

## **Verbesserung der Kreislaufwasser- und der Papiereigenschaften durch Ozonbehandlung von Teilströmen am Beispiel von altpapierhaltigen Sorten**

S. Bierbaum

### **Zusammenfassung**

Zunehmende Kreislaufeinengungen sowie steigender Altpapiereinsatz führen zu einer Erhöhung der organischen sowie der mikrobiellen Belastung und der Färbung in den Wasserkreisläufen der Papierfabriken. Um Beeinträchtigungen auf Produktion und Produkt zu vermeiden, werden Maßnahmen zur Reinigung des Kreislaufwassers immer wichtiger. Die Ozonbehandlung bietet eine gute Möglichkeit, die Kreislaufqualität zu verbessern. Zuvor lagen aber keine Erfahrungen vor, wie sich die Verwendung von ozonisiertem Kreislaufwasser auf die Qualität des damit erzeugten Papiers auswirkt.

Ziel des Forschungsvorhabens war es daher, den Einfluss der Ozonbehandlung sowohl auf die Kreislaufwasserqualität als auch auf die Papiereigenschaften (Festigkeiten und optische Eigenschaften) in Altpapier verarbeitenden Werken zu beschreiben.

Hierzu wurden in Laborversuchen Stoff-, Siebwasser- und Klarwasserproben aus 4 Werken ozonisiert. In jeder Versuchsreihe wurden 2 bis 3 verschieden hohe Ozondosen eingetragen. Weiterhin wurden die Effekte einer Teilstrom-Ozonisierung untersucht sowie die einer 2-stufigen Ozonisierung. Aus den ozonisierten und den unbehandelten Stoff- und Wasserproben wurden Laborblätter gebildet.

Es wurden Ozondosen bis zu 233 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> Wasser eingetragen. Die Proben der einzelnen Werke reagierten bezüglich des möglichen Ozoneintrags und der erzielten Ergebnisse sehr unterschiedlich auf die Ozonisierung. Die CSB-Konzentrationen wurden durch Ozonisierung bis zu 14 % reduziert. Die Färbung konnte in 2 Werken deutlich bis zur Farblosigkeit reduziert werden, in 2 Werken dagegen nahm die Färbung durch Ozoneintrag in unterschiedlichem Maß zu. Die Gesamtkeimzahl wurde z. T. bereits durch geringe Ozonmengen von 47 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> um nahezu zwei Zehnerpotenzen. Die Teilstrom-Ozonisierung zeigte bzgl. der Keimzahlen keinen Vorteil, sondern sogar Nachteile. Die 2-stufige Ozonisierung konnte die Ozondosis nicht weiter erhöhen, es zeigten sich nur bei der Redoxspannung leichte Vorteile. Die starke Erhöhung der Redoxspannung von 92 bis 360 mV auf bis 655 mV sowie die Verringerung der Keime und der organischen Belastung können die Geruchsbelästigung verringern. Die Entwässerbarkeit des Stoffs wurde durch dessen Ozonisierung eher verlangsamt. Weder die Verwendung von ozonisiertem Wasser noch von ozonisiertem Stoff hat die Festigkeiten der untersuchten Blätter signifikant und reproduzierbar erhöht. Die Ozonisierung von Stoff hat keinen positiven Effekt auf die optischen Eigenschaften des Papiers. Der Einsatz von ozonisiertem Wasser erwies sich vorteilhaft für die optischen Eigenschaften und konnte die Weißgrade um rund einen Weißepunkt erhöhen.

Für eine modellhaft betrachtete kmU-Papierfabrik lassen sich unter geeigneten Randbedingungen (Anzahl der Dosierstellen und Biozid-Dosiermenge) 16 % oder mehr an Biozidkosten einsparen, wenn das konventionelle Biozidmanagement zumindest teilweise durch eine Ozonbehandlung ersetzt werden kann.

### **Danksagung**

Das Forschungsvorhaben AiF 13666 wurde durch die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF), Köln, mit finanziellen Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit gefördert. Dafür sei an dieser Stelle gedankt.

## Summary

Greater water circuit closure and increased recovered paper utilisation rates are resulting in higher organic and microbial loads and colouring in mill water systems. To avoid impairment of both production and product, circuit water treatment measures are becoming more and more important. Ozone treatment provides a valuable opportunity to improve circuit water quality. Up to now, however, there have been no reports on what impact ozonised circuit water might have on the quality of the paper produced from it.

This project was therefore aimed at describing the effect of ozone treatment both on circuit water quality and paper quality (strength and optical properties) in recovered paper processing paper mills.

For this purpose, pulp, white water and filtrate from four mills were ozonised in laboratory trials. Two to three different ozone dosages were used in each test series. In addition, the effects of partial stream ozonisation and two-step ozonisation were studied. Lab sheets were produced using both ozonized pulp and water samples and untreated pulp and water samples.

Ozone dosages up to 233 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> were introduced into the water. The samples taken from the individual mills showed very different reactions to the possible ozone dosages and the results achieved. Ozonisation reduced COD by as much as 14 %. It was possible to significantly reduce colouring in two mills until colourlessness was achieved. In two mills, on the other hand, ozonisation increased colouring to different degrees. The colony forming units were reduced in some cases by a factor of nearly 10<sup>2</sup> simply by using small ozone dosages of 47 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>. Partial stream ozonisation not only showed no advantages with respect to the colony forming units; in some cases, it even proved to be disadvantageous. The ozone dosage could not be increased by 2-step ozonisation; slight advantages were only observed regarding the redox potential. The latter increased considerably from 92 to 360 mV and even to 655 mV. Thus, the reduced number of colony forming units and the reduced organic load as a result of ozonisation can reduce an unpleasant odour. The dewatering of the pulp tended to be slowed down after ozonisation. Neither the use of ozonised water nor of ozonised pulp increased the strength of the tested lab sheets significantly and reproducibly. Ozonising the pulp had no positive effects on the optical properties of the paper. The use of ozonised water proved to be advantageous with regard to the optical properties. It was possible to increase brightness by one brightness point.

The costs of biocides can be reduced by 16 % or more in an exemplary SME paper mill operating under proper boundary conditions (number of dosing points and quantity of biocide dosage), if the conventional use of biocides can be replaced at least in part by ozone treatment.

## Acknowledgement

The AiF 13666 research project was sponsored by the German Federal Ministry of Economics and Labour and carried under the umbrella of the German Federation of Industrial Co-operative Research Associations (AiF) in Cologne. We would like to express our warmly gratitude for this support.

**Inhaltsverzeichnis**

<b>1</b>	<b>Wissenschaftliche und wirtschaftliche Problemstellung .....</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Stand von Forschung und Technik .....</b>	<b>4</b>
2.1	Papier-, Pappe- und Karton-Sorten auf der Basis von Altpapier .....	4
2.2	Wasserkreisläufe .....	5
2.3	Additive zur Erhöhung der Trockenfestigkeit .....	6
2.4	Additive zur Verbesserung der Kreislaufwasserqualität .....	6
2.5	Ozoneinsatz in den Wassersystemen der Papiererzeugung .....	7
2.6	Vorteile von Ozon gegenüber herkömmlichen Hilfsmitteln .....	7
2.7	Ozon zur Behandlung von Papierstoff .....	8
<b>3</b>	<b>Zielsetzung .....</b>	<b>8</b>
<b>4</b>	<b>Material und Methoden .....</b>	<b>8</b>
4.1	Analytische Bestimmungsmethoden .....	8
4.2	Probenbeschreibung .....	9
4.3	Laboranlagen und –versuche .....	10
4.3.1	Laborozonanlage .....	10
4.3.2	Blattbildungsversuche .....	11
4.3.3	Versuchsreihen .....	12
4.3.4	Beobachtungen .....	14
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>14</b>
5.1	Einfluss der Ozonisierung auf Wasserparameter .....	14
5.1.1	CSB .....	14
5.1.2	Spektraler Absorptionskoeffizient (SAK) .....	15
5.1.3	Färbung .....	16
5.1.4	Gesamtkeimzahl .....	18
5.1.5	Redoxspannung .....	19
5.2	Einfluss der Ozonisierung auf Stoffparameter .....	20
5.2.1	Zetapotenzial .....	20
5.2.2	Entwässerungsverhalten .....	20
5.3	Einfluss der Ozonisierung auf Papierparameter (Festigkeiten) .....	20
5.3.1	Allgemeines .....	20
5.3.2	Bruchkraft .....	21
5.3.3	Weitere Einflüsse auf die Festigkeitseigenschaften .....	23
5.4	Einfluss der Ozonisierung auf optische Eigenschaften .....	24
5.4.1	Allgemeines .....	24
5.4.2	Ozonisierung von Wasser .....	24
5.4.3	Ozonisierung von Stoff .....	26
<b>6</b>	<b>Anwendung und wirtschaftliche Bedeutung .....</b>	<b>29</b>
<b>7</b>	<b>Schlussfolgerungen .....</b>	<b>31</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>33</b>
	<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>33</b>
	<b>Literatur .....</b>	<b>34</b>

## 1 Wissenschaftliche und wirtschaftliche Problemstellung

Zur Herstellung von Papier werden je nach produzierter Sorte verschiedene Anteile an Holz- und Zellstoff und in teilweise erheblichem Maße Altpapier eingesetzt. Für die Aufbereitung des Faserstoffes und für die eigentliche Papierherstellung werden enorme Mengen an Wasser benötigt. Um die Kosten für Frischwasser zu reduzieren, werden die Wasserkreisläufe in Papierfabriken immer stärker eingeengt. Durch diese Maßnahme steigen die Belastungen an gelösten und kolloidalen organischen Stoffen sowie die Färbung der Kreislaufwässer und des Abwassers. Eine hohe organische Belastung kann die Festigkeit des Papiers reduzieren, starke Färbung dessen Weißgrad herabsetzen. Der erhöhte Altpapiereinsatz führt zudem zu einem hohen Eintrag an Mikroorganismen in das System. Diese finden in der feuchtwarmen, nährstoffreichen Umgebung einer Papierfabrik optimale Wachstumsbedingungen vor. Die daraus resultierende Schleimbildung wirkt sich negativ auf Produktion und Produkt aus. Schleimbattzen führen zu Qualitätsminderungen und im schlimmsten Fall zu Abrissen der Papierbahn während der Produktion. Die Stoffwechselprodukte der Mikroorganismen fördern die Korrosion der betroffenen Anlagenteile und führen zu Geruchsbildung im Werk und im Produkt.

Zur Erhöhung der Trockenfestigkeit des Papiers wird meist Stärke eingesetzt, optische Aufheller werden zur Einstellung des Weißgrads verwendet und mit Bioziden und Biodispersatoren wird die Schleimbildung bekämpft. Die Rückstände aller Hilfsmittel verbleiben letztendlich im Wasserkreislauf und erhöhen zusätzlich die organische Belastung.

Bisher sind die Einsatzmöglichkeiten von Ozon zur Kreislaufwasserreinigung [1], [2], [3] sowie zur weitergehenden Abwasserreinigung [4], [5], [6] ausführlich untersucht worden. Auf diesen Gebieten sind umfangreiche Erfahrungen vorhanden. Durch Ozonbehandlungen wurden durchweg positive Erfolge bei der Verbesserung der Wasserqualität erzielt.

Detaillierte Erfahrungen zum Einsatz von ozonbehandeltem Kreislaufwasser zur Papierherstellung fehlten dagegen bis zur Durchführung dieses Projektes. Deshalb sollte hier der Einfluss von Ozonbehandlung und ozonbehandeltem Kreislaufwasser auf die Papierqualität – insbesondere auf die Festigkeitseigenschaften – untersucht werden.

Im Einzelnen waren folgende Fragestellungen zu klären:

- Welcher Teilstrom (Klarwasser, Siebwasser 1, Fertigstoff) innerhalb des Stoff-Wasser-Kreislaufs ist zu behandeln, um einen maximalen Effekt zu erzielen?
- Ist dieser Teilstrom als Ganzes zu ozonisieren oder reicht eine partielle Behandlung aus?
- Welche Ozonmengen sind nötig, um eine signifikante Qualitätsverbesserung zu erreichen?

Welche Qualitätsmerkmale des Papiers werden in welcher Weise beeinflusst?

## 2 Stand von Forschung und Technik

### 2.1 Papier-, Pappe- und Karton-Sorten auf der Basis von Altpapier

Die statistische Tonne Papier besteht in Deutschland zu 55 % aus Altpapier (AP), gefolgt von 20 % Zellstoff und 7 % Holzstoff als weiteren Faserrohstoff sowie aus 18 % Füllstoffen und anderen Papierhilfsmitteln [7]. Somit ist AP heutzutage für Deutschland die mengenmäßig wichtigste Rohstoffquelle [8]. Die AP-Einsatzquote (= AP-Verbrauch in % bez. auf die Erzeugung), betrug in 2004 65%. Dieser Wert ist angesichts der großen Produktpalette der deutschen Papierindustrie sehr hoch und hat in den letzten Jahren stetig zugenommen. In **Tab. 1** sind die realisierten AP-Einsatzquoten für die Hauptsortengruppen aus AP dargestellt.

**Tab. 1:** Produktionsmengen und AP-Einsatzquoten in Deutschland 2004 [7]

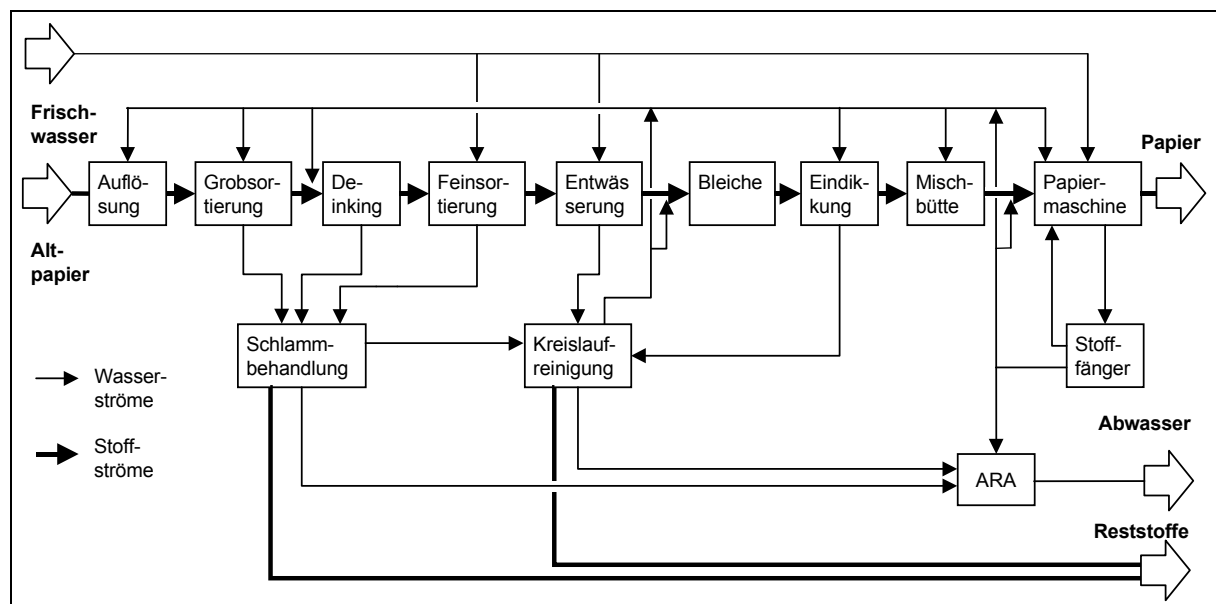
	Produktionsmenge [1.000 t]	AP-Einsatzquote [%]
Druck- und Pressepapiere	10.127	44
davon Zeitungsdruckpapier	2.403	115
Verpackungspapiere und Pappen	7.736	96
Hygienepapier	1.071	83
Technische Papiere und Pappen	1.458	41

## Verfahrenstechnik zur Herstellung altpapierhaltiger Papiere

AP-haltige Papiere können je nach Produktgruppe (vgl. **Tab. 1**) bis zu 100% Altpapier enthalten. Die Halbstoffe - meist mehrere verschiedene AP-Sorten sowie Primärfaserstoffe – werden getrennt in gewünschter Qualität aufbereitet und in einem bestimmten Verhältnis miteinander vermischt. Zusätzlich werden Füllstoffe und chemische Additive hinzugefügt. Der fertige Stoff, der Ganzstoff, wird mit Rückwasser von der Papiermaschine verdünnt und dann auf der Papiermaschine verarbeitet.

## 2.2 Wasserkreisläufe

**Abb. 1** zeigt schematisch die Stoff- und Wasserkreisläufe einer AP verarbeitenden Produktion sowie die durchlaufenen Verfahrensschritte. Ziel ist es, Wasser hoher Qualität für den Produktionsprozess zur Verfügung zu stellen, wobei der Einsatz von Frischwasser immer weiter reduziert wird. Die Kreislaufwasserreinigung ist von zentraler Bedeutung, da die Wasserbelastung einen wesentlichen Einfluss auf die Produktionsbedingungen und die Qualität des Papiers hat.

**Abb. 1:** Schema des Stoff-Wasser-Kreislaufs in einer AP verarbeitenden Papierproduktion

Bei AP verarbeitenden Betrieben ist in den Wasserkreisläufen häufig eine hohe mikrobielle Belastung anzutreffen, denn erhöhter AP-Einsatz führt zu gesteigertem Mikroorganismeneintrag. Außerdem führen die Kreislaufschließung und die damit einhergehende Senkung des spezifischen Frischwassereinsatzes zu zunehmenden Problemen durch hohe organische Belastungen sowie durch Keimbelastung im Prozesswasser. Die Folgen sind Schleimablagerun-

gen, Korrosion der betroffenen Anlagenteile und Geruchsbelästigungen in Produktion und Produkt durch die Entstehung von niederen organischen Fettsäuren. Zur Abhilfe werden derzeit Mikrobizide eingesetzt, die Kosten in Höhe von 1 €/t Papier verursachen (siehe Kap. 2.4).

Die Vorbelastung des Rohstoffes Altpapier und die Kreislaufschließung sind auch die Ursachen für die Aufkonzentrierung der Störstoffe. Die Kreislaufwasserbelastung mit Störstoffen, gemessen als Summenparameter CSB, hat in den letzten Jahren in Papierfabriken mit geschlossenem Wasserkreislauf stark zugenommen. Es sind CSB-Werte bis 30 g/l und mehr bekannt. Bereits CSB-Werte ab 5 – 6 g/l beeinträchtigen die Wirksamkeit chemischer Hilfsmittel. Als Folge können Abrisse, Produktionsstörungen und eine Verschlechterung der Produktqualität auftreten, z.B. Verringerung des Weißgrades oder der Festigkeit. Deshalb ist eine Entlastung des Kreislaufs durch integrierte Maßnahmen notwendig. Bisher werden hauptsächlich Verfahren eingesetzt, die der Faserstoffrückgewinnung dienen, wie z.B. Flotation, Filtration oder Sedimentation. Zur Schleimbekämpfung und CSB-Reduzierung sind weitere Prozessschritte nötig. Hier erscheint eine Ozonbehandlung zur Lösung der Probleme sinnvoll [1], [9].

### 2.3 Additive zur Erhöhung der Trockenfestigkeit

Trockenverfestigungsmittel sind hydrophile, wasserlösliche Polymere, die Gefüge- bzw. Oberflächenfestigkeit des Papiers durch die Ausbildung zusätzlicher Wasserstoffbrücken zwischen den Cellulosemolekülen verbessern. Sie werden adsorptiv an die Faser gebunden. Anionische Polymere werden mit kationischen Fixiermitteln oder Retentionsmitteln an die Faseroberfläche gebunden [10]. Als Trockenverfestigungsmittel wird fast ausschließlich Stärke verwendet. Andere Additive, wie Carboxymethylcellulose, Polyvinylalkohol, Methylcellulose und Alginat sind ebenfalls gute Trockenfestigungsmittel und Filmbildner. Sie werden jedoch aus Wirksamkeits- und Kostengründen nicht in der Masse eingesetzt. Vielmehr werden sie z.B. zur Oberflächenbehandlung von Papieren verwendet, die Barrierewirkung gegenüber speziellen Substanzen (Lösemittel, Fette) aufweisen sollen.

Die durch Festigkeitshilfsmittel erzielbaren Festigkeitserhöhungen liegen je nach Produkt, Stoffzusammensetzung, Maschinenbedingungen und Dosierstelle in der Größenordnung von 10% bis 25% [11]. Zur Erhöhung der Fasergefügefestigkeit werden üblicherweise ca. 0,8% Stärke bezogen auf otro Stoff zugegeben.

### 2.4 Additive zur Verbesserung der Kreislaufwasserqualität

Zur Reduzierung bzw. Kontrolle von Biofilm und Schleim werden folgende Stoffe eingesetzt: **Biozide** hemmen die Mikroorganismen in ihrem Wachstum bzw. zerstören sie vollständig. Erkennbar ist das an einer Reduzierung der Gesamtkeimzahl. Auf diese Weise können freischwimmende Mikroorganismen sehr effektiv bekämpft werden. Es wird zwischen oxidierenden und nichtoxidierenden Mikrobiziden unterschieden. **Biodispersatoren** schwächen und lockern den Biofilm, so dass dieser leichter von den Bioziden durchdrungen werden kann und deren Wirksamkeit erhöht wird. Das Abtragen bestehender Ablagerung durch die Wasserströmung wird erleichtert und kann vorübergehend zu erhöhten Keimzahlen im Kreislaufwasser führen. **Enzyme** bewirken den Abbau von extrazellulären polymeren Substanzen in den Biofilmen. So kann sich der Biofilm nicht ausreichend entwickeln. Enzyme sind nicht toxisch, sondern biologisch abbaubar und wirken aber sehr spezifisch. Die genannten Hilfsmittel bekämpfen die Symptome, nicht die Ursachen der Biofilmentstehung. **Biofilminhibitoren** dagegen verhindern die Ausbildung des Biofilms. Der Einsatz von Bioziden bleibt weiterhin nötig [12], [13].

Darüber hinaus werden Stoffbütteln mit höheren Verweilzeiten belüftet, um anaerobe Zustände der Faserstoffsuspension und daraus resultierende negative Folgen zu vermeiden.

## 2.5 Ozoneinsatz in den Wassersystemen der Papiererzeugung

Ozon kann in den Wassersystemen der Papiererzeugung zur Behandlung von Frisch-, Kreislauf- und Abwasser eingesetzt werden. Dabei werden folgende Wirkungen des Ozons genutzt:

### Entfärbung

Die Braunfärbung von Papierfabriksabwässern wird hauptsächlich von Lignin- und Huminsäureähnlichen Derivaten mit C=C Doppelbindungen verursacht. Sie werden von Ozon bevorzugt angegriffen und zerstört. Die Entfärbung des Wassers ist ein wichtiger Vorgang, wenn das gereinigte Wasser wieder zur Papierherstellung genutzt werden soll. [1], [2], [14]

### CSB-Reduzierung

Die Reduzierung des CSBs durch Ozon kann auf zwei verschiedene Arten geschehen. Die vollständige Oxidation findet bei hohen Ozondosen statt, sie eliminiert den CSB direkt. Bei der Ozonisierung mit geringen Ozondosen findet eine partielle Oxidation statt. Hierbei steigt der BSB<sub>5</sub>, während der CSB reduziert wird. Diese Behandlung hat das Ziel, biochemisch schwer abbaubare Stoffe in leicht abbaubare umzuwandeln, um diese dann in der nachgeschalteten biologischen Stufe abzubauen. Die partielle Oxidation ist wirtschaftlicher als die vollständige Oxidation und wird in der Abwasserreinigung angewendet. [1], [2], [3], [4], [5], [6]

### Schaumzerstörung

Schaum bzw. Gasblasen beeinträchtigen die Produktion (verminderte Pumpenleistung) und die Produktqualität (Papierfehler, sog. pinholes) maßgeblich. Ozon zerstört als starkes Oxidationsmittel oberflächenaktive und schäumende Substanzen.

### Entkeimung und Schleimbekämpfung

Ozon ist ein effektives antimikrobielles Mittel. Es gilt im Vergleich zu Chlor, Chlordioxid und Chloramin als das effektivste Desinfektionsmittel. So zerstört es Bakterienzellen und Viren, inaktiviert Sporen, zerstört und tötet Algen ab und inaktiviert Pilzspezies. Mit geringen Ozondosen werden fadenbildende Bakterien zerstört, was die Absetzeigenschaften von Schlamm begünstigt. Die Keimzahl kann durch Ozon um mehrere Zehnerpotenzen gesenkt werden, es verhindert somit die Biofilm- und Schleimbildung. [1], [14], [15], [16]

### Geruchsminderung

Anaerobe Mikroorganismen bilden leichtflüchtige, geruchsintensive Stoffwechselprodukte wie organische Säuren oder H<sub>2</sub>S. Das Inaktivieren bzw. Zerstören dieser Mikroorganismen vermindert folglich die Geruchsbildung im Kreislaufwasser [17], [18].

## 2.6 Vorteile von Ozon gegenüber herkömmlichen Hilfsmitteln

Bei den eingesetzten Bioziden und Biodispersatoren zur Biofilmmatrixkontrolle handelt es sich um toxische Stoffe, die dem Wasser zugesetzt werden. Enzyme sind zwar nicht toxisch, aber sie wirken sehr spezifisch, so dass umfangreiche Vorarbeiten nötig sind. Die Ozonbehandlung von Kreislaufwasser entkeimt das Wasser. Das führt zu einer Schwächung der Biofilmmatrix. Dadurch kann der Einsatz von Bioziden reduziert werden. Beim Einsatz von Bioziden und Biodispersatoren werden dem Kreislaufwasser Stoffe zugesetzt. Sowohl Reste als auch Abbauprodukte verbleiben nach deren Einsatz im Wasser. Ozon hingegen führt nicht zu einer organischen Mehrbelastung, reagiert sehr rasch und ist nach kurzer Zeit nicht mehr im Wasser nachweisbar.

Phosphathaltige Stoffe werden rapide durch Mikroorganismen abgebaut. Bei einer Reduzierung der Mikroorganismen durch Ozon kann sich der Verbrauch solcher Stoffe vermindern. [9]

## 2.7 Ozon zur Behandlung von Papierstoff

Zur Behandlung von Papierstoff mit Ozon wurden von verschiedenen Forschungsstellen Untersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse wurden in [19] zusammen gefasst. Die Wirkung der Behandlung hängt dabei sehr stark vom eingesetzten Papierstoff ab. So können sich bei Behandlung von Holzstoff die mechanischen Eigenschaften verbessern, während sich der Weißgrad teilweise sogar verschlechterte. Bei Zellstoff verbessert eine Ozonbehandlung die optischen Eigenschaften, ohne die Festigkeit merklich zu beeinflussen. Die Altpapiermischungen, die in der Praxis anfallen, liegen in ihren Eigenschaftskennwerten in der Regel zwischen diesen beiden Extremen. Die Zusammensetzung des eingesetzten Altpapiers ist meist indifferent. Deshalb lässt sich die Wirkung der Ozonbehandlung kaum voraussagen. Hier sind für jeden Einzelfall Untersuchungen nötig.

In [20] und [21] wurde der Einfluss von Ozon bei der Bleiche von Deinkingstoff untersucht. Es wurde herausgefunden, dass auch mit Ozon in mehrstufigen Bleichsequenzen keine über dem konventionellen Niveau liegende Weißgraderhöhung erreicht werden konnte. Es wurde gefolgert, dass das Ozon durch das Lignin des Holzstoffanteils verbraucht wurde bevor es zu einer Bleichwirkung kommen konnte. Durch die Auswertung der CSB-Werte in dem Bleichereiabwasser wurde herausgefunden, dass durch die Bleiche mit Ozon kaum Stoff in Lösung gebracht wurde.

## 3 Zielsetzung

Ziel dieses Forschungsvorhabens war es, den Einfluss der Ozonbehandlung sowohl auf die Kreislaufwasserqualität als auch auf die Papiereigenschaften (Festigkeiten und optische Eigenschaften) in Altpapier verarbeitenden Werken zu beschreiben.

Es sollte bewertet werden, welche Parameter durch den Einsatz von Ozon im Wassersystem und im Stoff beeinflusst werden. Dabei war neben den direkten Einflüssen auch die Auswirkung von der Verwendung ozonbehandelter Kreislaufwässer zur Blattbildung auf die Papiereigenschaften zu berücksichtigen. Es galt verschiedene Verfahrenskonzepte zu untersuchen und zu bewerten.

## 4 Material und Methoden

### 4.1 Analytische Bestimmungsmethoden

Sowohl in den ozonisierten als auch in den unbehandelten Proben wurden die in **Tab. 2** aufgeführten Wasser-, Stoff- und Papierparameter bestimmt. Zur Bestimmung der Papierparameter wurden aus jedem Blatt vier Streifen geschnitten und analysiert. Die Steifigkeit wurde für beide Blattseiten ebenfalls an vier Streifen pro Blatt bestimmt. Aus den einzelnen Werten wurden je Blatt und daraus je Versuchseinstellung Mittelwerte gebildet.

Bei den Sorten Druck- und Pressepapiere ohne Deinking, Karton bzw. Pappe aus 100% AP wurden die Festigkeitseigenschaften geprüft, da diese hauptsächlich relevant sind. Lediglich bei der Sorte Druck- und Pressepapiere mit Deinking (Werk D) wurden neben den Festigkeitseigenschaften die optischen Eigenschaften und die Alterungsbeständigkeit untersucht und bewertet. Zur Alterung wurden die zu untersuchenden Blätter unter Normklima (50 % Luftfeuchte, 22 – 23 °C) mit einer Xenonbogen Lampe über einen Zeitraum von 24 h intermittierend bestrahlt.

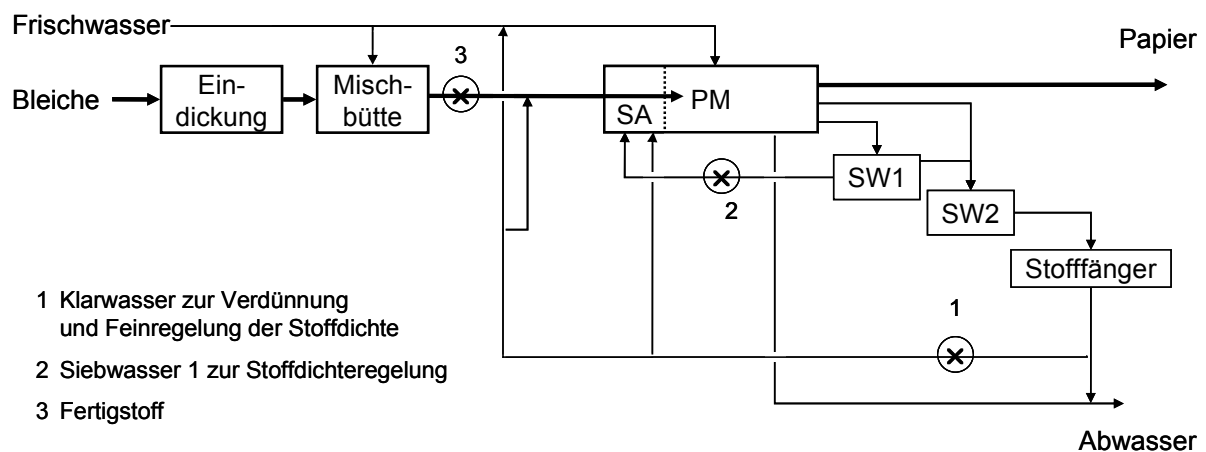


**Tab. 2:** Untersuchungsparameter und analytische Verfahren

Ziel der Untersuchungen	Parameter	Methode
Wasserparameter		
Darstellung der grundlegenden Wassereigenschaften und deren Veränderung durch Ozonisierung	- CSB - Färbung - Gesamtkeimzahl - SAK - Ladungsdichte im Siebwasser - Redoxspannung - pH-Wert - Leitfähigkeit	DIN ISO 15705 DIN EN ISO 7887 ISO 8199 DIN 38 404 T. 3 PCD <sup>1</sup> DIN 38 404 T. 6 DIN 38 404 T. 5 DIN EN 27 888
Beurteilung des Ganzstoffes vor der PM		
Ladungsverhältnisse	- Zetapotenzial	SZP 04
Entwässerungsverhalten	- Entwässerungsgeschwindigkeit - Entwässerungsverlauf	DSF DSF
Beurteilung der Papierqualität		
Festigkeitseigenschaften	- Bruchkraft, Bruchdehnung und Reisslänge - Biegesteifigkeit	DIN EN ISO 1924-2  DIN 53 121 (Zweipunkt-Verfahren)
Optische Eigenschaften	- Weißgrad R457 mit + ohne UV - Gelbwert - Farbort (L*, a*, b*)	DIN 53 145 1/2 DIN 6167 CIE-L*a*b*-System
Alterungsbeständigkeit		DIN ISO 9706

## 4.2 Probenbeschreibung

Es wurden Proben aus 4 Werken (A, B, C, D) untersucht. Die in den Siebwasser (SW)- und Klarwasser (KW)-Proben ermittelten Werte zeigt **Tab. 3**. Die Probenahmestellen sind im stark vereinfachten Schema eines Stoff-Wasser-Kreislaufes der **Abb. 2** wiedergegeben.

**Abb. 2:** Probenahmestellen für eine Ozonbehandlung im Wassersystem<sup>1</sup> PTS-Methode 001/93

**Tab. 3:** Charakterisierung der untersuchten Wasser-Proben

Probe		CSB <sub>0</sub>	Leitfähigkeit	pH	Redox	Färbung $\alpha_{436 \text{ nm}}$	SAK $\alpha_{254 \text{ nm}}$	GKZ
		[mg/l]	[mS/cm]	[-]	[mV]	[m <sup>-1</sup> ]	[m <sup>-1</sup> ]	[KBE/ml]
A	SW	1966	2,0	5,8	128	2,8	184	-
	KW	1638	1,8	7,4	320	4,4	216	$5 \cdot 10^7$
B	SW	1014	2,2	7,0	240	1,5	214	$2 \cdot 10^7$
	KW	948	2,2	7,4	360	1,6	223	-
C	SW	8177	2,9	6,8	269	7,8	306	-
	KW	6464	2,6	6,6	196	9,5	286	$1 \cdot 10^8$
D	SW	1302	2,1	7,0	286	1,4	217	$6 \cdot 10^7$
	KW	1316	2,3	6,8	289	1,2	209	$1 \cdot 10^8$

Werk A: Pappe aus 100 % Altpapier

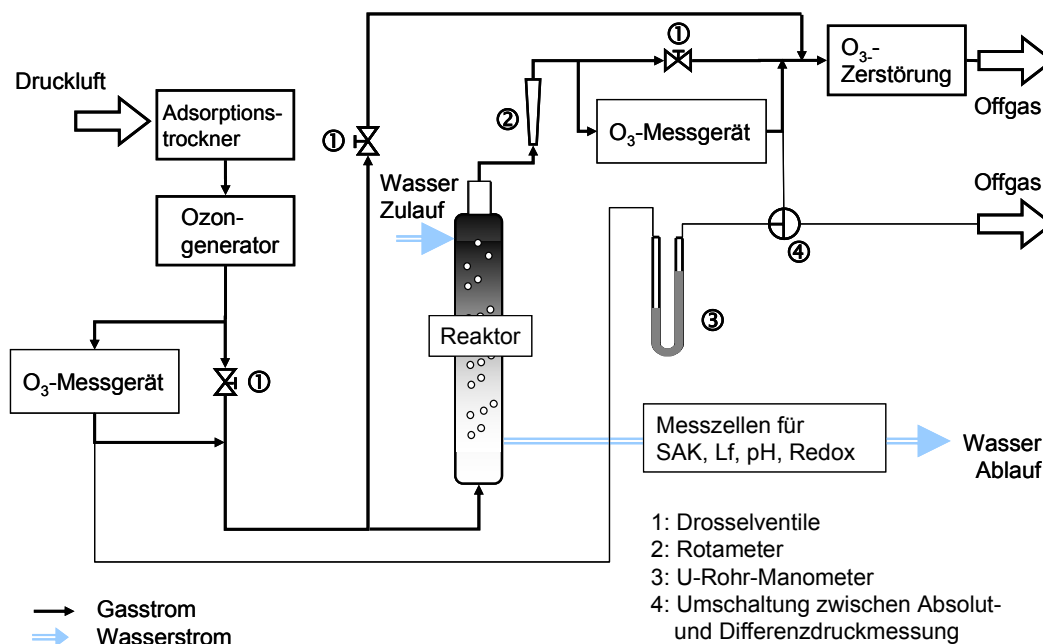
Werk B: Druck- und Pressepapiere ohne Deinking

Werk C: Karton aus 100 % Altpapier

Werk D: Druck- und Pressepapiere mit Deinking

### 4.3 Laboranlagen und -versuche

#### 4.3.1 Laborozonanlage

**Abb. 3:** Schema der Laborozonanlage

**Abb. 3** zeigt den schematischen Aufbau der verwendeten Laborozonanlage. In gereinigter Druckluft erzeugt der Ozongenerator Ozon. In einem Teilstrom wird die Ozonkonzentration des Eingangs-Gasstroms gemessen. Im Bypass des verzweigten Gasstroms regelt ein Drosselventil (1) die Gaszufuhr zum Reaktor. Dort wird das Gas über eine Fritte eingetragen und steigt anschließend durch das zu ozonisierende Wasser nach oben. Dabei diffundiert ein Teil des im Gas enthaltenen Ozons in das Wasser und geht in Lösung, um mit den Wasserinhaltsstoffen zu reagieren. Der Ausgangs-Gasstrom strömt durch ein Rotameter (2) zur Messung des Gasvolumenstroms. Hier wird ebenfalls die Ozonkonzentration bestimmt. Anschließend vernichtet

der Ozonvernichter das im Gas verbliebene Restozon. Mit Reduzierventilen (1) wird jeweils der Hauptstrom gedrosselt, damit den Messgeräten ein ausreichender Gasstrom zur Verfügung steht.

### **Ozonisierung von Wasser**

Das zu ozonisierende Wasser durchströmte während der kontinuierlichen Ozonversuche den Reaktor von oben nach unten mit einem Volumenstrom von 6 l/h. Im Reaktor befand sich dabei immer ca. 1,5 l Probe. Das ozonisierte Wasser wurde durch Messzellen gepumpt zur Messung von SAK- und pH-Wert, Leitfähigkeit und Redoxspannung. Die Messwerte wurden zusammen mit den Ozonkonzentrationen im Abstand von 10 Sekunden aufgezeichnet. Die gemessenen Werte wurden um die jeweiligen Nullwerte und die gemessenen Drücke korrigiert. Anschließend wurde hieraus die in die Probe eingetragene Ozondosis bilanziert.

### **Ozonisierung von Stoff**

Die Ozonisierung von Stoff wurde im Batchbetrieb durchgeführt. Dazu wurde ein Volumen von 2,5 l mit einer Stoffkonzentration von 1,6 % (40 g otro Stoff) je nach angestrebtem Ozoneintrag unterschiedlich lange begast. Während der gesamten Versuchszeit wurde der Stoff mit einem Magnetrührer gerührt. Um die Einflüsse des im Stoff enthaltenen Wassers zu verringern, wurde in den Versuchsreihen A6 bis A9 statt Fertigstoff Altpapier mit destilliertem Wasser aufgeschlagen.

#### **4.3.2 Blattbildungsversuche**

Die Versuche wurden mit einem Rapid-Köthen-Blattbildner nach DIN EN ISO 5269-2 durchgeführt. Die Laborblattbildungsanlage besteht aus einer zylindrischen Füllkammer, in der das Faserstoff-Wasser-Gemisch verdünnt wird, dem Siebteil zur Ablagerung des nassen Faserlusses und der Saugkammer zum Absaugen und Aufnehmen des durch das Sieb hindurch tretenden Wassers. Zur Blattbildung wird die Faserstoffsuspension in die Füllkammer gegeben. Dabei erfolgen eine definierte Verdünnung mit Wasser sowie eine Durchwirbelung der Suspension durch Eindrücken von Luft durch gleichmäßig über den gesamten Durchmesser verteilte Düsen und eine Beruhigungs- und Entlüftungsphase. Anschließend wird die Suspension über ein genormtes Sieb entwässert, wobei ein weitgehend isotropes Prüfblatt gebildet wird. Das Blatt wird abgegauscht und bei einer Temperatur von ca. 94°C getrocknet.

Innerhalb der einzelnen Versuchsreihen wurden zur Blattbildung unbehandelte und ozonisierte Kreislaufwasserproben bzw. Stoffproben verwendet. Während der Versuche mit den Proben der Werke A und B wurde der Blattbildner diskontinuierlich betrieben. Neben der Einstellung der Stoffdichte im Verteilerbehälter wurden hierbei pro Blatt 2 l ozonisiertes bzw. unbehandeltes Wasser verwendet. Für jedes Blatt wurde frisches Wasser verwendet, das Wasser wurde nicht im Kreislauf geführt sondern verworfen. Diese Betriebsweise wird im Folgenden als „Standard“ bezeichnet. Bei den Blattbildungsversuchen mit den Proben der Werke C und D wurde das Wasser im Blattbildner-Kreislauf geführt und nach jedem Laborblatt wurden 2 l dieses Wassers durch frisches ergänzt. Diese Betriebsweise wird im Folgenden als „Kreislauf“ bezeichnet. Pro Versuchsreihe wurden 8 bis 10 Blätter mit nahezu gleichen Flächengewichten hergestellt.

Zur Bestimmung der optischen Eigenschaften bei Verwendung von ozonisiertem Stoff im Vergleich zu unbehandeltem Stoff wurden nach der INGEDE-Methode 1 (6.99) „Herstellung von Probenblättern aus Deinkingstoff für die Bestimmung optischer Eigenschaften“ Nutschenblätter hergestellt.

### 4.3.3 Versuchsreihen

Es wurden im Labormaßstab Ozon- und Blattbildungsversuche entsprechend **Tab. 4** durchgeführt. Dabei wurde innerhalb einer Versuchsreihe entweder Wasser (Klarwasser = Klarfiltrat oder Siebwasser) oder Stoff ozonisiert. Die Bezeichnungen der Versuchsreihen richten sich nach der Durchführung. Der erste Buchstabe (A – D) gibt das Werk an, aus dem die Proben stammen. „SW“ oder „KW“ gibt an, ob Siebwasser oder Klarwasser verwendet wurde, „W“ oder „S“ ob Wasser oder Stoff ozonisiert wurde. Die verwendeten Stoffproben wurden der jeweiligen Maschinenbütte entnommen. Blattbildung im „Standard“-Betrieb bedeutet, dass der Blattbildner nicht mit Wasserführung im Kreislauf betrieben wurde, sondern jedes Blatt mit 2 l frischem Wasser gebildet wurde (s. Kap. 4.3.2). In der Spalte „Ziele“ ist aufgeführt, welche Einflüsse neben der Wirkung von Ozon auf die Wasser-, Stoff- und Papierqualität zusätzlich untersucht werden sollten.

**Tab. 4:** Durchgeführte Versuchsreihen

Versuchsreihen	Wasser	Stoff *	Ozonis.	Blattbildung	weitere Ziele (neben der Untersuchung der O <sub>3</sub> -Wirkung)
A1 KW, W	Klarwasser	Einlage	Wasser	Standard	
A2 KW, W	Klarwasser	Decke	Wasser	Standard	Unterschiede zwischen Stoff aus Einlage und Decke
A3 KW, W	Klarwasser	Einlage	Wasser	Standard	Auswirkung Teilstromozonisierung
A4 SW, W	Siebwasser	Einlage	Wasser	Kreislauf	Einfluss Blattbildung im Kreislaufbetrieb
A5 SW, W	Siebwasser	Einlage	Wasser	Standard	Einfluss erhöhtes Flächengewicht (155 g/m <sup>2</sup> )
A6 SW, AP, W	Siebwasser	Altpapier	Wasser	Standard	deutlichere Ergebnisse durch Einsatz von Altpapier
A7 SW, AP, W	Siebwasser	Altpapier	Wasser	Standard	Erhöhung des O <sub>3</sub> -Eintrags durch 2-stufige Ozonisierung
A8 KW, AP, S	Klarwasser	Altpapier	Stoff	Standard	Ozonisierung von Stoff + Einflüsse von Rühren und Begasen
A9 KW, AP, S	Klarwasser	Altpapier	Stoff	Standard	Ozonisierung von Stoff + Einflüsse von Rühren und Begasen
B1 KW, W	Klarwasser		Wasser	Standard	
B2 SW, S	Siebwasser		Stoff	Standard	
B3 SW, W	Siebwasser		Wasser	Standard	
C1 SW, W	Siebwasser	Einlage	Wasser	Kreislauf	
C2 KW, W	Klarwasser	Einlage	Wasser	Kreislauf	
C3 SW, W	Klarwasser	Einlage	Wasser	Kreislauf	Auswirkung Teilstromozonisierung
C4 KW, S	Klarwasser	Einlage	Stoff	Kreislauf	
C5 KW, S	Klarwasser	Einlage	Stoff	Kreislauf	
D1 SW, W	Siebwasser		Wasser	Kreislauf	
D2 KW, W	Klarwasser		Wasser	Kreislauf	
D4 SW, S	Klarwasser		Stoff	Kreislauf	

\* Stoff aus Maschinenbütte. Bei Produktion von einlagigem Produkt keine weiteren Angaben.

In jeder Versuchsreihe wurden in zwei bzw. drei Ozonversuchen verschieden hohe Ozonmengen eingetragen. In den Reihen **A3** und **C3** wurde zudem die Ozonisierung sowohl des gesamten Stroms als auch die eines Teilstroms untersucht, um zu entscheiden, ob eine partielle Ozonisierung ausreicht oder ob grundsätzlich eine Ozonisierung des Gesamtstroms nötig ist. Zur Herstellung des ozonisierten Teilstroms wurde zunächst die Hälfte der benötigten Wassermenge ozonisiert und anschließend direkt mit der gleichen Menge an nicht ozonisiertem Wasser gemischt. Der Ozoneintrag wurde auf die gesamte Wassermenge bezogen. In Reihe **A4** wurde untersucht, welchen Einfluss die Blattbildung im Kreislaufbetrieb auf die Veränderung der Festigkeitseigenschaften durch Ozon hat. Da die Pappe, die in Werk A hergestellt wird, höhere Flächengewichte aufweist als im Blattbildner erzeugte Standard-Blätter, wurden in Reihe **A5** Blätter mit höherem Flächengewicht hergestellt, um diese Einflüsse zu testen. In Reihe

**A6** wurde der verwendete Stoff selbst hergestellt, indem Altpapier aus Werk A aufgeschlagen wurde. Damit sollte untersucht werden, ob deutlichere Ergebnisse erzielt werden können bzw. ob größere Auswirkungen bei Verwendung des ozonisierten Wassers beobachtet werden können. In Reihe **A7** wurde das bereits ozonisierte Wasser erneut ozonisiert, um zu untersuchen, ob so ein höherer Ozoneintrag möglich ist. In den Versuchsreihen **A8** und **A9** wird der Stoff weiterhin aus Altpapier hergestellt. Hier waren die Einflüsse der Ozonisierung von Stoff zu untersuchen. Um feststellen zu können, welche Einflüsse auf die Papiereigenschaften die Prozesse haben, die während des Ozoneintrags passieren, wurde der Stoff in weiteren Versuchen diesen Prozessen ausgesetzt. So wurde er nur gerührt, nur belüftet oder gerührt und belüftet. Dabei wurden die gleichen Bedingungen eingehalten wie bei der Durchführung der Versuche zur Ozonisierung von Stoff.

In den Werken B und D werden keine mehrlagigen Sorten produziert, d.h. es wird pro Produktion nur eine Stoffqualität hergestellt. Bei diesen Versuchsreihen wird folglich nicht zwischen verschiedenen eingesetzten Stoffen unterschieden.

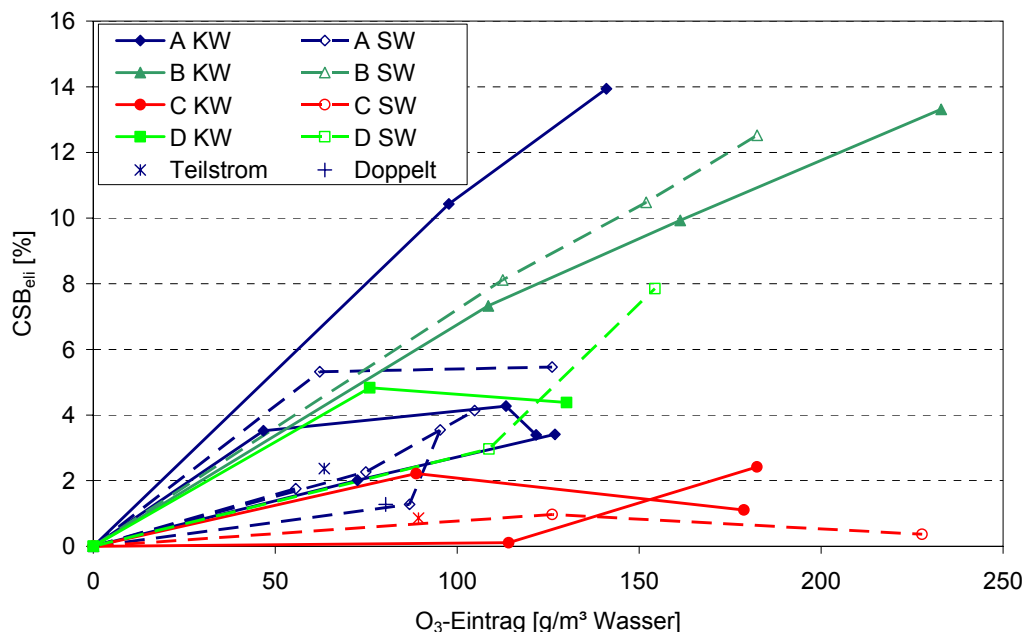
#### 4.3.4 Beobachtungen

Bei der Blattbildung mit ozonisiertem Wasser zeigen sich teilweise Unterschiede zur Blattbildung mit unbehandeltem Wasser. Bei den meisten Versuchsreihen führt die Ozonbehandlung dazu, dass sich die Blätter leichter vom Sieb lösen. Bei den übrigen Versuchsreihen war keine Veränderung feststellbar. Bei keiner Reihe wird durch die Ozonisierung eine Verschlechterung beobachtet.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Einfluss der Ozonisierung auf Wasserparameter

#### 5.1.1 CSB



**Abb. 4:** durch Ozoneintrag erzielte CSB-Eliminationen

**Abb. 4** zeigt die durch verschiedene Ozoneinträge sowohl im Klarwasser als auch im Siebwasser erzielten CSB-Eliminationen. Es sind für die untersuchten Proben A bis D die Werte aller Versuchsreihen dargestellt. Die CSB-Konzentrationen wurden durch Ozonisierung kaum

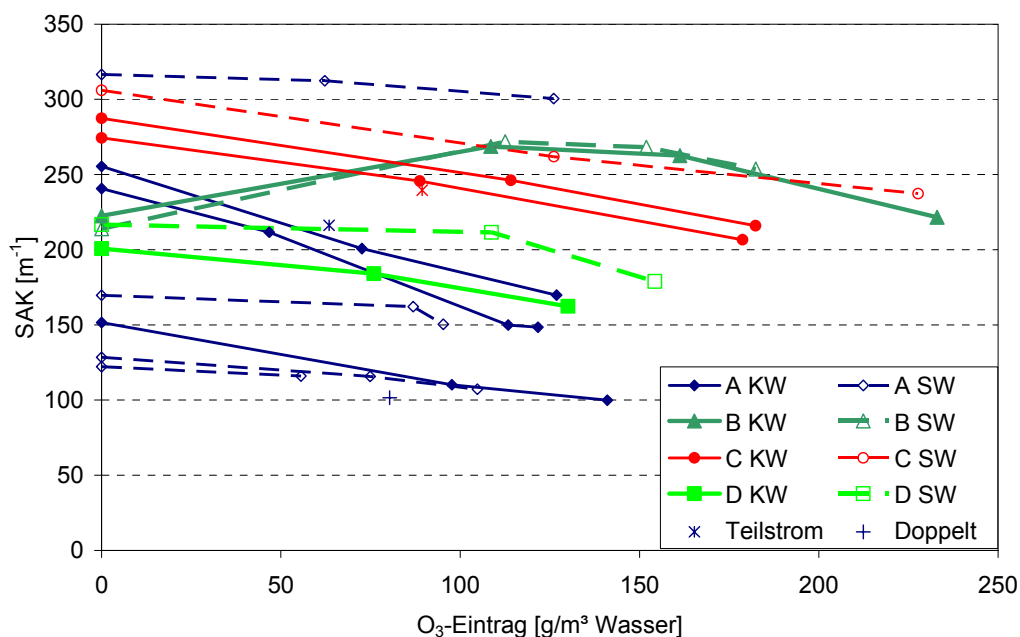
verändert. In einzelnen Fällen wurden in Proben aus den Werken A und B CSB-Eliminationen bis zu 13 bis 14 % erzielt. In Proben aus Werk C ließ sich der CSB durch O<sub>3</sub> dagegen nur minimal reduzieren. Es lassen sich keine eindeutigen und bei einer einmaligen Wiederholung der Versuchsreihe reproduzierbaren Unterschiede in der CSB-Elimination bei der Ozonisierung von Klarwasser und Siebwasser feststellen.

Weiterhin wurde untersucht, wie sich die Ozonisierung eines Teilstroms auf die Eigenschaften des gesamten Stroms nach Vermischung auswirkt. Eine Teilstrom-Ozonisierung bietet hier zur Reduzierung des CSBs keinen Vorteil. Durch die Ozonbehandlung werden organische Wasserinhaltsstoffe oxidiert. Der CSB-Abbau verläuft nicht linear. Je mehr CSB abgebaut wird, umso mehr Ozon ist für einen weiteren Abbau nötig. Dies lässt sich dadurch erklären, dass zunächst die leichter oxidierbaren Substanzen angegriffen werden. Zurück bleiben die stabileren Verbindungen, deren Abbaureaktionen langsamer ablaufen. Für die CSB-Reduktion ist eine Teilstrombehandlung aus diesem Grund unwirtschaftlich. Für denselben absoluten CSB-Abbau muss bei der Teilstrombehandlung im Verhältnis zur Vollstrombehandlung mehr Ozon eingesetzt werden.

Die höchsten je Versuchsreihe dargestellten Ozoneinträge entsprechen den unter den gegebenen Bedingungen maximal möglichen Ozoneinträgen. Es ist zu erkennen, dass in den unterschiedlichen Proben unterschiedlich hohe Ozoneinträge möglich waren. Dies ist zum einen auf die unterschiedliche Zusammensetzung des Kreislaufwassers der einzelnen Werke zurückzuführen, da alle Werke verschiedene Sorten produzieren und unterschiedliche Rohstoffe einsetzen. Zum anderen sind die Unterschiede auf schwankende Produktionsmengen, wechselnde Papiersorten und Rohstoffeinsätze innerhalb der untersuchten Werke zurückzuführen. Auch die zweifache Ozonisierung einer Siebwasser-Probe aus Werk A („Doppelt“) führte zu keinem höheren Ozoneintrag.

### 5.1.2 Spektraler Absorptionskoeffizient (SAK)

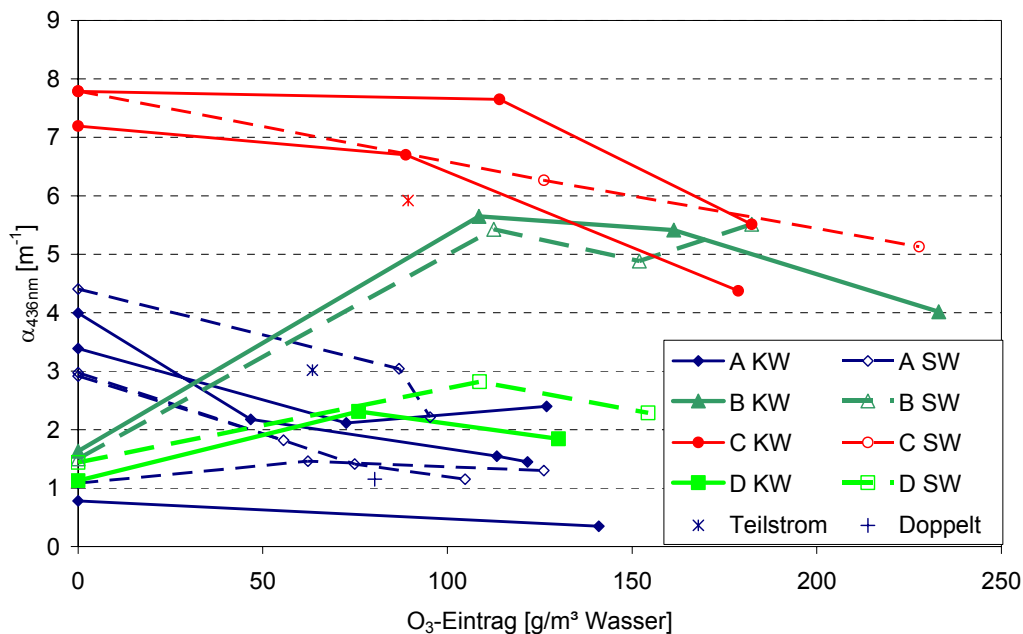
Ein weiteres Maß für die organische Belastung des Wassers ist der SAK-Wert. Maßgebend sind hier überwiegend die enthaltenen Doppelbindungen.



**Abb. 5:** durch Ozoneintrag erzielte SAK-Werte

Wie in **Abb. 5** zu sehen ist, hat die Ozonisierung bei den unterschiedlichen Werken deutlich unterschiedliche Auswirkungen auf den SAK-Wert. Die Proben aus Werk A und C reagieren erwartungsgemäß auf die Ozonisierung: der SAK-Wert sinkt durch zunehmenden Ozoneintrag von den verschiedenen hohen Ausgangsniveaus aus ab. In Werk D ist ebenfalls eine Reduzierung zu verzeichnen, allerdings eine deutlich geringere. Eine unerwartete Reaktion auf Ozonisierung zeigen die Proben aus Werk B. Hier steigen die SAK-Werte von 223 m<sup>-1</sup> im Klarwasser bzw. 214 m<sup>-1</sup> im Siebwasser durch Ozoneinträge von 109 g/m<sup>3</sup> bzw. 113 g/m<sup>3</sup> auf Werte um 270 m<sup>-1</sup> an. Durch zunehmenden Ozoneintrag werden die SAK-Werte wieder reduziert, können aber nicht mehr auf ihr ursprüngliches Niveau abgesenkt werden.

### 5.1.3 Färbung



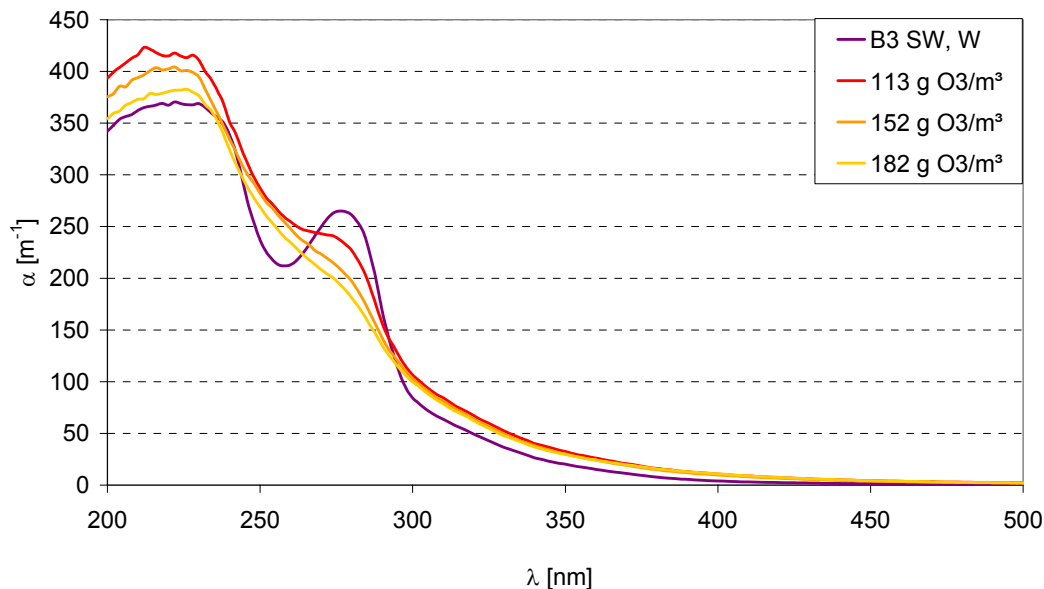
**Abb. 6:** durch Ozonisierung erzielte Färbungswerte

Die Proben der untersuchten Werke waren gemäß **Abb. 6** unterschiedlich stark gefärbt. So wiesen zwei Proben aus Werk A (Pappe aus 100 % Altpapier) mit 0,8 m<sup>-1</sup> und 1,1 m<sup>-1</sup> sehr niedrige Färbungswerte auf. Die Proben der Werke B (Druck- und Pressepapiere ohne Deinking) und D (Druck- und Pressepapiere mit Deinking) waren mit Werten von 1,1 m<sup>-1</sup> bis 1,6 m<sup>-1</sup> ebenfalls sehr schwach gefärbt. Die Proben aus Werk C (Karton aus 100 % Altpapier) waren mit Werten von 7,2 m<sup>-1</sup> und 7,8 m<sup>-1</sup> vergleichsweise stark gefärbt. Auffällig ist die gegensätzliche Reaktion der Proben der einzelnen Werke auf Ozonisierung. Die Proben aus den Werken A und C reagierten weitgehend erwartungsgemäß: steigender Ozoneintrag führte zu weiterer Entfärbung. Die Siebwasserproben aus Werk C konnten mit geringen Ozonmengen zunächst nur wenig entfärbt werden, erst höherer Ozoneintrag führte zu deutlicher Entfärbung. Die Proben der Werke B und D zeigen dagegen bei allen Versuchen eine unerwartete Reaktion auf das eingetragene Ozon. Die Färbung steigt bereits bei den niedrigen Ozoneinträgen deutlich an, insbesondere bei den Proben aus Werk B. Weiterer Ozoneintrag führt dann höchstens zu einer geringen Reduzierung der Färbung, die aber das niedrige Niveau der unbehandelten Proben bei weitem nicht erreicht. Diese Färbungszunahme war auch visuell deutlich zu erkennen (s. **Abb. 7**). Da lediglich in Werk D der Stoff vor der Papierherstellung deinkt wird, in Werk B aber nicht, kann die Ursache für diese unerwartete Farbzunahme nicht allein im Deinking-Prozess liegen. Da sowohl Werk B als auch Werk D Druck- und Pressepapiere herstellen, für die üblicherweise optische Aufheller eingesetzt werden, kann die Ursache für die Farbzunahme darin liegen, dass durch Ozon Reste dieser optischen Aufheller zerstört werden.





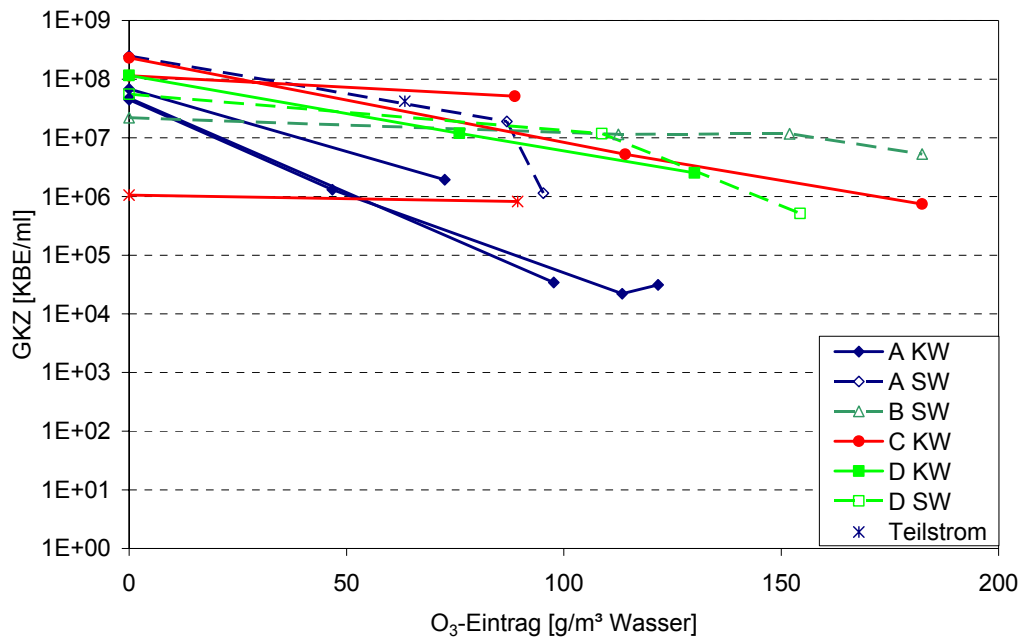
**Abb. 7:** Zunahme der Färbung durch Ozoneintrag, Werk B



**Abb. 8:** UV-VIS-Spektren der Versuchsreihe B3

**Abb. 8** zeigt die nach unterschiedlich hohen Ozoneinträgen aufgenommenen Spektren. Hier ist zum einen deutlich die Zunahme der Färbung für nahezu alle Wellenlängen zu erkennen. Weiterhin ist zu erkennen, dass das lokale Minimum bei 258 nm und das lokale Maximum bei 276 nm der unbehandelten Probe durch zunehmenden Ozoneintrag immer stärker ausgeglichen werden. Um zu klären, welche Verbindungen die Farbzunahme verursacht haben, wurde mit einer Probe aus Schaum, der sich während des Ozonversuchs gebildet hatte, ein IR-Spektrum aufgenommen. Hiernach sind Lignine als mögliche Ursache mit hoher Wahrscheinlichkeit auszuschließen. Neben Fasern wurden Hinweise auf Doppelbindungen, organische Substanzen, evtl. Schleim, Huminsäure und Cellulose gefunden. Welche Substanzen die Farbzunahme hervorgerufen haben, welche Reaktionen mit Ozon stattgefunden haben und welche Reaktionsprodukte entstanden sind, ließ sich nicht sicher feststellen und sollte ggf. in weitergehenden Untersuchungen ermittelt werden. Eine weitere mögliche Erklärung ist die Bildung von chromophoren Gruppen durch die Ozonbehandlung, durch die die Absorption aus dem UV-Bereich in den sichtbaren Bereich verschoben wird. Diese Chromophoren konnten durch weiteren Ozoneintrag nicht wieder vollständig zerstört werden.

### 5.1.4 Gesamtkeimzahl

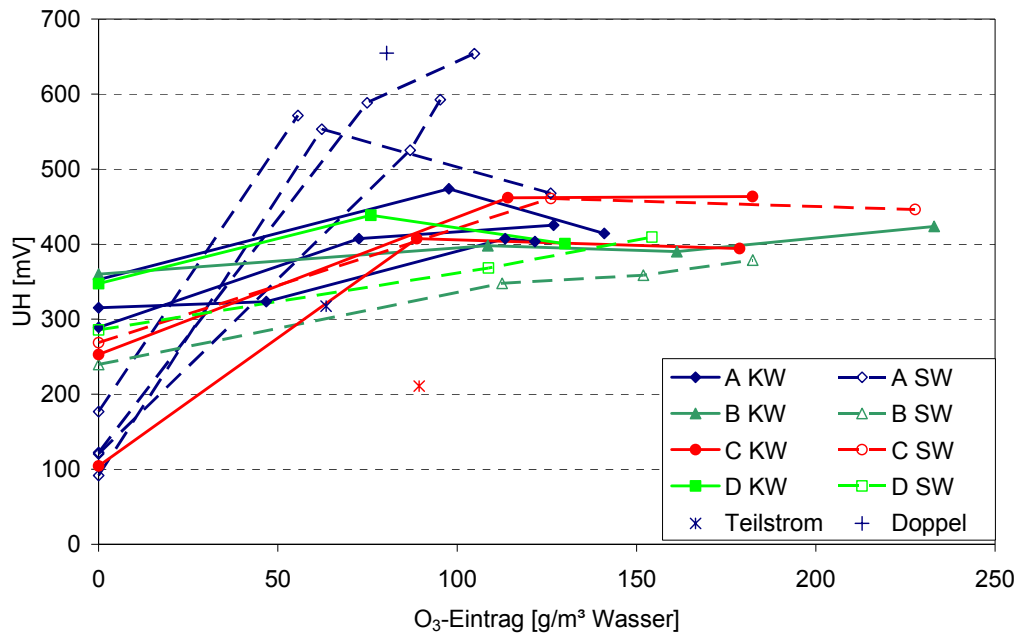


**Abb. 9:** Elimination der Gesamtkeimzahl durch Ozoneintrag

Wie **Abb. 9** zeigt, wurde die Gesamtkeimzahl durch Ozoneintrag deutlich reduziert. Auch hier zeigen sich Unterschiede beim Vergleich der einzelnen Werke. Bei den Klarwasser-Proben aus Werk A konnten bereits geringe Ozonmengen von 47 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> die Gesamtkeimzahl um nahezu zwei Zehnerpotenzen reduzieren, Ozoneinträge ab 98 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> eliminieren die Keime dann knapp vier Zehnerpotenzen weitgehend vollständig. Im Siebwasser waren 95 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> für eine Reduzierung um zwei Zehnerpotenzen notwendig. Bei den Proben der Werke C und D konnten die Keimzahlen durch Ozoneinträge von 114 bzw. 76 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> zunächst nur um ein bis zwei Zehnerpotenzen eliminiert werden. Bei Probe C führten 182 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> zur stärksten Reduzierung von drei Zehnerpotenzen. In Probe D wurden die Keime durch 130 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> um zwei Zehnerpotenzen eliminiert. Es ist zu erwarten, dass durch höheren Ozoneintrag eine weitere Reduktion möglich ist. In Probe B war eine deutlich höhere Ozonmenge zur Keimzahlreduzierung nötig als bei den übrigen Werken. Mit 182 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> konnte die Gesamtkeimzahl um eine Zehnerpotenz reduziert werden, wobei hier ebenfalls zu vermuten ist, dass durch höhere Ozoneinträge eine vollständige Elimination möglich ist. Obwohl die CSB-Werte der Proben aus Werk B – verglichen mit den übrigen untersuchten Werken – relativ gering waren und auch die SAK-Werte im gleichen Bereich wie die der anderen Werke liegen, war eine hohe Ozonmenge zur Keimzahlreduzierung nötig. In [1] wird die Ursache einer verringerten Effizienz der Keimzahlreduzierung in steigender organischer Belastung gesehen. Da dies hier nicht der Fall ist, müssen folglich andere Ursachen vorliegen. Aus den ermittelten Ergebnissen konnten keine Abhängigkeiten abgeleitet werden.

Die Teilstrom-Ozonisierung ist zur Keimzahlverringern völlig ungeeignet, da dem mit Wasser, in dem mit vergleichsweise hohen Ozonmengen die Keime stark reduziert wurden, wieder das stark verkeimte, unbehandelte Wasser zugemischt wird. So lassen sich mit 63 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> nur 47 % der Keime eliminieren (Werk A) und mit 89 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> sogar nur 22 % (Werk C). Rechnerisch ungefähr gleiche Ozonmengen führen bei einer Teilstrom-Ozonisierung so zu wesentlich geringeren Keimzahlreduzierungen.

### 5.1.5 Redoxspannung



**Abb. 10:** Steigerung der Redoxspannung durch Ozoneintrag

**Abb. 10** zeigt, dass die Redoxspannung durch den Eintrag von Ozon teilweise wesentlich erhöht wurde. Die einzelnen Proben haben unterschiedliche Reaktionen auf den Ozoneintrag gezeigt. Bei den Proben mit geringer Redoxspannung im unbehandelten Zustand (das sind insbesondere die Siebwasserproben aus Werk A) konnte die Redoxspannung am stärksten erhöht werden. So haben Ozonmengen von 56 bis 105 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> die Redoxspannung von 92 – 177 mV auf über 650 mV erhöht. In Proben mit höheren Ausgangsspannungen (240 – 360 mV) konnte die Redoxspannung auch mit Ozonmengen von bis zu 233 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> nur auf 380 – 470 mV erhöht werden. Ab Ozoneinträgen von ca. 100 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> steigen die Redox-Werte nur noch geringfügig an, in je einer Klarwasser- (Versuchsreihe A1) und einer Siebwasserprobe (Versuchsreihe A4) wurden mit höheren Ozoneinträgen sogar geringere Redoxspannungen erreicht. Diese Siebwasserprobe (A4) wies einen niedrigen CSB, eine sehr geringe Färbung und den höchsten SAK auf, wobei weder Färbung noch SAK durch Ozoneintrag nennenswert reduziert werden konnten. Da die Probe dieser Versuchsreihe bezüglich der genannten Parameter anders auf Ozoneintrag als die anderen untersuchten Proben reagiert hat, ist anzunehmen, dass zusätzlich UV absorbierende Substanzen enthalten waren, mit denen das eingetragene Ozon reagiert hat. Die Klarwasserprobe (A1) wies die niedrigste Färbung auf, einen niedrigen SAK und den niedrigsten CSB. In dieser Probe sind ebenfalls Substanzen zu vermuten, die aber nicht im UV-Bereich absorbieren, die das eingetragene Ozon aufgezehrt haben.

Die Teilstrom-Ozonisierung führte hier zu geringen Erhöhungen der Redoxspannung als eine Vollstrom-Ozonisierung bei rechnerisch gleichem Ozoneintrag. Die zweifache Ozonisierung führt bereits bei einem geringen Gesamtozoneintrag zu der höchsten hier gemessenen Redoxspannung von 655 mV.

Die Erhöhung der Redoxspannung durch Ozonisierung kann anaerobe Zustände im Wasserkreislauf vermeiden. Da gleichzeitig die im Wasser enthaltenen Keime nahezu vollständig eliminiert werden, kann der Ozoneintrag hier zur Vermeidung von Geruch beitragen.

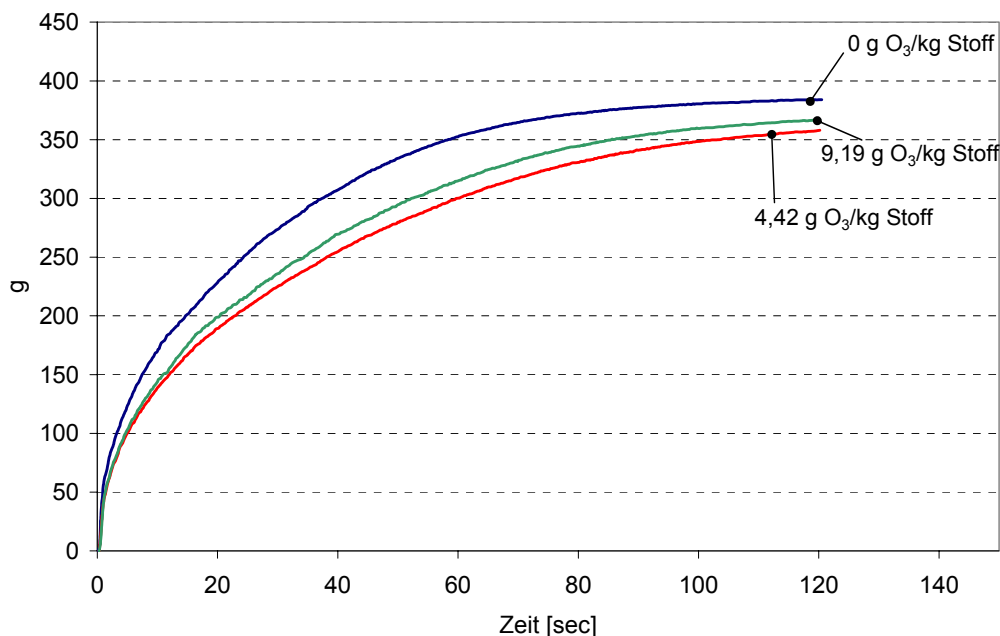
## 5.2 Einfluss der Ozonisierung auf Stoffparameter

### 5.2.1 Zetapotenzial

Durch die Ozonisierung der Stoffproben der Werke C und D wurde mit zunehmendem Ozon-eintrag eine Reduzierung des Zetapotenzials beobachtet. Dies bedeutet eine Reduktion von aktiven Gruppen (-OH) und damit geringere Möglichkeiten zur Anlagerung von Additiven. Es sind weniger Wasserstoffbrückenbindungen möglich, verringerte Festigkeiten sind zu erwarten, was hier aber nicht bestätigt werden konnte (vgl. Kap. 5.3).

### 5.2.2 Entwässerungsverhalten

**Abb. 11** zeigt das Entwässerungsverhalten im DSF-Gerät des unbehandelten Stoffs sowie des gleichen Stoffs nach zwei unterschiedlich hohen Ozoneinträgen in Versuchsreihe C5. Es wurde jeweils 500 g Stoff-Wasser-Suspension mit einer Stoffdichte von 1 % eingesetzt. Es zeigt sich, dass der ozonisierte Stoff langsamer und weniger stark entwässert wurde, wobei ein höherer Ozoneintrag hier nicht zu einer Verstärkung dieses Effektes führt. Bei der Untersuchung der Entwässerbarkeit in Versuchsreihe C4 und D4 zeigten sich die gleichen Effekte.



**Abb. 11:** Entwässerbarkeit Versuchsreihe C5

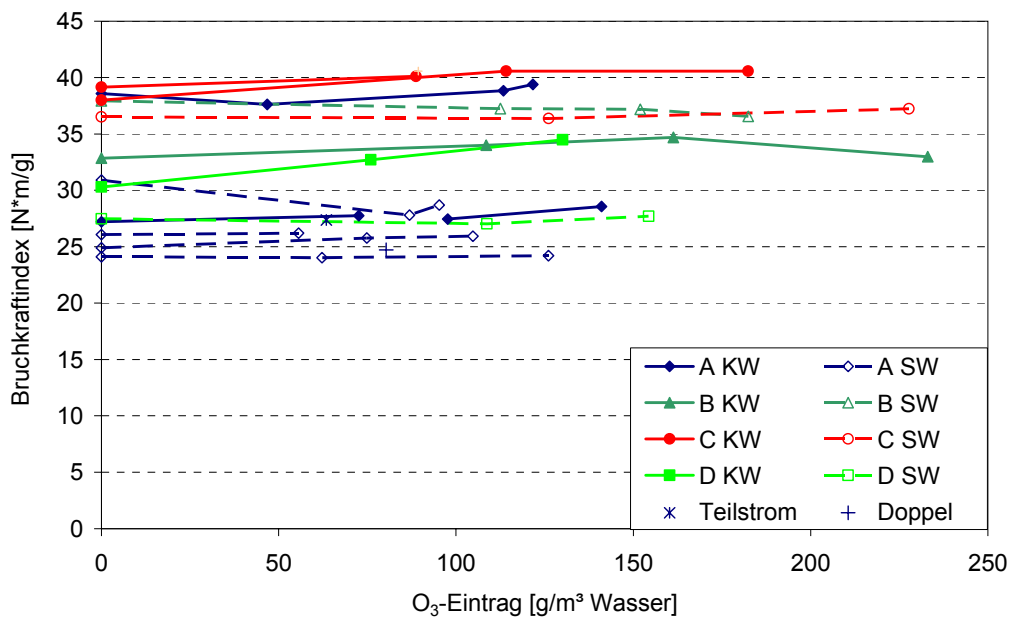
## 5.3 Einfluss der Ozonisierung auf Papierparameter (Festigkeiten)

### 5.3.1 Allgemeines

Mit den folgenden Abbildungen wird die Beeinflussung der Bruchkraft diskutiert. Die ebenfalls untersuchten Parameter Papiersteifigkeit und Bruchdehnung werden hauptsächlich von den Flächengewichten der erzeugten Blätter beeinflusst, so dass sich ein eindeutiger Einfluss des Ozons nicht ableiten lässt.

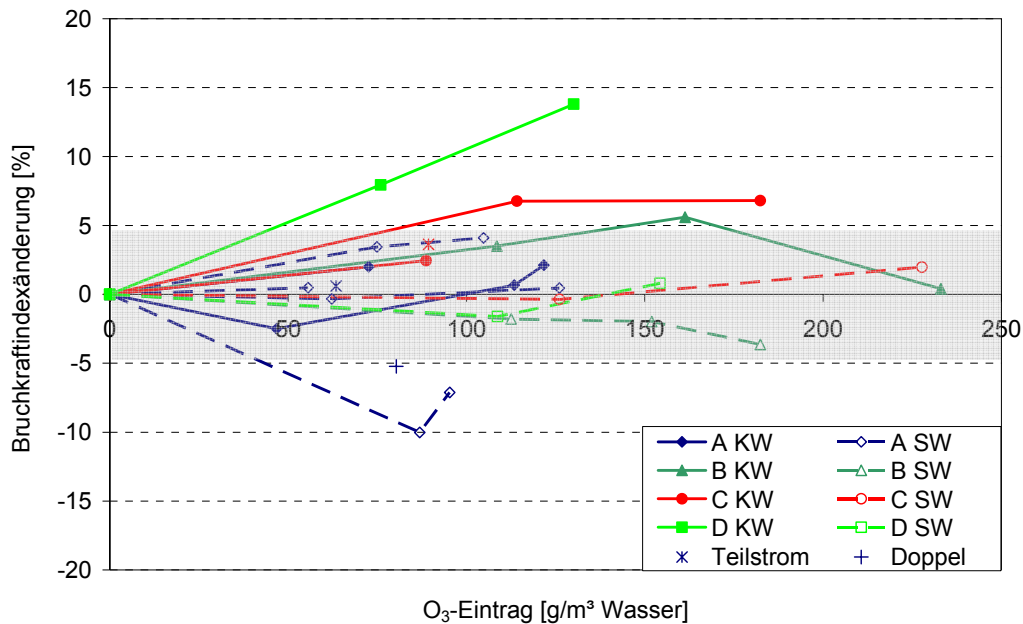
### 5.3.2 Bruchkraft

#### Ozonisierung von Wasser



**Abb. 12:** Bruchkraftindex bei Verwendung von ozonisiertem Wasser

In **Abb. 12** sind die Versuchsreihen dargestellt, in denen Wasser ozonisiert und zur Blattbildung eingesetzt wurde. Hier wird zur Diskussion der Ergebnisse der Bruchkraftindex herangezogen, da hierbei die gemessene Bruchkraft auf das Flächengewicht des jeweiligen Blattes bezogen wird und so der Einfluss von Abweichungen im Flächengewicht auf die Bruchkraft entfällt. Es sind keine eindeutigen und reproduzierbaren Effekte durch den Einsatz von ozonisiertem Wasser zu erkennen. Die Schwankungen der Werte innerhalb der Blattbildungs- und Messreihen innerhalb der einzelnen Versuche sind stärker als die durch den Einfluss von Ozon zu beobachtenden minimalen Veränderungen.



**Abb. 13:** Bruchkraftindexänderung bei Verwendung von ozonisiertem Wasser

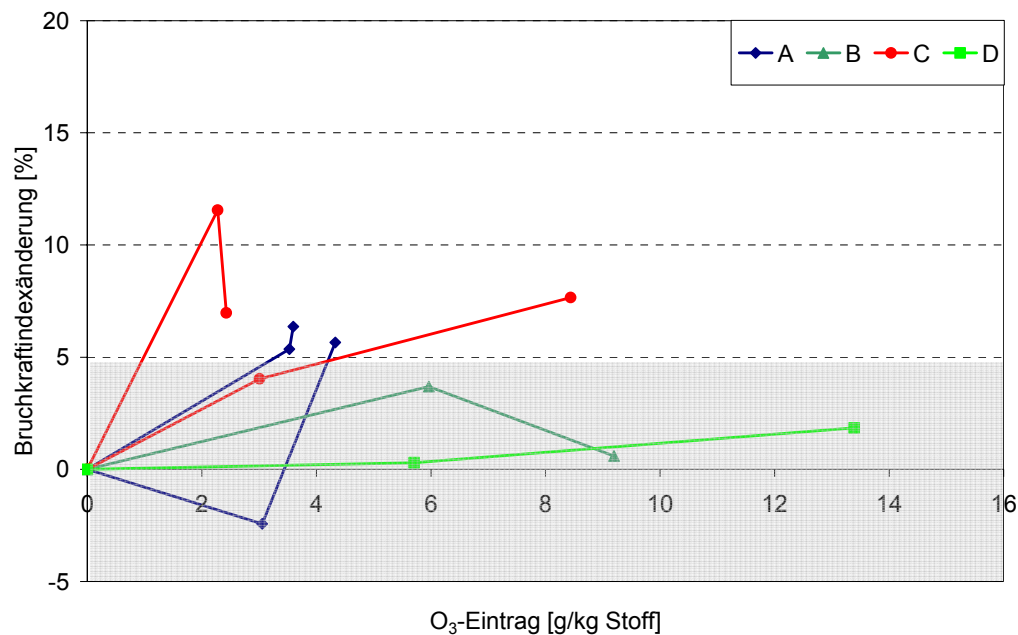
Zur Verdeutlichung der Veränderung des Bruchkraftindex durch Ozoneintrag ist in **Abb. 13** für jede Versuchsreihe die relative Änderung des Bruchkraftindex bezogen auf den Nullpunkt (also Einsatz von unbehandeltem Stoff und Wasser) dargestellt. Folglich bedeuten positive prozentuale Änderungen Erhöhungen des Bruchkraftindex, negative bedeuten Reduzierungen. Hier zeigt sich anschaulich, dass sowohl Erhöhungen des Bruchkraftindex als auch in einzelnen Fällen Verringerungen durch den Eintrag von Ozon erzielt wurden. Dabei lässt sich als leichte Tendenz feststellen, dass durch die Verwendung von ozonisiertem Klarwasser eher Festigkeitssteigerungen erzielt wurden, bei der Verwendung von ozonisiertem Siebwasser eher Senkungen. Teilstrom-Ozonisierungen führen hier zu keinen Festigkeitssteigerungen, durch die zweifache Ozonisierung ergab sich sogar eine Reduzierung der Festigkeit.

Um zu beurteilen, ob die beschriebenen Effekte signifikant sind oder ob sie innerhalb der Schwankungsbreite der Festigkeitswerte liegen, die innerhalb der Versuche zwischen den einzelnen Messwerten auftreten, wurden diese Schwankungen als Variationskoeffizienten der je Versuch gemessenen Blätter dargestellt. In **Tab. 5** sind je Werk die Mittelwerte dieser Variationskoeffizienten sowie die jeweils aufgetretenen Minimal- und Maximalwerte dargestellt. Die durchschnittliche Schwankung über alle Versuche lag bei 4,6 %. Dies ist als Schwankungsbreite in **Abb. 13** als graue Fläche eingezeichnet. Damit ist zu erkennen, dass die meisten beobachteten Bruchkraftindexänderungen innerhalb dieser Schwankungsbreite liegen. Nur bei einzelnen Versuchsreihen, in denen ozonisiertes Klarwasser der Werke B, C, und D eingesetzt wurde, ist eine etwas höhere Zunahme zu erkennen.

**Tab. 5:** Variationskoeffizienten der Bruchkraftindizes innerhalb der einzelnen Versuche

Werk	MW	(min – max)
A	5,2%	(1,7 -12,8%)
B	5,8%	(4,5 - 9,0%)
C	3,3%	(1,8 – 6,1%)
D	3,3%	(2,7 – 4,5%)

## Ozonisierung von Stoff



**Abb. 14:** Bruchkraftindexänderung bei Verwendung von ozonisiertem Stoff

Für die Ergebnisse, die durch die Ozonisierung von Stoff erzielt wurden, sind in **Abb. 14** ebenfalls die Bruchkraftindexänderungen und die Schwankungsbreite dargestellt. Hier zeigt der Eintrag von Ozon stärkere Einflüsse als bei der Ozonisierung von Wasser. Hauptsächlich bei Verwendung der ozonisierten Stoffproben aus Werk C zeigen sich Erhöhungen des Bruchkraftindexes über die Schwankungsbreite hinaus. Diese beiden eingesetzten Proben stammen aus den gleichen Produktionen. Dennoch ließen sich die Ergebnisse nicht reproduzieren.

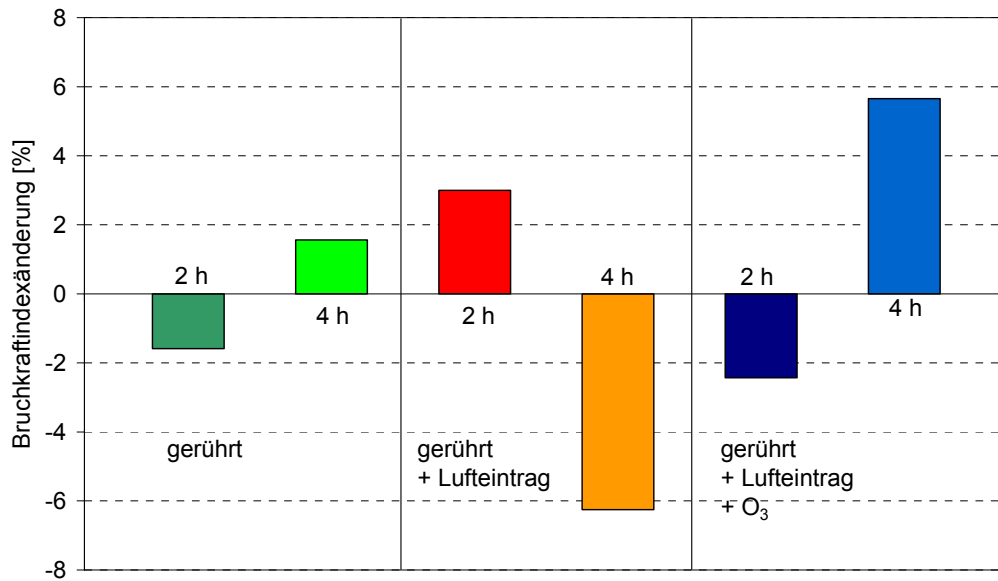
Mit den Proben aus Werk A konnten geringe Festigkeitssteigerungen erzielt werden, die knapp über der Schwankungsbreite liegen. Allerdings war hier bei geringem Ozoneintrag zunächst eine Verringerung zu verzeichnen. Die Festigkeiten nach Ozoneintrag in die Stoffproben der Werke B und D zeigte keine Veränderungen gegenüber der unbehandelten Probe, der über die Schwankungsbreite hinausgeht. In der Versuchsreihe mit Probe D änderten sich die Bruchkraftindizes auch durch Ozonmengen von bis zu 13,4 g O<sub>3</sub>/kg Stoff nicht.

### 5.3.3 Weitere Einflussfaktoren auf die Festigkeitseigenschaften

Die diskutierten Einflüsse der Ozonbehandlung auf die Papierparameter waren nicht reproduzierbar. Daher wurde untersucht, welche weiteren Faktoren, die durch den verwendeten Aufbau (vgl. Kap. 4.3.1) zusammenwirken, einen Einfluss auf die Papiereigenschaften haben. Zur Trennung der Effekte wurde bei Versuchsreihe A9 verglichen zwischen:

- Blättern aus unbehandeltem Stoff,
- Blättern aus Stoff, der gerührt wird (2 bzw. 4 h),
- Blättern aus Stoff, der gerührt und mit Luft begast wird (2 bzw. 4 h),
- Blättern aus Stoff, der gerührt und mit ozonhaltiger Luft begast wird (2 bzw. 4 h).

Dabei wurde der gleiche Aufbau verwendet und die gleichen Bedingungen eingestellt wie zur Ozonisierung des Stoffes.



**Abb. 15:** Veränderung der Bruchkraft bei verschiedenen Rührzeiten.

Abb. 15 zeigt die einzelnen Einflüsse anhand der erzielten Bruchkraftindexänderungen. Die meisten Änderungen liegen innerhalb der Schwankungsbreite von 4,6 % (vgl. Kap. 5.3.2). Darüber hinaus zeigt sich nachdem der Stoff 4 Stunden bei Luftertrag gerührt wurde, eine deutliche Verminderung der Festigkeiten in den gebildeten Blättern. Nach der zusätzlichen Behandlung mit Ozon zeigte sich nach 4 Stunden eine deutliche Festigkeitssteigerung. In keinem Fall zeigen die Ergebnisse nach 2 Stunden die gleichen Tendenzen wie nach 4 Stunden. Es ist also kein eindeutiger Einfluss festzustellen. Es kann angenommen werden, dass selbst die beobachteten Änderungen der Festigkeiten nicht eindeutig auf den Einfluss des Ozons zurückzuführen sind.

## 5.4 Einfluss der Ozonisierung auf optische Eigenschaften

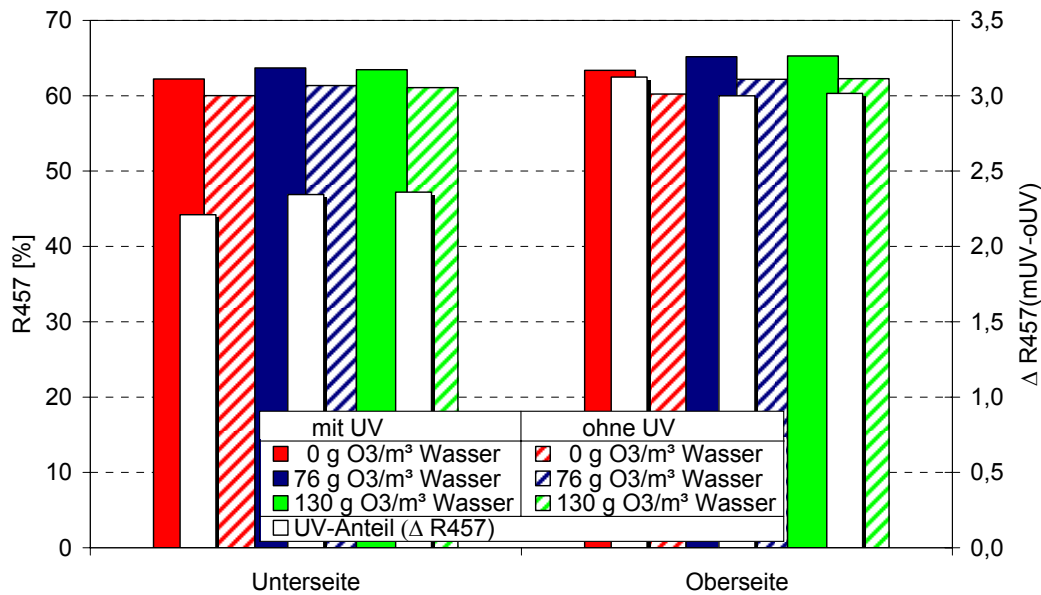
### 5.4.1 Allgemeines

Da Werk D Druck- und Pressepapiere herstellt, wurde hier zusätzlich untersucht, welchen Einfluss sowohl die Verwendung von ozonisiertem Wasser als auch die Verwendung von ozonisiertem Stoff auf die optischen Eigenschaften des Papiers hat. Bei der Untersuchung des Einflusses von ozonisiertem Stoff wurden die optischen Eigenschaften an Nutschenblättern und an Laborblättern gemessen. Da hierbei jeweils weitgehend gleiche Werte gemessen wurden, wurden bei der Verwendung von ozonisiertem Wasser die optischen Eigenschaften nur noch an Laborblättern gemessen.

### 5.4.2 Ozonisierung von Wasser

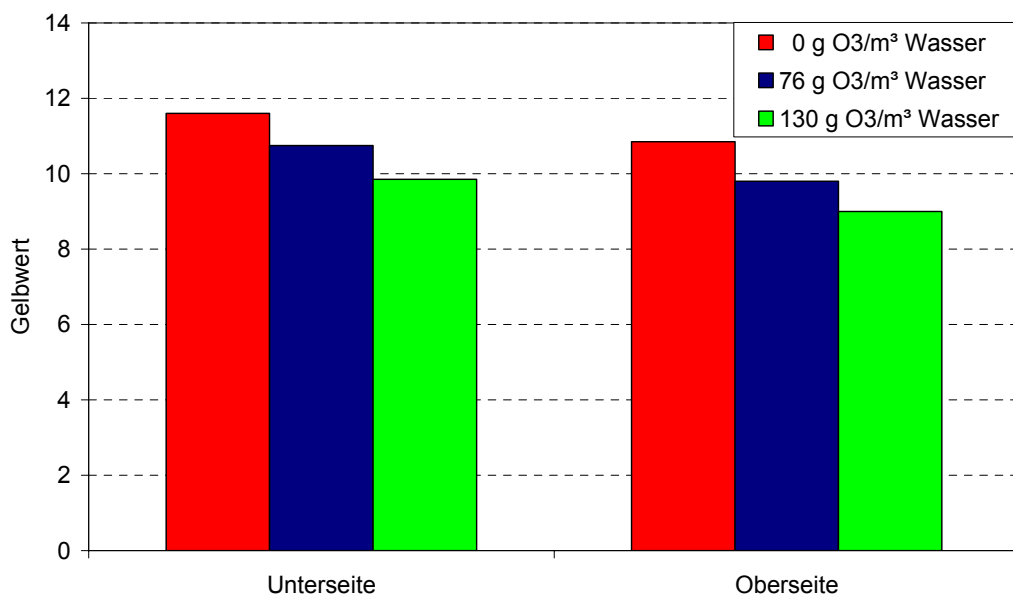
In **Abb. 16** werden die Weißgrade der Laborblätter aus Versuchsreihe D2 betrachtet. Es wurden Blätter mit unbehandeltem und mit ozonisiertem Wasser hergestellt und anschließend die Weißgrade mit UV-Anteil (gefüllte Balken) und ohne UV-Anteil (gestreifte Balken) gemessen. Die einzelnen Messwerte der Unter- und der Oberseiten sind getrennt dargestellt. Es zeigt sich eine geringe Steigerung des Weißgrads durch Verwendung von ozonisiertem Wasser. Es zeigen sich keine Unterschiede zwischen Ober- und Unterseite der untersuchten Blätter.





**Abb. 16:** Weißgrad der Laborblätter bei Verwendung von ozonisiertem Wasser (D2)

Um Rückschlüsse auf das Vorhandensein von optischen Aufhellern ziehen zu können, wird der UV-Anteil am Weißgrad bestimmt, indem die Differenz zwischen den Weißgradwerten mit und ohne UV-Anteil gebildet wurde (weiße Balken). Hier zeigen sich höhere UV-Anteile an den Blattoberseiten als an den Unterseiten. Dies ist dadurch zu erklären, dass bei der Blattbildung feine Stoffe ausgewaschen werden, an denen die UV-aktiven optischen Aufheller adsorbiert waren. Von den Auswaschungen sind die Unterseiten aufgrund des Blattbildungsvorgangs stärker betroffen als die Oberseiten.



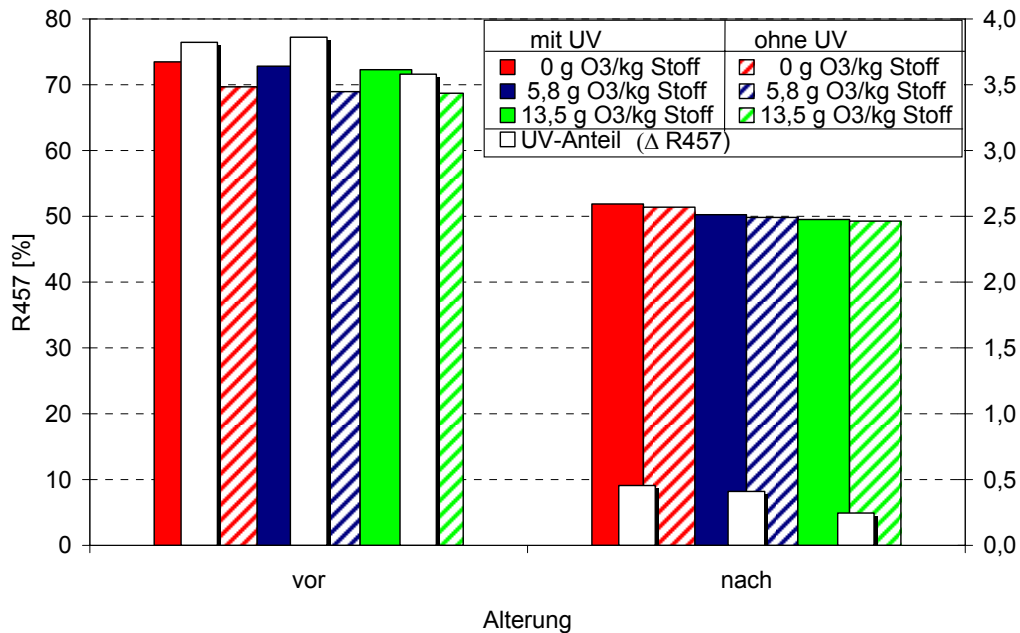
**Abb. 17:** Gelbwerte der Laborblätter bei Verwendung von ozonisiertem Wasser (D2)

Die Ergebnisse der Gelbwerte (**Abb. 17**) bestätigen die der Weißgrade. So wurden an den Unterseiten höhere Gelbwerte gefunden als an den Blattoberseiten. Auf beiden Blattseiten hat der Gelbwert deutlich abgenommen wenn ozonisiertes Wasser zur Blattbildung verwendet wurde. Durch höheren Ozoneintrag wurden dabei weitere Gelbwertreduzierungen erzielt.

### 5.4.3 Ozonisierung von Stoff

Um zu ermitteln, welche Einflüsse die Verwendung von ozonisiertem Stoff auf die optischen Eigenschaften hat, wurden diese Parameter in Reihe D4 an Laborblättern und an Nutschenblättern bestimmt. Zudem wurde der Einfluss der Ozonisierung auf die Veränderung der optischen Eigenschaften durch Alterung an den Nutschenblättern bestimmt. Da die Untersuchung der Blattober- und -unterseiten der Nutschenblätter die gleichen Ergebnisse lieferten, werden hier die Mittelwerte aus beiden Blattseiten ausgewertet.

#### Weißgrad und Gelbwert

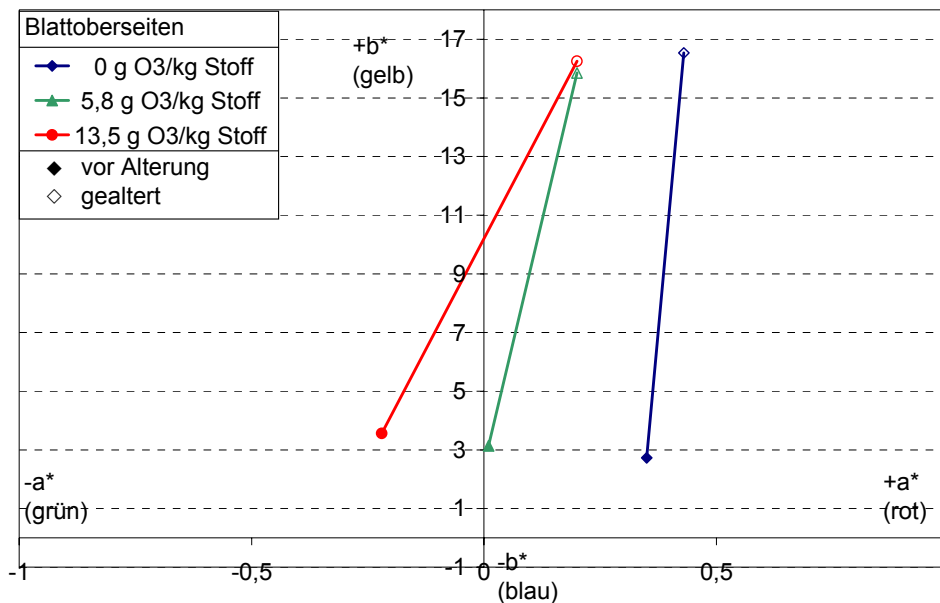


**Abb. 18:** Weißgrade der Nutschenblätter vor und nach Ozonisierung und Alterung (D4)

In **Abb. 18** sind die an den Nutschenblättern gemessenen Weißgrade sowohl mit als auch ohne UV-Anteil nach Einsatz unterschiedlich hoher Ozondosen sowie nach anschließender Alterung dargestellt. Es zeigt sich, dass zunehmende Ozonmengen zu einer Reduzierung des Weißgrades führen, sowohl bei den Messungen ohne als auch mit UV-Anteil. Die Alterung führt wie erwartet ebenfalls zu einer Reduzierung der Weißgrade, allerdings in stärkerem Maß als der Ozoneintrag. Durch das zur Alterung verwendete Xenon-Licht kann ebenfalls Ozon gebildet werden, so dass durch beide Verfahren unter anderem ähnliche Effekte stattgefunden haben können. Ozoneintrag kann den Alterungseffekt nicht verringern. Die durch Ozoneintrag verursachten verringerten Weißgrade zeigen sich auch nach der Alterung noch. So führen sowohl Ozoneintrag in den Stoff als auch die Alterung der Blätter zu einem Weißgradverlust. Der UV-Anteil des Weißgrades sinkt durch Ozonisierung des Stoffs leicht, durch Alterung stark.

Der Gelbwert steigt durch Ozonisierung leicht an. Durch anschließende Alterung ist ein stärkerer Anstieg des Gelbwerts zu erkennen. Die Ozonisierung des Stoffs kann den Anstieg des Gelbwerts durch die Alterung nicht verhindern. Dies bestätigen die Verläufe der Weißgrade.

## Farbort im CIE-Lab-System



**Abb. 19:** a\*b\*-Werte der Oberseiten der Nutschenblätter vor und nach Ozonisierung und Alterung (Reihe D4)

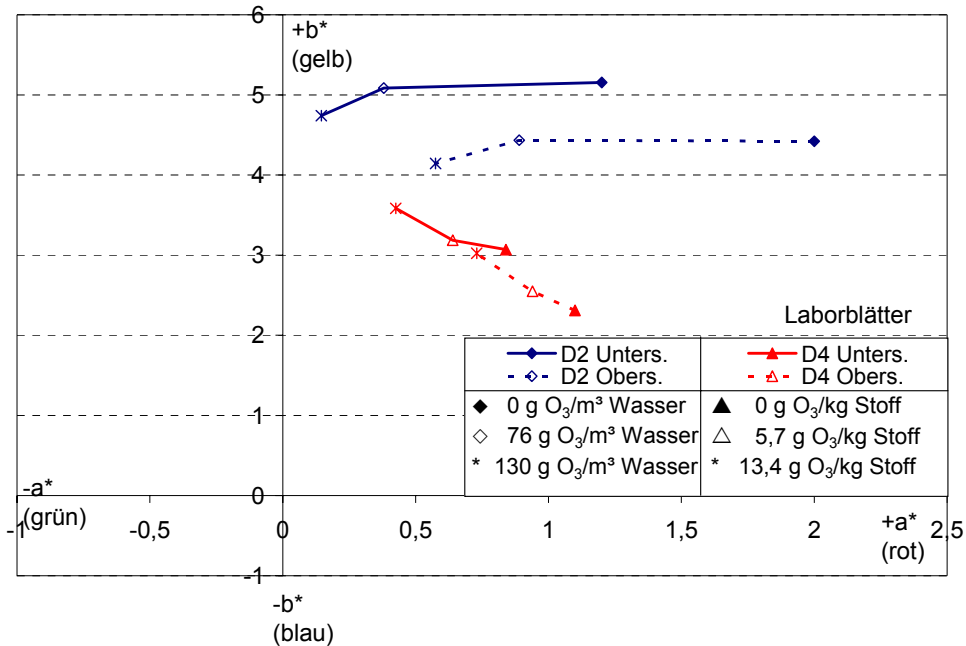
Im CIE-L\*a\*b\*-Farbsystem sind alle möglichen Farben in einem dreidimensionalen Raum abbildbar. Das Koordinatensystem besteht aus

- L\*-Achse: der Wert +100 ist als Weiß definiert, 0 als Schwarz
- a\*-Achse: negative Werte sind der Farbe Grün zugeordnet, positive der Farbe Rot
- b\*-Achse: negative Werte sind der Farbe blau zugeordnet, positive der Farbe Gelb

Hier werden die in diesem Farbsystem gemessenen a\*b\*-Werte zweidimensional dargestellt. **Abb. 19** zeigt die im In diesem Farbsystem gemessenen a\*b\*-Werte für die Oberseiten der Nutschenblätter, die aus unbehandeltem und ozonisiertem Stoff gebildet wurden vor und nach Alterung. Es zeigt sich, dass steigender Ozoneintrag die a\*-Werte von rot (0,4) nach grün verschiebt. Dabei bewirkt der Einsatz von 5,8 g O<sub>3</sub>/kg Stoff einen a\*-Wert von 0, der Einsatz von 13,5 g O<sub>3</sub>/kg Stoff bewirkt eine Verschiebung über 0 hinaus bis -0,2. Die b\*-Werte werden nur geringfügig erhöht von 2,7 über 3,1 bis 3,6, die Gelbanteile nehmen also leicht zu. Durch Alterung nehmen die a\*-Werte wieder etwas zu auf 0,2 bis 0,4. Nach Alterung weisen die Oberseiten mit steigendem Ozoneintrag in den verwendeten Stoff geringere a\*-Werte auf. Die b\*-Werte steigen stark an auf das gleiche Niveau von 15,9 bis 16,5 für alle Ozoneinträge. Die Färbung verschiebt sich durch Alterung also etwas hin zu rot und deutlich hin zu gelb. Dies entspricht weitgehend dem erwarteten Verhalten. Die a\*b\*-Werte der Unterseiten der Nutschenblätter zeigen ein weniger einheitliches Verhalten als die Oberseiten. Nach Alterung weisen die Blattunterseiten mit zunehmendem Ozoneintrag im verwendeten Stoff steigende a\*- und b\*-Werte auf. Die Oberseiten haben gegensätzliches Verhalten gezeigt. Wobei die Verschiebungen auf der a\*-Achse nur sehr gering sind.

Die Untersuchung der Laborblätter (**Abb. 20**) ergab ebenfalls eine Verringerung des a\*-Wertes hin zu Null durch zunehmenden Ozoneintrag in den Stoff, aber nicht über den Nullpunkt hinaus – von 1,1 bis auf 0,7 durch 13,4 g O<sub>3</sub>/kg Stoff für die Oberseiten bzw. von 0,8 bis 0,4 für die Unterseiten – und eine Zunahme des b\*-Wertes – 2,3 auf 3,0 bzw. 3,1 auf 3,6. Die Rotanteile der Färbung nahmen also durch Ozonisierung ab, die Gelbanteile nahmen zu. Die Verwen-

dung von ozonisiertem Wasser zur Blattbildung (Reihe D2) zeigte andere Auswirkungen. Hier hatte die Ozondosis von 76 g/m<sup>3</sup> zunächst keinen Einfluss auf die b\*-Werte, diese lagen unverändert bei 4,4 für die Oberseiten und bei 5,1 für die Unterseiten. 130 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> bewirkten dann eine Abnahme auf 4,1 bzw. 4,7. Die a\*-Werte an Ober- und Unterseite wurden deutlich reduziert von 2,0 bis auf 0,6 durch 130 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> für die Oberseiten bzw. von 1,2 bis 0,1 für die Unterseiten. Die Verwendung von ozonisiertem Wasser führte hier also zu verringerten Farbwerten, wobei die Rotanteile durch Ozon stärker reduziert wurden als die Gelbanteile.



**Abb. 20:** a\*b\*-Werte in Laborblättern aus ozonisiertem Wasser (D2) und ozonisiertem Stoff (D4)

Folglich sind durch Verwendung von ozonisiertem Stoff Verschiebungen der Färbung von rot zu gelb zu beobachten, durch Verwendung von ozonisiertem Wasser aber eine Reduzierung der Färbung, insbesondere der Rotanteile. Ein direkter Einfluss der im Wasser gemessenen Färbung auf die mit diesem Wasser gebildeten Blätter konnte aber bei der geringen Zahl der Messwerte nicht gefunden werden.

### Stoffverluste

Um zu untersuchen, ob der Eintrag von Ozon den Stoff zerstört und auflöst, wurden die CSB-Werte des Filtrats vor und nach Ozoneintrag bestimmt.

**Tab. 6:** Stoffverluste durch Ozonisierung von Stoff

Bezeichnung	g O <sub>3</sub> /kg Stoff	CSB <sub>fil</sub>					Stoffverlust					
		vor O <sub>3</sub>		nach O <sub>3</sub>		Erhöhung	CH <sub>2</sub>			CH <sub>2</sub> O		
		[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[%]		[mg/g]	[mg/l]	[g/kg]	[%]	[mg/l]	[g/kg]
D4/1-1	5,84	727	935	208	28,6	13	61	4	0,4	195	12	1,2
D4/1-2	5,71	637	984	347	54,5	21	101	6	0,6	326	20	2,0
D4/2-1	13,47	746	1004	258	34,6	16	75	5	0,5	242	15	1,5
D4/2-2	13,39	767	1062	295	38,5	18	86	5	0,5	277	17	1,7

Der filtrierte gemessene CSB hat laut **Tab. 6** durch die Ozonisierung des Stoffes deutlich um 28,6 bis 54,5 % zugenommen. Dies lässt den Schluss zu, dass durch den Eintrag von Ozon Teile des Stoffs gelöst wurden, also Stoffverluste aufgetreten sind.

Ausgehend von den CSB-Erhöhungen wurde die Höhe der Stoffverluste abgeschätzt. Dazu wurden zunächst die CSB-Erhöhungen berechnet, die durch 1 g CH<sub>2</sub> und CH<sub>2</sub>O verursacht werden. CH<sub>2</sub> entspricht dabei einer gesättigten Kohlenstoffverbindung, während die Formel „CH<sub>2</sub>O“ dem Zellulose-Molekül näher kommt. Die Höhe des tatsächlichen durch Ozonisierung verursachten Stoffverlusts befindet sich zwischen den berechneten Werten für CH<sub>2</sub> und CH<sub>2</sub>O. Nach Gleichung (1) entspricht die Lösung von 1 g CH<sub>2</sub> einer CSB-Erhöhung von 3,4 g. Die Lösung von 1 g CH<sub>2</sub>O entspricht nach Gleichung (2) einer CSB-Erhöhung von 1,1 g.



Damit lässt sich aus den gemessenen CSB-Erhöhungen der einzelnen Versuche auf die Verluste an CH<sub>2</sub> und CH<sub>2</sub>O schließen. Diese Verluste wurden auf die für die jeweiligen Versuche eingesetzte Stoffmenge bezogen. Damit belaufen sich die durch Ozonisierung verursachten Stoffverluste auf Werte zwischen 0,4 bis 0,6 % bezogen auf CH<sub>2</sub> und 1,2 bis 2,0 % bezogen auf CH<sub>2</sub>O.

## 6 Anwendung und wirtschaftliche Bedeutung

Um den Verbraucher- und Umweltschutz innerhalb der EU zu stärken, hat die EU-Kommission eine Richtlinie über das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten (Richtlinie 98/8/EG) beschlossen, die am 24. Mai 1998 in Kraft getreten ist und die in der gesamten EU in nationales Recht umgesetzt werden muss. Alte Wirkstoffe und alte Biozid-Produkte dürfen maximal noch bis Mai 2010 nach den bisherigen Regelungen der einzelnen EU-Mitgliedsstaaten in Verkehr gebracht werden. Als Folge wird ein Großteil (50 bis 65 %) der derzeit eingesetzten Biozid-Fertigprodukte nicht mehr erhältlich sein. Damit wird z.B. der zur effektiven Vermeidung und Bekämpfung von Mikroorganismen regelmäßige Biozid-Wechsel wesentlich erschwert. Außerdem stehen für viele Nischenanwendungen (z.B. bei der Bekämpfung relativ selten vorkommender Mikroorganismen) eventuell keine geeigneten Formulierungen mehr zur Verfügung. Dies verstärkt die Notwendigkeit zur Optimierung des Papierherstellungsprozesses (Rezepturen, Papiermaschinenkreisläufe und -führung), bei geringerer Flexibilität. [22] Hier kann Ozon, auch im Wechsel mit anderen Bioziden, zur Reduzierung der mikrobiellen Belastung eingesetzt werden.

Da nach Ende der Frist nur noch ein Teil der derzeit eingesetzten Biozid-Fertigprodukte auf dem Markt sein wird, ist zudem mit einer Preisverschiebung zu rechnen. Dies ist aber derzeit noch nicht vorherzusehen.

Die möglichen Einsparungen durch den Einsatz von Ozon sollen anhand derer antimikrobieller Wirkung abgeschätzt werden. Art und Anzahl der Keime, die im Kreislaufwasser einer Papierfabrik vorkommen, werden neben den Kreislaufbedingungen (z.B. Temperatur, pH-Wert) maßgeblich vom eingesetzten Altpapier bestimmt. Insbesondere Sporen sind im Altpapier weit verbreitet, was zu einer hohen Anfangsverkeimung und damit zu einer hohen Infektionsrate führt. In Papiermaschinenkreisläufen kommen meist Bakterien und Pilze vor. Bisher werden zur Reduzierung der mikrobiellen Belastung und damit zur Reduzierung der Schleimbildung (sowohl oxidierende als auch nichtoxidierende) Biozide eingesetzt (vgl. Kap. 2.4). Die enthaltenen Sporen können durch Biozide nicht direkt bekämpft werden. Das Biozid kann erst wirken, wenn die Sporen gekeimt sind. Hier kann die Ozonbehandlung vorteilhaft sein. Denn neben der Eigenschaft, Bakterien und Viren zu zerstören, inaktiviert Ozon Sporen (s. Kap. 2.5).

**Tab. 7:** Kosten einer Ozonbehandlung

Ozon		
benötigte O <sub>3</sub> -Dosis	g/m <sup>3</sup>	50
Kosten O <sub>3</sub> -Produktion	€/kg	1,30
spez. Kosten	€/m <sup>3</sup>	0,07
	€/d	<b>187,20</b>

**Tab. 8:** Kosten einer Biozidbehandlung

Biozid		übliche Bereiche [23]	gewählt
Biozid-Konzentration	ppm	5-20	20
Dauer Dosierintervall	min	15-60	45
Dosierintervalle/d		4-6	5
Biozid-Menge je Dosierintervall und -stelle	g		1800
Biozid-Menge je Dosierstelle pro Tag	kg/d		9
Kosten Biozid	€/kg		9,47
<b>spez. Kosten je Dosierstelle</b>	<b>€/d</b>		<b>85,23</b>
Anzahl Dosierstellen		5-6	5
Biozid-Menge pro Tag	kg/d		45
<b>spez. Kosten</b>	<b>€/d</b>		<b>426,15</b>

Zur Abschätzung der Wirtschaftlichkeit wird eine kmU-Papierfabrik betrachtet mit einer Siebwasser-I-Menge von 120 m<sup>3</sup>/h. Die Kosten der Ozonanwendung im Siebwasser werden mit denen einer herkömmlichen Biozidanwendung verglichen. Die benötigte O<sub>3</sub>-Menge von 50 g/m<sup>3</sup> (**Tab. 7**) basiert auf in diesem Projekt erzielten Ergebnissen. Diese O<sub>3</sub>-Menge konnte die Gesamtkoloniezahl um 97 % reduzieren. Die Kosten von 1,30 €/kg O<sub>3</sub> beinhalten die zur Ozonerzeugung benötigte Energie- und Sauerstoffmenge, keine Investitionskosten. Bei der Ozonbehandlung ist zusätzlich Pumpenenergie nötig, die hier ebenfalls nicht betrachtet werden soll. Die Ozonbehandlung unter den o.g. Bedingungen würde somit 187,20 € pro Tag kosten.

Zum Vergleich wird ein Biozid (**Tab. 8**) mit den Wirkstoffen Schwefelverbindung u. Carbonsäureamid betrachtet, das aus 100 % aktiven Substanzen besteht. Die benötigte Biozidmenge von 20 ppm pro Dosierstoß und der Preis des betrachteten Biozids von 9,47 €/kg basieren auf PTS-Erfahrungen, Angaben in [13] und [23] sowie auf Herstellerangaben. Oft werden zusätzlich zu den Bioziden Biodispersatoren und Enzyme dosiert. Deren Kosten werden hier nicht berücksichtigt. Die Größen wurden so gewählt, wie sie für kmU-Papierfabriken relevant sind. Zur Einordnung sind ebenfalls die üblichen Bereiche angegeben. Die Kosten für das Biozid belaufen sich so für eine Dosierstelle auf 85,23 € pro Tag und liegen damit unter denen der Ozonbehandlung. Üblicherweise werden mindestens zwei unterschiedliche Biozide an verschiedenen Stellen bzw. im zeitlichen Wechsel eingesetzt, um ein möglichst breites Wirkungsspektrum abzudecken und um zu verhindern, dass die Mikroorganismen resistent werden. Hier wird für alle Biozide der gleiche Preis angenommen. Beim Biozid-Einsatz an fünf Stellen entstehen dabei Kosten von 426,15 €/d. Da Ozon im Wasser keine Depotwirkung hat, ist es unwahrscheinlich, dass die alleinige Ozonanwendung an einer Stelle im Wasserkreislauf für die nötige Entkeimung ausreicht. Es wird also wahrscheinlich nach wie vor eine Bioziddosierung notwendig sein. Wenn aber durch den Einsatz von Ozon auf die Bioziddosierung an drei oder mehr Stellen verzichtet werden kann, können mindestens 16 % der Kosten eingespart werden.

Weiterhin konnte die organische Belastung im Kreislaufwasser reduziert werden. Dies kann die Produktivität positiv beeinflussen und bei Direkteinleitern zu einer geringen Entlastung der betriebseigenen biologischen Abwasserreinigungsanlage führen. Da bei den mit ozonisiertem Wasser gebildeten Blättern der entsprechenden Produktion höhere Weißgrade erzielt wurden, ist zu erwarten, dass hier die Einsatzmengen von optischen Aufhellern reduziert werden können. Da sich in allen hier durchgeführten Versuchen durch den Einsatz von Ozon die Schaumbildung sowohl während des Ozonisierens als auch bei der Blattbildung reduziert hat, kann zusätzlich mit einem verringerten Bedarf an Entschäumern gerechnet werden.

## 7 Schlussfolgerungen

Eine Ozonbehandlung kann zu einer Entlastung der Wasserkreisläufe führen. Entfärbung des Wassers, Reduzierung der Keime, Vermeidung anaerober Zustände und Verringerung der organischen Belastung sind wünschenswerte Effekte, die durch Ozon positiv beeinflusst werden können. Die benötigten Ozonmengen können dabei stark variieren.

Die Wiederverwendung von ozonbehandeltem Kreislaufwasser zur Papierherstellung gewährleistet eine gleich bleibende Qualität im Hinblick auf die Festigkeitseigenschaften. Auch die Ozonisierung des Stoffes vor der Blattbildung beeinträchtigte die mechanischen Eigenschaften der hergestellten Blätter nicht. Die Verwendung von ozonisiertem Kreislaufwasser hat sogar zu einer leichten Verbesserung der optischen Eigenschaften des Papiers geführt, insbesondere der Weißgrade. Dies kann bei Produkten mit hohen Anforderungen an den Weißgrad ein entscheidender Vorteil gegenüber anderen Verfahren zur Kreislaufwasserreinigung darstellen. Mit den vorliegenden Ergebnissen konnten die Ergebnisse im speziellen Fall der Büttenpapierfabrik Gmund (Einsatz von Zellstoff, farbige Fein- und Feinstpapiere) [24] nun auch für Papierfabriken mit überwiegendem bzw. ausschließlichem Altpapiereinsatz verifiziert werden

Der Einsatz von Ozon zur Verbesserung der Kreislaufwasserqualität kann grundsätzlich empfohlen werden. Hierdurch kann die organische Belastung des Wassers verringert werden. Der Einsatz von Ozon kann helfen, die Geruchsbildung zu verringern, indem Keime abgetötet werden und durch die Erhöhung der Redoxspannung anaerobe Zustände vermieden werden. Zur alleinigen Verbesserung der Papierqualität ist die Ozonbehandlung nach den hier durchgeführten Versuchen nicht zu empfehlen.

Da sich gezeigt hat, dass jedes hier untersuchte Wasser – z.B. bezüglich des maximal möglichen Ozoneintrags, der Keimzahlreduzierung oder der Entfärbung – anders auf den Ozoneintrag reagiert, ist vor dem großtechnischen Einsatz die Eignung für die jeweilige Papierfabrik zu untersuchen.

Es wurde ein positiver Effekt auf die Weißgrade der erzeugten Blätter bei Verwendung von ozonisiertem Kreislaufwasser beobachtet. Es konnten aber keine eindeutigen Zusammenhänge zwischen der im Wasser gemessenen Färbung und der Weißgrade und Gelbwerte der Blätter festgestellt werden. Hierzu sollten weitere Untersuchungen durchgeführt werden, um Abhängigkeiten und Einflüsse zu klären. Die Ursachen für die Zunahme der Färbung in einigen Fällen konnte nicht abschließend geklärt werden. Um diese Effekte zukünftig besser zu verstehen, sind weitere Untersuchungen erforderlich. Weiterhin sollte untersucht werden, an welchen und an wie vielen Stellen im Wasserkreislauf Ozon in einer Papierfabrik dosiert werden muss, um eine optimale Keim tötende Wirkung zu erzielen. In diesem Zusammenhang ist auch zu untersuchen, welche Biozidmengen sich hierdurch einsparen lassen.

## Danksagung

Das Forschungsvorhaben AiF 13666 wurde durch die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF), Köln, mit finanziellen Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit gefördert. Dafür sei an dieser Stelle gedankt.

## Ansprechpartner

Dipl.-Ing. Svenja Bierbaum

Tel. (089) 121 46-144

[s.bierbaum@ptspaper.de](mailto:s.bierbaum@ptspaper.de)

Papiertechnische Stiftung PTS

Heißstraße 134

80797 München

Tel. (089) 121 46-0

Fax (089) 121 46-36

e-Mail: [info@ptspaper.de](mailto:info@ptspaper.de)

Internet: [www.ptspaper.de](http://www.ptspaper.de)



## Glossar

Abkürzung	Einheit	Bezeichnung
CSB	[mg/l]	chemischer Sauerstoffbedarf
CSB <sub>eli</sub>	[%]	eliminiertes CSB = CSB-Verringerung gegenüber der Originalprobe bezogen auf den CSB der Originalprobe
GKZ	[KBE/ml]	Gesamtkeimzahl
KBE	-	Kolonie bildende Einheiten
PCD	[meq/l]	spezifische Ladungsdichte (particle charge density)
SAK	[m <sup>-1</sup> ]	spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm (UV-Bereich)
U <sub>H</sub>	[mV]	Redoxspannung
α <sub>x</sub>	[m <sup>-1</sup> ]	spektraler Absorptionskoeffizient der Wellenlänge x

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abb. 1:</b>	Schema des Stoff-Wasser-Kreislaufs in einer AP verarbeitenden Papierproduktion.....	5
<b>Abb. 2:</b>	Probenahmestellen für eine Ozonbehandlung im Wassersystem .....	9
<b>Abb. 3:</b>	Schema der Laborozonanlage.....	10
<b>Abb. 4:</b>	durch Ozoneintrag erzielte CSB-Eliminationen .....	14
<b>Abb. 5:</b>	durch Ozoneintrag erzielte SAK-Werte.....	15
<b>Abb. 6:</b>	durch Ozonisierung erzielte Färbungswerte .....	16
<b>Abb. 7:</b>	Zunahme der Färbung durch Ozoneintrag, Werk B.....	17
<b>Abb. 8:</b>	UV-VIS-Spektren der Versuchsreihe B3.....	17
<b>Abb. 9:</b>	Elimination der Gesamtkeimzahl durch Ozoneintrag.....	18
<b>Abb. 10:</b>	Steigerung der Redoxspannung durch Ozoneintrag .....	19
<b>Abb. 11:</b>	Entwässerbarkeit Versuchsreihe C5.....	20
<b>Abb. 12:</b>	Bruchkraftindex bei Verwendung von ozonisiertem Wasser .....	21
<b>Abb. 13:</b>	Bruchkraftindexänderung bei Verwendung von ozonisiertem Wasser .....	22
<b>Abb. 14:</b>	Bruchkraftindexänderung bei Verwendung von ozonisiertem Stoff .....	23
<b>Abb. 15:</b>	Veränderung der Bruchkraft bei verschiedenen Rührzeiten.....	24
<b>Abb. 16:</b>	Weißgrad der Laborblätter bei Verwendung von ozonisiertem Wasser (D2) .....	25
<b>Abb. 17:</b>	Gelbwerte der Laborblätter bei Verwendung von ozonisiertem Wasser (D2).....	25
<b>Abb. 18:</b>	Weißgrade der Nutschenblätter vor und nach Ozonisierung und Alterung (Reihe D4).....	26
<b>Abb. 19:</b>	a*b*-Werte der Oberseiten der Nutschenblätter vor und nach Ozonisierung und Alterung (Reihe D4).....	27
<b>Abb. 20:</b>	a*b*-Werte in Laborblättern aus ozonisiertem Wasser (D2) und ozonisiertem Stoff (D4) .....	28

## Tabellenverzeichnis

<b>Tab. 1:</b>	Produktionsmengen und AP-Einsatzquoten in Deutschland 2004 [7] .....	5
<b>Tab. 2:</b>	Untersuchungsparameter und analytische Verfahren .....	9
<b>Tab. 3:</b>	Charakterisierung der untersuchten Wasser-Proben .....	10
<b>Tab. 4:</b>	Durchgeführte Versuchsreihen .....	13
<b>Tab. 5:</b>	Variationskoeffizienten der Bruchkraftindizes innerhalb der einzelnen Versuche .....	22
<b>Tab. 6:</b>	Stoffverluste durch Ozonisierung von Stoff .....	28
<b>Tab. 7:</b>	Kosten einer Ozonbehandlung .....	30
<b>Tab. 8:</b>	Kosten einer Biozidbehandlung .....	30

## Literatur

- 1 ÖLLER H.-J. und G. WEINBERGER:  
Verringerung des Frischwasserbedarfs in Altpapier verarbeitenden Betrieben durch Wiederverwendung von oxidativ behandelten Teilströmen  
PTS-Forschungsbericht PTS-FB 15/2000, 62 S., München 2000.
- 2 ÖLLER H.-J. and U. OFFERMANN:  
Successful start-up of the world's 1<sup>st</sup> ozone-based effluent recirculation system in a paper mill, Proceeding of the International Conference "Advances in Ozone Science and Engineering: Environmental Processes and Technological Applications", Hong Kong - China, 15 - 16 April 2002, pp. 365 – 372.
- 3 OFFERMANN, U. und H.-J. ÖLLER:  
Ozonbehandlung von Prozesswässern  
In: Kappen, J. und D. Pauly: Wasserkreisläufe in der Papiererzeugung - Verfahrenstechnik und Mikrobiologie, PTS-Manuskripte, München 2002.
- 4 SCHMIDT T. und S. LANGE:  
Treatment of paper mill effluents by the use of ozone and biological systems: large scale application at Lang Papier, Ettringen (Germany)  
TAPPI 2000 Environmental Conference & Trade Fair, Denver, May 6 - 10 , 2000.
- 5 SCHMIDT T., DEMEL I. und S. LANGE:  
Weitergehende Abwasserreinigung von Papierfabriksabwässern mit Ozon: Konzeption und erste Erfahrungen, IPW - Das Papier 54, 45 - 49 (2001) Nr. 2.
- 6 ÖLLER H.-J. und S. BIERBAUM:  
Erhöhung der Wirtschaftlichkeit oxidativer Verfahrensstufen zur Qualitätsverbesserung von Abwässern der Papierindustrie  
München: Papiertechnische Stiftung (PTS), PTS-Forschungsbericht 20/01.
- 7 N.N.:  
Papier 2005: Ein Leistungsbericht der deutschen Zellstoff- und Papierindustrie  
Stand: Mai 2005. Verband Deutscher Papierfabriken (Hrsg.)  
Bonn: Verband Deutscher Papierfabriken 2005. 85 S.
- 8 KIBAT K.D.:  
Herausforderungen und Chancen für den Altpapiereinsatz  
Wochenblatt für Papierfabrikation, 128, 965 – 974, 2000, Nr. 14 / 15.
- 9 PAULY D.:  
Steuerung der Mikrobiologie in geschlossenen Wasserkreisläufen,  
In: Kappen, J. ; Pauly, D. (Hrsg.): Wasserkreisläufe in der Papiererzeugung – Gestaltung, Belastung, Mikrobiologie, PTS-Manuskripte, München 1998.
- 10 VÖLKEL H.G.:  
Chemische Hilfsmittel und Ihre Anwendung  
In: Grenz, R.; Le, P.C. (Hrsg.): Grundprozesse der Papiererzeugung 2: Wirkung chemischer Additive verstehen und anwenden, PTS-Manuskripte, München 2001.
- 11 BERGH N.-O.:  
Einsatz von Trockenfestigkeitshilfsmitteln  
In: Grenz, R.; Le, P.C. (Hrsg.): Grundprozesse der Papiererzeugung 2: Wirkung chemischer Additive verstehen und anwenden, PTS-Manuskripte, München 2001.

- 12 DÜRKES F.:  
Schleim: Entstehung, Entfernung, Verhinderung  
In: Pauly, D.; Kappen, J. (Hrsg.): Wasserkreisläufe in der Papiererzeugung –  
Verfahrenstechnik und Mikrobiologie, PTS-Manuskript PTS-MS 2017, München 2000.
- 13 SCHENKER A.:  
Übersicht über Technologien und Strategien zur mikrobiologischen Kontrolle in der  
Papierindustrie  
In: Kappen J., Pauly D. (Hrsg.): Wasserkreisläufe in der Papiererzeugung -  
Verfahrenstechnik und Mikrobiologie, PTS-Manuskript PTS-MP 417, München 2004.
- 14 ÖLLER H.-J., und S. BIERBAUM:  
Ozonbehandlung von Prozesswässern  
In: Kappen J., Pauly D (Hrsg.): Wasserkreisläufe in der Papiererzeugung -  
Verfahrenstechnik und Mikrobiologie: PTS-Manuskript PTS-MP 417, München 2004.
- 15 ÖLLER H.-J., WEINBERGER G. und I. DEMEL:  
Einsatz von Ozon zur Verringerung der mikrobiellen Belastung in den Wassersystemen  
von Papierfabriken  
In: Weigl J., Runge H.(Hrsg.): Chemische Technologie der Papierherstellung  
München: PTS 2000, PTS Symposium CHT-SY 2002.
- 16 KORHONEN S. and T. TUHKANEN  
Ozone as a biocide in paper machine recycled white water,  
TAPPI JOURNAL, May 2000, Vol. 83(5).
- 17 KORHONEN S.:  
Ozone Treatment of Circulation Waters and Effluents in the Pulp and Paper Industry –  
Removal of Resin Acids, EDTA and Microorganisms,  
Kuopio, Kuopion Univ. Publications C. Natural and Environment Sciences 98, May 1999.
- 18 ÖLLER H.-J.:  
Ozon zur Kreislaufwasserreinigung  
In: Kappen J., Pauly D. (Hrsg.): Wasserkreisläufe in der Papiererzeugung – Gestaltung,  
Belastung, Mikrobiologie, PTS-Manuskripte, München 1998.
- 19 ABADIE-MAUMERT F. A. und N. SOTELAND:  
Utilization of ozone for the treatment of recycable papers  
In: Ozone: Science & Engineering, Vol. 7, PP 229 – 239, 1985
- 20 FIEHN G. und B. BACH:  
Erhöhung des Altpapiereinsatzes für Recyclingpapiere durch Intensivierung der  
Deinking-Technologie  
München: Papiertechnische Stiftung (PTS), PTS-Forschungsbericht 09/95.
- 21 HANECKER E.:  
Verbesserung der optischen Eigenschaften holzstoffhaltiger Altpapierstoffe durch  
ligninerhaltende und delignifizierende Bleichverfahren  
München: Papiertechnische Stiftung (PTS), PTS-Forschungsbericht 16/96.
- 22 GRENZ R.:  
Auswirkungen der EU-Biozid-Richtlinie  
München: PTS-Verlag. PTS-News, Mai 2002

- 23 BRÜNING F.:  
Einsatz und Wirkung der Füllstoffe und chemischen Additive  
In: Strauß F. (Hrsg.): Papierherstellung für Quereinsteiger und Nichttechniker – eine professionelle Einführung, PTS-Manuskript PTS-EK 30297, München 2002.
- 24 OFFERMANN U., ÖLLER H.-J. und S. BIERBAUM:  
Demonstration und Erprobung eines Verfahrens zur Verringerung der Abwassermenge durch integrierte Teilstrombehandlung mit Ozon-Technologie in einer Papierfabrik, die hochwertige Papier- und Kartonsorten herstellt  
München/Gmund am Tegernsee: Abschlußbericht zum DBU-Projekt Nr. 17088, März 2004.