

Verringerung des Frischwasserbedarfs durch Wiederverwendung biologisch gereinigter und ozonbehandelter Wässer

S. Bierbaum

Zusammenfassung

Wenn bestehende Abwasserreinigungsanlagen in Papierfabriken höhere Abwasserbelastungen nicht mehr bewältigen können, werden weitergehende Reinigungsverfahren notwendig. Hier hat sich die Ozonbehandlung mit nachgeschalteter biologischer Schwachlaststufe zu einem bedeutenden Verfahren entwickelt. Bisher lagen keine Erfahrungen dazu vor, ob die in der Ozonstufe entstehenden Stoffe auch dann abgebaut werden, wenn sie in die bestehende Belebungsstufe zurückgeführt werden. Aufgrund der hohen Qualität der gereinigten Wässer können und sollten diese wenigstens teilweise wieder in die Produktion zurückgeführt werden.

Ziel des Forschungsvorhabens war es daher, die Verringerung des Frischwasserbedarfs in Altpapier verarbeitenden Papierfabriken durch Wiederverwendung biologisch gereinigter und ozonbehandelter Abwässer durch Anwendung eines neuen Erweiterungskonzeptes zu untersuchen. Darüber hinaus sollten detaillierte Kenntnisse zum Verhalten des refraktären CSBs bei seiner Rückführung in die biologischen Stufen erarbeitet werden, die die Simulation einer potenziellen Anreicherung refraktärer CSB-Anteile im Produktionskreislauf ermöglichen.

Hierzu wurden für 2 Werke Laborbelebungs- und -ozonversuche mit Kreislaufführung des Wassers unter Variation von Ozoneintrag und Rücklaufverhältnis durchgeführt und analog dazu Zahn-Wellens-Tests (ZWT). Durch die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilungen des CSBs und anhand der LC-OCD-Analytik wurden weitere Erkenntnisse zur Zusammensetzung des CSBs und zu dessen Veränderung durch Belebung und Ozonisierung erlangt. Basierend auf vergleichenden Auswertungen wurden mit dem Wasser eines weiteren Werkes ZWT durchgeführt und die Ergebnisse auf kontinuierliche Anlagen übertragen. Aus allen erzielten Ergebnissen wurde ein Simulationsblock für Ozonstufen erstellt.

Mit der untersuchten Kreislaufführung wurde der CSB um bis zu 90 % eliminiert. Bei Rückführung von ozonisiertem Wasser erhöhten sich diese Eliminationsraten auf bis zu 95 %. Die Abbauleistung der Biologie wurde durch die Rückführung des ozonisierten Wassers von 61 % auf bis zu 81 % erhöht. Im ZWT zeigten alle Ansätze eine potenzielle biologische Abbaubarkeit. Die Ergebnisse nach 3,5 bis 5 Tagen lassen sich auf kontinuierliche Belebungsanlagen übertragen. Durch Ozoneintrag wurden Huminstoffe angegriffen, im vollbiologisch gereinigten und ozonisierten Abwasser war ein hoher Anteil an bioverfügbarem Material vorhanden. Durch die Rückführung in die bestehende Belebung sowie in die Produktion sind keine Beeinträchtigungen der Abbauleistungen zu befürchten.

Der entwickelte Simulationsblock vereinfacht die Erstellung von Szenarien bei einer Kreislauf-einengung. Die Auswirkung auf die Wasserkreislaufbelastung bei Rückführung ozonisierter Wässer kann damit vorhergesagt werden. Die praktische Anwendbarkeit des rCSB/CSB-Verhältnisses als Maß für die biologische Abbaubarkeit in der Simulation wurde bestätigt und erhöht damit auch die Prognosesicherheit bei Rückführung biologisch gereinigter Abwässer.

Für eine beispielhaft betrachtete kmU-Papierfabrik lassen sich bei Rückführung eines ozonisierten Teilstroms in die Produktion jährlich 60 % der Kapital- und Betriebskosten im Vergleich zur konventionellen Erweiterung einsparen, bei Rückführung des ozonisierten Teilstroms in die Biologie 26 %.

Danksagung

Das Forschungsvorhaben AiF 13912 wurde durch die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF), Köln, mit finanziellen Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie BMWi gefördert. Dafür sei an dieser Stelle gedankt.

Unser Dank gilt außerdem den beteiligten Firmen der Papierindustrie für die freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Arbeiten im Rahmen des Forschungsvorhabens.

Summary

When existing wastewater treatment plants in paper mills are incapable of coping with increased effluent loads, advanced effluent treatment becomes more and more important. It is in this context that ozone treatment with a downstream low-load biological treatment stage evolves into an outstanding method. Up to now there has been little or no experience as to whether the substances generated in the ozone stage can be degraded even if the ozonised water is recirculated to the existing biological stage. Because of their high quality, at least some of the treated waters should be reused for production.

This project was therefore aimed at reducing the fresh water consumption of paper recycling mills by means of a new extension model based on the recirculation of biologically treated and ozonised effluents. Moreover, the behaviour of the refractory COD recirculated to the biological stage was to be investigated in detail. The knowledge gained will be used to simulate the potential accumulation of refractory COD components in the production circuit.

Laboratory trials with activated sludge plant and ozone plant were carried out for this purpose using a varying ozone dosage and reflux ratio with water from 2 mills. Zahn-Wellens tests (ZWT) were also performed analogously. Additional knowledge concerning the constitution of the COD and its modification by biodegradation and ozonisation was obtained by measuring the distribution of the molecular weights of the COD and by LC-OCD measurement. Based on comparative evaluation, the water from another mill was subjected to the ZWT and the results were applied to continuously operating plants. All results were used to programme a simulation block for ozone stages.

COD was eliminated by 90 % when the tested circulation was used. When ozonised water was recirculated, these elimination rates even increased to 95 %. The degradation efficiency of the biological stage was increased from 61 % to 81 % by recirculating the ozonised water. An inherent biodegradability was shown in the ZWT in all attempts. The results achieved within 3.5 to 5 days can be applied to continuously operating activated sludge plants. Humic substances were affected by ozonisation. A large share of bioavailable material exists in the fully biologically treated and ozonised effluent. Recirculation into the existing biological stage and into production should not impair degradation.

The developed simulation block simplifies the creation of scenarios involving narrowed white water circuits. It allows the impact on the circuit water load to be predicted when ozonised waters are recirculated. The practical applicability of the rCOD/COD-ratio as a measure of the biodegradability in simulations was confirmed. This enhances the prognosis reliability when recirculating biologically treated effluents.

For an exemplary SME paper mill, 60 % of the capital and operating costs can be saved if an ozonised partial stream is recirculated back to production, compared with a conventional extension. If the ozonised partial streams are recirculated to the existing biological stage, 26 % can be saved.

Acknowledgement

The AiF 13912 research project was sponsored by the German Federal Ministry of Economics and Technology BMWi 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

1	Wissenschaftliche und wirtschaftliche Problemstellung	4
2	Stand von Forschung und Technik	4
2.1	Wirkung von Ozon auf Papierfabriksabwässer	4
2.2	Konzepte zur weitergehende Abwasserreinigung durch Ozon	5
2.3	Molekulargewichtsverteilung von Wasserinhaltsstoffen	6
2.4	Simulation	6
3	Zielsetzung	7
4	Material und Methoden	7
4.1	Analytische Bestimmungsmethoden	7
4.2	Probenbeschreibung	8
4.3	Laboranlagen und -versuche	8
4.3.1	Versuchsanordnung und -planung	8
4.3.2	Laborversuche Belebungsanlage	9
4.3.3	Laborversuche Ozonisierung	9
4.4	Zahn-Wellens-Test	10
4.5	Molekulargewichtsfractionen des CSBs	11
4.6	LC-OCD-Analytik	11
4.7	Simulationsblock Ozonisierung	12
4.7.1	Vorgehen zur Simulation einer Kreislaufeinengung	12
4.7.2	Simulation der Anreicherung von nicht abbaubaren organischen Wasserinhaltsstoffen	13
4.7.3	Simulationsblock „Ozonisierung“	13
5	Ergebnisse und Diskussion	13
5.1	Laborversuche Belebung und Ozon	13
5.1.1	CSB-Konzentration	13
5.1.2	CSB-Elimination	14
5.1.3	CSB-Frachten	17
5.1.4	Molekulargewichtsfractionen des CSBs	18
5.1.5	BSB ₅	19
5.1.6	Färbung	21
5.2	Zahn-Wellens-Tests	22
5.2.1	Abbaubarkeit, max. Elimination	22
5.2.2	Geschwindigkeit des Abbaus	23
5.2.3	Molekulargewichtsfractionen des CSBs	23
5.2.4	Übertragbarkeit der Ergebnisse auf Belebungsanlagen	24
5.3	LC-OCD-Analytik	25
5.4	Entwicklung des Ozonisierungsblocks	27
5.4.1	Entwicklung der Funktionalität	27
5.4.2	Struktur des Ozonisierungsblocks	27
5.4.3	Validierung des Ozonisierungsblocks	28
5.4.4	Schlussfolgerung	29
6	Anwendung und wirtschaftliche Bedeutung	29
7	Schlussfolgerung	31
	Glossar	32
	Literatur	33

1 Wissenschaftliche und wirtschaftliche Problemstellung

Die Papierindustrie ist durch den globalen Wettbewerb gezwungen, Modernisierungsmaßnahmen oder Produktionserweiterungen für eine kostengünstigere Papierproduktion zu ergreifen. Diese Maßnahmen gehen mit höheren Abwassermengen und Schadstofffrachten für die nachgeschalteten Abwasserreinigungsanlagen einher. Neben der zu reinigenden Abwasserfracht steigen auch die Anforderungen an die Qualität des gereinigten Abwassers. Wenn die Kapazität der bestehenden Abwasserreinigungsanlage nicht mehr ausreicht, die Gewässergüte gefährdet ist oder spezifische Standortbedingungen dies erfordern, wird in zunehmendem Maße eine weitergehende Reinigung nötig. Ein großes Problem sind dabei die Stoffe, die in Papierfabriksabwässern nach biologischer Reinigung den inerten Rest-CSB bilden. Das sind im Allgemeinen huminsäureähnliche Abkömmlinge von Lignin und Ligninderivaten [1]. Da hier kein weiterer biologischer Abbau möglich ist, werden innovative Reinigungsverfahren nötig. Forciert wird die Einführung von weitergehenden, modernen, integrierten Reinigungstechnologien zusätzlich durch die EU-Richtlinie 96/61/EG vom 24.09.1996, in der die „integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU-Richtlinie)“ gefordert wird.

In der Papierindustrie ist die Ozonbehandlung mit nachgeschalteter biologischer Schwachlaststufe inzwischen zu einem bedeutenden Verfahren zur weitergehenden Reinigung vollbiologisch gereinigter Abwässer geworden. Zwei großtechnische Anlagen zur Ozonbehandlung nach diesem Verfahrenskonzept werden bereits seit einigen Jahren erfolgreich betrieben [2], [3], [4]. Zusätzlich liegen zu dieser Verfahrenskombination zahlreiche Erfahrungen aus Labor- und Pilotversuchen vor. Die bei diesem Konzept benötigte nachfolgende Schwachlaststufe könnte eingespart werden, wenn das mit Ozon behandelte Wasser in die bestehende biologische Stufe zurückgeführt werden kann. Die bestehende biologische Stufe muss dabei die zusätzliche Wassermenge hydraulisch verkraften können. Es liegen bisher keine Erfahrungen dazu vor, ob die BSB₅-bildenden Stoffe, die durch die Ozonisierung erst bioverfügbar gemacht wurden, in der biologischen Stufe abgebaut werden können, wenn sie konkurrierend zu den originären BSB₅-bildenden Stoffen vorliegen.

Außerdem weisen ozonisierte Papierfabriksabwässer eine sehr hohe Qualität auf und sollten daher wenigstens teilweise wieder in die Produktion zurückgeführt werden. Die Reduzierung der Abwassermenge ist nicht zuletzt unter wirtschaftlichen und ökologischen Aspekten das vorrangige Ziel bei der Installation von weitergehenden Reinigungsstufen. Auch bei der Rückführung in die Produktion gelangen die Ab- und Umbauprodukte der Ozonstufe früher oder später wieder in die biologische Stufe der ARA. Um die Auswirkungen dieser beiden Arten der Rückführung auf die Abbauleistung der bestehenden biologischen Stufe beurteilen zu können, sind Untersuchungen nötig.

2 Stand von Forschung und Technik

2.1 Wirkung von Ozon auf Papierfabriksabwässer

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. [5], [6]

CSB-Reduzierung

Der Parameter CSB ist neben der Färbung der wichtigste Parameter, der durch Ozon deutlich reduziert wird. Ozon gehört mit einem Redoxpotenzial von 2,07 V zu den stärksten Oxidationsmitteln. Durch die Oxidation der Abwasserinhaltsstoffe wird der CSB gesenkt [7], [6]. Die

Reduzierung des CSBs zur Einhaltung der Einleitgrenzwerte ist eine wichtige Anwendung der Ozonbehandlung biologisch gereinigter Papierfabriksabwässer.

Erhöhung der Bioverfügbarkeit

Die Erhöhung der Bioverfügbarkeit lässt sich an einer CSB-Abnahme und der Erhöhung des BSB₅ erkennen. Bei der Ozonisierung mit geringen Ozondosen steigt der BSB₅, weil refraktäre Strukturen an organischen Molekülen aufgebrochen werden und dabei abbaubare Stoffe entstehen. Diese Behandlung, mit dem Ziel, biochemisch schwer abbaubare Stoffe in leicht abbaubare umzuwandeln, nennt man partielle Oxidation. Bei höheren Ozondosen nimmt der BSB₅ wieder ab, da hier auch abbaubare Stoffe oxidiert werden und so dem BSB₅ nicht mehr zur Verfügung stehen. [8], [6]

2.2 Konzepte zur weitergehende Abwasserreinigung durch Ozon

Erweiterung mit Ozon- und Schwachlaststufe

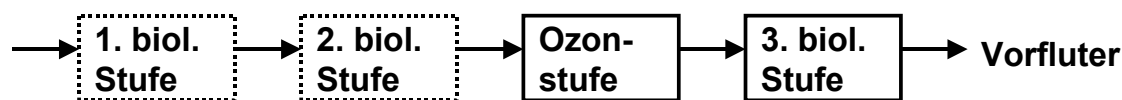


Abb. 1: Erweiterung einer bestehenden ARA um Ozon- und Schwachlaststufe

Bereits bestehende ein- oder zweistufige biologische Anlagen lassen sich entsprechend **Abb. 1** mit einer Ozon- und einer schwach belasteten biologischen Stufe erweitern. Durch die Schwachlaststufe werden die in der Ozonstufe entstandenen bioverfügbaren Stoffe eliminiert. Diese Verfahrenskombination erreicht eine CSB-Elimination von 25 – 90 % und ist eine kostengünstigere Variante zur CSB-Reduzierung als die alleinige Anwendung von Ozon. Für einstufige Anlagen ist dies die bisher einzige Erweiterungsmöglichkeit. Erfahrungen zu diesem Erweiterungskonzept konnten in [3], [4] und [6] gewonnen werden.

Integration einer Ozonstufe

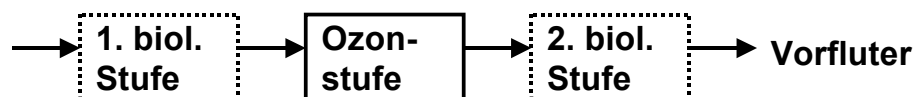


Abb. 2: Erweiterung einer bestehenden ARA um eine Ozonstufe

Eine bestehende zweistufige biologische Anlage lässt sich mit einer Ozonstufe gemäß **Abb. 2** erweitern. Hier wird die Ozonstufe zwischen den beiden bestehenden biologischen Stufen errichtet. Mit dieser Variante lassen sich gegenüber der Erweiterung mit Ozon- und Schwachlaststufe Kosten sparen. Allerdings ist eine Ozonbehandlung bei dieser Anordnung nicht so effektiv wie nach dem ersten Konzept, da hier biologisch teilgereinigtes Wasser ozonisiert wird. Ob einer Erweiterung dieser Art sinnvoll ist, ist für das jeweilige Abwasser zu prüfen. Einstufige Anlagen lassen sich auf diese Weise nicht erweitern. Umfassende Erkenntnisse hierzu finden sich in [6].

Erweiterung um eine Ozonstufe mit Rückführung in bestehende biologische Stufe

Es wurde bisher nicht untersucht, ob eine Erweiterung mit lediglich einer Ozonstufe ohne nachgeschaltete biologische Schwachlaststufe möglich ist. Bei diesem neuen Konzept wird die Ozonstufe gemäß **Abb. 3** der bestehenden biologischen Stufe nachgeschaltet und das ozonisierte Wasser wird wieder in die bestehende biologische Stufe zurückgeführt. So kann auf den Bau einer weiteren biologischen Stufe verzichtet werden. Voraussetzung für eine Erweiterung

dieser Art ist, dass die bestehende biologische Stufe die zusätzliche hydraulische Belastung bewältigen kann. Dies kann auf einfache Weise erreicht werden, indem die Frischwassermenge um den der ozonbehandelten Menge äquivalenten Teil reduziert wird. In diesem Forschungsvorhaben ist zu untersuchen, ob die biologische Stufe in der Lage ist, zusätzlich zur „primären“ Reinigung auch die durch Ozonisierung bioverfügbar gemachten Inhaltsstoffe in ausreichendem Maß abzubauen, so dass eine Anreicherung schwer abbaubarer Stoffe ausgeschlossen werden kann. Mit diesem Konzept kann eine bestehende Anlage sowohl wirkungsvoll (wie Konzept 1) als auch kostengünstig (wie Konzept 2) erweitert werden.

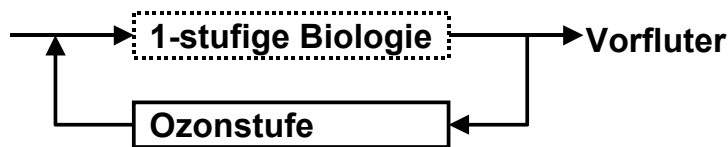


Abb. 3: Erweiterung einer bestehenden ARA um Ozonstufe mit Rückführung

2.3 Molekulargewichtsverteilung von Wasserinhaltsstoffen

In [9] wurde Deponiesickerwasser mit Ozon alleine und kombiniert mit H₂O₂ behandelt mit dem Ziel, CSB und Färbung zu reduzieren und die Bioverfügbarkeit zu erhöhen. In den behandelten und unbehandelten Proben wurde die Molekulargewichtsverteilung mittels HPLC untersucht. Die Hauptbestandteile waren refraktäre große organische Moleküle wie z.B. Huminstoffe, zu denen Huminsäuren und Fulvinsäuren gehören. Die Molekulargewichte der Huminstoffe im Deponiesickerwasser betragen 1 bis 10 kD. Bezüglich der Molekulargewichtsverteilung wurde gefunden, dass mit zunehmender Ozondosis die Anteile der Molekulargewichte über 1680 D abgenommen haben. Die Anteile der Moleküle mit einer Größe von 287 D haben sich nicht verändert. Die Oxidations-Nebenprodukte mit 165 D sowie mit etwas mehr als 287 D erhöhten sich mit fortschreitendem Oxidationsprozess.

Bisher wurde der CSB ozonbehandelter Papierfabriksabwässer nur summarisch erfasst. Somit liegen keine Erkenntnisse vor, welche Fraktionen des CSBs durch Ozonisierung reduziert, erhöht oder ineinander umgewandelt werden. In [10] wurden biologisch gereinigte Papierfabriksabwässer mittels Ultrafiltration in Fraktionen verschiedener Molekulargewichte zerlegt. In diesen Fraktionen wurde der CSB bestimmt. So kann die Verteilung des Rest-CSBs in einzelnen Molekulargewichtsfractionen – und damit die Zusammensetzung des refraktären CSBs – ermittelt werden. Die Untersuchung der Verteilung des CSBs in den einzelnen Molekulargewichtsfractionen soll eine sichere Simulation der Ozonstufe ermöglichen. Außerdem wird durch die gewonnenen Ergebnisse eine weitergehende Charakterisierung biologisch gereinigter, zu ozonisierender Papierfabriksabwässer möglich.

2.4 Simulation

Die Simulationstechnik ist Schlüssel zur Gestaltung und Beherrschung komplexer Prozesse. Nur mit ihr ist es möglich, die Prozesse der Papiererzeugung umfassend zu beschreiben. In den letzten Jahren hat deshalb die Simulation stark an Bedeutung gewonnen. Dabei stehen Fragestellungen zu Stoff- und Wassersystemen (z. B. Auslegung von Pufferbüten, Temperaturveränderungen), zu Sortenwechseln und in der Wet-End-Chemistry im Vordergrund. Ein typisches Einsatzgebiet der Simulationstechnik ist die Ermittlung der Folgen einer Einengung oder vollständigen Schließung der Wasserkreisläufe. Eine von der PTS durchgeführte Literaturstudie [11] ergab, dass die überwiegende Zahl der Autoren die Simulationstechnik als Werkzeug einsetzt. Dabei mischen sich häufig inhaltliche Fragestellungen mit Fragen zur Anwendung der Simulation als solcher. Um die Verwendung von Simulationstechnik in der Papierindustrie weiter zu fördern wurde dazu im Jahr 2004 die COST Action E36 ins Leben gerufen [12].

Parameter wie CSB, die der Bilanzierung [13] zugänglich sind, können in einem Simulationsmodell betrachtet werden. Nicht bilanzierbare Parameter, wie BSB₅, sind der Simulation nur schwer zugänglich. Das Verhältnis aus BSB₅ und CSB stellt dabei ein Maß für die biologische Abbaubarkeit der Schadstoffe dar. Die Betrachtung des CSBs in verschiedenen Fraktionen und des Einflusses der Ozonisierung auf die Einzelfraktionen kann die biologische Abbaubarkeit der Schadstoffe der Simulation zugänglich machen.

In vorangegangenen Arbeiten [6], [7] sind Wirkungsweise und Wirtschaftlichkeit der Ozonbehandlung für verschiedene Konzepte der Abwasserreinigung erarbeitet worden. Gemeinsam mit dem Ansatz zur Rückführung des gereinigten Wassers in diesem Forschungsprojekt soll zusätzlich eine einfache Möglichkeit zur grundsätzlichen Auslegung einer Ozonanlage geschaffen werden. Durch die Integration einer Reinigungsanlage in ein Simulationsmodell kann dabei der Einfluss einer Rückführung des gereinigten Wassers auf die Abbauleistung der biologischen Reinigungsstufen bei der Projektierung zukünftiger Kreislaufwasser- und Abwasserreinigungsanlagen prognostiziert werden.

3 Zielsetzung

Ziel des Vorhabens war die Verringerung des Frischwasserbedarfs in ausschließlich oder überwiegend Altpapier verarbeitenden Papierfabriken durch Wiederverwendung biologisch gereinigter und ozonbehandelter Abwässer durch Anwendung eines neuen Erweiterungskonzeptes. Darüber hinaus sollten detaillierte Kenntnisse zum Verhalten des refraktären CSBs bei seiner Rückführung in die biologischen Stufen erarbeitet werden, die die Berechnung (Simulation) einer potenziellen Anreicherung refraktärer CSB-Anteile im Produktionskreislauf ermöglichen.

4 Material und Methoden

4.1 Analytische Bestimmungsmethoden

Tab. 1: Untersuchungsparameter und analytische Verfahren

Parameter	Methode
CSB	DIN ISO 15705
BSB ₅	DIN EN 1899-1
DOC	DIN EN 1484
Leitfähigkeit	DIN EN 27888
pH-Wert	DIN 38 404 T. 5
Redoxspannung	DIN 38 404 T. 6
Färbung	DIN EN ISO 7887
SAK	DIN 38 404 T. 3

4.2 Probenbeschreibung

Tab. 2: Charakterisierung der untersuchten Proben

Werk	Probe	CSB	DOC	BSB ₅	BSB ₅ /CSB	Lf	pH	Redox	$\alpha_{436 \text{ nm}}$	SAK
		[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[g/g]	[mS/cm]	[-]	[mV]	[m ⁻¹]	[m ⁻¹]
A	Zulauf BB	964	316	510	0,56	2,1	7,0	9	2,5	147
	Ablauf BB	124	-	4	0,03	1,9	7,3	457	5,4	101
B	Zulauf BB	1010	335	290	0,28	3,5	7,5	-151	8,1	290
	Ablauf BB	179	83	3	0,02	3,4	7,8	348	8,7	172
C	Zulauf BB	363	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ablauf BB	50,2	-	-	-	1,3	7,8	354	1,9	60

Werk A: Druck- und Pressepapiere aus 100 % AP

Werk B: Hygienepapiere aus überwiegend AP

Werk C: diverse Papiere auf AP-Basis

4.3 Laboranlagen und -versuche

4.3.1 Versuchsanordnung und -planung

Abb. 4 zeigt den parallelen Betrieb von Laborbelebungs- und -ozonanlage.

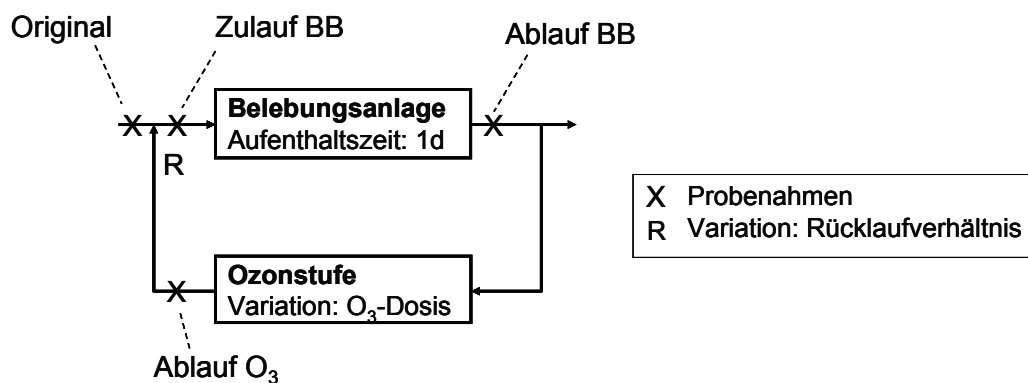


Abb. 4: Durchführung der Laborversuche

Tab. 3 zeigt die geplanten spezifischen Ozoneinträge und die Rücklaufverhältnisse. Unter Rücklaufverhältnis ist hier das Verhältnis von zurückgeführter Wassermenge zur zulaufenden Gesamtwassermenge zu verstehen.

Tab. 3: Versuchsplanung BB und O₃

Werk A		Werk B	
SOE [g O ₃ /g CSB ₀]	RV	SOE [g O ₃ /g CSB ₀]	RV
0	0,2	0	0,2
0,5	0,2	0,5	0,2
1,0	0,2	0	0,3
1,0	0,5	0,7	0,3
		1,0	0,5

4.3.2 Laborversuche Belebungsanlage

Aufbau der Anlage

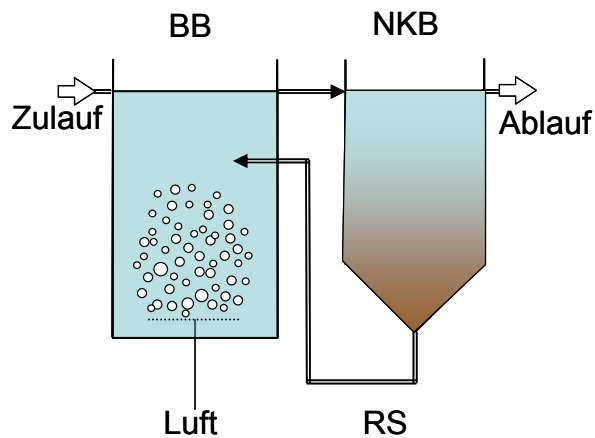


Abb. 5: Schema der Laborbelebungsanlage

Die Laborbelebungsanlage besteht gemäß **Abb. 5** aus einem Belebungs- (BB) und einem Nachklärbecken (NKB), die kontinuierlich durchströmt werden. Der Luftertrag im Belebungsbecken erfolgt durch eine Fritte am Beckenboden. In dem trichterförmigen Boden des Nachklärbeckens dreht sich ein Rührer, der den Schlamm zu dem Auslauf an der Trichterspitze schiebt. Hier wurde der Schlamm abgezogen. Die Menge an Rückschlamm (RS), die nötig war, um den Schlammgehalt im Belebungsbecken aufrechtzuerhalten, wurde in Intervallen dorthin zurückgepumpt. Der Überstand des Nachklärbeckens bildete den Ablauf.

Versuchsdurchführung

Die Laborversuche wurden mit Abwasser Altpapier verarbeitender Produktionen durchgeführt. Dabei wurde aus Werk A mechanisch gereinigtes, biologisch unbehandeltes Abwasser eingesetzt und aus Werk B anaerob vorgereinigtes Abwasser. Zum Animpfen wurde Schlamm aus der ARA der jeweiligen Papierfabrik verwendet. Die Laborbelebungsanlage wurde als Mittelaststufe betrieben.

4.3.3 Laborversuche Ozonisierung

Aufbau der Anlage

Abb. 6 zeigt den schematischen Aufbau der Laborozonanlage. Das zu ozonisierende Wasser durchströmt den Reaktor (Volumen 1,5 l) mit einem Volumenstrom von 6 l/h und wird dort mit einem Ozon-Luft-Gemisch durchströmt. Dabei diffundiert ein Teil des im Gas enthaltenen Ozons in das Wasser und geht in Lösung, um mit den Wasserinhaltsstoffen zu reagieren. In Feedgas und Offgas werden die Ozonkonzentrationen gemessen. Aus der Differenz der beiden Werte wird die in die Probe eingetragene Ozondosis bilanziert.

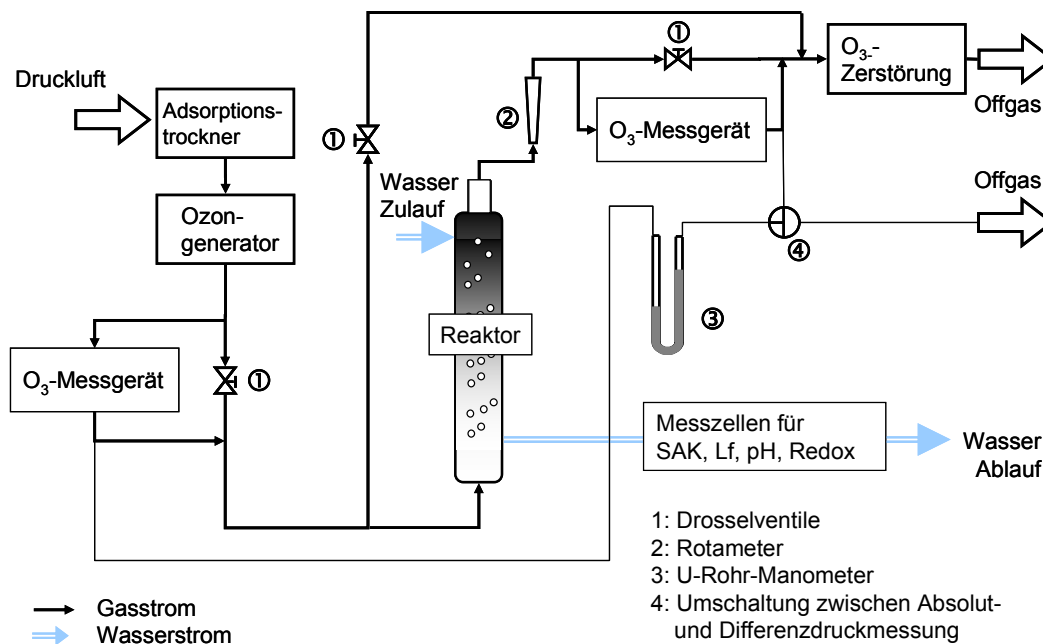


Abb. 6: Schema der Laborozonanlage

Versuchsdurchführung

Das aus dem Nachklärbecken der Laborbelebungsanlage abfließende, biologisch gereinigte Wasser wurde mit der Laborozonanlage ozonisiert. Es wurde täglich in einem Versuch die Menge Wasser ozonisiert, die für den Betrieb der Belebungsanlage wieder zur Verfügung zu stellen war. Die in den Versuchen angestrebten Ozoneinträge zeigt **Tab. 3**.

4.4 Zahn-Wellens-Test

Da der Betrieb der Laborbelebungsanlage sehr arbeits- und zeitaufwändig ist, wurden mit dem Wasser der Werke A und B parallel Zahn-Wellens-Tests durchgeführt. Die Ergebnisse aus den Laborbelebungsversuchen wurden mit denen der Zahn-Wellens-Tests abgeglichen. Mit dem Wasser des Werkes C wurden nach der gleichen Vorgehensweise ebenfalls Zahn-Wellens-Tests durchgeführt.

Versuchsaufbau

Der Zahn-Wellens-Test (ZWT) nach EN ISO 9888:1999 [14] ist ein statischer Test auf „inherent biodegradability“ und dient der Bestimmung der potenziellen aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Substanzen im wässrigen Medium bzw. von Abwasserinhaltsstoffen. Die Verwendung von Belebtschlamm aus der zugehörigen ARA führt zur guten Übertragbarkeit der erzielten Abbaugerichte auf die jeweilige biologische ARA. Der Zahn-Wellens-Test erfasst neben dem biologischen Abbau alle Eliminationsmechanismen, die in der biologischen ARA auftreten. Diese sind Strippung, Fällung oder Adsorption am Belebtschlamm.

Der Test läuft maximal 28 Tage. Er wird vorzeitig beendet, wenn eine CSB-Elimination von 80 % erreicht ist oder wenn über mehrere Tage kein weiterer Abbau mehr erkennbar ist. Durch regelmäßige Messungen der Parameter CSB und DOC wird der Fortschritt des Abbaus verfolgt. Zur Bewertung des Abbaus dienen lag- und Abbauphase. Die lag-Phase bezeichnet dabei die Zeitdauer, nach der die abbauenden Mikroorganismen sich ausreichend an die Versuchsbedingungen adaptiert bzw. selektiert haben. Dieser Zustand ist bei 10 % des maximalen Abbaugrades erreicht. Die Bioabbauphase ist die Zeitdauer zwischen dem Ende der lag-Phase

und dem Erreichen von 90 % des maximalen biologischen Abbaugrades. Substanzen, die zu mehr als 70 % abgebaut werden können, gelten als potenziell biologisch abbaubar. [15]

Versuchsdurchführung

Es wurde jeweils biologisch unbehandeltes (bzw. anaerob vorgereinigtes) Wasser alleine eingesetzt (SOE = 0). Weiterhin wurde biologisch gereinigtes Wasser der jeweiligen Werke ozonisiert und mit dem biologisch ungereinigten bzw. vorgereinigten Wasser gemischt. Damit ergab sich folgende Versuchplanung:

Tab. 4: Versuchplanung ZWT und O₃

Werk A		Werk B		Werk C	
SOE [g O ₃ /g CSB ₀]	MV	SOE [g O ₃ /g CSB ₀]	MV	SOE [g O ₃ /g CSB ₀]	MV
0	-	0	-	0	-
0,5	0,2	0,5	0,2	0,5	0,5
0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,7
1,0	0,2	0,7	0,3	1,0	0,5
1,0	0,5	1,0	0,5	1,0	0,7

4.5 Molekulargewichtsfractionen des CSBs

An den in **Abb. 4** gekennzeichneten Stellen sowie in den Proben, die einem Zahn-Wellens-Abbau unterzogen wurden, wurde der CSB in den Molekulargewichtsfractionen bestimmt. Die zu untersuchenden Proben wurden dazu zunächst im Zentrifugalfeld mit speziellen Filtereinheiten ultrafiltriert, um die organischen Abwasserinhaltsstoffe nach ihrem Molekulargewicht aufzutrennen. In den erzielten Fraktionen (**Tab. 5**) wurden die CSB-Konzentrationen und damit die Verteilung der CSB-bildenden Bestandteile auf diese Molekulargewichtsfractionen bestimmt.

Tab. 5: Ultrafiltrationsfraktionen

Fraktion	Molekulargewichts-Bereich
Fraktion-1	< 5.000 D
Fraktion-2	5.000 ... 10.000 D
Fraktion-3	10.000 ... 20.000 D
Fraktion-4	> 20.000 D

4.6 LC-OCD-Analytik

Die Ergebnisse der Molekulargewichtsverteilung des CSBs waren starken Schwankungen unterworfen. Zudem sollten weitere Informationen über die im Abwasser enthaltenen Stoffe und deren Veränderung durch Ozonisierung erlangt werden. Dazu wurde eine Probe aus dem Ablauf der Nachklärung des Werkes A ozonisiert und zusammen mit einer nicht ozonisierten Probe aus dem Ablauf der Nachklärung der LC-OCD Analytik unterzogen.

LC-OCD bedeutet Liquid Chromatography-Organic Carbon Detection. Zur Messung werden die Substanzklassen mit einer Gel-Chromatographie primär nach ihrer Molekülgröße getrennt und anschließend mit einem UV-Detektor und einem Kohlenstoff-selektiven Detektor bestimmt. Dabei können die Anteile folgender Fraktionen ermittelt werden:

- Huminstoffe (HS)
- Huminstoff-Hydrolysate (Building Blocks)
- Niedermolekulare Säuren
- Neutral-amphiphile Fraktion
- Polysaccharide
- Anorganische Kolloide
- Natürliche Hydrophobe Stoffe (HOC).

Zur weiteren Charakterisierung werden Molekularität (mittlere nominelle Molmasse) und Aromatizität (Verhältnis von spektralem Absorptionskoeffizienten und OC-Gehalt) bestimmt. [16] 17

4.7 Simulationsblock Ozonisierung

4.7.1 Vorgehen zur Simulation einer Kreislaufeinengung

Das Vorgehen zur Simulation eines Wasserkreislaufes ist verallgemeinert in **Abb. 7** dargestellt. Basis sind im Allgemeinen Daten einer Bestandsaufnahme einer Papierfabrik. Abläufe, die durch die Entwicklung eines spezifischen Blocks zur Nachbildung einer Ozonstufe vereinfacht werden, sind dabei gelb hinterlegt.

Modelle werde aus Blöcken aufgebaut, die durch Massenströme verbunden sind. Die Blöcke werden in der Simulation abstrahiert, das heißt Teilprozesse wie Stoffaufbereitung, Papiermaschine oder Reinigungsanlagen werden je in einem Block zusammengefasst. Im nächsten Schritt folgen der Entwurf und die Simulation von Szenarien. Hierzu werden Handlungsalternativen einer Kreislaufoptimierung und zur Integration von Reinigungsverfahren ermittelt und simulationstechnisch umgesetzt. Eine technisch-wirtschaftliche Bewertung der Ergebnisse führt zum Ausschluss oder zur Bevorzugung bestimmter Optimierungsmaßnahmen und damit letztlich zu den Empfehlungen eines Maßnahmenplans.

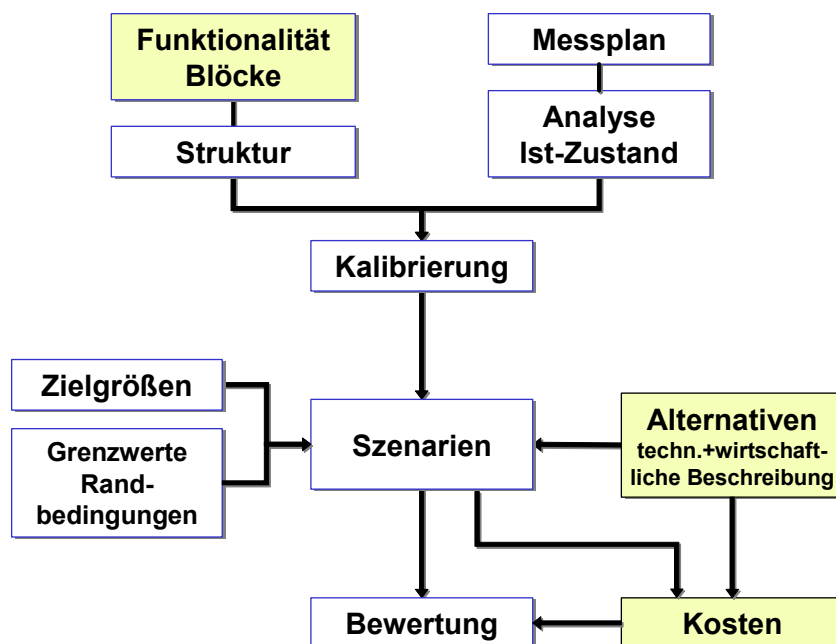


Abb. 7: Vorgehensweise der Simulation eines Wasserkreislaufes (Gelb hinterlegt sind Schritte, die durch das Forschungsvorhaben beeinflusst werden)

4.7.2 Simulation der Anreicherung von nicht abbaubaren organischen Wasserinhaltsstoffen

Ein Teil der organischen Inhaltsstoffe des Wassers in Papierfabriken ist durch eine biologische Reinigung nicht abbaubar (siehe Kapitel 1). Diese Bestandteile werden als Rest-CSB oder refraktärer CSB bezeichnet. Zur Simulation dieser Inhaltsstoffe wird eine organische Fraktion rCSB im Modell mitgeführt.

Das rCSB Modell ist dabei als annähernde Arbeitshypothese zu verstehen.

4.7.3 Simulationsblock „Ozonisierung“

Basierend auf den Daten der durchgeführten Versuche wird der Einfluss der Ozondosierung auf die Fraktionen des biologisch abbaubaren und des refraktären CSBs formuliert. Diese Gleichungen werden in einem Simulationsblock umgesetzt. Eine Validierung der Simulationsergebnisse zur Abreicherung von CSB erfolgt anhand der Versuchsdaten.

Eine Verifizierung der Auslegungsdaten erfolgt anhand der Daten aus den vorangegangenen Forschungsprojekten und insbesondere durch Abgleich mit den Auslegungs- und Betriebsdaten einer großtechnischen Ozonstufe zur weitergehenden Abwasserreinigung [3].

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Laborversuche Belebung und Ozon

5.1.1 CSB-Konzentration

Abb. 8 zeigt die Mittelwerte der CSB-Werte zum Ende der jeweiligen Versuchsphasen der Versuche mit Wasser aus Werk A. Besonders deutlich zeigen sich hier selbst bei den Mittelwerten noch die Schwankungen der CSB-Konzentrationen im Original-Wasser.

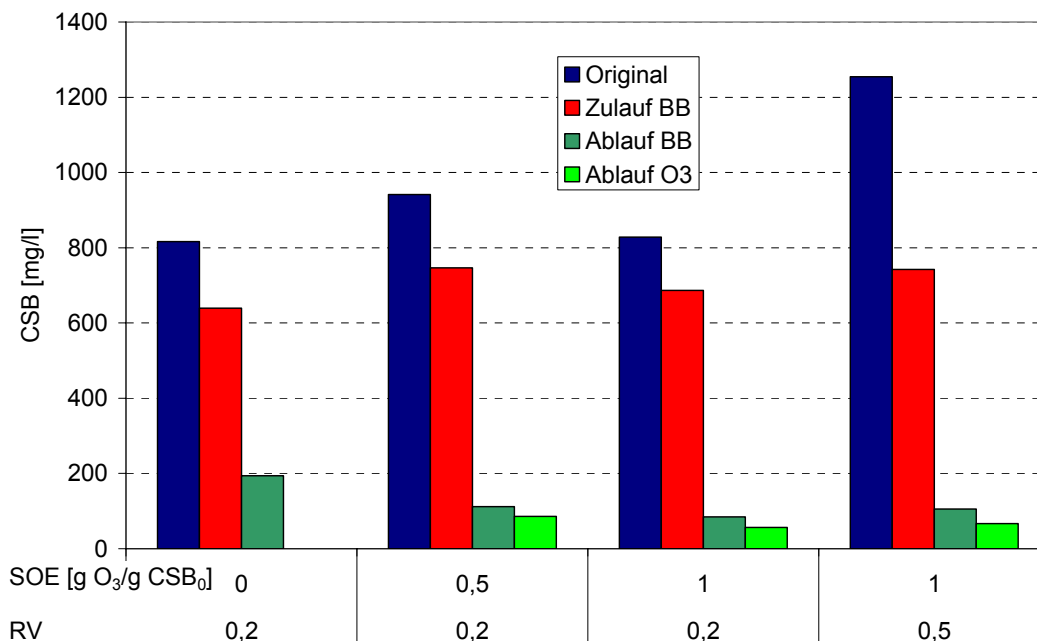


Abb. 8: CSB-Mittelwerte, Werk A

Im Ablauf der Belebungsanlage konnte bei Rückführung von ozonisiertem Wasser hier der CSB auf Werte zwischen 84 und 112 mg/l reduziert werden. Ozoneintrag senkte den CSB weiter: Spezifischer Ozoneintrag (SOE) von 0,5 g O₃/g CSB senkte den CSB auf 86 mg/l, 1 g O₃/g CSB₀ senkte den CSB auf 57 bzw. 67 mg/l. Entsprechend nimmt auch die CSB-Konzentration im Zulauf zur Belebungsanlage ab, bedingt durch die Zumischung des ozonisierten Wassers. Im letzten Versuchsabschnitt wurden höhere CSB-Werte im Ablauf der Belebungsanlage und der Ozonstufe gefunden. Die Ursache hierfür ist in wesentlich höheren CSB-Konzentrationen des Original-Wassers zu sehen. Somit konnte gezeigt werden, dass bei einer Rückführung von biologisch vollgereinigtem und ozonisiertem Wasser in die bestehende biologische Stufe auch die rückgeführten CSB-bildenden Inhaltsstoffe abgebaut werden. Es war keine Anreicherung zu beobachten.

Die Versuche mit Wasser aus Werk B zeigten ähnliche Ergebnisse. Allerdings lagen die CSB-Werte mit Werten zwischen 226 und 397 mg/l im Ablauf der Belebungsanlage und 150 bis 287 mg/l nach Ozonbehandlung hier wesentlich höher. Es ist anzunehmen, dass in den ersten beiden Versuchsphasen der eingesetzte Schlamm keine optimale Aktivität besaß. Beim zweiten Versuchsstart wurde Schlamm mit höherer Aktivität eingesetzt, so dass hier im Ablauf der Belebungsstufe CSB-Werte zwischen 226 und 261 mg/l und im Ablauf der Ozonstufe zwischen 150 und 159 mg/l erreicht wurden. Trotz des wesentlich höheren CSB-Wertes des eingesetzten Wassers im letzten Versuchsabschnitt stieg der CSB-Wert im Ablauf von Belebungs- und Ozonstufe nur unwesentlich an. Die Ursache für die höheren CSB-Werte im Ablauf der Aggregate im Vergleich zu den Werten mit Wasser aus Werk A ist in den unterschiedlichen Randbedingungen (z. B. Rohstoffeinsatz, spezifische Abwassermenge etc.) und damit in der unterschiedlichen Abwasserbeschaffenheit zu suchen.

5.1.2 CSB-Elimination

Zur Bewertung der einzelnen Stufen und zur Beurteilung der Abbauleistungen wurden die CSB-Eliminationen berechnet. Die folgende **Abb. 9** veranschaulicht, zwischen welchen Stellen im Versuchsaufbau die CSB-Eliminationen berechnet wurden und wie diese im Folgenden bezeichnet werden.

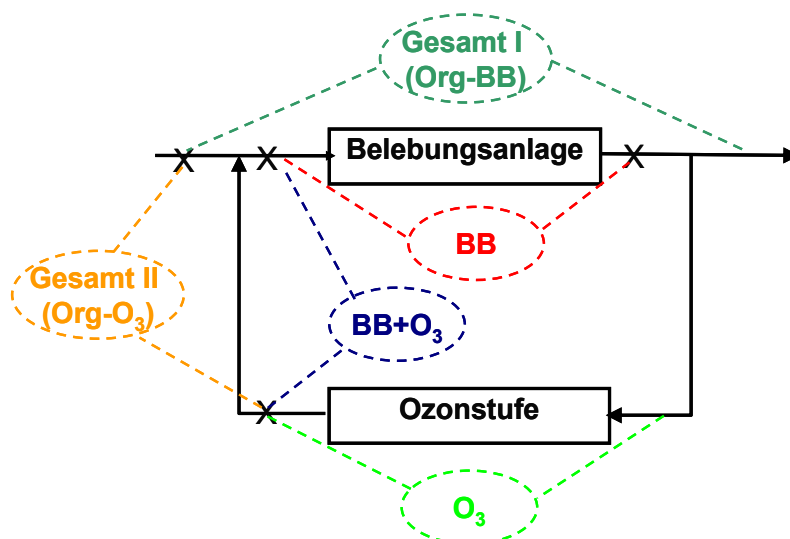


Abb. 9: PN-Stellen zur Berechnung der CSB-Eliminationen

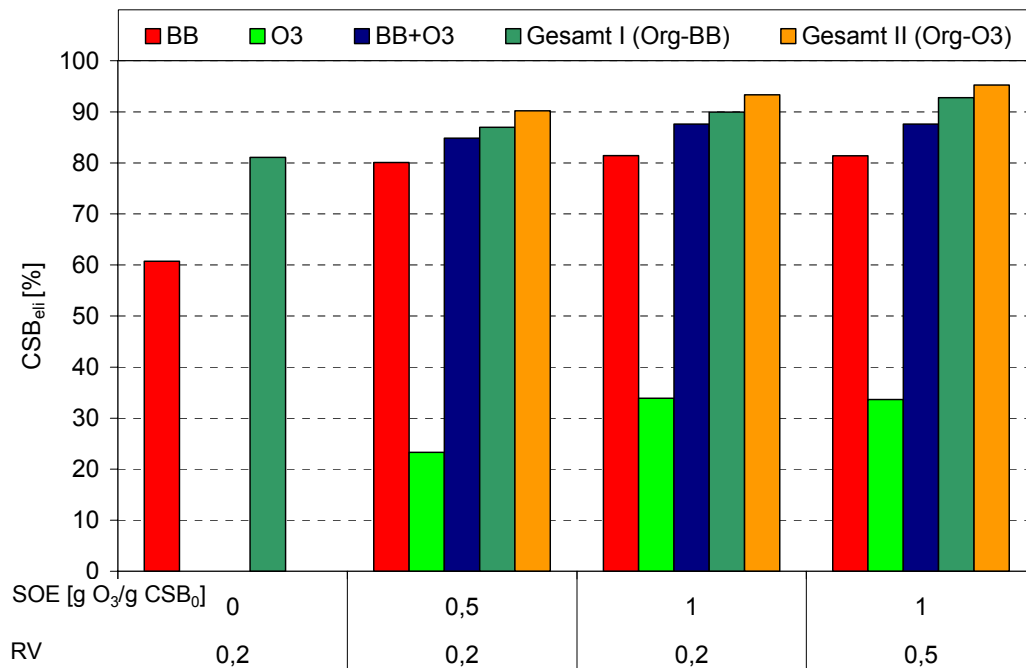


Abb. 10: CSB-Eliminationen, Werk A

BB

Bei Werk A hat die Belebungsstufe vor Start der Ozonisierung (SOE = 0) lediglich 60 % CSB eliminiert (s. Abb. 10) und damit weniger als eine großtechnische ARA. Eine Ursache kann sein, dass aufgrund von Schlammproblemen wie Blähschlamm oder Schwimmschlamm hier kein stabiler Anlagenbetrieb möglich war. Mit Start der Ozonisierung und Rückführung des ozonisierten Wassers traten kaum noch Schlammprobleme auf und die Abbauleistung der biologischen Stufe stieg auf 80 %. Es kann nicht eindeutig abgeleitet werden, ob die Ursachen hierfür in der Rückführung des ozonisierten Wassers lagen oder ob die Belebungsanlage erst zu diesem Zeitpunkt optimal eingefahren war. Auch bei höherer Ozondosis und rückgeführter Wassermenge sowie bei andauernder Rückführung über 67 Tage blieb die CSB-Elimination in der Belebungsstufe konstant. Die durch Ozon veränderten CSB bildenden Stoffe wurden in der biologischen Stufe also genauso gut abgebaut wie die originär vorliegenden Verbindungen.

In der biologischen Stufe der ARA des Werkes A betrug in dem Zeitraum, in dem die Proben für die Laborversuche entnommen wurden, die CSB-Elimination 78 %. Damit stimmen die hier erzielten Abbaugrade gut mit denen der Betriebsanlage überein.

O₃

Höhere Ozoneinträge haben höhere CSB-Eliminationen in der Ozonstufe bewirkt. So haben 0,4 g O₃/g CSB₀ den CSB um 23 % reduziert, 1 g O₃/CSB₀ um 34 %. Das erhöhte Rücklaufverhältnis im letzten Versuchsabschnitt hat die CSB eliminierende Wirkung der Ozonstufe nicht beeinträchtigt.

BB + O₃

Die CSB-Elimination zwischen Zulauf Belebungsstufe und Ablauf Ozonstufe beschreibt die Eliminationsleistung der Kombination dieser beiden Stufen. Bei der geringeren hier eingetragenen Ozonmenge eliminieren diese beiden Stufen zusammen 85 %, bei der höheren Ozonmenge 88 %. Hieraus lässt sich ableiten, dass auch nach einer anhaltenden und sogar gesteigerten Zurückführung von Ozon behandeltem Wasser in die Belebungsstufe das Zusammenwirken dieser beiden Stufen nicht beeinträchtigt wird.

Gesamt I

Die CSB-Elimination zwischen Original-Wasser und Ablauf Belebungsstufe beschreibt die Elimination durch die untersuchte Kreislaufführung des Abwassers. Dies ist relevant wenn Wasser aus dem Ablauf der Belebungsstufe in den Vorfluter oder zurück in die Produktion geleitet werden soll. Im ersten Versuchsabschnitt wurde der Ablauf der Belebungsanlage direkt wieder zurückgeführt. Die verlängerte Aufenthaltszeit des Abwassers in der biologischen Stufe erhöhte die CSB-Elimination von 61 % auf 81 %. Diese Elimination ist damit genauso hoch wie die der Belebungsstufe alleine in den folgenden Versuchsabschnitten. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Belebungsstufe im ersten Versuchsabschnitt noch nicht ihre optimale Abbauleistung erreicht hatte. Durch zunehmende zurückgeführte Wassermengen und Ozoneinträge lässt sich die hier betrachtete CSB-Elimination weiter steigern bis auf 93 %.

Gesamt II

Die CSB-Elimination zwischen Original-Wasser und Ablauf Ozonstufe gibt die Elimination an, die durch die hier untersuchte Kreislaufführung im Ablauf der Ozonstufe erreicht wurde. Dies ist relevant, wenn Wasser aus dem Ablauf der Ozonstufe in den Vorfluter oder zurück in die Produktion geleitet werden soll. Ebenso wie bei den mit „Gesamt I“ bezeichneten Eliminationen zeigen auch hier höhere Ozoneinträge und höhere Rückführungsraten höhere CSB-Eliminationen. So konnte bei der Rückführung von 50 % mit 1 g O₃/g CSB₀ ozonisiertem Wasser der CSB um 95 % reduziert werden.

Werk B

Die CSB-Eliminationen (**Tab. 6**), die mit dem gleichen Versuchsaufbau beim Einsatz von Wasser aus Werk B erzielt wurden, zeigen ähnliche Ergebnisse wie bei der Untersuchung von Werk A. Es bestätigt sich, dass der Schlamm, der während der ersten beiden Versuchsabschnitte eingesetzt wurde, keine optimalen Abbauleistungen erbrachte. In der Belebungsstufe konnten hier nur maximal 50 % CSB eliminiert werden. Nach dem erneuten Start mit aktiverem Schlamm wurden hier CSB-Eliminationen von durchschnittlich 56 % ohne Ozoneinsatz erreicht. Durch die Rückführung von ozonisiertem Ablauf erhöhte sich dann die Elimination auf durchschnittlich 68 %. Somit hat die Rückführung die Abbauleistung der Belebung sogar gesteigert.

In Werk B betrug die CSB-Elimination in der aeroben Stufe der ARA im Zeitraum der Probenahmen 82 %. In der Laboranlage konnten diese Eliminationsgrade nicht erreicht werden.

Tab. 6: CSB-Eliminationen, Werk B

	CSB _{eli} [%]				
SOE SOLL	0	0,5	0	0,7	1,0
RV	0,2	0,2	0,3	0,3	0,5
SOE IST	0	0,5	0	0,7	0,9
BB	39	50	56	67	68
O ₃		22		29	44
BB+O ₃		61		76	79
Gesamt I	49	57	66	76	79
Gesamt II		67		83	86

Bedeutung

Die Rückführung von ozonisiertem Wasser in die bestehende biologische Stufe führt auch bei fortschreitender Versuchslaufzeit zu keiner Anreicherung von schwer abbaubaren CSB-Verbindungen. Die CSB-Elimination in der biologischen Stufe blieb konstant. Im gesamten

untersuchten Reinigungskonzept wurden durch höhere Ozoneinträge und höhere Rückführraten höhere CSB-Eliminationen erzielt.

5.1.3 CSB-Frachten

Aus den Mittelwerten der CSB-Werte, die jeweils zum Ende der Versuchsphasen an den jeweiligen Probenahmestellen gemessen wurden und den eingestellten Volumenströmen wurden die CSB-Frachten bestimmt. Zudem wurden die Veränderungen des CSBs und des BSB₅ in Belebungs- und Ozonanlage dargestellt. **Abb. 11** zeigt dies exemplarisch für eine Versuchsphase bei Untersuchung von Werk A.

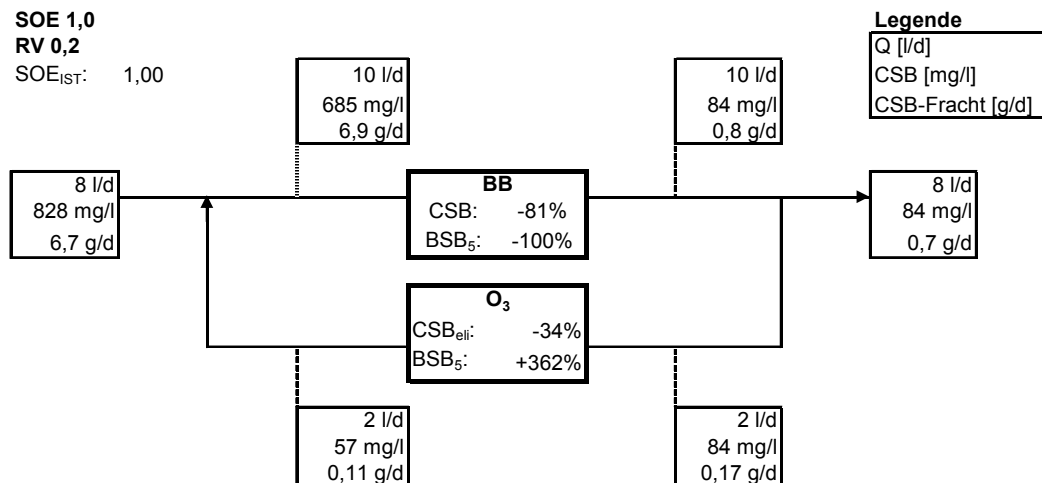


Abb. 11: CSB-Frachten bei SOE 1,0 und RV 0,2, Werk A

Durch die Ozonisierung des zurückgeführten Wassers wurden die abgeleiteten CSB-Frachten wie in **Tab. 7** dargestellt reduziert. Es ist zu beachten, dass aufgrund der Mittelwertbildung aus den einzelnen Messwerten die CSB-Bilanzen nicht immer ganz aufgehen. Weiterhin ist zu beachten, dass aufgrund der unterschiedlichen Rücklaufverhältnisse bei den einzelnen Versuchsphasen unterschiedlich hohe Wassermengen abgeleitet wurden. So wurde die biologische Stufe in jeder Versuchsphase mit der gleichen Wassermenge beschickt, was der Rückführung des gereinigten Abwassers in die Produktion entspricht.

Tab. 7: CSB-Frachten während aller Versuchsphasen, Werke A und B

Werk	Versuchsphasen	Zulauf		BB				O ₃					Ablauf			
		Q [l/d]	B _{d, zu} [g/d]	Q [l/d]	B _{d, zu} [g/d]	CSB _{eli}	BSB ₅	B _{d, Ab} [g/d]	SOE _{IST}	Q [l/d]	B _{d, zu} [g/d]	CSB _{eli}	BSB ₅	B _{d, Ab} [g/d]	Q [l/d]	B _{d, Ab} [g/d]
A	SOE 0, RV 0,2	8	6,3	10	6,4	-61%	-	1,9	0,00	2	0,4	-	-	-	8	1,6
	SOE 0,5, RV 0,2	8	7,5	10	7,5	-80%	-99%	1,1	0,41	2	0,2	-23%	323%	0,2	8	0,9
	SOE 1,0, RV 0,2	8	6,7	10	6,9	-81%	-100%	0,8	1,00	2	0,2	-34%	362%	0,1	8	0,7
	SOE 1,0, RV 0,5	5	6,8	10	6,9	-81%	-99%	1,1	1,08	5	0,5	-34%	380%	0,3	10	0,5
B	SOE 0, RV 0,2	8	6,0	10	6,4	-39%	-91%	4,0	0,00	2	0,8	-	-	-	8	3,2
	SOE 0,5, RV 0,2	8	6,5	10	7,3	-50%	-95%	3,7	0,49	2	0,7	-22%	214%	0,6	8	2,9
	SOE 0, RV 0,3	7	5,5	10	5,6	-56%	-98%	2,5	0,00	3	0,8	-	-	-	7	1,8
	SOE 0,7, RV 0,3	7	5,8	10	6,8	-67%	-99%	2,3	0,70	3	0,7	-29%	654%	0,5	7	1,5
	SOE 1,0, RV 0,5	5	6,3	10	7,0	-68%	-95%	2,6	0,93	5	1,4	-44%	80%	0,8	10	1,4

5.1.4 Molekulargewichtsfractionen des CSBs

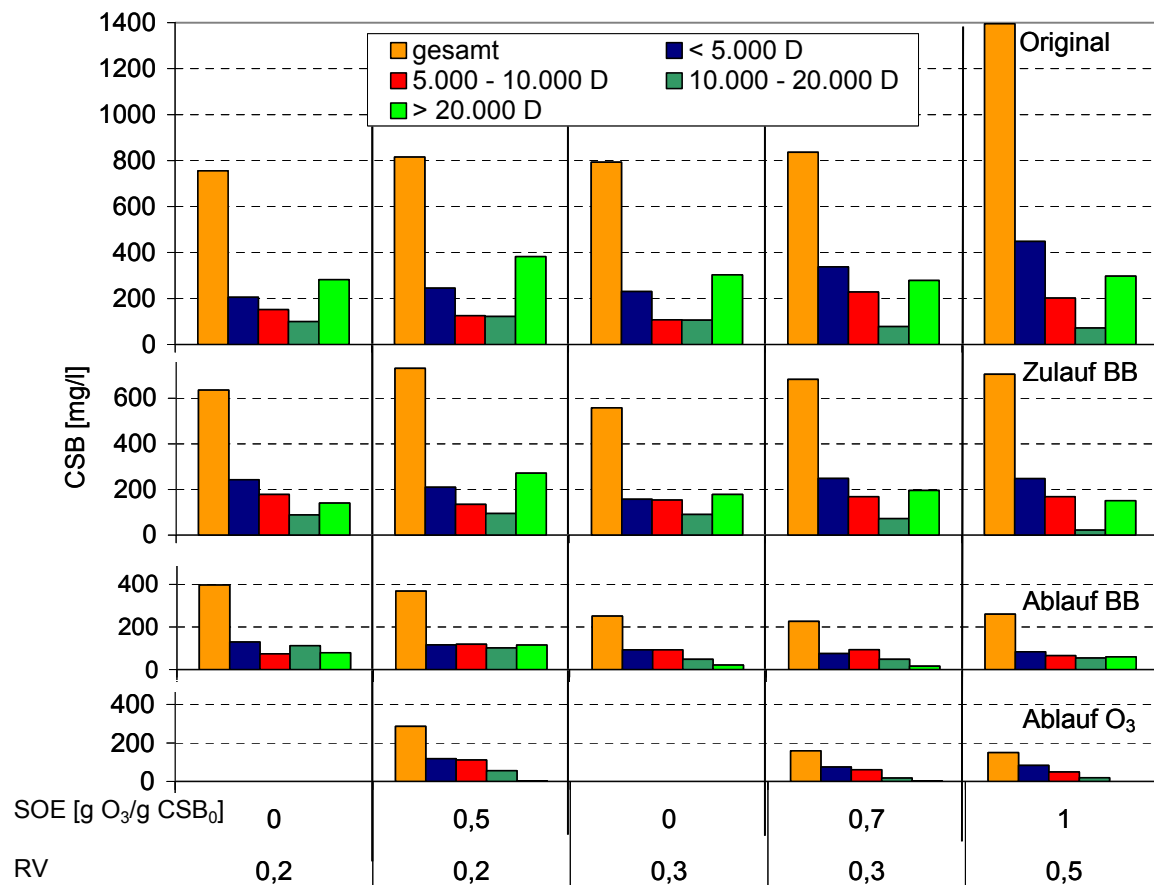


Abb. 12: Molekulargewichtsfractionen des CSBs, Werk B

Abb. 12 stellt die Auftrennung der Proben aus den Versuchen für Werk B nach ihren Molekulargewichtsfractionen dar. Es zeigt sich, dass die kleinsten Molekulargewichtsfractionen (< 5 kD) und die größten (> 20 kD) die größten Anteile am CSB haben. In der Belebung wurden besonders die höher molekularen Verbindungen > 20 kD abgebaut. Wurde ozonisiertes Wasser in die Belebung zurückgeführt, wurden zudem besonders stark die nieder molekularen Verbindungen < 5 kD abgebaut. Die höher molekularen CSB-bildenden Verbindungen wurden durch Ozon vollständig eliminiert, bei den nieder molekularen dagegen zeigt sich keine Veränderung. Da alle in den Molekulargewichtsfractionen gemessenen CSB-Werte ohnehin sehr niedrig sind, zeigen sich hier keine signifikanten Unterschiede, die auf die Höhe des Ozoneintrags oder auf die Menge des zurückgeführten Wassers zurückzuführen sind. Allgemein bestätigen sich die Erkenntnisse von [9], die folgerten, dass die größeren Moleküle durch Oxidation in kleinere aufgebrochen wurden, wobei dort niedrigere Molekulargewichte im Bereich bis 10 kD betrachtet wurden (vgl. Kap. 2.3).

5.1.5 BSB₅

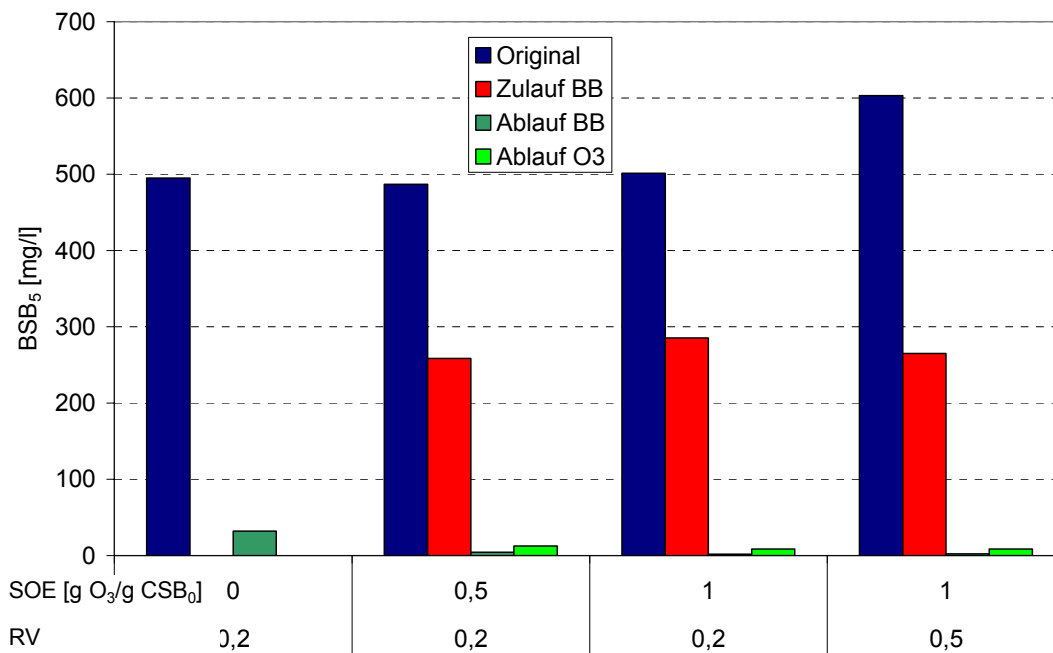
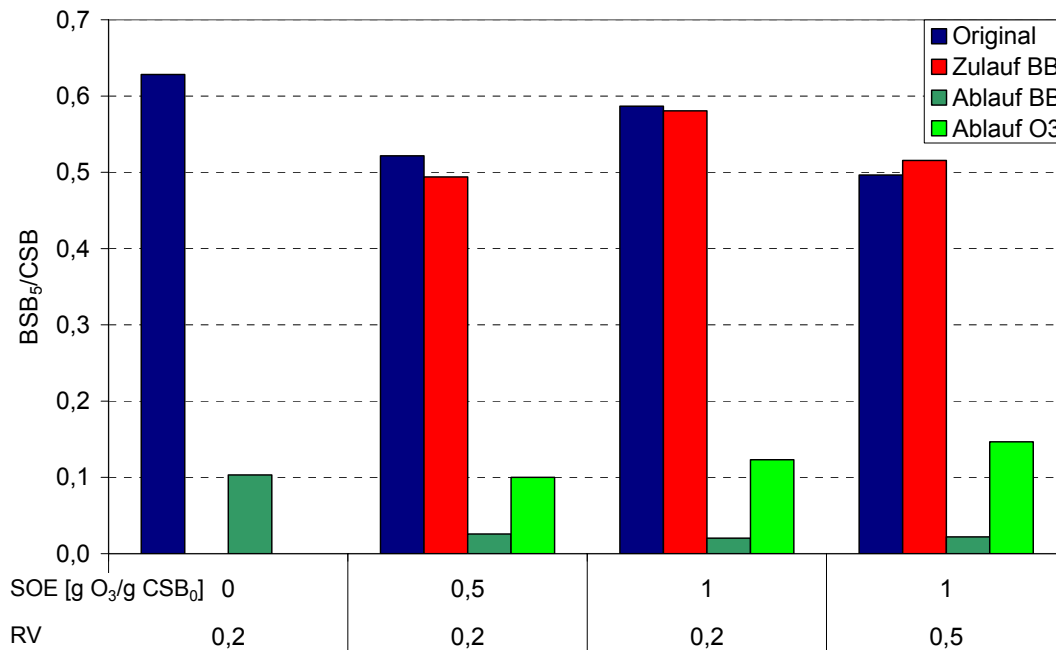


Abb. 13: BSB₅-Mittelwerte am Ende jeder Phase, Werk A

Die BSB₅-Mittelwerte, die in den einzelnen Versuchsphasen gemessen wurden, zeigt **Abb. 13**. Der BSB₅-Wert im Ablauf der Belebungsstufe ist in der ersten Versuchsphase mit 32 mg/l noch relativ hoch. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Belebungsanlage zu diesem Zeitpunkt noch nicht ihre optimale Abbauleistung erreicht hatte. Trotz steigender BSB₅-Werte im Original-Wasser erreichen die BSB₅-Werte in den folgenden Versuchsphasen immer Werte um 2 bzw. 4 mg/l. Dieser vollständige BSB₅-Abbau zeigt, dass die Belebungsanlage sehr gute Abbauleistungen erzielt hat und dass auch bei Rückführung von ozonbehandeltem Wasser alle BSB₅ bildenden Substanzen abgebaut wurden. Es wurden durchgehend BSB₅-Eliminationen von 99 % erreicht. Durch die Ozonisierung von biologisch gereinigtem Papierfabriksabwasser wurde der BSB₅ auf 12 bzw. 9 mg/l erhöht.

Die BSB₅-Werte des Original-Wassers aus Werk B schwankten wesentlich stärker mit Werten zwischen 160 mg/l und 600 mg/l. Im Ablauf der biologischen Stufe wurden in vielen Fällen ebenfalls Werte von 2 bis 3 mg/l gefunden. Lediglich während sehr hoher BSB₅-Konzentrationen im Zulauf wurden im Ablauf höhere BSB₅-Werte bis 18 mg/l gefunden. Damit wurden in der biologischen Stufe die BSB₅-bildenden Inhaltsstoffe zu 95 bis 99 % eliminiert.

BSB₅/CSB-Verhältnis**Abb. 14:** BSB₅/CSB-Verhältnis Mittelwerte, Werk A

Das BSB₅/CSB-Verhältnis zeigt sehr deutlich die Wirkung der einzelnen Aggregate auf die Bioverfügbarkeit. Bei Untersuchung von Wasser aus Werk A (**Abb. 14**) hat sich die Bioverfügbarkeit zwischen dem Original-Wasser und dem Zulauf zur Belebungsanlage nur wenig verändert. In der Belebungsanlage werden die BSB₅/CSB-Verhältnisse dann von Werten um 0,5 auf Werte um 0,02 bei Rückführung von ozonisiertem Wasser reduziert. Durch die Ozonisierung steigt dieses Verhältnis wieder an auf Werte von 0,10 bis 0,15, abhängig von der eingetragenen Ozonmenge. Da bis zum letzten Versuchstag der vollständige Abbau der bioverfügbaren Substanzen in der Biologie sowie deren Bildung in der Ozonstufe nicht beeinträchtigt waren, lässt sich eindeutig folgern, dass dieses Reinigungsverfahren optimal funktioniert.

Mit dem Wasser aus Werk B zeigt sich das gleiche Verhalten, wobei die Bioverfügbarkeit des eingesetzten Originalwassers wesentlich stärker geschwankt hat. Es wurden Mittelwerte zwischen 0,20 und 0,39 gefunden. Damit lag die Bioverfügbarkeit etwas unter der des Wassers aus Werk A. Das lässt sich dadurch erklären, dass das Wasser aus Werk B bereits biologisch anaerob vorgereinigt gewesen ist.

5.1.6 Färbung

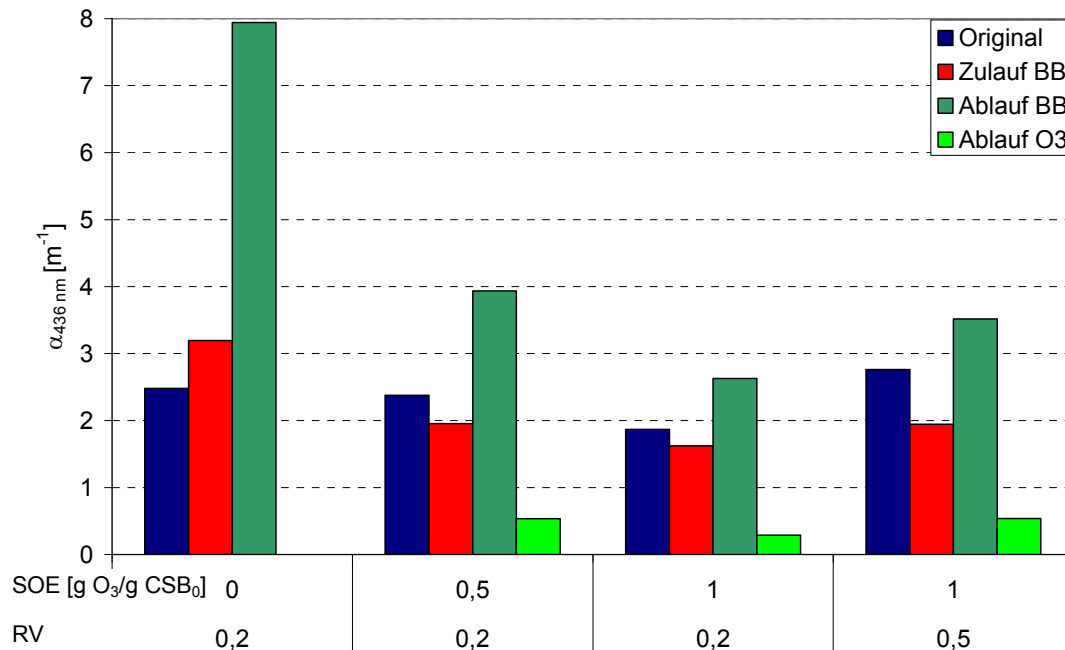


Abb. 15: Färbungs-Mittelwerte, Werk A

Die Färbung ist ebenfalls ein relevanter Parameter, wenn das gereinigte Wasser in die Produktion zurückgeführt werden soll. In **Abb. 15** ist die Veränderung der Färbung durch die eingesetzten Reinigungsstufen dargestellt. In der Belebung hat die Färbung deutlich zugenommen von Werten unter 2,0 m⁻¹ im Zulauf auf Werte zwischen 2,6 und 3,9 m⁻¹. Dieser Effekt wird häufig in aeroben biologischen Stufen beobachtet. Durch Ozonisierung wurde das Wasser vollständig entfärbt auf Werte unter 0,5 m⁻¹. Die unterschiedlich hohen Ozoneinträge und Rücklaufverhältnisse führen zu den leicht unterschiedlichen Färbungen im Zulauf zur Belebungsanlage.

Ein ähnliches Verhalten zeigen die Versuche mit Wasser aus Werk B. Allerdings wies dieses Wasser bereits eine wesentlich stärkere Ausgangsfärbung auf mit Werten zwischen 5,5 und 11 m⁻¹. Im Ablauf der Ozonstufe war hier eine Entfärbung auf 1,0 bis 2,3 m⁻¹ möglich.

Für die Rückführung des gereinigten Wassers in die Produktion bedeuten diese Ergebnisse, dass in Bezug auf die Färbung die Rückführung von ozonisiertem Wasser der Rückführung von biologisch gereinigtem Wasser vorzuziehen ist.

5.2 Zahn-Wellens-Tests

5.2.1 Abbaubarkeit, max. Elimination

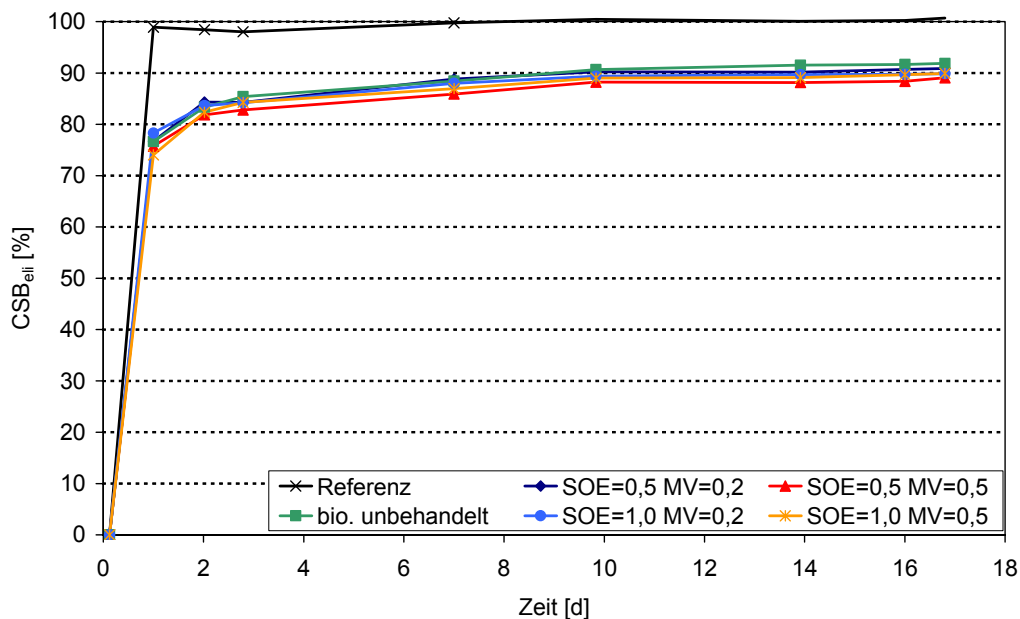


Abb. 16: CSB-Eliminationen im Zahn-Wellens-Test, Werk A

Bei Betrachtung der CSB-Eliminationen entfällt der Einfluss unterschiedlich hoher Ausgangswerte. Hier zeigt sich für die Untersuchung von Werk A (**Abb. 16**), dass der Abbau der Ansätze, in denen zu biologisch unbehandeltem Wasser vollgereinigtes und ozonisiertes gemischt wurde, die gleichen Abbauraten zeigen wie die Ansätze, in denen biologisch unbehandeltes Wasser alleine eingesetzt wurde. Gemäß **Tab. 8** wurde ein maximaler Abbau von 89 bis 92 % erzielt. Damit gelten diese Proben als potenziell biologisch abbaubar, denn nach [15] gilt dies bereits bei einem Abbau von über 70 %.

Tab. 8: maximale Elimination

Werk	Bezeichnung des Ansatzes					
	CSB _{eli,max} [%]					
A	Referenz	bio. unbehandelt	SOE=0,5 MV=0,2	SOE=0,5 MV=0,5	SOE=1,0 MV=0,2	SOE=1,0 MV=0,5
	101	92	91	89	90	90
B	Referenz	bio. vorbehandelt	SOE=0,5 MV=0,2	SOE=0,5 MV=0,5	SOE=0,7 MV=0,3	SOE=1,0 MV=0,5
	104	78	79	87	82	94
C	Referenz	bio. unbehandelt	SOE=0,5 MV=0,5	SOE=0,5 MV=0,7	SOE=1,0 MV=0,5	SOE=1,0 MV=0,7
	97	83	84	86	85	86

Die Ergebnisse der Tests mit Proben aus Werk C zeigen ein ähnliches Verhalten. Hier zeigen sogar die Ansätze, denen ozonisiertes Wasser zugemischt wurde, in den ersten 15 Testtagen einen stärkeren Abbau als biologisch unbehandeltes Wasser alleine.

Die Kurven der CSB-Elimination steigen bei den Tests mit Proben aus Werk B deutlich geringer an, was weitere Hinweise auf die verminderte Abbauleistung des eingesetzten Schlammes gibt. Auch hier zeigten sich höhere Abbauraten bei Zumischung von ozonisiertem Wasser. Die Abbauraten stiegen mit zunehmendem Ozoneintrag und Mischungsverhältnis an.

In allen hier durchgeführten Zahn-Wellens-Tests aller Werke lagen die CSB-Konzentrationen zum Ende der Tests unter 100 mg/l. Dies zeigt, dass sowohl die ursprünglich im Abwasser vorhandenen Substanzen als auch die durch Ozonisierung gebildeten abgebaut wurden.

5.2.2 Geschwindigkeit des Abbaus

Anhand der Abbauphasen lassen sich Rückschlüsse auf die Geschwindigkeit des Abbaus ziehen. Bei längeren Abbauphasen verlief der Abbau entsprechend langsamer. **Tab. 9** zeigt unterschiedliche Abbauphasen für die einzelnen Ansätze und Werke.

Tab. 9: Abbauphasen, alle Werke

Werk	Bezeichnung des Ansatzes					
	Abbauphase [d]					
A	Referenz	bio. unbehandelt	SOE=0,5 MV=0,2	SOE=0,5 MV=0,5	SOE=1,0 MV=0,2	SOE=1,0 MV=0,5
	0,7	1,7	1,5	1,5	1,3	1,6
B	Referenz	bio. vorbehandelt	SOE=0,5 MV=0,2	SOE=0,5 MV=0,5	SOE=0,7 MV=0,3	SOE=1,0 MV=0,5
	2,8	9,0	9,9	10,5	5,2	10,8
C	Referenz	bio. unbehandelt	SOE=0,5 MV=0,5	SOE=0,5 MV=0,7	SOE=1,0 MV=0,5	SOE=1,0 MV=0,7
	1,2	10,2	8,9	10	8,8	9,4

Der Abbau mit Proben aus Werk A vollzog sich sehr schnell. Hier ist keine Beeinträchtigung durch die Zumischung von ozonisiertem Wasser feststellbar. Bei den Tests mit Proben aus Werk B streuen die Werte für die Abbauphasen mit 5 bis 11 Tagen. Hier lässt sich kein eindeutiger Trend ableiten. Bei Untersuchung von Werk C verläuft der Abbau nach Zumischung von ozonisiertem Wasser minimal schneller. Die Eliminationskurven zeigen jedoch einen wesentlich schnelleren Abbau zu Beginn der Testlaufzeit. So betrug beispielsweise die CSB-Elimination nach 2 Tagen bei biologisch unbehandeltem Wasser nur 25 %, während bei Zumischung von ozonisiertem Wasser mit 43 bis 47 % fast doppelt so viel CSB eliminiert wurde.

5.2.3 Molekulargewichtsfractionen des CSBs

In **Abb. 17** sind die CSB-Werte dargestellt, die in den einzelnen Molekulargewichtsfractionen in den während des Zahn-Wellens-Tests entnommenen Proben gemessen wurden. Auf der linken Seite sind die CSB-Konzentrationen zum Startzeitpunkt sowie nach 3 Stunden dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass die CSB-Werte in den einzelnen Fraktionen bereits zu Testbeginn sehr niedrig sind und nach 3 Stunden nochmals gesunken sind. Da diese sehr geringen 3-h-Werte die Grundlage zur Berechnung der Elimination sind, schwanken die erzielten Ergebnisse sehr stark. Insbesondere in der Fraktion 5 – 10 kD der 3-h-Probe haben die CSB-Werte stark abgenommen. Aufgrund dieser sehr geringen Ausgangskonzentration wird der CSB im weiteren Testverlauf in dieser Fraktion am geringsten abgebaut. Die CSB-bildenden Substanzen der kleinsten Fraktion (< 5 kD) wurden bei allen Ansätzen bereits zu Beginn der Testlaufzeit nahezu vollständig reduziert. In der größten Fraktion (> 20 kD) wird der CSB im weiteren Versuchsverlauf dann in allen Ansätzen vollständig reduziert. Es zeigt sich keine Veränderung dieses Abbauverhaltens des CSBs in den einzelnen Fraktionen durch Zumischung von ozonisiertem Wasser.

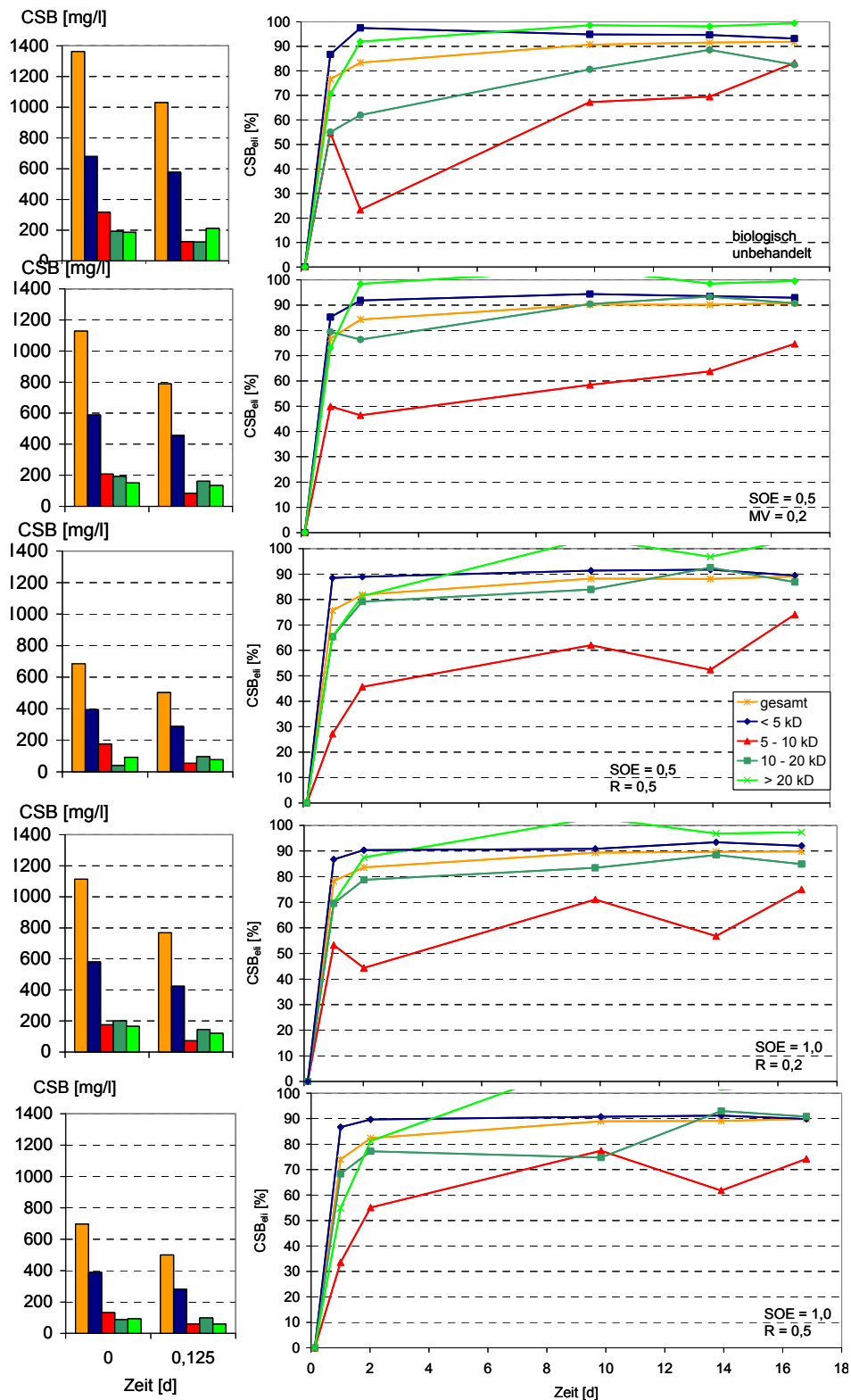


Abb. 17: Molekulargewichtsverteilung des CSBs im Zahn-Wellens-Test, Werk A

5.2.4 Übertragbarkeit der Ergebnisse auf Belebungsanlagen

Mit Proben aus den Werken A und B wurden parallel zum Kreislauf-Betrieb von Belebungs- und Ozonanlage Zahn-Wellens-Test mit den gleichen Ozoneinträgen durchgeführt und Mischungsverhältnissen, die den Rücklaufverhältnissen entsprechen. Hier zeigt sich bei Werk A,

dass die in der Belebungsanlage in den jeweiligen Versuchsphasen erzielten CSB-Eliminationen den im Zahn-Wellens-Test nach 1 bis 2 Tagen erzielten Eliminationen entspricht. Aufgrund des verzögerten Abbaus im Zahn-Wellens-Test für Werk B wurden die entsprechenden CSB-Eliminationen hier nach 3,5 bis 6 Tagen erreicht. Daraus wurde für die Übertragbarkeit der Ergebnisse aus dem Zahn-Wellens-Test auf Belebungsanlagen der Zeitraum zwischen 3,5 und 5 Tagen ausgewählt. In diesem Zeitraum wurden bei Untersuchung von Werk C folgende CSB-Eliminationen gefunden.

- Biologisch unbehandeltes Wasser: 55 %
- Zumischung von ozonisiertem Wasser: 64 bis 68 %

Die Versuchstage im Zahn-Wellens-Test, die zur Übertragung der Ergebnisse auf Belebungsanlagen bestimmt wurden, entsprechen den Erfahrungen von [15], [18], [19], [20], die zur Übertragung die Ergebnisse nach 3 bis 5 Tagen verwenden.

5.3 LC-OCD-Analytik

Zur LC-OCD-Analytik wurde im kontinuierlichen Ozonversuch 90 g O₃/m³ eingetragen. Als ein Ergebnis der LC-OCD-Analytik zeigt **Abb. 18** TOC und SAK-Chromatogramme. Der SAK-Wert ist hier mit „UV@254 nm“ bezeichnet.

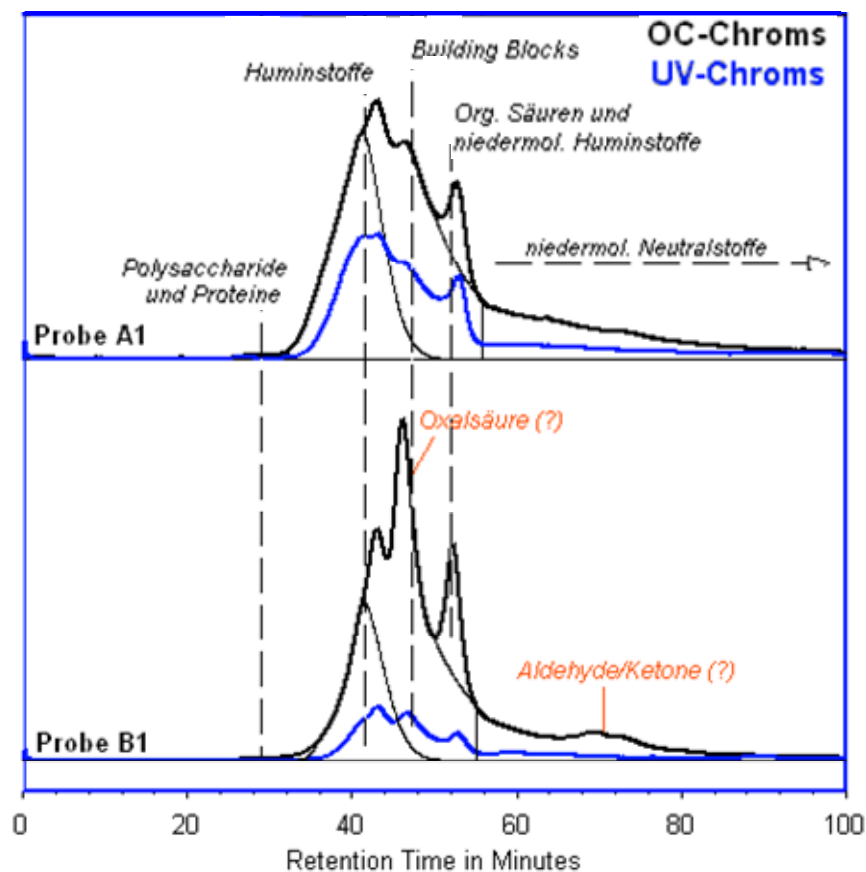


Abb. 18: Chromatogramme TOC und SAK

Im dargestellten Chromatogramm bezeichnet „Probe A1“ die biologisch vollgereinigte Probe aus Werk A, „Probe B1“ die gleiche, jedoch mit 90 g/m³ ozonisierte Probe. Die im Diagramm dargestellten Huminstoffe haben Molmassen von ca. 100 g/mol. Die Building Blocks sind Grundeinheiten von Huminstoffen, also eine Zwischenstufe der Oxidation von Huminstoffen zu

niedermolekularen Säuren mit Molmassen zwischen 300 und 450 g/mol. Aus dem Diagramm lassen sich folgende Veränderungen durch Ozonisierung ableiten:

- Partikuläres Material wird „zerschlagen“, bzw. „rückgelöst“, der Anteil an HOC („hydrophober OC“, Differenz zwischen gesamtem Gehalt an organischem Kohlenstoff und chromatografierbarem TOC) steigt. Vermutlich handelt es sich bei diesen Stoffen um schwerlösliche Komponenten, die vor Ozonisierung partikulär gebunden waren.
- Huminstoffe werden angegriffen, es findet eine oxidative Spaltung und somit eine Verringerung der Molmassen statt. Der Anteil der Huminstoffe (blaue Linien) geht um 50 % zurück. Reaktionsprodukte sind ca. 1,5 ppm Building Blocks, Säuren sowie ca. 3 ppm CO₂.
- Der deutliche Peak in der Building Block Fraktion in der ozonisierten Probe ist mit hoher Wahrscheinlichkeit Oxalsäure mit einem Anteil von ca. 3 ppm. Es handelt sich hierbei um ein typisches Nebenprodukt der Ozonisierung.
- Im Bereich der Neutralstoffe ist mehr „Unruhe“ entstanden. Diese werden vermutlich durch Aldehyde und Ketone verursacht, die ebenfalls typische Nebenprodukte der Ozonisierung sind.
- Insgesamt weist die ozonisierte Probe einen höheren Anteil an bioverfügbarem Material auf.

Im Huminstoff-Diagramm (**Abb. 19**) sind die mittleren Molmassen als Molekularität und das Verhältnis aus SAK-Wert und Gehalt an organischem Kohlenstoff als Aromatizität dargestellt (vgl. Kap. 4.6).

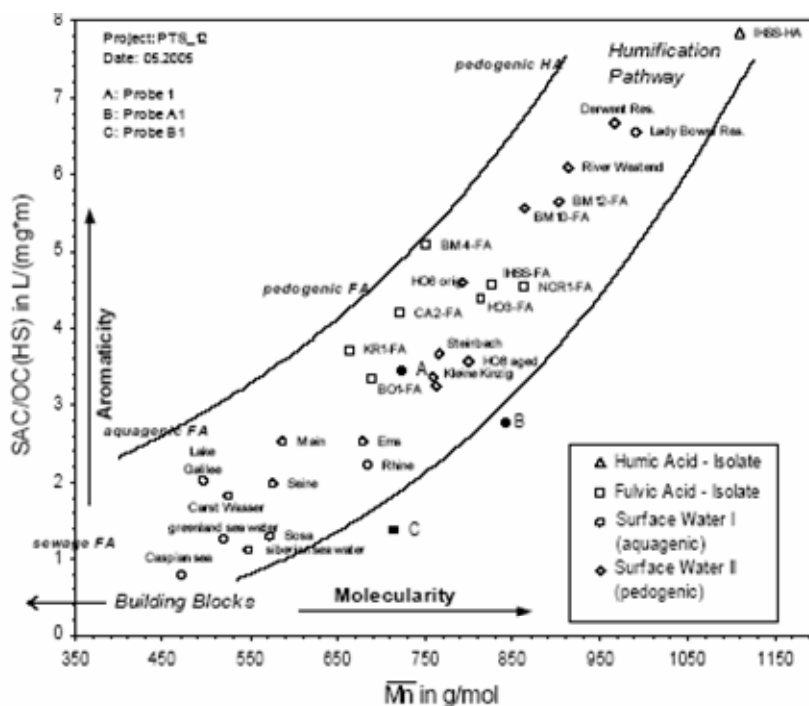


Abb. 19: Huminstoff-Diagramm

Hier zeigt sich, dass durch Ozonisierung Molekularität und Aromatizität des Abwassers abnehmen. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Papierfabriksabwässer den zur Einordnung dargestellten Oberflächengewässern sehr ähnlich sind. Dies ist ein weiterer Beleg dafür, dass die Rest-CSB-verursachenden Inhaltsstoffe in biologisch gereinigten Papierfabriksabwässern überwiegend biogenen bzw. natürlichen Ursprungs sind. Eine ähnliche Schlussfolgerung enthält

auch der Abschlussbericht zum INFOR-Forschungsprojekt Nr. 58, an dessen Durchführung neben dem PMV Darmstadt auch die Forschungsstelle beteiligt war. [21] [22]

5.4 Entwicklung des Ozonisierungsblocks

5.4.1 Entwicklung der Funktionalität

Im Simulationsmodell wird neben dem Parameter CSB (analog einem Massenstrom) zusätzlich der Parameter rCSB als refraktärer CSB mitgeführt. Dieser Massenstrom wird im Modell zur Bewertung der biologischen Abbaubarkeit verwendet. Ein hoher Quotient rCSB/CSB verringert dabei die Abbauleistung einer biologischen Stufe. Zur Simulation einer Ozonierung unter Berücksichtigung der biologischen Abbaubarkeit der Wässer übernimmt im Simulationsmodell der Ozonisierungsblock daher zwei Funktionen:

- Abbau von CSB entsprechend den aus Versuchen ermittelten Eliminationsraten und
- Abbau von rCSB zur Einstellung der biologischen Abbaubarkeit.

Auswertung der Versuchsergebnisse zur Bestimmung der CSB-Elimination

Aus den Versuchen gewonnene Daten wurden auf einen Zusammenhang zwischen Ozoneintrag und CSB-Elimination untersucht. Es wurde dabei ein überwiegend linearer Zusammenhang zwischen der CSB-Elimination und der Ozondosierung bis zu einem SOE von 1,0 g O₃/g CSB im Werk A (siehe **Abb. 20**) und bis zu einem SOE von 1,2 g O₃/g CSB im Werk B festgestellt. Für höhere Werte der Ozondosierung flacht die CSB-Eliminierung ab. Da sich in früheren Forschungsvorhaben und in der Praxis Ozondosierungen mit einem SOE von über 1 g O₃/g CSB als unwirtschaftlich erwiesen haben, wird im Block ein linearer Zusammenhang verwendet.

Die unterschiedlich starke Steigung der CSB-Elimination ist in der Beschaffenheit der Abwässer begründet.

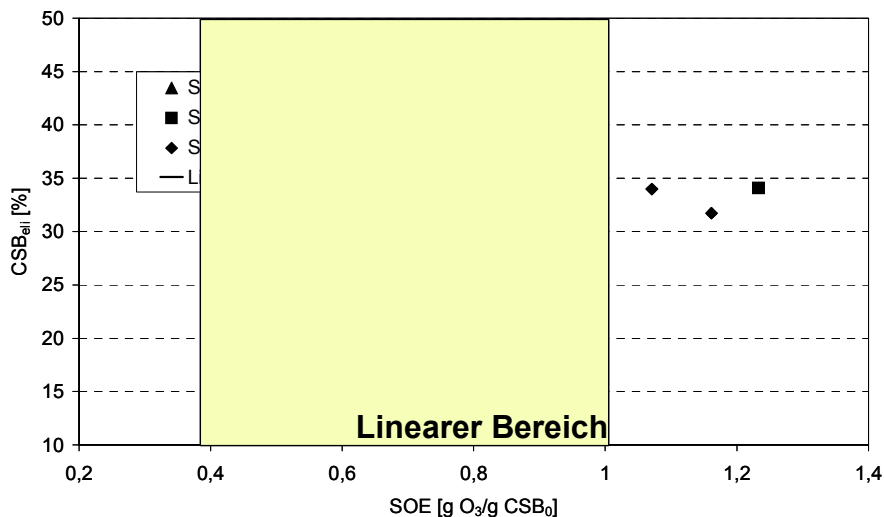


Abb. 20: Erhöhung der CSB-Elimination mit dem spezifischen Ozoneintrag: Proben aus Werk A

5.4.2 Struktur des Ozonisierungsblocks

Der Ozonisierungsblock wurde in der Ideas Entwicklungsumgebung erstellt. In **Abb. 21** ist der Simulationsblock in einem Modell zum Nachbau der Laboranlage dargestellt (vgl. Kapitel 4.3.1).

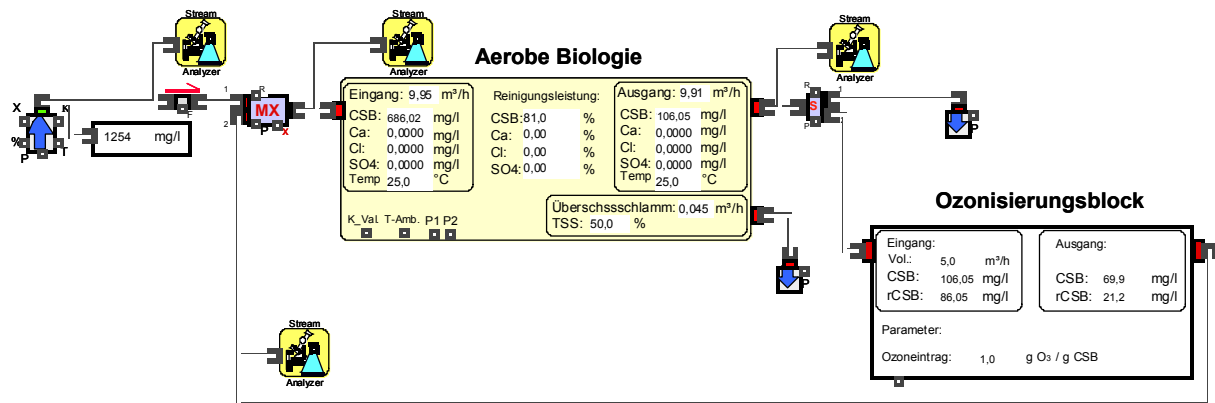


Abb. 21: Darstellung des Ozonisierungsblocks im Simulationsmodell (Nachstellung der Laboranlage vgl. **Abb. 11**)

5.4.3 Validierung des Ozonisierungsblocks

Zur Validierung der Funktionalität des Ozonisierungsblocks und der rCSB/CSB-Hypothese wurden die Versuchsergebnisse der Laborversuche zu Werk A und Werk B im Simulationsmodell nachgestellt. Hier exemplarisch dargestellt ist die Überprüfung anhand der Versuchsergebnissen aus Werk B mit folgenden Einstellungen:

	SOE	RV
• Simulation 1:	0 g O ₃ /g CSB	0,3
• Simulation 2:	0,7 g O ₃ /g CSB	0,3
• Simulation 3:	1 g O ₃ /g CSB	0,5

Die Ergebnisse sind als Verlauf der CSB-Werte und der CSB-Eliminationen in **Abb. 22** dargestellt.

Einstellung der Blöcke

Zu Beginn der Simulation 1 wurden die Parameter rCSB/CSB im Zulauf und die Parameter zur Festlegung der Abhängigkeit zwischen SOE und CSB-Elimination festgelegt. Die Parameter zur Abhängigkeit von SOE und CSB-Elimination wurden aus den Versuchsdaten für Werk 2 übernommen. Die Parameter zum Abbau in der biologischen Stufe wurden so gewählt, dass die in den Versuchen ermittelte CSB-Elimination in der aeroben Biologie erreicht wird.

Kalibrierung der Blöcke

Für Simulation 2 wurden im Ozonisierungsblock ein SOE von 0,7 g O₃/g CSB eingestellt. Die Einstellparameter im Ozonisierungsblock und im Block der aeroben Biologie wurden nicht verändert. Lediglich der CSB im Zulauf an die Versuchswerte wurde angepasst. Die daraus resultierenden Abbaugrade entsprechen dabei sehr gut den aus den Versuchen gewonnenen

Validierung der Blöcke

Zur Validierung der Einstellung wurde für Simulation 3 der SOE auf 1 g O₃/g CSB und das Rücklaufverhältnis auf 0,5 erhöht. Die Abbaugrade aus den Versuchen werden im Modell erneut sehr gut erreicht. Daraus kann zusätzlich geschlossen werden, dass die Laborbelebungsanlage nicht an ihrer Auslegungsgrenze betrieben worden ist.

5.4.4 Schlussfolgerung

Die Ergebnisse der Validierung des Ozonisierungsblocks bestätigen die praktische Anwendbarkeit des rCSB/CSB-Verhältnis als Maß für die biologische Abbaubarkeit (vgl. Kap. 4.7.2).

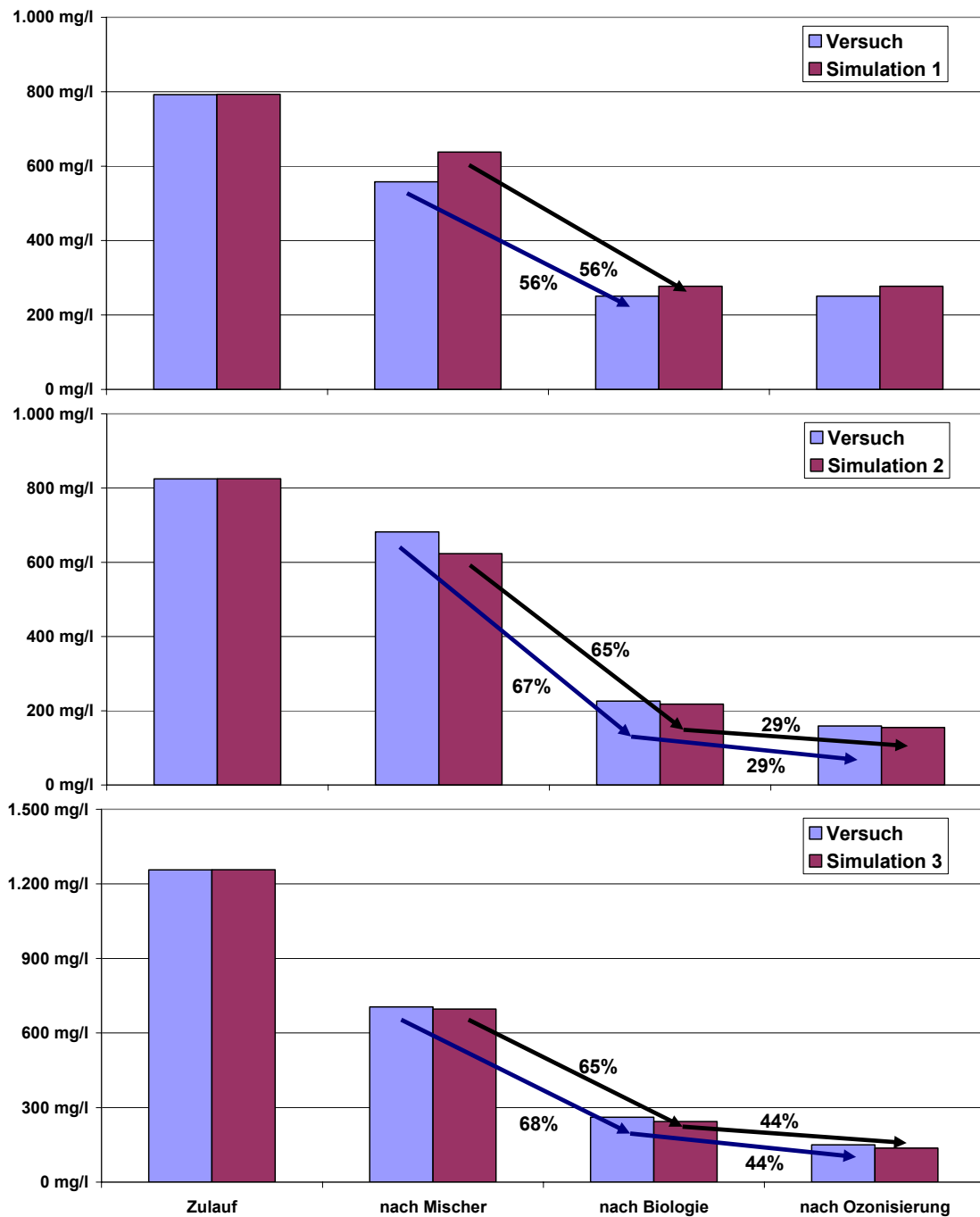


Abb. 22 Vergleich von CSB-Werten und CSB-Eliminationen der Laborversuche und der Simulation

6 Anwendung und wirtschaftliche Bedeutung

Nach dem hier untersuchten Reinigungskonzept kann das ozonisierte Wasser in die bestehende biologische Stufe zurückgeführt werden, wenn diese die zusätzliche hydraulische Belastung verkraftet. Damit kann auf die Anschaffung eines Biofilters verzichtet werden. Dies redu-

ziert sowohl die Anschaffungs- als auch die Betriebskosten für die weitergehende Reinigung. Damit ist auch für kmU-Papierfabriken ein Anreiz für eine derartige Erweiterung geschaffen.

Außerdem wurde gefunden, dass auch bei einer Rückführung der ozonisierten Wässer in die Produktion keine Beeinträchtigung der Abbauleistung der ARA zu befürchten ist, wenn die durch Ozonisierung aufgeschlossenen Substanzen konkurrierend zu den originären Substanzen vorliegen.

Mit Hilfe der jetzt zur Verfügung stehenden Kombination aus Blöcken zur biologischen Reinigung und zur Ozonisierung von Abwasser werden Studien zur Kreislaufeinengung in Papierfabriken erleichtert. Die Bestätigung der praktischen Anwendbarkeit des rCSB/CSB-Verhältnis als Maß für die biologische Abbaubarkeit erhöht die Sicherheit der in den Studien gewonnenen Auslegungsdaten und hilft Investitionsentscheidungen abzusichern.

Grundlage für die wirtschaftliche Betrachtung sind die Ergebnisse der Übertragung der Ergebnisse auf großtechnische Anlagen basierend auf Ergebnissen mit Wasser aus Werk A. Die folgende **Tab. 10** zeigt die für die einzelnen Konzepte anfallenden Kosten.

Tab. 10: Kosten der einzelnen Erweiterungen im Vergleich zur herkömmlichen Erweiterung

		herkömmlich	Rückführung in Produktion	Rückführung in Biologie
Abwassermenge	m ³ /d	7000	3500	7000
benötigte Ozonmenge	kg/h	29	15	29
Auslegung Ozonanlage	kg/h	40	20	40
Investkosten	Ozonanlage	€	1.040.000	730.000
	Biofilter	€	750.000	-
Abschreibung	Ozonanlage	€/a	107.000	75.000
	Biofilter	€/a	77.000	-
Betriebsmittelkosten	Ozonanlage	€/h	38,00	19,00
	Biofilter	€/h	8,75	-
jährliche Kosten	Ozonanlage	€/a	435.000	239.000
	Biofilter	€/a	153.000	-
	gesamt	€/a	588.000	239.000
			435.000	

Die Investitionskosten für die einzelnen Aggregate beruhen auf Erfahrungswerten der PTS. Bei der Berechnung der Abschreibung wurde für Ozonanlage und Biofilter eine Nutzungsdauer von 15 Jahren und ein Zinssatz von 6 % zugrunde gelegt. Nach herkömmlichem Erweiterungskonzept wird der gesamte anfallende Abwasserstrom ozonisiert. Dabei fallen für Ozonstufe und Biofilter jährliche Kosten (Betriebsmittel und Abschreibung) an von 590.000 €. Bei Rückführung eines behandelten Teilstroms in die Produktion wird auch nur dieser Teilstrom ozonisiert, auf einen Biofilter kann verzichtet werden. Hier reduzieren sich die jährlichen Kosten für die weitergehende Abwasserreinigung um 60 % auf ca. 240.000 €. Bei Rückführung des ozonisierten Abwassers in die bestehende Biologie erhöht sich der gesamte zu behandelnde Volumenstrom. Da ein Teilstrom ozonisiert und zurückgeführt wird, werden hier wie beim herkömmlichen Konzept 7000 m³/d ozonisiert. Da hier auf die Anschaffung eines Biofilters verzichtet werden kann, können 26 % an jährlichen Kosten eingespart werden.

Mit diesen Einsparungen bei einer Erweiterung der ARA um ein weitergehendes Reinigungsverfahren trägt das hier erarbeitete Erweiterungskonzept zur Minimierung der zusätzlichen Aufwendungen und somit zur Steigerung der Leistungsfähigkeit von kleinen und mittelständischen Unternehmen bei.

7 Schlussfolgerung

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass keine Beeinträchtigung des biologischen Abbaus durch Rückführung von biologisch vollgereinigtem und ozonisiertem Abwasser in die bestehende Biologie zu erwarten ist. In vielen Fällen konnten die Abbaugrade sogar verbessert werden. Es gibt keine Akkumulation von persistenten CSB-Verbindungen in der ARA. Die durch Ozonisierung aus persistenten CSB-Verbindungen erzeugten BSB₅-bildenden Verbindungen werden in der biologischen Stufe ebenso gut abgebaut wie originär vorliegender BSB₅ und CSB.

Zur Rückführung in die Produktion ist sowohl der Ablauf der Nachklärung als auch das anschließend ozonisierte Abwasser geeignet. Die Entscheidung, welches Wasser zur Rückführung in die Produktion verwendet werden soll, ist abhängig vom Einsatzzweck. Der Ablauf der Biologie weist zwar weniger bioverfügbare Stoffe auf, ist aber stärker gefärbt als der Ablauf der Ozonstufe. Der Anteil an BSB₅-bildenden organischen Stoffen im ozonisierten Wasser ist zwar etwas höher als im Ablauf der Nachklärung, weist aber eine erheblich geringere organische Belastung auf als das Kreislaufwasser.

Die mit dem Zahn-Wellens-Test erzielten Ergebnisse lassen sich gut auf kontinuierlich betriebene Belebungsanlagen übertragen. Zu Übertragung der Ergebnisse erwiesen sich die Eliminationsraten, die nach 3,5 bis 5 Tagen erzielt wurden, als am besten geeignet.

Die hier verwendete Methode zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung des CSBs ist stark Fehler behaftet. Da die in den Fraktionen gemessenen CSB-Werte sehr niedrig sind, kann oft nicht zwischen Messwertschwankungen und Einflüssen der untersuchten Proben unterschieden werden.

Die LC-OCD-Analytik hat sich als gut geeignet erwiesen, um Aufschluss über die Abwasserinhaltsstoffe und deren Verhalten bei Ozoneintrag zu erlangen. Huminstoffe werden angegriffen, es findet eine oxidative Spaltung statt und Inhaltsstoffe geringerer Molmassen entstehen.

Die Anwendbarkeit des rCSB/CSB-Verhältnis als Maß für die biologische Abbaubarkeit in der Simulation hat sich bestätigt. Mit dem erstellten Ozonisierungsblock konnten die Versuchsergebnisse mit guter Übereinstimmung nachgestellt werden. In Kombination mit dem Block zur biologischen Abwasserreinigung stellt der Ozonisierungsblock eine hilfreiche Ergänzung zur Erstellung von Szenarien zur Kreislaufeinengung dar.

Danksagung

Die vorliegenden Ergebnisse wurden im Rahmen des Forschungsvorhabens AiF 13 912 gewonnen, das durch die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e. V. (AiF) aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) gefördert wurde. Für die Unterstützung sei an dieser Stelle gedankt.

Unser Dank gilt außerdem den beteiligten Firmen der Papierindustrie für die freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Arbeiten im Rahmen des Forschungsvorhabens.

Ansprechpartner

Dipl.-Ing. Svenja Bierbaum
Tel. (089) 121 46-144
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
Internet: www.ptspaper.de

Glossar

Abkürzung	Einheit	Bezeichnung
ARA	-	Abwasserreinigungsanlage
BB	-	Belebungsanlage
B _d	[g/d]	CSB-Fracht
CSB	[mg/l]	chemischer Sauerstoffbedarf
CSB ₀	[mg/l]	CSB der Originalprobe
CSB _{eli}	[%]	eliminiertes CSB = CSB-Verringerung gegenüber der Originalprobe bezogen auf den CSB der Originalprobe
D	-	Dalton
Eli	[%]	Elimination
Lf	[mS/cm]	Leitfähigkeit
MGF	[kD]	Molekulargewichtsfractionen
MV	-	Mischungsverhältnis der unterschiedlich behandelten Proben im Zahn-Wellens-Test
NKB	-	Nachklärbecken
RV	-	Rücklaufverhältnis von ozonisiertem Ablauf zurück in die Belebungsanlage
rCSB	[mg/l]	refraktärer oder nicht biologisch abbaubarer chemischer Sauerstoffbedarf
SAK	[m ⁻¹]	spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm (UV-Bereich)
SOE	[g O ₃ /g CSB ₀]	spezifischer Ozoneintrag = verbrauchte Ozonmenge pro Ausgangs-CSB (CSB ₀)
α _x	[m ⁻¹]	spektraler Absorptionskoeffizient der Wellenlänge x

Literatur

- 1 SPÖRL R., WAGENKNECHT A. u. H.-J. ÖLLER:
Neue Erkenntnisse zum stofflichen Charakter der organischen Restbelastung im Abwasser der Papierfabrikation
http://www.ptspaper.de/live/dokukategorien/dokumanagement/psfile/file/6/AiF_1327941fde932d4083.pdf.
- 2 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.
- 3 SCHMIDT T., DEMEL I. und S. LANGE:
Weitergehende Abwasserreinigung von Papierfabriksabwässern mit Ozon: Konzeption und erste Erfahrungen
in: IPW - Das Papier 54, 45 - 49 (2001) Nr. 2
- 4 KAINDL N.
Weitergehende Abwasserreinigung mit Ozon bei SCA Graphic Laakirchen AG – Kostenoptimierung durch Konzeption und Anlagensteuerung – Betriebserfahrungen
in: Wasser- und Umwelttechnik-Symposium – wirtschaftliche Verringerung von Umweltbelastungen
I. Demel, H.-J. Öller (Hrsg.), München: (PTS), 2005, PTS-Manuskript WU 508.
- 5 KAINDL N., TILLMANN U. und C. H. MÖBIUS:
Enhancement of capacity and efficiency of a biological waste water treatment plant – Laboratory test and pilot trials for the integration of a moving bed biofilm process and an ozone treatment into the biological waste water treatment plant of SCA Graphic Laakirchen AG, Austria
in: 6th IAWQ Symposium on Forest Industry Wastewaters, June 6 – 10 1999, FIN-Tampere;
Symposium Pre-Prints p. 279 - 286.
- 6 ÖLLER H.-J. und S. BIERBAUM:
Erhöhung der Wirtschaftlichkeit oxidativer Verfahrensstufen zur Qualitätsverbesserung von Abwässern der Papierindustrie,
http://www.ptspaper.de/live/dokukategorien/dokumanagement//30/AiF_121683cf1ea6b8a738.pdf
- 7 ÖLLER H.-J., WEINBERGER G. und I. DEMEL:
Weitergehende CSB-Elimination und Entfärbung durch Ozonbehandlung biologisch gereinigter Papierfabriksabwässer
in: Das Papier 51 (1997), Nr. 4, S. 177 – 182.
- 8 MÖBIUS C. H.:
Weitergehende Abwasserreinigung mit Ozon – Chemisch-biochemische Oxidation am Beispiel von Papierfabriks-Abwässern
in: gwa (Zeitschrift des Schweizerischen Vereins des Gas- und Wasserfaches), 79 (1999) Nr. 10, S. 824 – 829.
- 9 WANG F., GAMAL EL-DIN M. und D. W. SMITH:
Oxidation of Aged Raw Landfill Leachate with O₃ Only and O₃/H₂O₂: Treatment Efficiency and Molecular Size Distribution Analysis
in: Ozone: Science and Engineering, 26:287-298, 2004.

- 10 SPÖRL R., WAGENKNECHT, A. und I. DEMEL:
Charakterisierung und Verminderung der Rest-CSB-Konzentration biologisch gereinigter Abwässer Altpapier verarbeitender Betriebe,
http://www.ptspaper.de/live/dokukategorien/dokumanagement/psfile/file/87/BMWA_632_942b97fbf1db96.pdf.
- 11 KAPPEN J., DIETZ W. und I. DEMEL:
Simulationstechnik als Werkzeug zur Prozessoptimierung bei der Papiererzeugung
Vortrag Zellcheming HV Baden-Baden 2000.
- 12 COST E36
www.costE36.org.
- 13 KAPPEN J.:
Kennwerte als Werkzeuge zur Minimierung des Wasserbedarfs bei der Papiererzeugung – ein Beitrag zum prozessintegrierten Umweltschutz, Berichte aus der Wassergüte und Abfallwirtschaft, Technische Universität München, Berichtsheft Nr. 166, 2001.
- 14 DIN EN ISO 9888 (1999):
Bestimmung der aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe im wässrigen Medium, Statischer Test (Zahn-Wellens-Test), DEV 2000.
- 15 HAMM U. und L. GÖTTSCHING:
Biologische Abbaubarkeit von organischen Hilfsstoffen der Papiererzeugung und Papierverarbeitung
in: Das Papier 48 (1994), Nr. 10A, S. V39 – V44.
- 16 DOC-Labor Dr. Huber:
Funktionsweise LC-OCD
http://www.doc-labor.de/deutschsprachige_Seiten/Funktionsweise_LC-OCD/body_funktionsweise_lc-ocd.html.
- 17 HUBER S.:
Woraus besteht der Rest-CSB? Aussagen der LC-OCD Analytik
in: PTS-Analytik Tage
G. Weinberger, H.-J. Öller (Hrsg.), München: (PTS), 2006, PTS-Manuskript AT 622.
- 18 HAMM U. BOBEK B. und L. GÖTTSCHING:
Biologische Abbaubarkeit von Hilfsstoffen der Papiererzeugung und Papierverarbeitung
in: Wochenblatt für Papierfabrikation, 599 – 603 (1999) Nr. 9.
- 19 GARTISER S., MEYER M. und I. JÄGER:
Zur Interpretation des Zahn-Wellens-Tests bei der Untersuchung von Abwasserproben
in: gwf Wasser - Abwasser 137, 345 - 352 (1996) Nr. 7
- 20 SCHÖNBERGER, H.:
Zur biologischen Abbaubarkeit im Abwasserbereich – Ist der Zahn-Wellens-Test der richtige Test?
in: Zeitschrift für Wasser- und Abwasser-Forschung (1991), Nr. 24, S. 118 – 128.
- 21 HAMM U., KERSTEN A. und H.-J. ÖLLER:
Entwicklung von Analysenverfahren zur Aufschlüsselung des Rest-CSB in biologisch gereinigten Abwässern
Abschlussbericht zum INFOR-Projekt Nr. 58, 94 S.
Darmstadt/München Juli 2005.
- 22 HAMM U., KERSTEN A. und H.-J. ÖLLER:
Inhaltsstoffe in Papierfabriksabwässern vor dem Hintergrund verschärfter EU-Anforderungen
in: ipw - Das Papier, eingereicht.