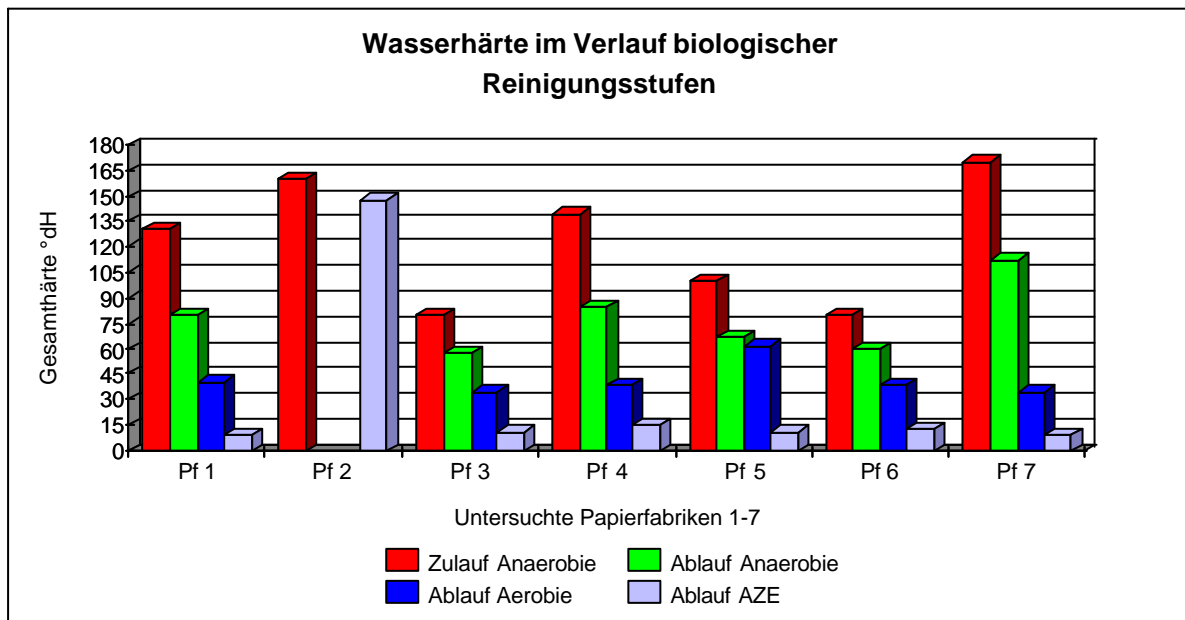


Abb.41 Wasserhärte im Verlauf biologischer Reinigungsstufen

## 12 Ökonomische und Ökologische Bewertung

### 12.1 Betriebskosten des AZE-Verfahrens

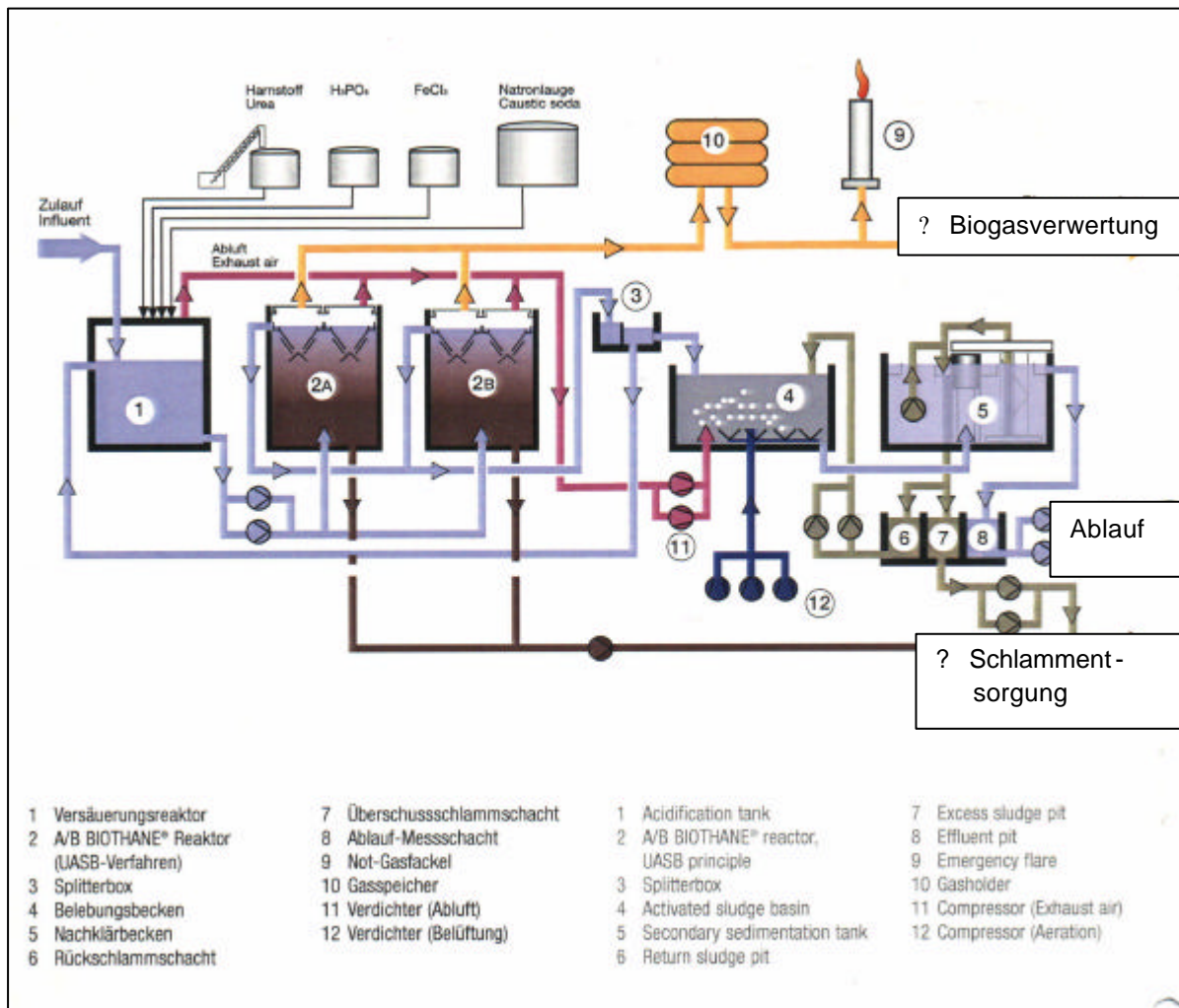
Zum Betrieb der Versuchsanlage wurde ausschließlich Umgebungsluft eingesetzt. Die Betriebskosten beschränken sich auf den Energiebedarf für den Einsatz der Kompressoren. Dieser Energiebedarf ist mit ca. 0,07 €/m<sup>3</sup> Prozesswasser zu veranschlagen (Basis: 0,05 €/kWh). Hinzu kommen geringe Kosten für den Betrieb der elektrischen Kugelhähne und Schlauchpumpen zur Steuerung des Verfahrens. Diese Kosten liegen bei etwa 0,01 €/m<sup>3</sup> Prozesswasser. Zusätzliche Betriebskosten entstehen im Rahmen der automatisierten Reinigungsintervalle durch den Einsatz geeigneter, biologisch abbaubarer Säuren. Die Reinigungskosten können mit 0,02 €/m<sup>3</sup> angesetzt werden. Entsorgungskosten für den anfallenden Carbonatschlamm entstehen nicht. Aufgrund des hohen Anorganik-Gehalts von über 90 %, kann der ausgefällte Carbonatschlamm in der Zementindustrie als Rohstoffersatz genutzt, oder -nach entsprechender Aufbereitung- innerbetrieblich als Füllstoffersatz eingesetzt werden. *Tab.14* gibt die auf Basis der Versuche in 7 Papierfabriken ermittelten Betriebskosten des AZE-Verfahrens wieder. Die genannten Kosten können sich bei zusätzlichem Einsatz von Flockungsmitteln geringfügig (um ca. 0,02- 0,04 €/m<sup>3</sup>) erhöhen.

*Tab.14 Betriebskosten des AZE-Verfahrens*

Betriebskosten des AZE -Verfahrens in €/m <sup>3</sup> Prozesswasser	
Kompressorbetrieb	0,07
Elektrische Steuerung	0,01
Automatisierte Reinigung	0,02
Gesamtkosten	ca. 0,1 (ohne Flockung)

## 12.2 Vergleich des AZE-Verfahrens mit bestehenden Enthärtungsverfahren

Die Verfahren zur Reduzierung des Calciumgehalts im Kreislaufwasser wie die NaOH- und Ca(OH)<sub>2</sub>-Entcarbonisierung, CO<sub>2</sub>-Entzug und Membranverfahren wurden unter 8 umfassend beschrieben. Zum besseren Verständnis der Einbindung dieser Enthärtungsverfahren in das Gesamtsystem, sind sämtliche anaerobe- und aerobe Reinigungs-Komponenten, wie sie im eingegrenzten oder geschlossenen Kreislauf eingesetzt werden, nochmals in *Abb.42* dargestellt. NaOH- und Ca(OH)<sub>2</sub>-Entcarbonisierung, sowie AZE-Verfahren werden aufgrund der erforderlichen Hydrogencarbonat-konzentration (vgl. *Abb.19*) bevorzugt im Ablauf der Anaerobstufe hier (2a) und (2b) installiert. Membranverfahren können prinzipiell an jeder Stelle im System eingesetzt werden. Als Schutz vor CaCO<sub>3</sub>-Ausfällungen ist eine Platzierung vor den biologischen Reinigungsstufen, oder vor empfindlichen Verbrauchern (z.B. Papiermaschine) sinnvoll. Beim Einsatz vor den biologischen Stufen ist ggf. die Nährstoffzugabe entsprechend anzupassen, da andernfalls der Vorversäuerung (1) zugesetzte Nährstoffe zurückgehalten werden und so den anaeroben- und aeroben Mikroorganismen nicht mehr zugute kommen.



*Abb.42* Verfahrensstufen zur anaeroben- und aeroben Prozesswasserreinigung, Quelle: Produktinfo VATECH WABAG, Ratingen, verändert

## 12.3 Abbauleistung und Betriebskosten

### ? CSB-Eliminierung

In Bezug auf die CSB-Eliminierungsrate (Tab.15) werden mit der Nanofiltration die besten Werte erreicht. Mit 75- 90 % Eliminierungsrate wird das Niveau biologischer Verfahren erreicht. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß bei diesem Verfahren große Mengen Konzentrat anfallen, das aufgrund des hohen Organik-Gehalts entsorgt werden muß. Da 20-30 % des Zulaufvolumens entsorgt werden müssen, eignet sich das Verfahren nur zur Behandlung von Teilströmen, außerdem ist durch Feststoffabtrennung (z.B. Sandfiltration) für eine entsprechende Vorbehandlung im Zulauf zur Nanofiltration zu sorgen. Bezogen auf die CSB-Eliminierung liegt das AZE-Verfahren -abhängig von der Verweilzeit- im Bereich der Mikro- bzw. Ultrafiltration. Hier wird die CSB-Eliminierung jedoch durch Umsetzung der organischen Fracht in der Biofiltration durch aerobe Mikroorganismen geleistet und nicht durch das Rückhaltevermögen einer Membran. Entsprechend niedrig fällt der Organikgehalt (< 10 %) im gebildeten Carbonatschlamm aus. Angaben zur CSB-Eliminierung der NaOH- und  $\text{Ca(OH)}_2$ -Verfahren lagen nicht vor. Die CSB-Eliminierung dürfte sich auf die Adsorption kolloidaler Stoffe beschränken und im Bereich < 10 % liegen. Zum  $\text{Ca(OH)}_2$ -Verfahren ist anzumerken, daß sich das Carbonatschlammvolumen durch Zusatz der Kalkmilch erhöht. NaOH- und  $\text{Ca(OH)}_2$ -Verfahren führen beide zu einer drastischen Erhöhung des pH-Wertes (üblicherweise > pH 9); bei einer Wiederverwendung des Klarwassers muß je nach Verbrauchszweck (z.B. pH-abhängige Leimungsverfahren) für eine ausreichende Neutralisierung gesorgt werden.

### ? Gesamthärte

Zweiwertige Ionen wie Ca- und Mg-Ionen werden durch die Nanofiltration annähernd 100 %ig zurückgehalten, so reduziert sich auch die Gesamthärte um 99,9 %. Mit 98 % Eliminierungsrate wird auch mit der Ultrafiltration eine fast vollständige Enthärtung erreicht. Wie bereits unter 8 erwähnt, stellen sich bei hochbelasteten Abwässern Probleme durch "Fouling" oder "Scaling" ein, die zu Membranverblockungen führen (GROVES, BINDOFF 1985). Für eine betriebssichere Verfahrensführung müssen dann chemische Konditionierungsmittel wie Inhibitoren und pH-Regulanzien eingesetzt werden. Die Gesamthärte läßt sich mit den anderen genannten Verfahren ebenfalls effizient reduzieren; es werden Eliminierungsraten zwischen 70 und 90% erreicht.

### ? Leitfähigkeit

In Bezug auf die Leitfähigkeit sind die Unterschiede zwischen den untersuchten Verfahren sehr groß. Mittels Nanofiltration läßt sich eine Eliminierung der Leitfähigkeit um 60-75% erreichen. Mit einer Eliminierung der Leitfähigkeit um 30 % ist das AZE-Verfahren den übrigen Verfahren deutlich überlegen. Die effiziente Verminderung der Leitfähigkeit im AZE-Verfahren ist z.T. auf die Eliminierung von Cl-Ionen um ca. 20 % zurückzuführen; einwertige Ionen werden auch in der Nanofiltration nur zu ca. 50 % zurückgehalten. Angaben zur Reduzierung der Leitfähigkeit durch das NaOH- und  $\text{Ca(OH)}_2$ - Verfahren lagen nicht vor. Sofern zur Neutralisierung des Klarwassers Säuren eingesetzt werden müssen, ist eine weitere Aufsalzung nicht auszuschließen.

? Betriebskosten

Mit Abstand die geringsten Betriebskosten verursacht das AZE-Verfahren. Bei den anderen untersuchten Verfahren liegen diese zwei- bis 4mal höher. Betriebskosten erhöhende Faktoren, wie Konditionierungsmaßnahmen und Entsorgungskosten sind in den angegebenen Betriebskosten nicht enthalten. Angaben über die Höhe der Wartungskosten der NaOH-, Ca(OH)<sub>2</sub>- und Membranverfahren fanden sich in der Literatur nicht.

Tab.15 Abbauleistung und Betriebskosten der untersuchten Verfahren

Eliminierung %	AZE-V.	NaOH	Ca(OH) <sub>2</sub>	Mikrofiltr.	Ultrafiltr.	Nanofiltr.
CSB	20 - 50*	k.A.	k.A.	20 - 30	45 - 65	75 - 90
Gesamthärte	75 - 85	80 - 90	65 - 75	70 - 80	98	99,9
Leitfähigkeit	30	k.A.	k.A.	2 - 6	15 - 25	60 - 75
Betriebskosten in €/m <sup>3</sup> Prozesswasser (ca.)	0,1	0,4	0,3	> 0,2	k.A.	0,25 - 0,4**
*abhängig von der Verweilzeit, ** 20 - 30 % des Zulaufvolumens müssen entsorgt werden						

#### 12.4 Entsorgung

Die Behandlungs- und Entsorgungskosten für Überschussschlämme aus Belebtschlammanlagen der Papierindustrie liegen z.Zt. bei ca. 100 €/t. In Membrananlagen anfallende Konzentrate können diese aufgrund ihres hohen Organik-Gehalts -in Bezug auf die Entsorgungskosten- gleichgesetzt werden. Wegen der im Jahr 2005 in Kraft tretenden Abfallablagereungsverordnung ist mit einer weiteren Verschärfung der Entsorgungssituation zu rechnen, da Schlämme mit erhöhtem Organikgehalt dann nur noch nach thermischer Behandlung deponiert werden dürfen.

Aus ökonomischen Erwägungen führen daher -mit Ausnahme von Pf 7- sämtliche untersuchte Papierfabriken den in ihren biologischen Stufen gebildeten Überschussschlamm in das Produkt zurück. Auf diese Weise werden hohe Entsorgungskosten zu Lasten der Produktqualität vermieden. Kurzfristig führt diese Vorgehensweise zu einer Verschlechterung der örtlichen Produktionsbedingungen durch weitere Aufkonzentrierung von Störstoffen in Kreislauf und Produkt. Langfristig ist eine drastische Abnahme der Altpapierqualität zu befürchten, die weitreichende Folgen hat.

Aufgrund bisher noch geringer großtechnischer Umsetzung von Enthärtungsverfahren in der Papierindustrie liegen kaum Erkenntnisse über den Umgang mit Konzentraten aus Membranverfahren und Carbonatschlämmen aus den Fällungsverfahren vor. Es ist aber davon auszugehen, daß hier wie mit den biologischen Überschussschlämmen verfahren wird.

Carbonatschlamm ist gemäß KrW-/AbfG § 3 Abs. 1 als Abfall einzustufen, soweit ein Entledigungswille vorliegt. Zur Zeit werden in der Papierindustrie Versuche geplant, den Carbonatschlamm -z.B. nach erfolgter Ozonbehandlung- als Füllstoff wieder in den Produktionsprozess zu geben. In diesem Falle würde § 3 Abs. 3 Nr. 2 KrW.-AbfG nicht zu treffen, da ein neuer Verwendungszweck des Carbonatschlammes vorläge.

Es ist zu prüfen, welche Qualität im gereinigten Carbonatschlamm erreicht werden kann, da die Rückführung von korrosionsfördernden Salzen (wie z.B. Chlorid) in den Prozess dringend vermieden werden sollte.

Durch den geringen Organikgehalt im Carbonatschlamm des AZE-Verfahrens, eignet sich dieser gut als Rohstoffzuschlag in der Zementindustrie. Bei diesem Verwendungszweck würden keine Entsorgungskosten entstehen und zudem natürliche Ressourcen geschont.



## 13 Diskussion

Die Übertragbarkeit von Ergebnissen, die mit Versuchsanlagen ermittelt wurden, auf „reale Bedingungen“ (Großanlage) ist im Einzelfall kritisch zu prüfen.

Bei den unter 11 dargestellten Ergebnissen handelt es sich um aussagefähige Werte, da diese überwiegend vor Ort mit dem vorhandenen Fabrikationswasser durchgeführt wurden. Der eingesetzte AZE-Versuchsreaktor (Abb.23) konnte aufgrund seines großen Volumens mit einem Durchsatz von bis zu 1m<sup>3</sup>/h betrieben werden. Der Durchsatz von vergleichbaren Versuchs- oder Technikumsanlagen liegt gewöhnlich mit 1-50 l/h erheblich niedriger. Dennoch sei an dieser Stelle angemerkt, daß im großtechnischen Betrieb -je nach Größe der Fabrik- Volumenströme von 20 - 250 m<sup>3</sup>/h durchgesetzt werden, sofern der Gesamtstrom enthärtet werden soll.

### ? Übertragbarkeit auf andere Betriebe

Die zur CSB-Eliminierung und Enthärtung mit dem AZE-Verfahren gemachten Aussagen haben Gültigkeit für alle Altpapier verarbeitenden Betriebe, die bereits eine kombiniert anaerobe/aerobe Abwasserreinigung betreiben. Dies ist durch die breit angelegte Untersuchung: 7 Altpapier verarbeitende Papierfabriken mit unterschiedlichem Produktspektrum und unterschiedlicher Kreislaufeinengung gewährleistet. Kreislaufsysteme können jedoch aufgrund der Wechselwirkungen, die sich aus der Vernetzung sämtlicher Verfahrenstechniken mit dem System „Papierfabrik“ ergeben, halbtechnisch nicht erprobt werden. Prognosen über die großtechnisch zu erwartende Wasserqualität sind jedoch in Anlehnung an Pf 4 und die unter 14 beschriebene Papeterie Lecoursonnois zulässig. In den genannten Werken wird eine Enthärtung im vollständig geschlossenen Kreislauf bereits großtechnisch praktiziert.

### ? Untersuchungszeitraum

Der Untersuchungszeitraum von jeweils mehreren Wochen kann als ausreichend angesehen werden, da mit der Versuchsanlage bereits nach wenigen Stunden konstante Enthärtungsleistungen erreicht wurden. Die Adaption der aeroben Mikroorganismen, in der integrierten Biofiltration, an das jeweilige Prozesswasser erfolgte gewöhnlich nach ca. 5 Tagen stabilen Versuchslaufs, so daß bereits nach einer Woche keine wesentliche Änderung der CSB-Eliminierung mehr festzustellen war.

### ? Versuchsunterbrechungen

Die Versuchsunterbrechung in Pf 6 wurde unter 11.3.2 bereits kurz beschrieben, weitere Details finden sich im entsprechenden Meßprotokoll im Anhang dieser Arbeit. Durch Wartungsarbeiten im Wassersystem von Pf 6 war es zu massivem Eintrag von Feststoffen und „Anaerobpellets“ in den AZE-Reaktor gekommen. Die eingespülten anaeroben Mikroorganismen stellten zusätzlich zum gelösten CSB, eine weitere organische Belastung dar. Die CSB-Eliminierung reduzierte sich infolge dieser Überlastung. Zur Vorbeugung wurde dem Verfahren daher ein Filter mit 2 mm Porenweite vorgeschaltet.

? Angewandte Analytik

Die Zusammenstellung der Datenbasis der 7 untersuchten Papierfabriken beruht in Bezug auf die Zusammensetzung des Kreislaufwassers (= Zulauf Anaerobie) auf Angaben des Betreibers (vgl.Tab.9). Geringfügige Unterschiede in der jeweils angewandten Analytik zur CSB- und Gesamthärtebestimmung sind nicht auszuschließen, jedoch für die Interpretation der Werte irrelevant.

? Wasserhärte

Wie bereits unter 10.4.10 erwähnt, sind zur Bestimmung der Gesamthärte des Wassers neben dem Gehalt an Calcium auch weitere Ionen relevant; im allgemeinen besteht die Gesamthärte zu 70 - 85 % aus Ca- und zu 30 - 15 % aus Mg-Härte. 1° dH kann in einen Calciumgehalt von 7,1 mg/l umgerechnet werden. Im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Papierfabrikwässer weisen sehr hohe Calciumgehalte von bis zu 1.500 mg Ca/l auf. Die Magnesiumgehalte liegen meist unter 50 mg/l und sind von untergeordneter Bedeutung. Auf eine Analytik der Magnesiumgehalte wurde daher verzichtet.

Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß eine Magnesium-Analytik im Einzelfall sinnvoll sein kann. Dies gilt insbesondere für Papierfabriken mit wenig eingeeengten Wasserkreisläufen, die große Mengen Frischwasser aus Magnesium-reichem Grundwasser beziehen.

? Transport der Proben

Wie unter 10 beschrieben, wurden Wasser- und Schlammanalytik der Papierfabriken 3, 5 und 7 im Labor der Aerocycle Ltd. durchgeführt. Beim Transport von anaeroben Proben kann eine weitere CSB-Eliminierung im Transportgefäß stattfinden. Vergleichsmessungen haben jedoch ergeben, daß eine signifikante Abweichung der CSB-Werte vom Zeitpunkt der Probennahme erst nach mehreren Tagen -bei entsprechend hohen Temperaturen- zu erwarten ist. Transportbedingte Abweichungen können in diesem Fall vernachlässigt werden.

? Absetzversuche

Zu den Absetzversuchen mit Flockungsmitteln (vgl. 10.4.17) ist anzumerken, daß die Ergebnisse nur der Orientierung dienen können. Die Versuche wurden mit Carbonatschlamm aus Pf 6 (Feststoffgehalt ca. 100g/l) durchgeführt. Bei derart hohen Feststoffkonzentrationen kann die „freie Sedimentation“ im Standzylinder behindert sein und Schlammkompression eintreten. Die angegebenen Sedimentationsgeschwindigkeiten würden bei freier Sedimentation -Verdünnung- erheblich höher liegen. Folglich können auch *Abb.35* und *38* nicht direkt miteinander verglichen werden.

? Schlauchpumpen

Wie unter 9 beschrieben, wurden zur Rezirkulation des Carbonatschlammes Schlauchpumpen eingesetzt. Schlauchpumpen unterliegen aufgrund ihres Aufbaus und Arbeitsprinzips einem natürlichen Verschleiß; die Elastizität der eingesetzten Schläuche läßt bereits nach wenigen Tagen nach. Dies hat zur Folge, daß die eingestellte Förderleistung mit zunehmendem Verschleiß nicht mehr erreicht wird. Zur Vermeidung von Meßfehlern wurden die eingesetzten

Schlauchpumpen daher regelmäßig ausgelitert. Diese Vorgehensweise ist besonders im Hinblick auf die unter 11.2.4 ermittelten Werte zum Feststoffgehalt und Sedimentationsverhalten des Carbonatschlammes von Bedeutung.

? Glüh-/Verbrennungsverlust

Bei Schlämmen ist der Glührückstand (Aschegehalt) ein ungefähres Maß für den Gehalt an thermisch beständigen anorganischen (nicht brennbaren) Stoffen (vgl. 10.4.3).

Der Glührückstand ermöglicht zum einen Aussagen über den Grad des biologischen Abbaus (CSB-Eliminierung), zum anderen ist er ein Maß für etwaige Kalkausfällungen in den biologischen Stufen.

Anstelle des Tiegelofens wurde eine Brennkammer benutzt, dabei wurde eine getrocknete und eingewogene Schlammprobe mit reinem Sauerstoff verbrannt. Nach dem Abkühlen im Exsikkator erfolgte die Auswaage. Das Verfahren wurde zur Bestimmung des Organikgehaltes der Anaerob-Pellets und des Belebtschlammes eingesetzt.

? Betriebskosten/Entsorgung

Die unter 12.3 gemachten Aussagen zum Betriebskostenaufwand des AZE-Verfahrens basieren auf den Erfahrungen mehrmonatiger Betriebsversuche im halbtechnischen Maßstab, sowie auf den Ergebnissen zahlreicher Stichproben. Entsorgungskosten sind nicht zu erwarten, da sich der gebildete Carbonatschlamm nach Auskunft des Zentralverbandes der deutschen Zementindustrie, Düsseldorf aufgrund des hohen Anorganik-Gehaltes, gut als Rohstoffersatz für die Baustoffindustrie eignet.

Das AZE-Verfahren wurde über den beschriebenen Zeitraum mit einem Durchsatz von ca. 0,5 m<sup>3</sup>/h absolut wartungsfrei betrieben, dennoch können gesicherte Angaben über die Höhe der zu erwartenden Wartungskosten nur aus dem Betrieb großtechnischer Anlagen abgeleitet werden.

Neben der Reinigung –läuft großtechnisch automatisiert ab- ist die Haltbarkeit verschiedener Nebenaggregate und Meßsonden für eine umfassende Bilanzierung der Betriebskosten relevant.

## 14 Zusammenfassung und Perspektiven

Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, mit welchem Erfolg der spezifische Frischwasserbedarf in der wasserintensiven Papierindustrie in den letzten Jahrzehnten gesenkt werden konnte (vgl. *Abb. 12*). Im internationalen Vergleich des spezifischen Frischwasserbedarfs nimmt Deutschland eine Spitzenstellung ein. Den durch Einengung bzw. Schließung der Wasserkreisläufe erreichten Vorteilen stehen Betriebsprobleme, die sich durch Aufkonzentrierung verschiedenster Inhaltstoffe im Kreislaufwasser ergeben, gegenüber. *Abb. 43* zeigt noch einmal die wesentlichen Vor- und Nachteile einer Kreislaufschließung.

### Vorteile der Kreislaufschließung

- ? Frischwasserbedarf beschränkt sich auf den Ersatz verdunsteten Wassers
- ? Kein Abwasseranfall, damit Wegfall der Abwasserabgabe
- ? Keine chemische- oder thermische Belastung des Vorfluters
- ? Standortunabhängigkeit: Erhöhung der Produktionskapazität unabhängig von der Vorflutergröße und -qualität, Produktion in wasserarmen Regionen
- ? Technologie-Export
- ? Verbesserung der Ökobilanz von Papierprodukten

### Risiken der Kreislaufschließung

- ? **CaCO<sub>3</sub>**
  - Verkrustungen an Vakuumpumpen, Sieben und Spritzdüsen und Rohren
  - Verdrängung und Inaktivierung von Mikroorganismen in anaeroben und aeroben Abwasserreinigungsanlagen
- ? Korrosionsprobleme durch Aufsalzung (v.a. durch Chlorid- und Ca-Verbindungen)
- ? Geruchsprobleme durch anaerobe Zustände (insbesondere durch niedermolekulare Säuren)
- ? Beeinflussung der Produktqualität
- ? Verschlechterung der Papiermaschinenabluft
- ? Verminderte Wirkung von kationischen Hilfsmitteln zur Papierherstellung (z.B. durch Calcium)

### *Abb. 43 Vor- und Nachteile der Kreislaufschließung*

Frisch- und Abwassereinsparungen hatten bereits vor mehr als 20 Jahren zur vollständigen Schließung des Wasserkreislaufs zahlreicher Wellpappenhersteller geführt. Insbesondere die hohe organische Fracht im Kreislaufwasser zwang zahlreiche Werke jedoch ihren Wasserkreislauf wieder leicht zu öffnen. Große Erfolge konnten durch Integration von Anaerob- und Aerobtechnik in den Wasserkreislauf erreicht werden. Durch eine Kombination der beiden Verfahrensstufen konnte die organische Fracht im Kreislauf drastisch gesenkt werden. Das Kreislaufwasser konnte so auf Direkteinleiterqualität gereinigt, oder auch teilweise wiederverwendet werden. Die zusätzliche Produktion des energiereichen Methangases in der Anaerobstufe machte diese Verfahrenstechnik zudem ökonomisch äußerst attraktiv. Das beachtliche Einsparpotential bei geschlossenem Kreislauf

wurde an einem Fallbeispiel unter 7.3 beschrieben. Die Einsparungen können auch bei kleineren Werken 500.000 €/a überschreiten.

Weitere Kreislaufeinengungen und die Verdrängung von Kaolin zugunsten von  $\text{CaCO}_3$  als Füllstoff in der Papierherstellung limitieren jedoch die Möglichkeit, den spezifischen Frischwasserbedarf weiter zu senken; sogar der erreichte Istzustand scheint gefährdet. Eine betriebssichere Kreislaufschließung, einschließlich der vollständigen Wiederverwendung der gewonnenen Biowässer, wird sich nur durch Einbindung weiterer Reinigungstechnologien in den Wasserkreislauf realisieren lassen. Besondere Beachtung im Bezug auf die Wiederverwendung der Biowässer gilt der Calcium-Problematik, sowie dem Abbau nicht ausreichend eliminiertes niedermolekularer Säuren (Geruch).

Die Untersuchungen und die Bestandsaufnahme in 7 deutschen Papierfabriken zeigten, daß hohe Calcium-Konzentrationen im Kreislaufwasser zu massiven  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen an den verschiedensten Verbrauchsstellen führen. In sämtlichen Werken sind regelmäßige Reinigungsstillstände -verbunden mit entsprechenden Produktionsausfällen- zur Instandsetzung der Aerob-Stufen erforderlich. Häufig müssen die  $\text{CaCO}_3$ -Ablagerungen mittels Bagger entfernt werden. Durch Verdrängung der aktiven Biomasse und Behinderung des Stoffaustausches in biologischen Stufen führt die  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällung in zahlreichen Fällen zur Herabsetzung der biologischen Abbauleistung. Als Konsequenz können Einleitungsgrenzwerte nicht sicher eingehalten werden; die Nutzbarkeit des Biowassers ist stark eingeschränkt.

Das Erkennen von Ablagerungen und Verkrustungen, die bei der Nutzung von sehr hartem und feststoffreichem Prozesswasser nach längerem Betrieb an allen wasserberührten Teilen entstehen können, stellt immer noch ein Problem dar. Forschungserfahrungen im Bereich der remote inspection, wo autonome sensor-basierte Robotersysteme zum Einsatz kommen, sind vielversprechend und könnten vorteilhaft angewendet werden, beispielsweise um frühzeitig betriebsbedingte Ablagerungen „online“ in biologischen Reinigungsstufen zu erkennen und diese zu entfernen, bevor Einbußen in der Abbaueffizienz entstehen (DURAN, ALTHOEFER, SENEVIRATNE 2002).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Möglichkeiten der Calcium-Eliminierung im Kreislaufwasser gezielt untersucht. Herkömmliche Fällungs-entcarbonisierungs- und Membranverfahren wurden in ihrer Wirksamkeit mit dem innovativen AZE-Verfahren verglichen. Das aerobe zyklische Enthärtungsverfahren (AZE) bietet neben effizienter Enthärtung des Kreislaufwassers eine weitere CSB-Eliminierung. Betriebskosten und Abbauleistung der verglichenen Verfahren sind in *Tab.15* zusammengefasst.

Die Betriebsversuche mit dem AZE-Verfahren im eingegengten Wasserkreislauf bestätigten die Ergebnisse, die im vollständig geschlossenen Wasserkreislauf gewonnen wurden (vgl. *Tab.11* und *12*). Die innovative Verfahrenstechnik eignet sich somit gleichermaßen für Betriebe mit eingegengtem Wasserkreislauf in denen das „Biowasser“ vollständig wiederverwendet soll. Ablaufwerte des AZE-Verfahrens für die Parameter CSB und °dH sämtlicher Papierfabriken sind in *Tab.13* zusammengefasst.

Unabhängig vom Grad der Kreislaufeinengung konnte mit diesem Verfahren in allen Werken eine Enthärtung des Kreislaufwassers auf 11-15°dH erreicht werden. Das Biowasser wurde damit auf

Frischwasserniveau enthärtet. Je nach Region, lagen die erreichten Werte sogar unter dem Härteniveau der jeweiligen Frischwasserquelle.

Bezogen auf alle Werke mit biologischer Reinigungsstufe, konnte eine Härteeliminierung um durchschnittlich 82,3 % erreicht werden. Die zeitabhängige CSB-Eliminierung lag bei einer Verweilzeit von einer Stunde durchschnittlich bei 23,1 %. Bei einer Erhöhung der Verweilzeit auf 5 Stunden konnten CSB-Eliminierungsraten > 50 % erreicht werden (vgl. Tab.11).

Neben den im Vergleich zu herkömmlichen Enthärtungsverfahren niedrigeren Betriebskosten entstehen bei Einsatz des AZE-Verfahrens keine neuen Entsorgungsprobleme, da der Organikgehalt im gebildeten Carbonatschlamm äußerst gering ist.

Durch Verzicht auf die bislang geübte Einbindung des organischen Überschussschlammes in das Produkt kann eine Produktverbesserung erreicht werden. Weitere Einsparungen sind im Bereich des Hilfsmitelesatzes zu erwarten, da bei Wiederverwendung des enthärteten Klarwassers mit deutlich geringerem Bedarf an Tockenverfestigern und anderen härteabhängigen Hilfsstoffen zu rechnen ist. Zur Verbesserung der Carbonatschlamm-Sedimentation im AZE-Reaktor scheint der Einsatz von Flockungsmitteln vielversprechend zu sein. Im Versuch konnte die Absetzgeschwindigkeit um Faktor 8 verbessert werden (vgl. 11.2.4). Bei freier Sedimentation sind noch höhere Absetzgeschwindigkeiten zu erwarten. Für genaue Angaben -einschließlich der zu erwartenden Kosten- wären hier jedoch weitere Untersuchungen mit entsprechender Verdünnung erforderlich.

Der großtechnische Einsatz von Enthärtungsverfahren im geschlossenen Wasserkreislauf wird bei einem großen Wellpappenhersteller in Frankreich bereits praktiziert. Es handelt sich um die Papeterie Lecoursonnois. Dort war auf Basis mechanischer Reinigung bereits ein extrem niedriger Frischwasserverbrauch von 2,4 l/kg erreicht worden. Das Vorhaben der vollständigen Kreislaufschließung -nach Installation einer anaeroben biologischen Klärstufe für das bisher indirekt eingeleitete Restabwasser- stieß jedoch bei Rückführung von 50 % des Bioklarwassers an Grenzen. Die Ursache waren Kalkausfällungen in der biologischen Stufe, sowie im nachfolgenden Rohrleitungssystem. Die Calcium-Konzentration hatte sich von 500 auf 1.300 mg/l erhöht (ZIPPEL 1999). Abhilfe schuf eine im Ablauf der Anaerobie platzierte Entcarbonisierungsanlage, die nach dem Prinzip der unter 8.1 beschriebenen  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Entcarbonisierung arbeitet. Die Calcium-Konzentration im Kreislauf konnte mit Hilfe des Verfahrens auf ca. 300 mg/l gesenkt werden, so daß der Kreislauf geschlossen werden konnte.

Besonders bemerkenswert ist, daß in diesem Kreislauf auf das klassische Belebtschlammverfahren verzichtet wird; die eingesetzten Verfahrensstufen beschränken sich auf Anaerob-, Enthärtungsstufe und Nachbelüftung.

Eine ähnliche Integration im Wasserkreislauf wäre für das AZE-Verfahren denkbar, da hier neben einer effizienten Enthärtung auch eine sichere Eliminierung geruchsbildender, niedermolekularer Säuren erreicht wird, so daß auf herkömmliche Belebtschlammverfahren verzichtet und damit verbundene Betriebs- und Entsorgungskosten eingespart werden können.

Für höchste Ansprüche an die Wasserqualität erscheint eine Kombination aus AZE-Verfahren und Ultrafiltration bzw. Nanofiltration sinnvoll. Aufgrund des hohen Betriebskostenaufwands wird der Einsatz der Membranverfahren jedoch auf die Behandlung von Teilströmen beschränkt bleiben. Weitere Einsatzgebiete des AZE-Verfahrens -außerhalb der Papierindustrie- werden zur Zeit

untersucht. Denkbar wäre die Aufbereitung von Brauch- und Abwasser aus der Tapeten-, Textil- und Getränkeindustrie, sowie die Anwendung in Brauereien und der allgemeinen Trink- und Abwasseraufbereitung.

Prof. Dr. Christoph Neinhuis (ehem. Botanisches Institut der Universität zu Köln) danke ich für die spontane Übernahme der Betreuung, sowie für seine Anregungen zum Thema.

Dr. Norbert Steiner, Dr. Johannes Busch und Dipl.-Ing. Johann Schulte (Fa. Stockhausen GmbH, Fachbereich Bleaching & Waterchemicals, Krefeld) danke ich für ihre Unterstützung bei der Literaturrecherche zum „Thema Kreislaufschließung in der Papierindustrie“. Weiterhin stellte die Fa. Stockhausen Laborkapazitäten zur Durchführung der Flockungsversuche und Trübungsmessung, sowie Auf- und Durchlichtmikroskope -einschließlich digitaler Datenverarbeitung- für die Auswertung und Dokumentation von Probenmaterial zur Verfügung.

Dr. Walter Guhl (Fa. Henkel KgaA, Fachbereich Ökologie, Düsseldorf) danke ich für die informativen Gespräche und Anregungen zu ökologischen Fragestellungen dieser Arbeit.

Der Fa. AEROCYCLE Ltd. Köln - London, danke ich für die Bereitstellung von Laborkapazitäten sowie des AZE-Reaktors.

Ferner gilt mein Dank den 7 beteiligten Unternehmen aus der Papierindustrie, die Produktions- und Abwasserdaten zur Verfügung stellten und den Betrieb des AZE-Verfahrens unter Realbedingungen ermöglichten.

#### Erklärung zur Dissertation

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Fall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; daß diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; daß sie abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, daß ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluß des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Christoph Neinhuis betreut worden.

Philipp Althöfer

Köln, Juli 2002



## 15 Literaturverzeichnis

### **Althöfer, P. (1999)**

Biotechnische Prozesswasseraufbereitung am Beispiel einer Altpapier verarbeitenden Papierfabrik im Zentrum einer Großstadt -Nachweis von Mikroorganismen durch in situ-Hybridisierung mit Oligonucleotiden-, Diplomarbeit Universität zu Köln. S.7, 8, 10-16, 24-31.

### **Althöfer, P. (2000)**

Biotechnical Treatment Systems For Industrial Water Recycling And Reuse -Combined Anaerobic and Aerobic Treatment of Effluent from the Paper Industry, in: International Conference on Eco-system Service and Sustainable Watershed Management Towards Flood Prevention, Pollution Control and Socio-Economic Development in North China, Peking, S.292.

### **Althöfer, P.; Apostolakou, L. (2001)**

Aerobes Zyklisches Enthärtungsverfahren zur kombinierten Calcium- und CSB-Eliminierung biologisch vorgereinigter Kreislaufwässer aus der Papierfabrikation, in: Wochenblatt für Papierfabrikation 21/2001. S.1432-1434.

### **Althöfer, P.; Apostolakou, L. (2002)**

Kombinierte Calcium- und CSB-Eliminierung -Wassereinsparung und Produktverbesserung durch das Aerobe Zyklische Enthärtungsverfahren-, in: Allgemeine Papier-Rundschau, Ausg. v. 23.1.2002. S.23-27.

### **ATV-FA 7.5 (Arbeitsbericht des ATV-Fachausschusses) (1993)**

Anaerobe Verfahren zur Behandlung von Industrieabwässern. in: Korrespondenz Abwasser, 40. Jahrgang 2/93, S. 217-223.

### **Bidlingmeier, W.; Ottow, C.G. [Hrsg.] (1997)**

Umweltbiotechnologie, Stuttgart.S. 1, 92, 204-210.

### **Bischoff, C.; Hamm, U. (1999)**

Wasser sparen - Abwasser und Emissionen reduzieren. Verfahrenstechnische Maßnahmen zur Lösung der Calcium-Problematik in eng geschlossenen Wasserkreisläufen bei der Herstellung von Wellpappenpapieren aus Altpapier. Studie im Auftrag der Resy Organisation für Wertstoff-Entsorgung GmbH, Darmstadt.S.5, 13-20.

### **Diedrich, K.; Knellissen, J.H.; Nahrath, G.; Bobek, B.; Hamm, U. (1996)**

Abwasservermeidung durch geschlossene Produktionskreisläufe mit integrierter Kreislaufwasserbehandlungsanlage in einer Papierfabrik. Abschlußbericht Nr.7041. [Hrsg.] Umweltbundesamt, S.4.

**Dorica, J.; Ramamurthy, P.; Elliott, A.; Crotogino, R.; Vrooman, W.; Chatterjee, A.; Wong, P. (1996)**

Mill studies on closure of the effluent cycle in a newsprint mill, in: Minimum Effluent Mills Symposium (1996), S.217-227.

**Duran, O.; Althoefer, K.; Seneviratne, L.D. (2002)**

State of the art in sensor technologies for sewer inspection, in: Sensors Journal, IEEE , Volume: 2 Issue: 2 , April 2002. S. 73 - 81.

**Ernstberger, R.; Lukas-Bartl, M. (1994)**

Kompodium für den Umweltschutz - Anforderungen an Anlagen, Erläuterungen, Entscheidungshilfen und Berechnungsbeispiele für die praktische Umsetzung, Datensammlung-, 1. Aufl., Würzburg.S. 255.

**Europäische Patentanmeldung (2001)**

Reaktor zum Enthärten und/oder Aufbereiten von Wasser, EP 1 120 380 A2, Veröffentlichungstag 1.8.2001, Patentblatt 2001/31.

**Groves, G. R.; Bindoff, A. L., (1985)**

Closed loop recycle and treatment of bleaching effluents, in: Symp For. Prod. Res., Int.: Achiev. Future, Volume 2, S. 1-5.

**Habets, L.; Knellissen, H.J. (1997)**

In line biological water regeneration in a zero discharge recycle paper mill, in: Water Sci. Technol.(1997), 35, S.41-48.

**Hamm, U.; Bobek, B.; Götsching, L. (1991)**

Anaerober Abbau von Abwässern altpapierverarbeitender Papierfabriken. Das Papier 45, Nr.10 A, S.55-63.

**Hamm, U.; Bobek, B.; Demel, I.; Dietz, W. (2000)**

Scheitert die Kreilaufschließung in Papierfabriken an zu hohen Calciumbelastungen? Vortrag auf der ZELLCHEMING-Hauptversammlung 2000 vom 27.6.2000, in: das Papier S.47, 52.

**Hamm, U; Götsching, L. (2002)**

Abwasserfreie Papierherstellung -Welche Vorteile sind zu erwarten? In: Wochenblatt für Papierfabrikation, 130. Jg., Heft 4/2002. S.172, 229-235.

**Hartmann, L. (1997)**

in Abwassertechnische Vereinigung [Hrsg.] Biologische und weitergehende Abwasserreinigung. 4.Aufl., Berlin, S. 5-9.

**Henze, M., Harremoes, P. (1983)**

Anaerobic treatment of waste water in fixed film reactors. Water Sci. Tech. 15, S.1 – 101.

**Iwanow, S.W. (1964)**

Technologie der Papierherstellung. VEB Fachbuchverlag Leipzig

**Jäger, W. (1991)**

Abwasserpraxis, Rottenburg. S. S. 28-30.

**Jaako Poyroy Consulting (2001)**

(Firmenschrift Watch Nr.2/2001) von UPP-Kymmene

**Jahren, S.J.; Rintala, J.A. (1997)**

The closure of water circuits by internal thermophilic (55 and 70 degree) anaerobic treatment in the thermomechanical pulping process, in: Water Sci. Technol. (1997), 35, S.49-56.

**Jepsen, S.-E.; Kristensen, G.H.; Christensen, H.W.; Knudsen, H.H.; Mortensen, A.L.; Ringbaek, U. (1996)**

Control of microbiological growth in recycling water in a waste paper processing mill, in: Water Sci. Technol. (1996), 34, S.105.

**Joore, L.; Verstraeten, E.; Hooimeijer, A. (1998)**

Recovery and removal of high ion loads in future closed paper-manufacturing circuits by electrodialysis. Pts-Manuskript (1998), MS 79, Wasserkreisläufe in der Papiererzeugung - Gestaltung, Belastung, Mikrobiologie, S.6.

**Knoch, W. (1994)**

Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Abfallentsorgung, 2. Aufl., Weinheim.S. 230-240, 285, 303.

**Kunz, P. (1990)**

Behandlung von Abwasser: emissionsarme Produktionsverfahren, mechanisch-physikalische Abwasserbehandlung, technische Realisierung, rechtliche Grundlagen. 2. Aufl., Würzburg.S.5.

**Möbius, C.H. (1979)**

Die Abwassersituation der Zellstoff- und Papierindustrie in der BRD. Wochenblatt für Papierfabrikation 107, S. 765-777.

**Möbius, C.H. (1986)**

in Organisch verschmutzte Abwässer sonstiger Industriegruppen, Hrsg. Abwassertechnische Vereinigung e.V. St. Augustin, Lehr- und Handbuch de Abwassertechnik, Bd. VI, S. 291-308.

**Mulder, R. (1992)**

Airlift technology in practise. Haus der Technik -Seminar on Biotechnical Wastewater Treatment, Maastricht, The Netherlands, S.5.

**Norris, P.J. (1998)**

Water reclamation operations in a zero effluent mill, in: Int. Environ. Conf. Exhib. (1998), Vol. Bk.3, S.1045-1050.

**Pauly, D.; Kappen, J. (1999)**

Advanced process - integrated water treatment concepts. PTS-Symp. (1999)

**Pichon, M.; Nivelon, S.; Charlet, Ph. (1996)**

Paper mill white water de-concentration to move towards complete closure of circuits, in: Minimum Effluent Mills Symp. (1996), S.209.

**Saake, M.; Seyfried, C.F. (1986)**

Verfahren der anaeroben Reinigung von Industrieabwässern. Korrespondenz Abwasser 33.Jg., 10/86, S.878.

**Schmid, F.; Demel, I.**

Anaerobe Reinigung von Papierfabriksabwässern. PTS-Manuskript, S.1-14.

**Wiesmann, U (1988)**

Kinetik und Reaktionstechnik in der anaeroben Abwasserreinigung. Chem.-Ing.- Tech. 60 (1988), Nr.6, S.464 - 465.

**Winter, J. (1987)**

Mikrobiologie der anaeroben Abwasserreinigung. Abwassertechnik 1/87, S.14-21.

**Zippel, F. (1999)**

Wasserhaushalt von Papierfabriken. 1. Aufl. - Frankfurt am Main: Dt. Fachverlag. S. 60-65, 162, 236-238, 264-268.

## 16 Anhang

### Trübungs-Meßgerät PCcheckit®

Hersteller: Fa. Sigrist-Photometer AG, CH-6373 Ennetbürgen

#### Technische Daten

Meßzyklus:	ca. 9 Sekunden
Anzeige:	LCD-Anzeige
Optik:	Temperaturkompensierte LED ( $\lambda = 875 \text{ nm}$ ) und Photosensorenverstärker in geschützter Meß-Schachtanordnung
Meß-Schacht:	Wasserdicht Anordnung
Tastatur:	Bedingt säure- und lösungsmittelbeständige Polycarbonatfolie
Stromversorgung:	9 V Blockbatterie
Auto – Off:	Automatische Geräteabschaltung
Meßbereich:	0,1 – 2000 TE/F = NTU = FNU
Gehäuse:	ABS
Maße:	190*110*55 mm (L*B*H)
Gewicht:	ca. 0,4 kg (Basisgerät)
Umgebungs- bedingungen:	Temperatur: 0 – 40°C rel.
Feuchte:	30 – 90% rel.
Prüfmittleignung:	Kalibrier- und softwaregestützte Justiermöglichkeit
EG-Konformität:	DIN EN 50081-1, VDE 0839 Teil 81-1: 1993-03 DIN EN 50082-2, VDE 0839 Teil 82-2: 1996-02

## Formazin – Rezept

Auszug aus der Norm ISO 7027 (Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der Trübung)

### Chemikalien

Als Chemikalien werden solche des Reinheitsgrades „zur Analyse“ verwendet. Die Chemikalien müssen in Glasflaschen aufbewahrt werden.

### Wasser für die Herstellung von Standardlösungen

- Ein Membranfilter, Porenweite 0,1 µm (für bakteriologische Untersuchungen), 1 h in 100 ml destilliertes Wasser legen.
- 250 ml Wasser durch dieses Filter filtrieren und das Wasser verwerfen.
- Anschließend 500 ml destilliertes Wasser zweimal durch dasselbe Filter filtrieren, und dieses Wasser für die Herstellung der Stamm- und Bezugslösungen verwenden

### Formazin (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>) – Stammlösung

Formazin ist im Handel nicht erhältlich und wird wie folgt hergestellt:

- 10 g Hexamethylentetramin (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>) in Wasser (wie oben beschrieben) lösen und auf 100 ml auffüllen (**Lösung A**).
- 1 g Hydrazinsulfat (N<sub>2</sub>H<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>) in gereinigtem Wasser lösen und auf 100 ml auffüllen (**Lösung B**).

**Warnung: Hydrazinsulfat ist giftig und möglicherweise carcinogen.**

- 5 ml der Lösung A mit 5 ml der Lösung B vermischen.
- Nach 24 h bei 25±3 °C diese Lösung mit dem gereinigten Wasser auf 100 ml auffüllen. Die Trübe dieser Stammlösung beträgt 400, angegeben in Formazine Attenuation Units (FAU) oder Formazine Nephelometric Units (FNU).
- Diese Lösung ist, im Dunkeln bei 25 ±3 °C gelagert, etwa 4 Wochen haltbar.

### Formazin-Bezugslösungen

Mit Hilfe von Pipetten und Meßkolben die Stammlösung mit gereinigtem Wasser derart verdünnen, daß Bezugslösungen im benötigten Bereich entstehen.

Diese Lösungen sind nur eine Woche haltbar.

Meßprotokoll Pf 1 /Aerobes Zyklisches Enthärtungsverfahren (AZE)

Parameter	Einheit	21.2.00	22.2.00	23.2.00	24.2.00	25.2.00	26.2.00	27.2.00
Verweilzeit	min	60	60	60	60	60	60	60
Durchsatz	l/h	300	300	300	300	300	300	300
Schlammabzug	l/d	15	20	18	13	16	21	15
Temperatur	°C	33/27,8	32,6/26,1	30/27,2	29,4/25	30,8/24,2	30,8/27,4	31/23,1
Leitfähigkeit	µS/cm	-	-	-	-	-	-	-
Absetzbare Stoffe	mg/l	12/1,7	9,7/3,4	10/2	12/0,8	26/0,2	13/0,5	10/1
Feststoffgehalt	mg/l	273/173	251/135	210/128	180/68	316/160	182/88	312/120
pH-Wert		6,9/7,72	6,9/7,9	7,1/7,9	7,1/8,0	7,0/8,1	7,0/8,0	7,0/8,1
Hydrogencarbonat	mg/l	-	-	-	-	-	-	-
Gesamthärte	°dH	76/19	78/14	83/12	90/13	85/12	96/16	68/11
Calcium	mg/l	-	-	-	-	-	-	-
Magnesium	mg/l	89/43	-	-	78/31	76/27	82/40	88/33
Chlorid	mg/l	-	-	-	-	-	-	-
CSB	mg/l	806/602	930/596	1000/614	832/585	905/601	928/652	922/564
BSB <sub>5</sub>	mg/l							
Essigsäure	mg/l				156/16			134/2
Propionsäure	mg/l				45/5			58/1
Feststoff Schlamm	g/l				100,6	150,6	136	
Asche Schlamm	%				87,2	85,9	90,1	
O <sub>2</sub> -Gehalt Ablauf	mg/l			3,5	3,5	3		4,2
H <sub>2</sub> S-Gehalt Abluft	ppm			-	-		-	
Parameter	Einheit	Mittelwerte	Abbaurate					
Verweilzeit	min	60						
Durchsatz	l/h	300						
Schlammabzug	l/d	16,8						
Temperatur	°C	31,1/25,8						
Leitfähigkeit	µS/cm							
Absetzbare Stoffe	mg/l	13,2/1,4						
Feststoffgehalt	mg/l	246,3/124,5	49,5 %					
pH-Wert		7/7,96						
Hydrogencarbonat	mg/l							
Gesamthärte	°dH	72,4/13,9	80,8 %					
Calcium	mg/l							
Magnesium	mg/l	82,6/34,9	57,7 %					
Chlorid	mg/l							
CSB	mg/l	783,9/602	23,2 %					
BSB <sub>5</sub>	mg/l							
Essigsäure	mg/l	145/9	93,8 %					
Propionsäure	mg/l	51,5/3	94,2 %					
Feststoff Schlamm	g/l	129,1						
Asche Schlamm	%	87,7						
O <sub>2</sub> -Gehalt Ablauf	mg/l	3,6						
H <sub>2</sub> S-Gehalt Abluft	ppm							

Angegeben sind jeweils Ablauf Anaerobie/Ablauf AZE-Verfahren

## Meßprotokoll Aerobes Zyklisches Enthärtungsverfahren (AZE)

-Probe der Pf 2 vom Juli 2000-

Parameter	Einheit	Prozeßwasser	Ablauf AZE	Eliminierungsrate %
Gesamthärte	°dH	160	146	8,8
Leitfähigkeit	mS/cm	3,9	3,6	7,7
Hydrogencarbonat	mg/l	480	440	-
CSB	mg/l	4650	2982	35,9
Essigsäure	mg/l	391	19	95,1
Propionsäure	mg/l	212	16	92,4
Temperatur	°C	38	36,1	-
pH-Wert	pH	6,4	7,8	-
<b>Verweilzeit 1 Stunde</b>				

### Anmerkung:

Der Versuch mußte abgebrochen werden, da aufgrund des zu geringen Hydrogen-carbonat-Gehaltes (fehlende biologische Reinigungsstufen) im Prozeßwasser keine ausreichende Enthärtung erzielt werden konnte. Die Abbauleistung beschränkt sich auf die Oxidation der kuzkettigen Carbonsäuren, die sich in einer CSB-Eliminierungsrate von 35,9 % widerspiegelt.



## Meßprotokoll Aerobes Zyklisches Enthärtungsverfahren (AZE)

-Probe der Pf 3 vom 24.10.02-

Parameter	Einheit	Ablauf Anaerobie	Ablauf AZE	Eliminierungsrate %
Gesamthärte	°dH	58,4	11,6/10,3*	<b>80,1/82,4</b>
Leitfähigkeit	mS/cm	4,5	1,8	<b>60</b>
Calcium	mg/l	409	81,2/72,1	<b>80,1/82,4</b>
Magnesium	mg/l	90,1	29,4/22,3	<b>67,4/75,2</b>
Essigsäure	mg/l	-	-	-
Propionsäure	mg/l	-	-	-
Temperatur	°C	40,2 (Probe erwärmt)	35,1	-
pH-Wert	pH	7	7,9	-
<b>Ergebnisse Ablauf AZE: Verweilzeit 1 Stunde/ Verweilzeit 2 Stunden*</b>				

**Meßprotokoll Pf 4 / Aerobes Zyklisches Enthärtungsverfahren (AZE)**

Parameter	Einheit	10.8.01	11.8.01	12.8.01	13.8.01	14.8.01	15.8.01	16.8.01
Verweilzeit	min	45	45	45	40	40	35	30
Durchsatz	l/h	625	625	625	666	666	707,5	749
Schlammabzug	l/d	34	20	28	30	76	41	45
Temperatur	°C	39/33,8	39,6/36,1*	40/37,2*	39,4/35	40,8/34,2	40,8/37,4	41/33,1
Leitfähigkeit	µS/cm		5,8/4,1*	6/4*	6,07/4,27	5,75/4,22	5,52/4,25	5,6/4,18
Absetzbare Stoffe	mg/l	2*	0*	0*	0*	0*	0*	1*
Feststoffgehalt	mg/l	348/84	206/21*	210/19*	80/52	216/19	504/68	312/12
Ph-Wert		7,13/7,99*	7,25/7,9*	7,18/7,95*	7,13/8,05*	7,16/8,12*	7,16/8,01	7,18/8,14*
Hydrogencarbonat	mg/l						2965/1830	2916/1574
Gesamthärte	°dH	76/18	78/20	93/14*	90/13	78/12	69/16	63/12*
Calcium	mg/l	428/55			539/61	342/44	390/46	355/35
Magnesium	mg/l	69/43			37/36	46/27	62/40	58/33
Chlorid	mg/l							
CSB	mg/l	1621/1632	1530/1502	1500/1450*	1832/1885	1905/1901	1628/1452	1622/1399
BSB <sub>5</sub>	mg/l							372/217
Essigsäure	mg/l				146/167			130/0
Propionsäure	mg/l				35/51			18/0
Feststoff Schlamm	g/l	212,6			80,6	150,6	136	
Asche Schlamm	%	93,7			87,7	89,9	90,1	
O <sub>2</sub> -Gehalt Ablauf	mg/l			2,5	2,5	3		3,2
H <sub>2</sub> S-Gehalt Abluft	ppm			0	0		0	
Parameter	Einheit	17.8.01	18.8.01	19.8.01	20.8.01	25.8.01	26.8.01	27.8.01
Verweilzeit	min	25	30	45	45	45	60	45
Durchsatz	l/h	790	749	625	625	625	500	625
Schlammabzug	l/d	19	36	50	30	26	29	12
Temperatur	°C	39,6/34,3	39/33,7	39,2/34,9*	40,7/36,8*	39,9/31,8	41/36,4	40,8/36,9*
Leitfähigkeit	µS/cm	5,66/4,35	6,13/4,17	6,02/3,9*	6,14/4,05*	6,25/4,06	6,31/4,07	5,85/4,22
Absetzbare Stoffe	mg/l	2,5*	1*	0*	0*			
Feststoffgehalt	mg/l	140/64	162/40*		202/30*			304/46*
pH-Wert		7,19/8,07*	7,15/8,05*	7,28/7,96*	7,29/7,98*	7,24/7,95	7,22/8,11	7,23/8,15
Hydrogencarbonat	mg/l	2928/1969			/1549			
Gesamthärte	°dH	67/19	96/17	98/16*	94/14*	100/16	99/16	88/17
Calcium	mg/l	382/55	552/34	564/30*		578/31	577/32	509/51
Magnesium	mg/l	60/51	80/52	84/49*		76/51	77/52	73/45
Chlorid	mg/l					599/501	587/510	
CSB	mg/l	1618/1422	2068/1496	2015/1510*	2092*/1718	2093/1643	2054/1629	1754/1400
BSB <sub>5</sub>	mg/l	363/201						
Essigsäure	mg/l	98,6/0			0			124/57
Propionsäure	mg/l	5,7/0			0			25/0
Feststoff Schlamm	g/l							
Asche Schlamm	%							
O <sub>2</sub> -Gehalt Ablauf	mg/l	1,8	2,8	2,9				
H <sub>2</sub> S-Gehalt Abluft	ppm	1						
Parameter	Einheit	28.8.01	29.8.01	30.8.01	Mittelwerte	Abbaurrate	Anmerkungen	
Verweilzeit	min	60	90	300	60		In der Tabelle sind jeweils Ablaufwerte Anaerobr./ - Versuchs anl. angegeben. Der Versuchsanlage wurde ein Zulauffilter -2mm Porenweite-vorgesaltet. Bis auf die tägliche C.-schlamm-entnahme, erfolgte der Betrieb vollautomatisch. Mit * gekennzeichnete Werte wurden durch die AERO CYCLE Ltd. ermittelt. Zur Vermeidung von Meßfehlern, mußte das pH-Meßgerät des Auftraggebers häufig mit Pufferlösung kalibriert werden. ¹ variiert innerhalb des Zyklus, Gesamtmenge konstant ² Zulauffilter verstopft	
Durchsatz	l/h	500	333,3	100	500			
I Luft/I Prozeßwasser/h					ca. 10 <sup>1</sup>			
Schlammabzug	l/d	34	24	32	33,3			
Temperatur	°C	38,4/34,9	40,2/34,7*	40/33,8*	39,7 / 35			
Leitfähigkeit	µS/cm	5,69/3,92	5,92/3,98*	6,3/3,9*	5,9 / 4,1	30,9 %		
Absetzbare Stoffe	mg/l							
Feststoffgehalt	mg/l	432/78	180/38*	203/24*	249,9 / 43	82,8 %		
pH-Wert		7,19/8,08*	7,18/8,09*	7,2/7,9*	7,2 / 8,0			
Hydrogencarbonat	mg/l	2999/1653			2952 / 1715	41,9 %		
Gesamthärte	°dH	73/15	80/15*	95/9*	84,5 / 15,2	82,1 %		
Calcium	mg/l	398/37			467,8 / 42,6	91,1 %		
Magnesium	mg/l	73/44			66,3 / 43,6	34,3 %		
Chlorid	mg/l		598/485*	608/392*	598 / 471,3	21,2 %		
CSB	mg/l	2000/1960 <sup>2</sup>	2020/1510*	2042/983*	1917 / 1510	21,3 %		
BSB <sub>5</sub>	mg/l							
Feststoff Schlamm	g/l				145			
Asche Schlamm	%				90,4			
O <sub>2</sub> -Gehalt Ablauf	mg/l							

## Meßprotokoll Aerobes Zyklisches Enthärtungsverfahren (AZE)

-Probe der Pf 5 vom 12.2.02-

Parameter	Einheit	Ablauf Anaerobie	Ablauf AZE	Eliminierungsrate %
Gesamthärte	°dH	67	11	83,6
CSB	mg/l	985	674	31,6
Calcium	mg/l	-	-	-
Magnesium	mg/l	-	-	-
Essigsäure	mg/l	88	2	97,7
Propionsäure	mg/l	45	0	100
Temperatur	°C	39,2 (Probe erwärmt)	34,1	-
pH-Wert	pH	7,1	7,8	-
<b>Ergebnisse Ablauf AZE: Verweilzeit 1 Stunde</b>				

Parameter	Einheit	Ablauf Nachklärung	Ablauf AZE	Eliminierungsrate %
Gesamthärte	°dH	34	18	47,1
CSB	mg/l	212	189	10,8
Calcium	mg/l	-	-	-
Magnesium	mg/l	-	-	-
Essigsäure	mg/l	-	-	-
Propionsäure	mg/l	-	-	-
Temperatur	°C	-	-	-
pH-Wert	pH	7,5	7,8	-
<b>Ergebnisse Ablauf AZE: Verweilzeit 1 Stunde</b>				

**Anmerkung:**

Bei der Analytik fiel auf, daß die in der Anaerobprobe enthaltenen Pellets bereits Kalkablagerungen aufweisen. dieser Umstand resultiert aus der Härtedifferenz (Zulauf/Ablauf) Anaerobreaktor und sollte beobachtet werden.

## Meßprotokoll: Prozeßwasseraufbereitung Pf 6/ Aerobes Zyklisches Enthärtungsverfahren (AZE)

Parameter	Einheit	28.1.02	29.1.02	30.1.02	5.2.02	5.2.02	6.2.02	6.2.02
Verweilzeit	min	45	45	45	45	45	45	45
Durchsatz	l/h	625	625	625	625	625	625	625
Temperatur	°C	33,3/29,3	33,3/30,2	33,1/29,1	30,6/24	30,3/24,8	30,8/26	30,8/25,8
Leitfähigkeit	mS/cm	3430/2480	3040/2410	2920/2450	3140/2680	3170/2660	3060/2550	3310/2720
pH-Wert		7/7,6	7,1/7,6	7/7,5	7/7,8	7/7,7	7/7,7	7/7,6
Gesamthärte	°dH	48/19	42/22	43/26	43/34	50/33	36/27	48/34
Calcium	mg/l	344/136	300/156	304/186	304/246	356/238	256/196	340/244
CSB	mg/l	764/713	712/682	750/680	776/682	827/708	900/731	788/755
BSB <sub>5</sub>	mg/l			329/136			365/187	
Parameter	Einheit	7.2.02	8.2.02	8.2.02	9.2.02	11.2.02	12.2.02	13.2.02
Verweilzeit	min	45	45	60*	60	60	60	60
Durchsatz	l/h	625	625	500*	500	500	500	500
Temperatur	°C	29/24,6	31,6/26,5	30/27,2*	29,2/26*	32,3/2,7	32,1/22,9	33,3/25,7
Leitfähigkeit	mS/cm	3300/3070	3570/3260	3500/2520*	3480/2420*	3310/2450	2830/2250	3330/2240
Absetzbare Stoffe	ml/l			1,8/0,3*	1,2/0,1*			
Feststoffgehalt	mg/l			274/58*	260/49*			
pH-Wert		7/7,4	7,1/7,5	7/7,6*	7/7,6*	6,9/7,8	7,1/7,6	7,1/7,7
Gesamthärte	°dH	39/34	34/30	35/13*	37/12*	30/14	36/14	29/11
Calcium	mg/l	276/240	240/216	247/92*	261/90*	212/98	256/98	204/76
Chlorid	mg/l			508/403*	499/401*			
CSB	mg/l	966/813	1041/981	1008/842*	986/804*	795/719	663/560	785/592
BSB <sub>5</sub>	mg/l	363/201						310/160
Essigsäure	mg/l			72/1*	56/1*			
Propionsäure	mg/l			10/0*	8/0*			
Feststoff Schlamm	g/l			161,5*	186,2*			
Asche Schlamm	%			90,2*	91,7*			
Parameter	Einheit	14.2.02	15.2.02	16.2.02	18.2.02	19.2.02	22.2.02	
Verweilzeit	min	60	60	60	60	60	60	
Durchsatz	l/h	500	500	500	500	500	500	
Temperatur	°C	33,4/26,1	30,2/22,9	30/25,6*	32,8/22,5	31,7/25,1	30,4/27*	
Leitfähigkeit	mS/cm	3500/2400	2940/2410	3120/2250*	3250/2360	3320/2250	3470/2490*	
Absetzbare Stoffe	ml/l			0/0*			0,2/0*	
Feststoffgehalt	mg/l			250/43*			298/54*	
pH-Wert		7,2/7,7	7/7,7	7/7,7*	7,1/7,8	7,1/7,7	7,2/7,7*	
Gesamthärte	°dH	45/13	29/12	52/13*	49/17	50/18	54/11*	
Calcium	mg/l	324/92	204/88	367/92*	352/122	356/126	381/78*	
Chlorid	mg/l			480/376*			502/392*	
CSB	mg/l	835/780	677/623	818/642	797/647	811/679	804/629*	
Essigsäure	mg/l			68/0*			43/0*	
Propionsäure	mg/l			12/0*			6/0*	
Feststoff Schlamm	g/l			155*			148*	
Asche Schlamm	%			91,1*			90,8*	
O <sub>2</sub> -Gehalt Ablauf	mg/l			3,8*			4,4*	
Parameter	Einheit	MW ges.	Ab.R. ges.	MW 8.-22.2.	Ab.R.8.-22.2.	Anmerkungen		
Verweilzeit	min	53,3	-	60	-	In der Tabelle sind jeweils Ablaufwerte Anaerobreaktor/Versuchsanlage angeben. Der Versuchsanlage wurde ein Zu-lauffilter –2mm Porenweite- vorgeschaltet. <b>Achtung:</b> Für die Bestimmung des Zulauf-CSB wurde der gelöste CSB zugrunde gelegt; der Gesamt-Zulauf-CSB liegt erheblich höher, da große Mengen Anaerobpellets eingespült wurden. 25.1.02 Inbetriebnahme, Betriebsart: zykl.. 28.1.-8.2 sehr hoher Feststoffgeh. -Pellets u.a. Feststoffe - im Zulauf führte zu Ver-stopfung des Filters und Unterbrechung (Absetzbehälter vorgeschaltet) 8.2. Versuchsanlage wegen stetig fallender Zulaufhärte neu eingestellt. 22.2.02 Versuchsende. Mit * gekennzeichnete Werte wurden von der AEROCYCLE Ltd. ermittelt.		
Durchsatz	l/h	556,3	-	500	-			
Temperatur	°C	31,4/25,8	-	31,4/25,1	-			
Leitfähigkeit	mS/cm	3250/2516	22,6%	3277/2367	27,8%			
Absetzbare Stoffe	ml/l	0,8/0,1	-	0,8/0,1	-			
Feststoffgehalt	mg/l	270,5/51	81,1%	270,5/51	81,1%			
pH-Wert		7/7,7	-	7/7,7	-			
Gesamthärte	°dH	41,5/20,4	50,8%	40,5/13,5	66,7%			
Calcium	mg/l	294/145	50,7%	288/95,6	66,8%			
Chlorid	mg/l	497/393	20,9%	497/393	20,9%			
BSB <sub>5</sub>	mg/l	341,8/171	50%	-	-			
CSB	Mg/l	825,2/713,1	13,6%	816,3/683,4	16,3%			
Essigsäure	mg/l	59,8/0,5	99,2%	59,8/0,5	99,2%			
Propionsäure	mg/l	9/0	100%	9/0	100%			
Feststoff Schlamm	g/l	162,7	-	162,7	-			
Asche Schlamm	%	91	-	91	-			
O <sub>2</sub> -Gehalt Ablauf	mg/l	4,1	-	4,1	-			

MW = Mittelwert, Ab.R. = Abbaurate

## Meßprotokoll Aerobes Zyklisches Enthärtungsverfahren (AZE)

-Probe der Pf 7 vom 10.5.02-

Parameter	Einheit	Ablauf Anaerobie	Ablauf AZE	Eliminierungsrate %
Gesamthärte*	°dH	102	12,5	87,7
Leitfähigkeit*	mS/cm	3,7	2,4	35,1
Chlorid*	mg/l	252	189	25
CSB*/**	mg/l	2650	1982/980	25,2/63
Essigsäure*	mg/l	91	1	98,9
Propionsäure*	mg/l	12	0	100
Temperatur	°C	30,2 (Probe erwärmt)	26,1	-
pH-Wert	pH	7	7,8	-
* = Verweilzeit 1 Stunde, ** Verweilzeit 5 Stunden				