

Störungsfreier Betrieb der anaeroben Abwasserreinigung beim Recycling hochwertiger Altpapiersorten

G. Weinberger und R. Spörl

Inhalt

1	Zusammenfassung	1
2	Abstract	2
3	Einleitung	4
4	Methodisches Vorgehen	5
4.1	Überblick Untersuchungen, Werke und Proben	5
4.2	Betrieb der Versuchsanlage	7
4.2.1	Betrieb zur Ermittlung der maximal einsetzbaren Konzentration	8
4.2.2	Betrieb mit Vorbehandlung von Thermo-Aufschlagsfiltrat	8
4.3	Aufschlagsfiltrate	9
4.4	Streichfarben	10
4.5	Methoden	11
5	Ergebnisse	13
5.1	Holzfremde weiße Papiere	13
5.2	SD-Papier	16
5.3	Thermopapier	21
5.3.1	Laboruntersuchungen	21
5.3.2	Betrieb der Versuchsanlage	25
5.3.3	Vorbehandlung von Thermo-Aufschlagsfiltrat	28
6	Zusammenfassung und Ausblick	33
6.1	Effekte und Ursachen	33
6.2	Stoffe	34
6.3	Vermeidung/Bekämpfung von Störungen bei Einfluss durch Thermo- und SD-Papier	34
6.4	Bedeutung der Ergebnisse und praktische Umsetzung	35

1 Zusammenfassung

Thema	Störungsfreier Betrieb der anaeroben Abwasserreinigung beim Recycling hochwertiger Altpapiersorten.
Ziel des Projektes	Ziel des Vorhabens ist die Vermeidung von Störungen und die Gewährleistung eines sicheren und leistungsfähigen Betriebes von Anaerobanlagen beim Einsatz von hochwertigen Altpapiersorten.
Ergebnisse	<p>Bei den untersuchten Papiersorten treten folgende Effekte auf:</p> <p>Weißer holzfreie Papiere: Keine Beeinträchtigung des anaeroben Abbaus.</p> <p>Thermopapiere: Erhöhung Rest-CSB durch inerte Stoffe und bei einzelnen Sorten hemmende Effekte bei der anaeroben Reinigung bei real im Betrieb auftretenden Thermochemikalienkonzentrationen.</p> <p>Selbstdurchschreibe(SD)-Papiere: Erhöhung Rest-CSB durch schwer abbaubare/inerte Stoffe, keine Schädigung des Anaerobschlammes durch betrieblich anfallende Stoffe aus SD-Papier im Abwasser.</p> <p>Die non-effect-Einsatzmengen von Thermopapieren hängen von dem Flächen- und Strichgewicht sowie von den Anteilen der kritischen Stoffe im Strich ab. Generell ist bis dato der Einsatz nur in sehr geringen Mengen möglich, der sich im Bereich kleiner 0,5 % (5 kg Thermo-AP je m³ Wasser) bewegt.</p> <p>Die Prüfung verschiedener Technologien zur Vermeidung dieser Störungen ergab, dass nach bisherigen Erkenntnissen allein eine Behandlung mit Aktivkohle möglich ist und eine aerobe Reinigung im Teilstrom möglich und sinnvoll erscheint. Alle anderen Verfahren (Filtration, Adsorption, Ozonoxidation, Farbauslösung) sind zu wenig wirksam oder unwirksam.</p>
Schlussfolgerung	Die Erkenntnis, dass gerade durch Thermopapier hemmende Substanzen ins Wasser gelangen, die insbesondere den anaeroben Reinigungsprozess empfindlich beeinflussen, soll viele Werke anregen, den Produktseitig wünschenswerten Einsatz bestimmter AP-Faserstoffe mit den Verantwortlichen der Abwasserreinigungsanlagen besser abzustimmen bzw. genau prüfen, ob sie Thermopapier einsetzen wenn sie eine Anaerobanlage betreiben.

Danksagung (IGF)

Das Forschungsvorhaben IGF 14301N der Forschungsvereinigung PTS wurde im Programm zur Förderung der „Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) finanziert. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Unser Dank gilt außerdem den beteiligten deutschen Firmen für die Bereitstellung von Proben und der Versuchsanlage und für die freundliche Unterstützung bei der Projektdurchführung.

2 Abstract

Theme

Trouble-free Operation of anaerobic treatment plants by re-use of high grade waste paper

Project objective

The aim of the research project was to avoid failures and to guarantee a proper and efficient operation of anaerobic treatment plants in mills using high grade waste papers.

Results

The examined paper grades shows the following effects:

White wood free papers:

no disturbance of anaerobic degradation.

Thermal papers:

Increase of residual COD by inert substances and for some grades inhibiting effects at anaerobic treatment thermal paper concentrations which are realistic for normal operating conditions at paper mills.

Carbonless copy papers:

Increase of residual COD by /slowly degradable/inert substances, no damage of anaerobic sludge by use of carbonless copy paper for recycling and input of substances in effluents

Non-effect-amounts of thermal papers are dependent of area and coating mass of papers and the percentage of the critical substances in the coating layer. In general the actual use is only possible in small amounts fewer than 0,5 % (5 kg thermal paper/ m³ effluent).

Various technologies have been tested for the avoidance of troubles in anaerobic treatment stages. The results show that actually treatment with active carbon is possible and suitable as well as aerobic treatment of a partial stream. Other tested technologies like filtration, adsorption, ozonisation are non effective or not effective enough.

Effects

These research results will lead to a rather careful handling with this kind of waste papers due to the great meaning for anaerobic effluent treatment. Mills will calculate the use of thermal papers if operating an anaerobic treatment plant.

Acknowledgement (IGF)

The IGF 14301N research project of the research association PTS was funded within the program of promoting “precompetitive joint research (IGF)” by the German Federal Ministry of Economics and Technology BMWi and carried out 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.

We would also like to express our thank to the involved German companies for providing proper samples, laboratory plant as well as for supporting project performance.

3 Einleitung

**Anaerobe
Reinigung**

Die Anaerobtechnologie ist in der Papierindustrie ein etabliertes Verfahren zur Abwasser- und Kreislaufwasserreinigung. Ihr besonderer Vorteil liegt in der ökonomischen Betriebsweise, die im Vergleich zu den konventionellen aeroben Verfahren nur einen geringen Energieaufwand erfordert und sich durch einen niedrigeren Schlammanfall auszeichnet. Demzufolge können anaerobe Reinigungstechnologien mit beträchtlich niedrigeren Betriebskosten betrieben werden als die herkömmlichen aeroben Verfahren /1, 2, 3/.

**Betriebs sicher-
heit**

Mit zunehmender Verbreitung des Verfahrens, das bevorzugt in Altpapier verarbeitenden Betrieben eingesetzt wird, zeigt sich, dass bei speziellen Produktionsbedingungen und/oder speziellem Rohstoffeinsatz die Leistungsfähigkeit sowie die Betriebssicherheit und damit die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens nicht mehr sicher gewährleistet werden kann. Immer häufiger klagen Betreiber von Anaerobanlagen über unbekannte Störungen, deren Ursachen meist nicht zufriedenstellend aufgeklärt werden können. Es gibt allerdings Hinweise, dass der zunehmende Einsatz von höherwertigen Altpapiersorten, die z.B. bestimmte holzfreie weiße oder gestrichene Produkte, SD- und Thermopapiere enthalten, zu erheblichen Beeinträchtigungen in der Betriebsstabilität der Anlage und zu einem Rückgang des CSB-Wirkungsgrades beitragen.

**Einsatz
höherwertiger
Altpapier-
produkte**

Die Forderung des Marktes nach Produkten mit immer höheren Weißgraden führte in den vergangenen Jahren zu einer Zunahme des Einsatzes von höherwertigen, veredelten Altpapier-Produkten als Rohstoff /4, 5, 6/. Diese Produkte, die aufgrund ihrer spezifischen Produkthanforderungen mit größerem Aufwand aufbereitet werden müssen, erhöhen die Belastung der Prozesswässer mit Stoffen, die bislang in Restabwässern solcher Betriebe nur in unwesentlichem Maße vorzufinden waren /7, 8, 9/. Die Erhöhung des Anteils dieser Altpapier-Produkte im Rohstoff steht damit signifikant auffällig im Zusammenhang mit der Zunahme von Problemen in Anaerobanlagen. Auf der anderen Seite ist der Einsatz dieser speziellen Altpapierrohstoffe attraktiv, da sie aus hochwertigen Fasern bestehen und für den Einsatz bei der Produktion von hochwertigem Neupapier geeignet sind.

Projektziel

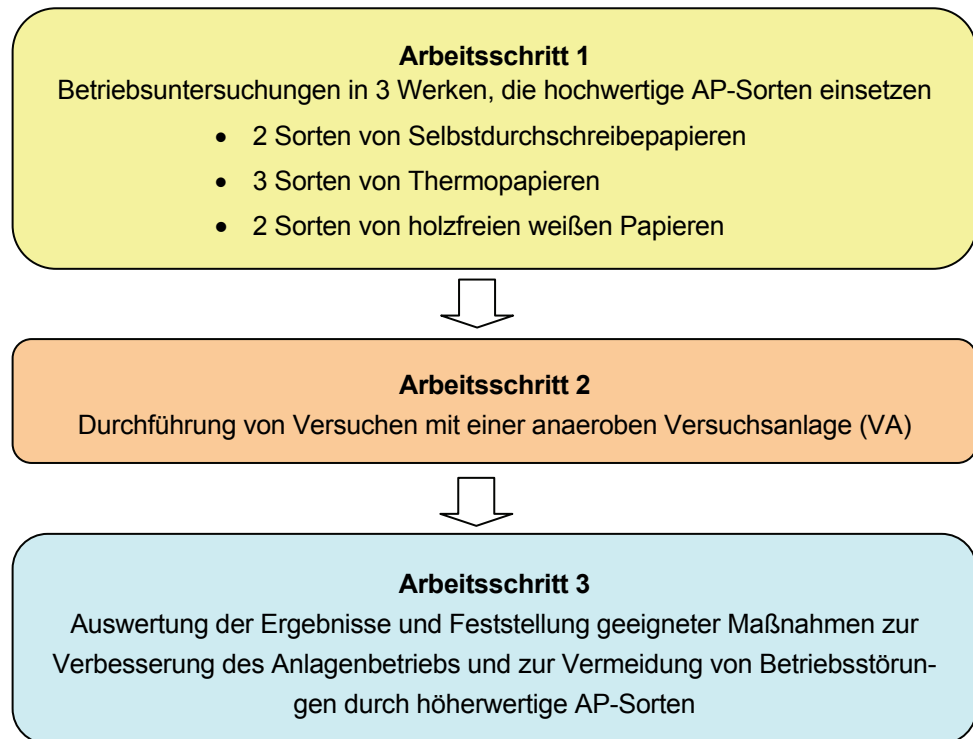
Ziel des Projektes war, Kenntnisse über Inhaltsstoffe spezieller Altpapiersorten zu erhalten und deren Wirkung auf den anaeroben Abbau zu charakterisieren. Darauf aufbauend sollten Verfahren geprüft werden, um derartige Störungen zu vermeiden und einen sicheren und leistungsfähigen Betrieb von Anaerobanlagen beim Einsatz von hochwertigen Altpapiersorten zu gewährleisten.

4 Methodisches Vorgehen

4.1 Überblick Untersuchungen, Werke und Proben

Übersicht

Das Untersuchungsprogramm wurden in drei Schritten bearbeitet.



Untersuchungen/ Prüfungen der Arbeitsschritte

In den Bearbeitungsschritten 1 und 2 wurden sowohl Papier- als auch Wasser- und Schlammproben untersucht. Des Weiteren wurden die Betriebsdaten der zu den untersuchten Werken zugehörigen Abwasserreinigungsanlagen ausgewertet.

- ◆ Charakterisierung des eingesetzten Altpapiers und Untersuchung auf spezifische Inhaltsstoffe
 - Herstellung von Aufschlagsfiltraten:
Charakterisierung: chem.-physik. Methoden, GC-MS
 - Prüfung auf „problematische“ Inhaltsstoffe: Hemmhoftest
- ◆ Aufnahme von Betriebsdaten der ARA bzw. der Versuchsanlage
- ◆ Charakterisierung der Abwässer
 - Chem.-physik. Methoden, GC-MS
 - Prüfung der anaeroben Abbaubarkeit
- ◆ Charakterisierung der Anaerobschlämme
 - chemische Zusammensetzung
 - Gensondenuntersuchung
 - Prüfung der anaeroben Schlammaktivität

Untersuchte Werke

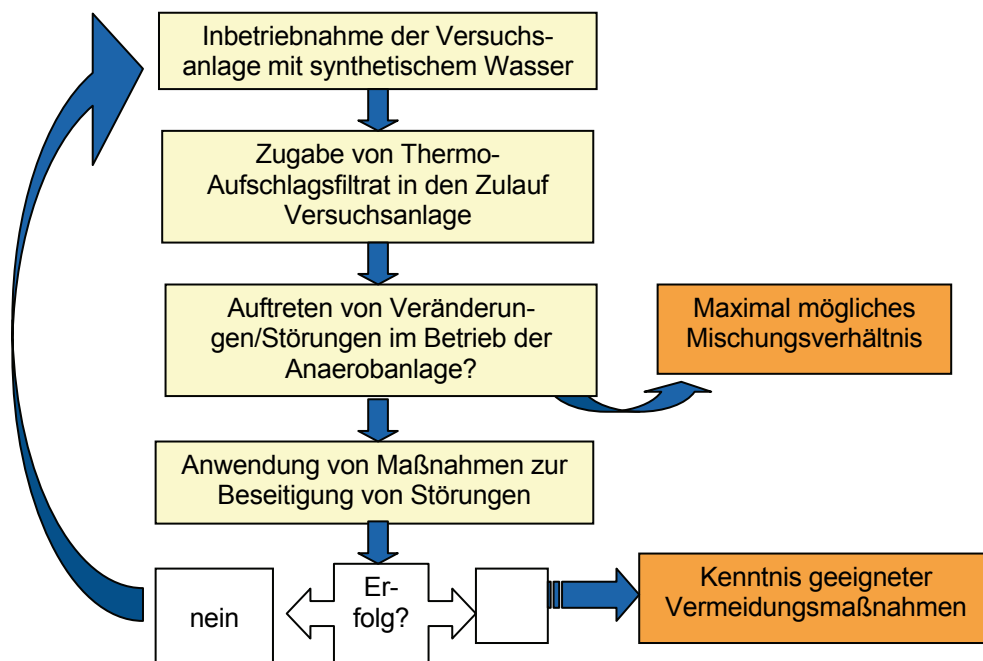
Werk	Produktion	Rohstoff	Abwasserreinigung
1	Spezialpapiere: grafische und Dekorpapiere	Zellstoff und Altpapier (davon bis 10 % Thermopapier)	Anaerob-Aerob
3	Tissue und Hygienepapiere	Altpapier (mit geringem Anteil SD-Papier)	Anaerob-Aerob
2	Hygienepapiere	Zellstoff und Altpapier (mit verschieden hohem Anteil SD-Papier)	Anaerob-Aerob

Untersuchte Proben

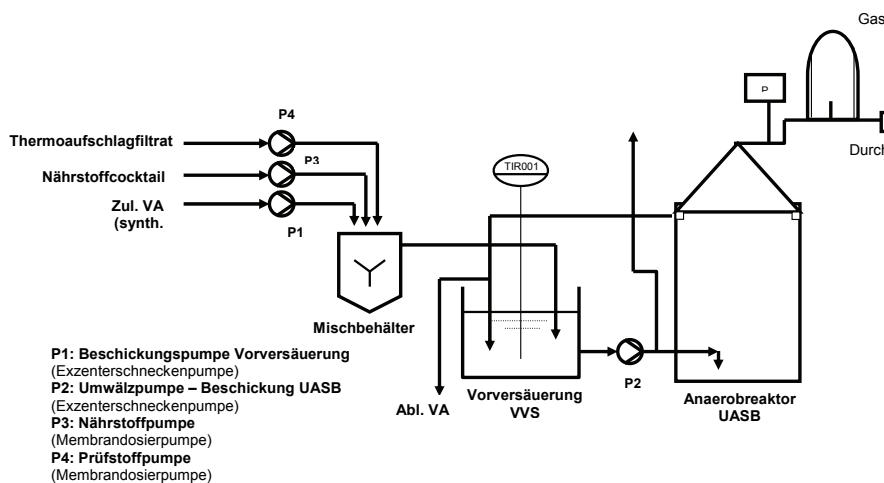
Werk	AP-Sorte	Papiersorten
1	Thermopapiere	Sorte 1: Thermo Rohpapier (ungestrichen)
		Sorte 2
		Sorte 3
		Sorte 4
		Sorte 6:
2	SD-Papiere	Typ A: Oberseite gestrichen
		Typ B: Beidseitig gestrichen
		Typ C: Unterseite gestrichen
		Typ D: Unterseite gestrichen
		Typ E: homogene Mischung aus allen Lagen (4 Lagen: Weiß, Gelb, Rosa, Grün)
3	holzfreie weiße Papiere	J 19: helle Akten
		J 11: bunte Akten

4.2 Betrieb der Versuchsanlage

Vorgehen bei den Untersuchungen mit der Versuchsanlage



Schema Versuchsanlage Anaerobanlage



Zulauf Versuchsanlage

Der Zulauf zur Versuchsanlage setzte sich zusammen aus:

- synthetisch hergestelltes Abwasser (Zucker und Acetatsalze) inkl. Nährstoffcocktail,
- CaCl_2 -Lösung,
- Trinkwasser (ggf. zum Verdünnen) und
- Aufschlagfiltrat des zu untersuchenden Thermopapiers (zu untersuchende Substanz; 1,6 % = 16 kg/1000 l).

4.2.1 Betrieb zur Ermittlung der maximal einsetzbaren Konzentration

Allgemein In den kontinuierlichen Versuchen mit der Versuchs-Anaerobanlage wurden die Thermopapiersorten 2 und 6 untersucht.

Ziel Ziel der Untersuchungen war die Ermittlung der maximalen Konzentration an Thermopapier im Aufschlagsfiltrat, bei der ein anaerober Reinigungsbetrieb gerade noch anwendbar ist. Aus dieser Kenntnis sollte die maximal einsetzbare Konzentration des Thermopapiers als Rohstoff in der Produktion bestimmt werden.

Durchführung **Inbetriebnahme und stabile Phase**

Vor Zuleitung von Thermo-Aufschlagsfiltrat wurde ein stabiler Betrieb der Versuchsanlage bezüglich des anaeroben Abbaus und der Gasproduktion (stabile Phase) gesichert. Dazu wurde der Versuchsanlage synthetisches Abwasser, CaCl₂-Lösung und Trinkwasser zugeführt.

Nach etwa 7 Tagen stellt sich ein stabiler Zustand an der Versuchsanlage ein. Daraus wurden die Referenzdaten für den optimalen anaeroben Abbau abgeleitet.

Hemmversuche

In den Hemmversuchen mit Thermo-Aufschlagsfiltrat wurde das maximal mögliche Mischungsverhältnis ermittelt, bei dem keine Hemmung auftritt. Beginnend mit geringen Thermopapier-Konzentrationen, wurden diese allmählich gesteigert. Zwischen den Steigerungen der Thermopapier-Konzentration wird die VA für etwa 3 Tage in der stabilen Phase betrieben ohne den anaeroben Pelletschlamm auszutauschen. Es wird damit geprüft, ob auftretende Hemmungen reversibel sind.

Die Thermopapierkonzentrationen wurden im Bereich von 0,2 – 1,4 % für Sorte 2 und von 0,8 – 1,2 % für Sorte 6 variiert.

4.2.2 Betrieb mit Vorbehandlung von Thermo-Aufschlagsfiltrat

Allgemein Bei diesen Versuchen wurde das Thermo-Aufschlagsfiltrat mit unterschiedlichen Adsorptions-/Fällmitteln vorbehandelt.

Eingesetztes Thermopapier Zur Prüfung der Effektivität der Vorbehandlung von Thermo-Aufschlagsfiltrat wurde Sorte 2 eingesetzt. Die Zulaufkonzentration wurde mit 1 % festgelegt. Bei dieser Konzentration tritt eine reversible Hemmung des anaeroben Abbaus auf.

Ziel Durch die Vorbehandlung des Thermo-Aufschlagsfiltrats soll seine anaerobe Abbaubarkeit verbessert werden.

Eingesetzte Adsorptions- und Fällmittel

Zur Vorbehandlung wurden eingesetzt:

- Bentonit und sauer aktiviertes Bentonit (3,3 g/l)
- Kalk (Mischung aus 10 % Ca(OH)₂ und 10 % CaHCO₃)
- Bentonit mit Aktivkohle (1,6 g Bentonit/l und 3,3 g Aktivkohle/l)

Vorbehandlung Aufschlagsfiltrat mit Bentonit

- zum unverdünnten Thermo-AF werden Adsorptions- und Fällmittel zugegeben
- 25 min rühren der Suspension
- nach Absetzphase Überstand in den Zulauf zur Versuchsanlage überführen.

4.3 Aufschlagsfiltrate**Allgemein**

Zur Prüfung, welche Substanzen beim Auflösen der Papiere in das Wasser gehen, wurden Aufschlagsfiltrate nach PTS-Methode PTS- RH 014/93 (Bestimmung der Abgabe von oxidierbaren Stoffen an das Wasser beim Suspendieren von Halbstoffen - CSB - Abgabe) hergestellt. Abweichend von der PTS-Methode wurden für die verschiedenen Untersuchungen Stoffdichten von 1,2 %, 1,6 % und 3 % eingestellt und ggf. weiter verdünnt.

Herstellung

- Papierprobe in etwa gleichgroße Stücke zerkleinern, mit 1 l destilliertem Wasser versetzen und 1 h einweichen (Stoffdichte wird über die eingewogene Papiermenge eingestellt)
- Anschließend 1l destilliertes Wasser hinzufügen und für 25 Minuten im Desintegrator aufschlagen
- Abschließend Stoffsuspension über ein Sieb abgießen

Das so gewonnene Aufschlagsfiltrat wurde in verschiedenen Untersuchungen eingesetzt.

Untersuchungsmatrix Aufschlagsfiltrate (AF) Thermopapiere

Thermosorte	Sorte 2	Sorte 4	Sorte 6
Stoffdichte AF	1,4 %; 1,6 %	1,2 %; 1,4 %; 1,6 %	1,6 %
Leuchtbakterientest	x	x	x
Anaerobe Abbaubarkeit	x	x	x
Zahn-Wellens-Test	x		
Gensondenuntersuchung	x		x
Einzelstoffanalytik	x		x
Adsorptionsversuche	x		

4.4 Streichfarben

Allgemein	Zur besseren Identifizierung der Wirkungen einzelner Streichfarbenbestandteile im Thermopapier wurden der PTS verschiedene Streichrohmassen zur Verfügung gestellt. Die Streichrohmassen lagen als Slurry vor.
Vermutete kritische Inhaltsstoffe	<p>Mit den Herstellern der Thermopapiere wurde im Vorfeld diskutiert welche Stoffe im Wesentlichen verantwortlich für die Störungen sein könnten. Daraus wurden folgende Stoffe ausgewählt und aus den einzelnen Streichfarben entfernt bzw. beim Ansatz weggelassen:</p> <p>Stoff A, H: Coreaktanden</p> <p>Stoff B: Sensibilisator</p> <p>Stoffe J, K: Farbstoffe, Farbgeber</p>
Charakterisierung Streichfarben	<p>Die zur Verfügung gestellten Streichfarben waren folgendermaßen zusammengesetzt:</p> <ul style="list-style-type: none">• B-Masse Standard: Original Streichfarbe• B-Masse Standard ohne Stoff B: Original Streichfarbe, ohne Zusatz des Stoffes B• B-Masse Standard ohne Stoff H: Original Streichfarbe, ohne Zusatz des Stoffes H• Basis-Streichfarbe: Basisstreichmasse, bestehend aus Pigment und Binder• Basis-Streichfarbe mit Stoff J: Basisstreichmasse, bestehend aus Pigment, Binder, Stoff J• Basis-Streichfarbe mit Stoff K: Basisstreichmasse, bestehend aus Pigment, Binder, Stoff K
Untersuchung	Die Streichfarbenslurries wurden im anaeroben Batchtest eingesetzt und eine Konzentration von 1,25 g/l im Ansatz eingestellt. Mit dieser Konzentration wurden rechnerisch „realistische Konzentrationen“ an „kritischen“ Stoffen in den Ansatz eingebracht.

4.5 Methoden

Übersicht Methoden

Parameter	Einheit	Probe	Methode
CSB	mg/l	Abwasser, AF: filtriert, homogenisiert	DIN ISO 15705
BSB ₅	mg/l	Abwasser, AF: homogenisiert	DIN EN 1899-1
Redoxpotenzial		Abwasser, AF: homogenisiert	DIN 38404 T. 6 (Meßgerät)
pH-Wert	-	Abwasser, AF: homogenisiert	DIN 38404 T. 4 u. 5 (Meßgerät)
Leitfähigkeit	µS/cm	Abwasser, AF: homogenisiert	DIN EN 27888 (Meßgerät)
Organische Säuren	mg/l	Abwasser, AF: filtriert	PTS-WA 002/96
Sulfat	mg/l	Abwasser, AF: filtriert	EN ISO 10304-2
Calcium	mg/l	Abwasser, AF: filtriert	Küvettest Hach Lange, LCK327;
Phosphat	mg/l	Abwasser, AF: filtriert	Küvettest Hach Lange LCK348, LCK349
Gesamtstickstoff TN _b	mg/l	Abwasser, AF: homogenisiert	DIN EN 38409; Küvettest Hach Lange LCK238
Nitrit	mg/l	Abwasser, AF: filtriert	Küvettest Hach Lange LCK341
Nitrat	mg/l	Abwasser, AF: filtriert	Küvettest Hach Lange LCK339
Ammonium	mg/l	Abwasser, AF: filtriert	Küvettest Hach Lange LCK304
Trockensubstanz- gehalt (TS) bzw organischer TS	g/l	Schlamm homogenisiert	DIN 38414 Teil 2, DIN 38414 Teil 3
Gaszusammensetzu ng: O ₂ , H ₂ S	%, ppm	-	Dräger Röhrchen (CH25101, CH28101, CH29101)
Hemmhofstest	mm	Papier	DIN EN 1104
Leuchtbakterientest	G _L , EC ₂₀	Abwasser, AF: filtriert	DIN 38412 L34
Zahn-Wellens-Test		Abwasser, AF	DIN EN ISO 9888
Anaerober Batchtest		Abwasser, AF	PTS-WA 003/97

Gensonden- untersuchung	Die Analyse der Bakterienpopulationen erfolgte durch die Vermicon-Gensonden-technik an Pelletschlammproben mit 8 gruppenspezifischen Gensonden.
Vorgehen Gensondenun- tersuchung	Das Prinzip der Methode beruht darauf, dass fluoreszenzmarkierte Gensonden in die Bakterien eindringen und diese anschließend, sofern vorhanden, an ihre spezifischen Zielstellen auf der ribosomalen RNA binden. Eine Identifizierung und Quantifizierung findet nach Anregung des an die Gensonden gekoppelten Fluoreszenzfarbstoffes unter dem Fluoreszenzmikroskop statt. Die Untersuchungen werden mit einer typischen Auswahl an gruppen-, gattungs- und artspezifischen Gensonden durchgeführt. Dazu gehören Sulfat reduzierende Bakterien, Bakterien der α -, β -, γ - und δ -Subgruppe der Proteobakterien, high und low GC-Bakterien und alle Archaeobakterien.
Einzelstoff- analytik	<p>Die Einzelstoffanalytik diente dazu, „kritische“ Stoffe im Thermopapier bzw. im Strich der Thermopapiere zu identifizieren und zu quantifizieren. Aufgrund der sehr zeitaufwendigen und komplexen Analytik, wurde die Einzelstoffanalytik nur für ausgewählte Proben durchgeführt.</p> <p>Bei den Thermopapieren wurde insbesondere auf Farbstoffe, Sensibilisatoren und Coreaktanden hin untersucht. Bei den SD-Papieren standen u. a. Kapselöle im Vordergrund.</p>
Probenvorberei- tung Einzelstoff- analytik	<p>Die Wasserprobe wird in Flüssig-Flüssig-Extraktionssäule Extrelut NT 20 gegeben. Nach 15 min Wartezeit wird mit Dichlormethan (Pestanal) eluiert. Nach Zugabe von Hexadekan als interner Standard wird die Probe im Rotationsverdampfer eingengt.</p> <p>Die getrocknete Schlammprobe wird in eine Extraktionshülse eingewogen. Anschließend erfolgt die Extraktion mit Aceton. Nach Zugabe von Hexadekan als interner Standard wird der Extrakt im Rotationsverdampfer eingengt. Danach erfolgt die GC/MS-Analyse der Extrakte.</p>
GC/MS-Analyse der Extrakte	Die Analysen werden mit einem Gaschromatographen der Fa. Perkin Elmer durchgeführt. Dieses Gerät ist mit einem massenselektiven Detektor ausgestattet. Als Säule wird eine ZB 1, 15 m x 250 μ m verwendet.

5 Ergebnisse

5.1 Holzfremie weiÙe Papiere

Betriebsanlage Werk 3 Die Betriebsdaten wurden über einen Zeitraum von acht Monaten ausgewertet und im Vergleich zu den Auslegungsdaten bewertet. Hauptaussagen waren:

- Die Anlage wird weit unter der Auslegung betrieben
- Die hydraulische Belastung ist gering.
- Ein Zusammenhang zwischen den eingesetzten Altpapiersorten und der Leistungsfähigkeit der Anaerobreaktoren war nicht zu erkennen
- Die Vorversäuerung ist häufig unzureichend. Dadurch wird ein Teil der Versäuerung in den Reaktor verschoben. Das beeinträchtigt die Methanogenese im Anaerobreaktor.
- Die Anaerobstufe weist durch die geringen Frachten eine geringe Raumbelastung auf. Höhere Frachten könnten die Leistungsfähigkeit der Anaerobstufe erhöhen.
- Die geringe hydraulische Belastung führt zeitweise zu Kanalströmungseffekten. Diese vermindern die Vermischung von Wasser mit dem Schlammbett und reduzieren dadurch die CSB-Abbauleistung.

	Einheit	Auslegung	Realdaten
Zulauf	m ³ /d	3100	2440
CSB-Konzentration	mg _{CSB} /l	2900	1400
CSB-Fracht	kg _{CSB} /d	9000	3500
Verweilzeit	h	2,5	3,3
Raumbelastung	kg _{CSB} /m ³ d	28,1	11
CSB-Elimination	%	65	48

Altpapierproben Nur die Altpapierprobe J19 verursacht anfänglich einen kleinen Hemmhof für die Bacillus subtilis-Kulturen. Dieser überwächst sich aber bis Untersuchungsende und ist damit als unkritisch einzustufen. Auch beim Leuchtbakterientest sind die Ergebnisse als unkritisch zu betrachten.

Parameter/Aufschlagsfiltrate der Papierproben	J11	J19
G _L	6	2
EC ₂₀	20,8%	n. b.

Aufschlagsfiltrat der beiden untersuchten Altpapiersorten zeigt nach Aufstocken mit Glucose im anaeroben Batchtest keine hemmenden Wirkungen.

**Anaerob-
schlammprobe**

Beschreibung	Einheit	Pelletschlamm
Trockenrückstand	%	18,7
Trockensubstanzgehalt	g/kg	187
Glühverlust	%	83,9
Glührückstand	%	16,1
Kjedahl-Stickstoff	mg/g oTS	77,28
Gesamtphosphor	mg/g oTS	5,7
Gensondenuntersuchung	Zellen/ml	1,12 x 10 ⁹
	Anteil an lebenden Zellen	49%

Der Schlamm zeigt mit etwa 16 % einen geringen mineralischen Gehalt. Die Konzentrationen an Stickstoff und Phosphor zeigen eine ausreichende Versorgung der Biomasse an. Üblicherweise liegen bei normal arbeitenden Anaerobreaktoren Stickstoffgehalte im Pelletschlamm zwischen 75 – 100 mg/g oTS und für Pges zwischen 3 – 9,5 mg/g oTS.

Der Anaerobschlamm weist eine gute anaerobe Schlammaktivität auf. Es wird im anaeroben Batchtest ein anaerober Vollabbau ($CSB_{el} > 80\%$) nach 5 – 7 Tagen erreicht.

Wasserproben

Parameter	Einheit	Zulauf IC	Ablauf IC_A	Ablauf IC_B
CSB _{homogenisiert}	mg/l	1195	960	3323
CSB _{filtriert}	mg/l	1174	769	947
BSB ₅	mg/l	584	312	1278
pH-Wert	-	7,4	7,5	7,2
Ameisensäure	mg/l	-*	-*	-*
Essigsäure	mg/l	188	-*	713
Propionsäure	mg/l	65	-*	426
iso-Buttersäure	mg/l	-*	1,3	172
n-Buttersäure	mg/l	-*	-*	271
iso-Valeriansäure	mg/l	-*	1,6	231
n-Valeriansäure	mg/l	-*	-*	13,5
Oberflächenspannung	mN/m	44,7	39,3	37,1
Redox-Spannung	mV	375	351	270
NH ₄	mg/l	2,2	0,5	0,9
NO ₃	mg/l	6,3	7,5	14,5
Phosphat	mg/l	4,0	2,4	6,2
Sulfat	mg/l	352	133	265

*unter Nachweisgrenze

In den beiden IC-Reaktoren kommt es immer wieder zu Pelletabtrieb (siehe auch Werte für CSB_{homog}).

Die hohen Konzentrationen auch höherer organischer Säuren zeigen, dass Reaktor B stark nachversäuert. Der anaerobe Abbau wird hier durch die hohen Konzentrationen an organischen Säuren gehemmt.

Fazit holzfreie weiße Papiere

Obwohl sich bei Hemmhoftest und Leuchtbakterientest leicht hemmende Effekte zeigten, kann aus der Gesamtheit der Ergebnisse geschlossen werden, dass die untersuchten Papiersorten keinen negativen Einfluss auf den anaeroben Abbau ausüben.

Beeinträchtigungen des anaeroben Abbaus können in dem untersuchten Werk auf den Anlagenbetrieb, konkret auf die zu geringe hydraulische und frachtbasierte Belastung zurückgeführt werden.

5.2 SD-Papier

Betriebsanlage Werk 2

Die Betriebsdaten wurden über einen Zeitraum von zwölf Monaten ausgewertet und im Vergleich zu den Auslegungsdaten bewertet. Hauptaussagen waren:

- Einbrüche in der Leistungsfähigkeit lassen sich nicht ausschließlich mit dem Eintrag von Selbstdurchschreibepapier erklären (siehe Tabelle). Häufig wird dieser Rohstoff eingesetzt, ohne dass eine massive Verringerung des Abbaugrads ausgelöst wird.
- Eine Erhöhung der Raumbelastung, also auch der zulaufenden Fracht, geht häufig mit einer verminderten CSB-Abbauleistung einher. Der Einsatz von SD-Papier verursacht höhere organische Frachten im Zulauf der Abwasserreinigungsanlage.
- An den Punkten 1, 5 und 8 stehen hohe Sulfatkonzentrationen von mehr als 600 mg/l mit einer Verminderung der CSB-Elimination in Zusammenhang. Die Sulfatreduktion ist gegenüber der Methanogenese energetisch begünstigt. Das bedeutet, dass zugunsten der Sulfatreduktion nur noch eine verminderte Methanbildung erfolgen kann, da die methanogenen Archaeobakterien zu wenig Substrat zur Verfügung haben. Dieser Einbruch geht auch mit einer Erniedrigung des pH-Wertes einher. Für diese Fälle kann der Einfluss durch das eingesetzte SD-Papier negiert werden.

Nr.	η_{CSB} [%]	SD-Einsatz [-]	B_{RCSB} [kg/m ³ d]	pH [-]	SO ₄ [mg/l]
1	54,4				x
2	46,6	x	x	x	
3	59,8				
4	58,9	x	x		
5	40,5	x	x	x	x
6	25,7	x		x	
7	37,0	x		x	
8	48,9	x			x
9	54,4	x	x		
10	59,8	kein anaerober Reinigungsbetrieb			
11	36,3	x			

Altpapierproben

Ober- und Unterseite von Ober- und Mittelblatt (weiß, grün) wurden auf hemmende Wirkung untersucht. Es konnten keine hemmenden Einflüsse im Hemmhoftest festgestellt werden.

Folgende Ergebnisse ergeben sich aus dem Leuchtbakterientest:

Parameter/ Aufschlagsfiltrate der Papierproben	Rückseite gestrichen	Vorderseite gestrichen	beidseitig gestrichen
Stoffdichte	3	3	3
G _L	16	> 32	3
EC ₂₀	33 %	12,5 %	> 50 %

- die Papierlage „Vorderseite gestrichen“ weist im direkten Vergleich die höchste Toxizität auf
- bei beidseitig gestrichenem Papier haben die hemmend wirkenden Stoffe aufgrund ihres geringeren Anteils weniger Einfluss.
- Leuchtbakterien reagieren mit Hemmung auf Bestandteile von SD-Papieren.

Die verschiedenen Papierlagen wurden mittels hochauflösender HPLC-MS, negativ Ionen Modus, untersucht.

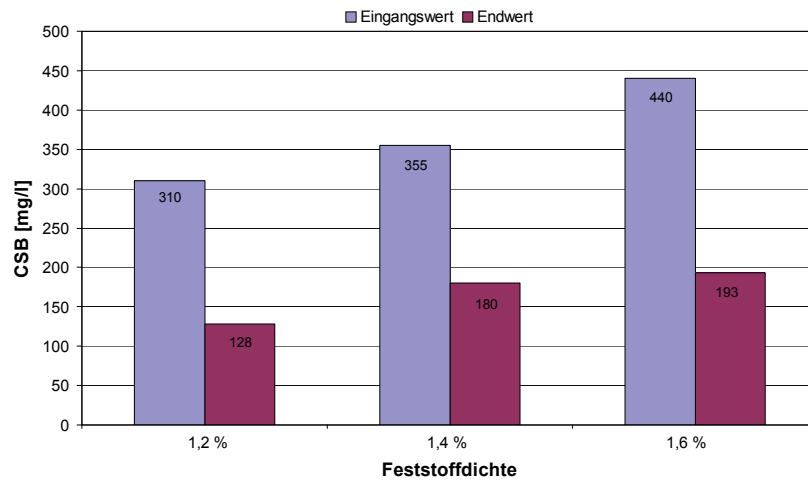
Die identifizierbaren Stoffe im Aufschlagsfiltrat von SD-Papier sind:

- Fragmente von fluoreszierenden Substanzen
- Fragmente von Kapselöl-ähnlichen Verbindungen

Einfluss der Stoffdichte auf CSB-Anfangs- und End-Konzentration

Die Anfangs- und End-CSB-Konzentrationen erhöhen sich mit steigender Stoffdichte. Die Aufschlagsfiltrate wurden aus einem weitgehend homogenisiertem Papiergemisch erzeugt. Das bedeutet, dass einhergehend mit einem verstärkten Einsatz von SD-Papier für die Produktion eine Erhöhung des Rest-CSB nach anaerober Reinigung folgt.

Mit Glucose aufgestockte Ansätze zeigen einen vollständigen anaeroben Abbau > 80 %. Hemmende Einflüsse durch SD-Aufschlagsfiltrat können damit ausgeschlossen werden.



Anaerobe Schlammprobe

Parameter	Einheit	Pelletschlamm "ohne SD" Messwert	Pelletschlamm "mit SD" Messwert
Trockenrückstand	%	16,8	18,1
Trockensubstanzgehalt	g/kg	168	181
Glühverlust	%	71,6	61,1
Glührückstand	%	28,4	38,9
TKN	mg/g	71	61

Der Vergleich der Schlammproben bei Produktion mit und ohne Einsatz von SD-Papier zeigt höhere Werte für den Trocken- sowie den Glührückstand und leicht verringerte Werte für den TKN bei Einsatz von SD-Papieren.

Insbesondere der erhöhte Glührückstand deutet darauf hin, dass bei der Produktion mit Einsatz von SD-Papier tendenziell mehr mineralische Füllstoffe aus der Strichschicht in das Wasser eingetragen werden, die dann auch Einfluss auf die Zusammensetzung und Beschaffenheit des Anaerobschlamm haben. Der geringere TKN-Gehalt im Pelletschlamm „mit SD“ resultiert aus der Erhöhung des anorganischen Anteils und ist deshalb Folge dieser Produktion. Der Stickstoff-Gehalt im Schlamm ist aber trotzdem noch ausreichend, so dass dadurch keine Beeinträchtigung des anaeroben Abbaus zu befürchten ist.

Der Vergleich der Schlammaktivität der zwei Schlammproben – aus dem Betrieb ohne Einsatz und mit Einsatz von SD-Papier - zeigt für beide Proben eine gute Schlammaktivität. Der maximale Eliminationsgrad beträgt 98 %.

Wasserproben

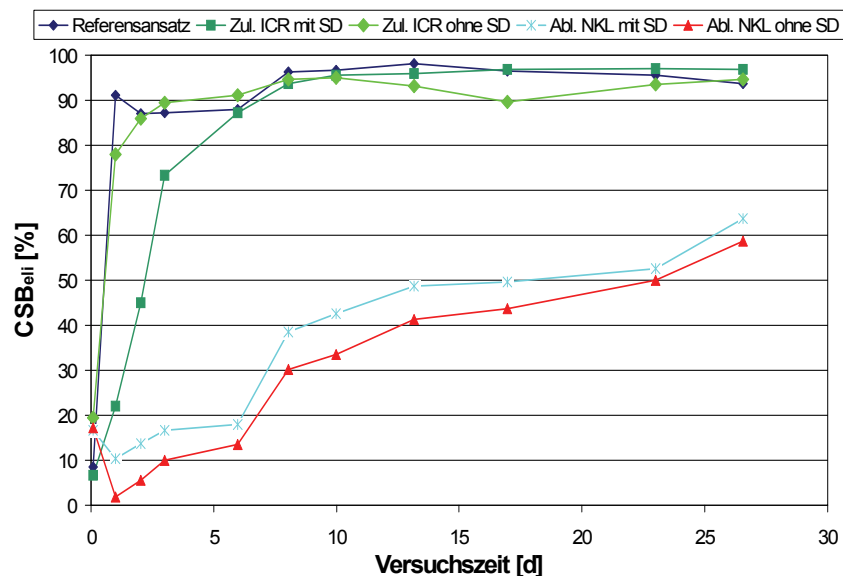
Die chemisch-physikalischen Parameter zeigen im Wesentlichen keine Auffälligkeiten zwischen der Produktion mit Einsatz von SD-Papier und der Produktion ohne SD-Papier. Einzig das BSB₅/CSB-Verhältnis als Maß für die potenziell biologisch abbaubaren Substanzen, zeigt einen leichten Rückgang bei Produktion mit SD-Papier. Das gibt einen Hinweis auf verringerte biologische Abbaubarkeit, die aber angesichts des weiterhin guten Quotienten von 0,45 als unproblematisch betrachtet wird.

Parameter	Einheit	Zul. ICR „ohne SD“	Abl. Nkl „ohne SD“	Zul. ICR „mit SD“	Abl. Nkl „mit SD“
CSB _{homog.}	mg/l	3926	248	3720	244
CSB _{filt.}	mg/l	3343	233	3305	228
BSB ₅	mg/l	1748	6	1482	4
BSB ₅ /CSB	-	0,52	0,03	0,45	0,02
pH-Wert	-	5,8	7,5	6,4	7,9
Oberflächen- spannung	mN/m	44,8	62,3	46,1	64,3
Leitfähigkeit	mS/cm	3,04	2,85	3,03	2,87
NH ₄	mg/l	0,3	0,3	0,3	0,3
NO ₃	mg/l	31,6	6,5	15,6	6,0
Ameisensäure	mg/l	1,7	-*	5,4	0,1
Essigsäure	mg/l	896	0,1	809	0,2
Propionsäure	mg/l	463	-*	430	-*
n-(iso)-Buttersäure	mg/l	190	9,6	107	6,9
n-(iso)-Valeriansäure	mg/l	0,6	-*	-*	-*

*. unter Nachweisgrenze

Anaerober Batchtest

Die Proben des Zulaufes zum IC-Reaktor, bei Produktion mit und ohne SD-Papiereinsatz, weisen eine Eingangsbelastung von ca. 3300 mg/l auf. Der Abbau der organischen Inhaltsstoffe setzt bei beiden Proben mit Versuchsbeginn ein und kommt am Tag 6 zum Erliegen. Die Proben werden bis zu einer CSB-Konzentration von 950 mg/l „mit SD“ bzw. 560 mg/l „ohne SD“ gereinigt, entsprechend einem CSB-Eliminationsgrad von 70 % bzw. 80 %. Die unter Produktion mit Selbstdurchschreibepapier entnommene Probe besitzt sowohl einen höheren Zulauf- als auch Ablauf-CSB. Diese Probe weist demnach entweder geringe Konzentrationen an persistenten Stoffen auf die bei anderen Produktionen nicht enthalten sind und die anaerob nicht abgebaut werden können oder es sind leicht hemmend wirkende Stoffe enthalten.



In Ansätzen, die mit Glukose aufgestockt wurden, zeigt sich ein 80 % Abbau der leicht abbaubaren Substanzen innerhalb der ersten zwei Tage. Der Abbau wird dann verzögert fortgesetzt, bis sich eine Endkonzentration von etwa 300 mg/l einstellt. Diese liegt im Bereich der Konzentration der Originalprobe. Hemmende Wirkungen durch Abwasserinhaltsstoffe können demzufolge ausgeschlossen werden.

Fazit SD-Papiere

Aus den Ergebnissen lassen sich insgesamt folgende Aussagen treffen:

- Durch Selbstdurchschreibepapiere werden schwer abbaubare, für anaeroben Abbau auch teilweise persistente Stoffe ins Wasser eingebracht. Diese Stoffe erhöhen den Zulauf-CSB der Anlage und ebenso den Ablauf-CSB in Anaerobanlagen, vermutlich auch bei aerober Reinigung, wenn die Aufenthaltszeiten zu gering sind, um einen vollständigen Abbau zu erreichen.
- Der Eintrag hemmender Stoffe in Wasser durch SD-Papiere konnte nicht nachgewiesen werden.

5.3 Thermopapier

5.3.1 Laboruntersuchungen

Altpapierproben Die Ergebnisse der Hemmhoftests zeigen bei den Thermopapieren hemmend wirkende Bestandteile auf das Bakterium *Bacillus subtilis*. Hierbei zeigen die Sorten 2 und Sorte 6 die größten Hemmzonen. Der Pilz *Aspergillus niger* wird in keinem Ansatz gehemmt. Der fehlende Hemmhof bei der ungestrichenen „Thermo roh“ Papierprobe weist darauf hin, dass die hemmenden Substanzen aus dem Strich der Thermopapiere stammen.

Probe	Hemmhoftest	
	B. subtilis	A. niger
Thermo roh	keine Hemmzonen	keine Hemmzonen
gestrichenes Thermopapier	Hemmzonen ca. 0,5-2 mm	
Thermopapier Sorte 4	keine Hemmzonen	
Thermopapier Sorte 2	Hemmzonen ca 1-3,5 mm	
Thermopapier Sorte 6	Hemmzonen ca. 7 mm	

Folgende Ergebnisse ergeben sich aus dem Leuchtbakterientest:

Parameter/ Aufschlagsfiltrate der Papierproben	Sorte 2	Sorte 6	Thermo gestrichen	Thermo roh
Stoffdichte	1,6	1,6	1,2	1,2
G _L	> 32	48	> 32	2
EC ₂₀	< 3,13	6,25 - 8	< 3,13	> 50

Der Leuchtbakterientest zeigt sich wie der Hemmhofest ebenfalls empfindlich auf die Inhaltsstoffe von Thermopapier. Mit G_L = 2 kann nur das Papier Thermo roh als unkritisch eingestuft werden. Alle anderen untersuchten Sorten weisen hemmende Potenziale in unterschiedlich hohen Konzentrationen auf. Die höchste Hemmung zeigt das Papier Sorte 2. Das bestätigt die Aussage, dass die hemmenden Bestandteile im Strich der Papiere enthalten sind.

Identifizierte Einzelstoffe

Die identifizierbaren Stoffe im Aufschlagsfiltrat und von Thermoapier-Papier und nach anaerobem Abbau sind:

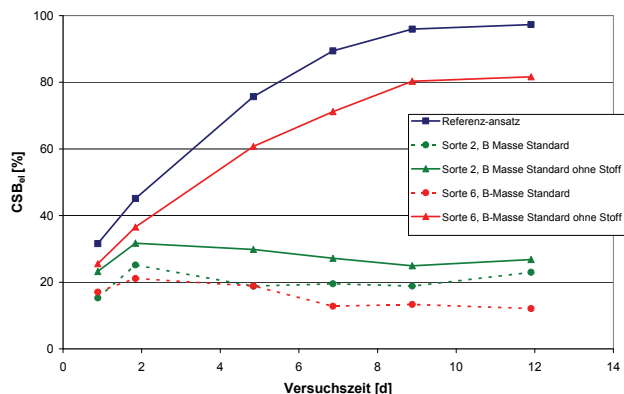
- Farbstoffe/Farbgeber
- Coreaktanden
- Sensibilisatoren

Exemplarisch sind in der nachstehenden Tabelle die Werte für Sorte 2 angegeben. Die Verringerung der Konzentration im Ablauf beruht auch auf Adsorption an den Schlamm. Aus den Einzelstoffuntersuchungen beim Betrieb der Versuchsanlage wurde gefunden, dass das Adsorptionsvermögen für Stoff A bei etwa 2 % liegt, für Stoff B bei etwa 17 % jeweils berechnet aus mg Stoff A resp. Stoff B je kg TS.

Anaerober Batchtest			Sorte 2			
			0,8% Thermoanteil	1,2% Thermoanteil	1,4% Thermoanteil	1,6% Thermoanteil
Zulauf	STOFF A	mg/l	-	162	-	231
Ablauf	STOFF A	mg/l	-	-	8,3	24
Zulauf	STOFF B	mg/l	-	36	-	37
Ablauf	STOFF B	mg/l	3,7	9,3	1,6	2,4

Streichfarben

Die Ansätze der Streichfarbenslurries zeigen beim Verlauf der CSB-Konzentration im Originalansatz und im mit Glucose aufgestockten Ansatz deutlich die Wirkung einzelner Inhaltsstoffe an. Graphisch ist hier exemplarisch der Verlauf des mit Glucose aufgestockten Ansatzes von Streichmasse mit und ohne Stoff H dargestellt.



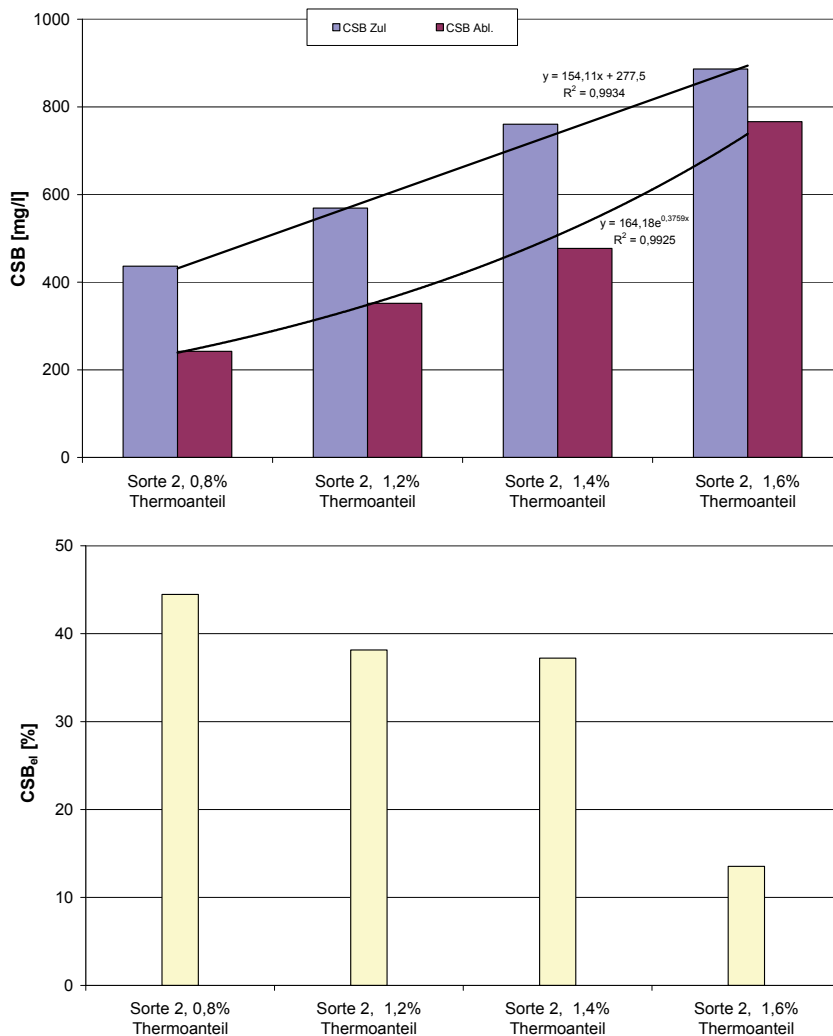
Aus allen untersuchten Streichfarben kann zusammengefasst werden:

	Beschreibung	Wirkung
Stoff A	Coreaktand	hemmend
Stoff B	Sensitizer	inert
Stoff H	Coreaktand	hemmend
Stoff K	Farbgeber	inert und leicht hemmend
Stoff J	Farbgeber	inert und leicht hemmend

Einfluss der Stoffdichte auf den CSB der Aufschlagsfiltrate

Mit steigendem Thermoanteil erhöhen sich sowohl Eingangs- als auch Endkonzentration des CSB im Batchtest. Es herrscht ein linearer Zusammenhang hinsichtlich des Ausgangs-CSB, für den End-CSB kann die Entwicklung als exponentiell steigend bewertet werden.

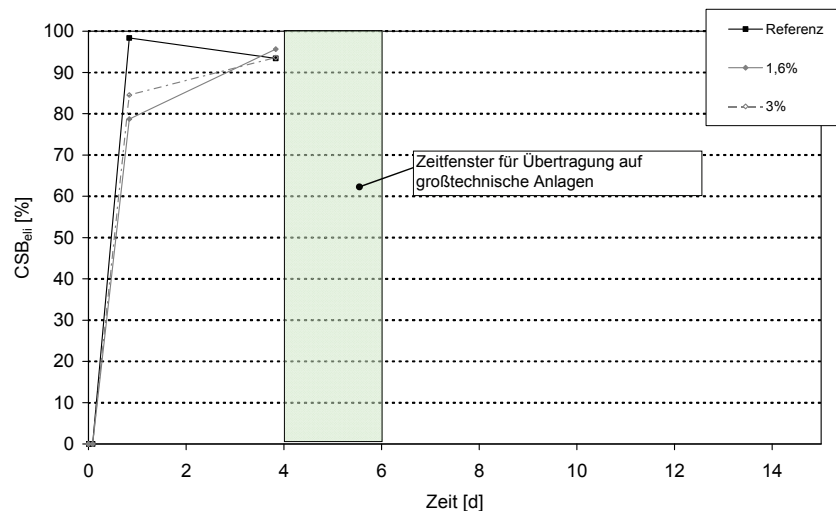
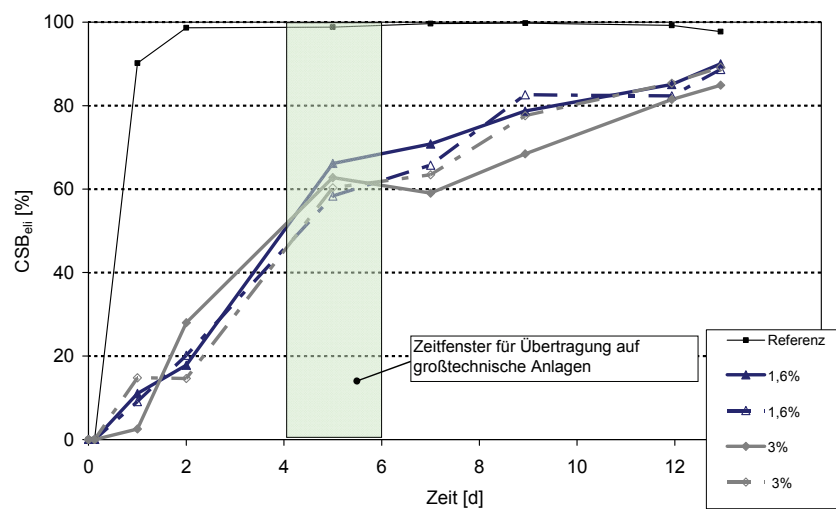
Aus der Entwicklung der CSB-Elimination ist ersichtlich, dass an der Steigerung des End-CSB nicht nur inerte Stoffe verantwortlich sind, sondern es mit zunehmender Stoffdichte auch zu hemmenden Effekten kommt, die die CSB-Abbauleistung negativ beeinflussen.



Zahn-Wellens-Test

Die Abbaukurven zeigen einen langsamen Abbauverlauf der durch Adsorptions- und Desorptionsvorgänge ein treppenartiges Aussehen bekommt. Bis Versuchsende wird ein maximaler Abbau von mehr als 80 % erreicht, in der Zeit zwischen 4. – 6. Tag etwa 60 %. Dieser Zeitraum entspricht grob dem Zeitfenster für die Übertragung auf großtechnische Anlagen. 60 % Abbau bieten eine ausreichende Kapazität für aerob-biologische Reinigung.

Zur Klärung ob beim ersten Abbauansatz ein biologischer Abbau vorherrscht, wurde in einem 2. Versuch der Schlamm aus dem ersten Ansatz mit Glukose als synthetischem Abwasser versetzt. Der Abbauverlauf zeigt deutlich, dass keine evtl. am Schlamm adsorbierten Stoffe Störungen beim weiteren Abbau verursachen.



Einzelstoff-analytik Zahnwellens-Test

Einzelstoffuntersuchungen zeigen, dass auch im aeroben Bereich ein hohes Adsorptionsvermögen an Schlamm für Stoff B vorliegt, geringer für Stoff A. Nur Stoff A wird wieder vollständig desorbiert.

Durch aerob-biologischen Abbau werden für

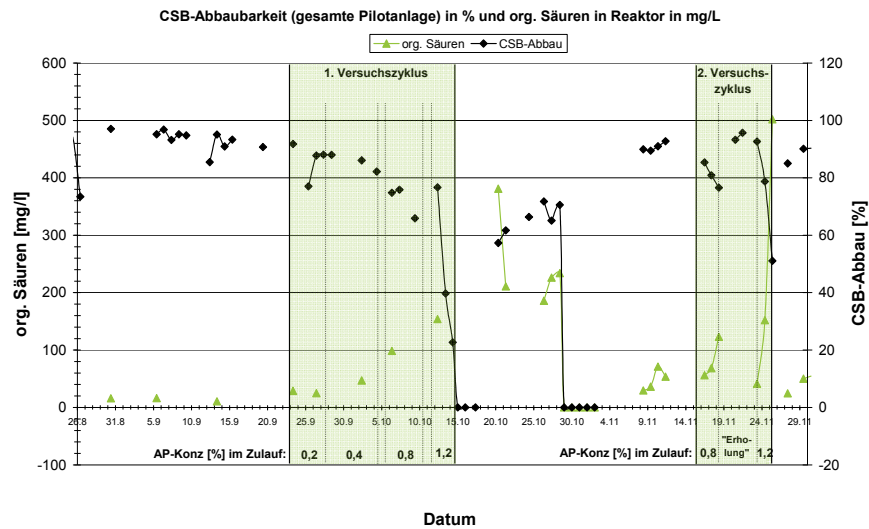
	eliminiert	adsorbiert
Stoff A	99,9 %	0,1 %
Stoff B	75 %	25 %

Probe	Probenart	Stoff A	Stoff B
AF Sorte 23 % SD	Wasser	383 mg/l	94 mg/l
AF Sorte 2 nach ZWT1	Wasser	< BG	< BG
Belebtschlamm ZWT1	Schlamm	192 mg/kg	11806 mg/kg
Glucose + BS (aus ZWT1) nach ZWT2	Wasser	< BG	< BG
Belebtschlamm ZWT2	Schlamm	< BG	5127 mg/kg

5.3.2 Betrieb der Versuchsanlage**Sorte 2**

Im Normalbetrieb und bis 0,4 % Thermoanteil werden CSB-Eliminationsraten über 80 % erreicht. Ab 0,8 % Thermoanteil zeigt der CSB-Abbau einen leichten Einbruch, sobald die Thermodosierung aber gestoppt wird, erholt sich die Reinigungsleistung. Bei 1,0 % Thermoeinsatz verstärkt sich der Effekt ist aber bei Rücknahme der Thermodosierung ebenfalls reversibel. Weitere Versuche – ohne Abbildung zeigen, dass es sich bei Dosierungen bis 1,4 % analog verhält. Erst ab 1,6 % Dosierung von Sorte 2 im Aufschlagsfiltrat bricht der Anlagenbetrieb irreversibel zusammen.

Analog zur CSB-Elimination verhält sich die Konzentration an organischen Säuren, die exponentiell ansteigt, sobald Thermo-Aufschlagsfiltrat in die Versuchsanlage eingebracht wird. Die zeitgleiche Aufkonzentrierung der organischen Säuren analog zur eingetragenen Thermopapiermenge zeigt deutlich eine Hemmung des anaeroben Abbaus an.

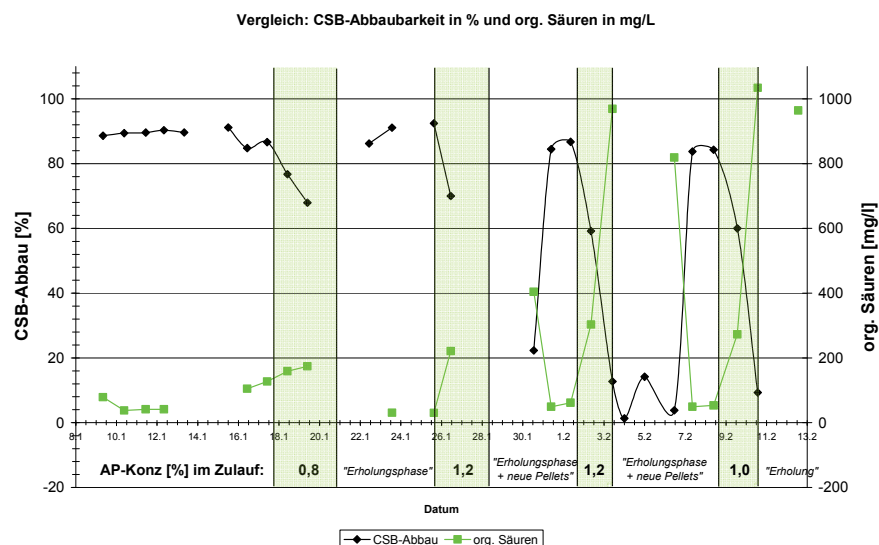


Die Gasproduktion (ohne Abb.) steigt bei geringen Thermoematzmengen zunächst an. Erst ab 1,2 % Thermoanteil bricht die Gasproduktion abrupt ab. Der Betrieb ist aber nur reversibel gehemmt. Sobald die Thermo dosierung zurückgenommen wird, springt die Gasproduktion wieder an.

Sorte 6

Bereits bei 0,8 % Thermoanteil zeigt der CSB-Abbau einen leichten Einbruch, sobald die Thermo dosierung aber gestoppt wird, erholt sich die Reinigungsleistung. Bereits bei 1,0 % Thermoematz verstärkt sich der Effekt derart, dass der Anlagenbetrieb zusammenbricht und auch bei Rücknahme der Thermo dosierung irreversibel bleibt. Für die weiteren Versuche musste jedes Mal mit „frischen“ Pellets angeimpft werden.

Analog zur CSB-Elimination verhält sich die Konzentration an organischen Säuren, die exponentiell ansteigt, sobald Thermo-Aufschlagsfiltrat in die Versuchsanlage eingebracht wird. Die Aufkonzentrierung der organischen Säuren analog zur eingetragenen Thermo papiermenge zeigt demnach deutlich eine Hemmung des anaeroben Abbaus an.



**Gensondenunter-
suchung**

Der Anteil lebender Zellen im Anaerobschlamm verringert sich durch die Anwesenheit von Aufschlagsfiltrat mit Sorte 6 um ca. 10 %. Die Gesamtzellzahlen sind unauffällig. Der Anteil an Methanbakterien ist außerordentlich gering. Da dies auch in der Schlammprobe aus dem Betrieb mit synthetischem Abwasser so ist, kann kein Zusammenhang mit dem Thermopapier hergestellt werden. Der Anteil der CF-Bakteriengruppe nimmt bei Anwesenheit von Aufschlagsfiltrat mit Sorte 6 um ca. 10 % ab, die gram-positiven Bakterien mit hohem DNA G+C Gehalt (HGC-Gruppe) nehmen leicht zu. Der anaerobe Abbau erfolgt fast ausschließlich über die Bakteriengruppe der Cytophaga-Flexibacter Subphyllum (CF).

	Betrieb mit	
	synth. Abw.	synth. Abw + 1,2 % Sorte 6
Gesamtzellzahl (Zellen/ml)	1,78 x 10 ⁹	1,50 x 10 ⁹
Anteil an lebenden Zellen	63%	53%
Sulfatreduzierende Bakterien (δ-Subklasse der Proteobakterien)	2%	2%
α-Subklasse der Proteobakterien	<1	<1
Methanbakterien (Euryarchaeota)	1%	1%
Bakteriengruppe 'Cytophaga-Flexibacter-Subphyllum	51 (49)	40 (39)
Bakteriengruppe mit hohem DNA G+C-Gehalt (HGC)	4%	7%

Werte in Klammern beziehen sich auf fädige Organismen

Für die Sorte 2 ergaben sich ähnliche Ergebnisse, mit dem Unterschied, dass sich der Anteil lebender Zellen im Anaerobschlamm durch die Anwesenheit von AF mit Sorte 2 nur geringfügig verringert. In der Sorte 2 sind Schwefelverbindungen enthalten. Dadurch sind im Aufschlagsfiltrat reduzierte Schwefelverbindungen enthalten, die die Bakteriengruppe der Sulfat reduzierenden Bakterien (SRB) begünstigen. Es kommt zu einer starken Erhöhung des Anteils der SRB-Bakteriengruppe. Durch die starke Erhöhung der SRB-Gruppe wird die energetisch begünstigte Sulfatreduktion initiiert und tritt in direkte Konkurrenz zur Methanogenese. Der anaerobe Abbau erfolgt demzufolge unvollständig, die Abbauleistung sinkt.

**Einzelstoff-
analytik**

Durch Sorte 2 werden beim Aufschlagen je 0,1 % Stoffdichte etwa 10 mg/l Stoff A und etwa 3 mg/l Stoff B in Lösung gebracht. Die Verringerung der Konzentration im Ablauf beruht auch auf Adsorption an den Schlamm. Für Stoff A liegt das Adsorptionsvermögen bei etwa 2 %, für Stoff B bei etwa 17 % jeweils berechnet aus mg Stoff A resp. Stoff B je kg TS.

Die Untersuchung des unbehandelten Schlamms (also vor Zugabe von Thermo-Aufschlagsfiltrat) zeigt, dass für Stoff B eine Grundbelastung von ca. 23 mg/kg vorliegt. Das bedeutet, dass dieser Teil des Stoff B irreversibel an die Biomasse gebunden ist.

		Stoff A	Stoff B
		mg/l	mg/l
Aufschlagsfiltrat	1,6 % SD	231	37
	1,2 % SD	122	32
	1,2 % SD	162	36
Zulauf Versuchsanlage: synth. Abwasser + 1,2 % Sorte 2	Zul. Versuchsanlage	90,1	18,3
	Abl. Versuchsanlage	64,4	4,3
		mg/kg	mg/kg
Anaerobschlamm	0 % AP im Zul:	-	24
	1,2 % AP im Zul:	1213	1706
	1,2 % AP im Zul	794	1290
	0 % AP im Zul:	-	22

Fazit

Sorte 6 beeinflusst den anaeroben Abbau deutlich stärker als Sorte 2.

Bei Einsatz von Sorte 2 wird die anaerobe Biozönose bei Einsatzmengen > 1,4 % irreversibel geschädigt, ab 0,8 % treten erste hemmende Effekte in Erscheinung.

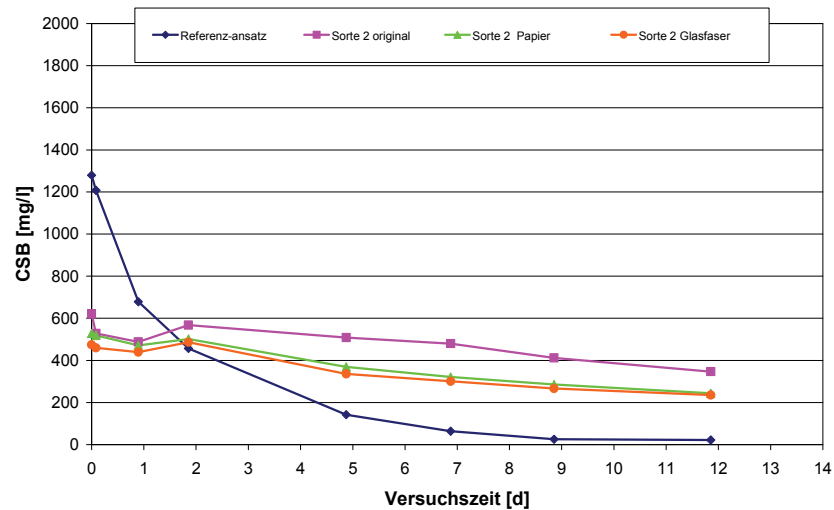
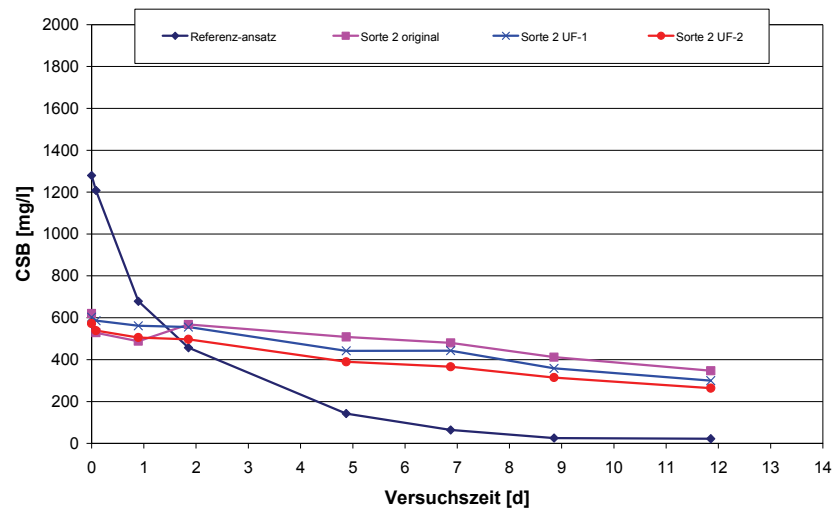
Bei Einsatz von Sorte 6 wird die anaerobe Biozönose bereits bei Einsatzmengen von 1 % irreversibel geschädigt, beginnende Hemmwirkungen müssen aber schon weit unterhalb dieses Wertes vermutet werden.

Durch Thermo-Aufschlagsfiltrat wird die anaerobe Biozönose verändert und in ihrer Leistungsfähigkeit eingeschränkt. Insbesondere die Stoffe A und B können im Schlamm identifiziert werden.

5.3.3 Vorbehandlung von Thermo-Aufschlagsfiltrat**Laboruntersuchungen****Mikro- und Membranfiltration**

Der Anfangs- und End-CSB wird durch Mikro- und Membranfiltration herabgesetzt. Die maximal erreichbaren Abbaugrade übersteigen aber in keinem Fall 45 %.

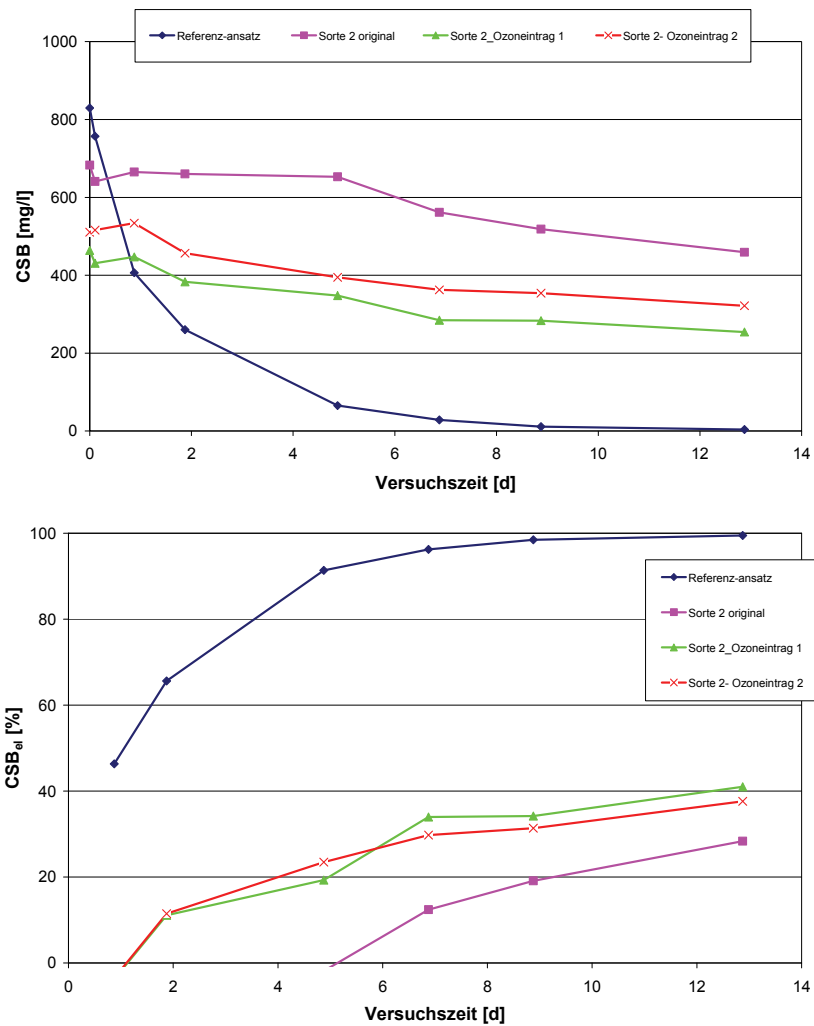
Durch die verschiedenen Filter werden unterschiedlich große Partikel zurückgehalten. Daraus resultiert der geringere Ausgangs-CSB. Das bedeutet, dass durch die Vorbehandlung zwar ein Teil CSB-verursachender Substanzen entfernt wurde, die für den anaeroben Abbau kritischen Inhaltsstoffe wurden aber nicht abgetrennt. Der Abbau wird ebenso durch hemmende Substanzen negativ beeinflusst.



Ozonbehandlung Die Vorbehandlung von Thermo-Aufschlagsfiltrat durch Ozon bringt keine wesentliche Verbesserung des anaeroben Abbaus und ist für die Nutzung in einer anaeroben Reinigungsstufe unzureichend.

Durch Ozonbehandlung lässt sich die Gesamtelimination der Thermo-Aufschlagsfiltrate um ca. 10 % erhöhen. Das bedeutet, dass durch die Ozonbehandlung bereits ein Teil der CSB-verursachenden Substanzen oxidiert wird. Nach einer verkürzten Adaptionszeit von 1 Tag im Vergleich zum Originalaufschlagsfiltrat setzt bei den ozonisierten Proben der Abbau organischer Substanz ein. Es wird für beide Proben ein Abbaugrad von rund 40 % erreicht.

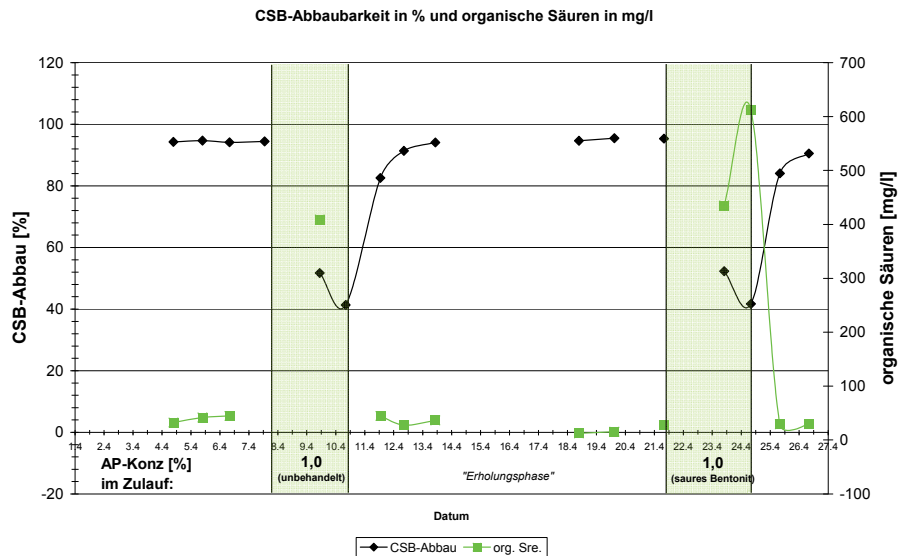
Die Bioverfügbarkeit der Wasserinhaltsstoffe konnte durch teilweise Ozonoxidation nicht nennenswert gesteigert werden. Die Reduzierung des Ablaufwertes des CSB geht mit der Verringerung der Zulaufkonzentration an organischen Inhaltsstoffen einher. Der Abbaugrad konnte lediglich von etwa 30 % auf 40 % gesteigert werden.



Untersuchungen mit der anaeroben Versuchsanlage

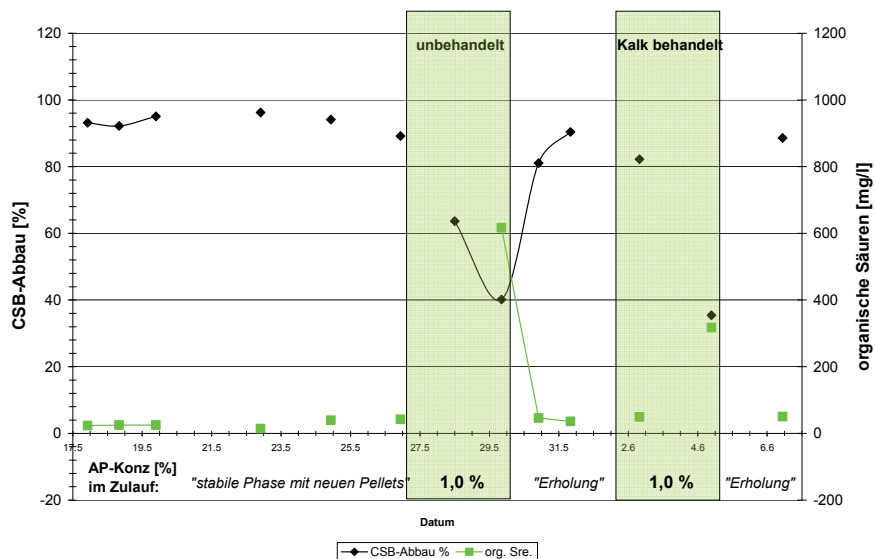
Bentonit und sauer aktiviertes Bentonit

Durch die Vorbehandlung mit sauer aktiviertem Bentonit kann keine Verbesserung des anaeroben Abbaus erreicht werden. Der Verlauf von CSB-Abbau und Konzentration an organischen Säuren ist analog der Versuche ohne Vorbehandlung. Sobald Thermo-Aufschlagsfiltrat in hemmend wirkender Konzentration von 1 % zugegeben wird, sinkt der CSB-Abbaugrad und die Konzentration an organischen Säuren steigt signifikant. Sobald die Dosierung des Thermo-Aufschlagfiltrates zurückgenommen wird, normalisiert sich der Anlagenbetrieb.



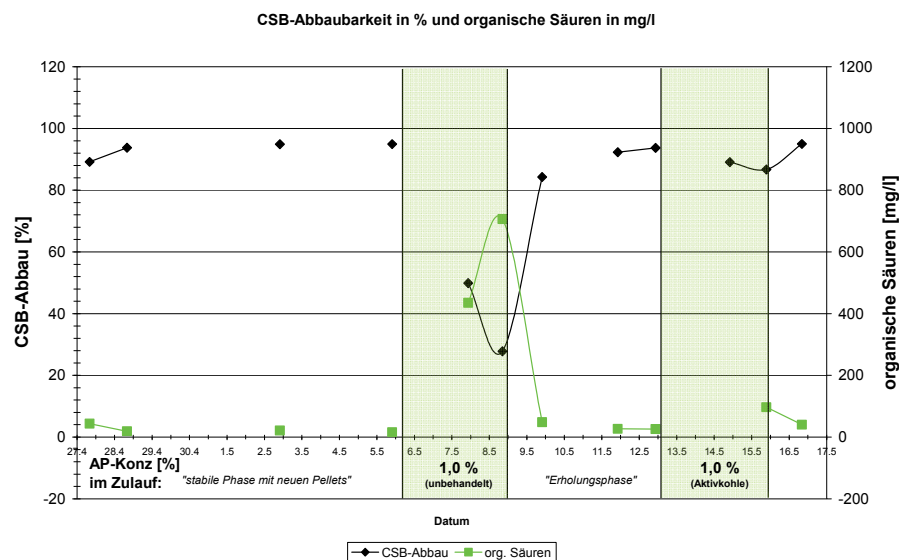
Kalk

Auch durch den Zusatz von Kalk können die kritischen Stoffe aus dem Thermo-Aufschlagsfiltrat nicht ausgefällt werden. Sobald das Thermo-Aufschlagsfiltrat in 1 %-Dosierung zugegeben wird, reduziert sich der CSB-Abbau und der Gehalt an organischen Säuren steigt deutlich an. Auch in diesem Fall ist die Hemmung reversibel, sobald die Zufuhr an Thermo-Aufschlagsfiltrat zurückgenommen wird.



Bentonit mit Aktivkohle

Durch den Zusatz von Aktivkohle wird ein anaerober Reinigungsbetrieb möglich. Bei Dosierung von 1 % Thermo-Aufschlagsfiltrat im Zulauf wird der anaerobe Abbau kaum gehemmt. Allerdings sind hierzu sehr hohe Mengen an Aktivkohle ($> 3,3 \text{ kg/m}^3$) notwendig, ein wirtschaftlicher Einsatz ist nicht gegeben.



Fazit Vorbehandlung Versuchsanlage

Keine befriedigenden Verbesserungen/Vermeidung von Störungen des anaeroben Abbaus durch:

- Bentonitbehandlung
- Kalkfällung

Verbesserungen/Vermeidung von Störungen des anaeroben Abbaus durch:

- Aktivkohlebehandlung, aber Betrieb unwirtschaftlich ($> 3,3 \text{ kg/m}^3$)

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Effekte und Ursachen

Effekte Thermopapier

Bei allen untersuchten Thermopapiersorten treten Störungen beim anaeroben Abbau auf:

Sorte 4:

Erhöhung Rest-CSB durch inerte Stoffe

Sorte 2:

Erhöhung Rest-CSB (inerte Stoffe) und hemmende Effekte

Sorte 6:

Erhöhung Rest-CSB (inerte Stoffe) und stark hemmende Effekte

Thermo Rohpapier:

Bei dem unbehandelten Papier Thermo roh werden keine Beeinträchtigungen des anaeroben Abbaus festgestellt.

Ursachen

Im Strich der Thermopapiere befinden sich für Wasserorganismen hemmend wirkende Substanzen.

Beim Einsatz von Thermopapieren zur Produktion von Papier fallen Abwässer an, die „kritische Substanzen“ gelöst enthalten. Andere, meist inert wirkende Substanzen, sind normalerweise wasserunlöslich – diese Stoffe werden über die Bildung von Schutzkolloiden (PVA, Stearate, Salicylate) im Wasser transportiert und gelangen so zur anaeroben Reinigungsstufe.

Die zur Ausbildung der Schutz-Kolloide nötigen Stoffe werden zur Erreichung desselben Zwecks bei der Streichfarbenherstellung zugesetzt.

Effekte Selbstdurchschreibepapier

Bei Selbstdurchschreibepapieren gelangen für anaerobe Organismen „schwer abbaubare“ Substanzen ins Wasser, die den Rest-CSB nach anaerober Reinigung, aber auch nach vollbiologischer Reinigung erhöhen, wenn die Aufenthaltszeiten in der nachgeschalteten Aerobie zu kurz für einen biologischen Abbau dieser Stoffe ist. Diese Stoffe sind insbesondere im Strich der Vorderseite enthalten.

Hemmende Stoffe werden aus SD-Papieren aufgrund der vorliegenden Ergebnisse nicht ins Wasser abgegeben.

Holzfreie weiße Papiere

Sie stellen keine Probleme für den anaeroben Abbauprozess dar. Solche Altpapiere können bedenkenlos in der Produktion eingesetzt werden, wenn eine Anaerobstufe betrieben wird.

6.2 Stoffe

Identifizierte Stoffe Thermopapier	<p>Im Aufschlagsfiltrat von Thermopapier befinden sich Stoffe, die teils alleine und teils zusammen toxische Effekte auf den anaeroben Abbau ausüben bzw. inert die Anaerobstufe durchlaufen. Dies sind:</p> <p>Hemmend: Stoff A, Stoff H, Inert: Stoff B, Stoff J und Stoff K</p> <p>Wahrscheinlich vermindert Stoff B die hemmenden Eigenschaften von Stoff A und Stoff H durch seine starke Adsorptionswirkung an den Schlamm, indem er eine Schutzfunktion durch Schichtbildung ausübt</p>
Identifizierte Stoffe SD-Papier	<p>Im Aufschlagsfiltrat von verschiedenen Lagen SD-Papier befinden sich Stoffe, die den anaeroben Abbau beeinflussen, da sie die Anaerobstufe inert durchlaufen. Dies sind:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Fragmente von fluoreszierenden Substanzen • Fragmente von Kapselöl-ähnlichen Verbindungen
Eintragungsmengen identifizierter Stoffe	<p>Die Eintragungsmengen der identifizierten Stoffe betragen je 0,1 % Stoffdichte (1 kg Thermo-AP je 1000 l Wasser) in Abhängigkeit von dem Flächen- und Strichgewicht sowie den Anteilen der jeweiligen Stoffe etwa:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Stoff A: 7 - 10 mg/l • Stoff B: 1 - 3 mg/l • Stoff H: 24 mg/l

6.3 Vermeidung/Bekämpfung von Störungen bei Einfluss durch Thermo- und SD-Papier

Erfolgreiche Maßnahmen	<p>Keine befriedigenden Verbesserungen/Vermeidung von Störungen des anaeroben Abbaus von Thermo-Aufschlagsfiltrat wurden erreicht durch:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Ozonbehandlung • Mikro und Ultrafiltration (5 und 10 kD) • Bentonitbehandlung • Kalkfällung • Aerobe Biomasseadsorption im Batchtest
-------------------------------	---

Erfolgreiche Maßnahmen

Verbesserungen/Vermeidung von Störungen des anaeroben Abbaus von Thermo-Aufschlagsfiltrat wurde erreicht durch:

- Aktivkohlebehandlung

Die Behandlung von Thermo-Aufschlagsfiltrat durch alleinige aerob-biologische Abwasserbehandlung scheint möglich. Die alleinige aerob-biologische Abwasserbehandlung ist insbesondere interessant, wenn Thermopapiere in einer separaten Stoffaufbereitung dem Produktionsprozess zugeführt werden. In diesem Fall sollte insbesondere die Wasserführung von den anderen Werksinternen Wasserkreisläufen getrennt sein, um die gesonderte aerob-biologische Reinigung dieser Abwässer zu ermöglichen.

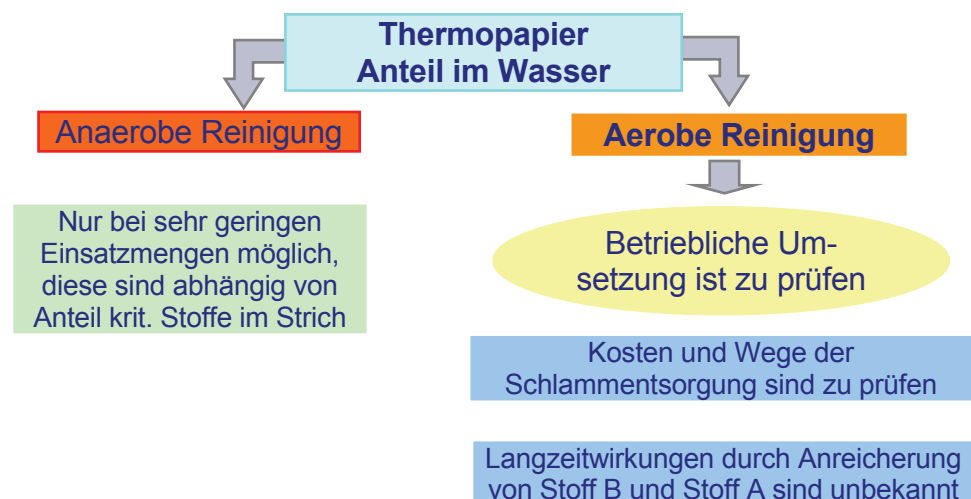
SD-Papiere

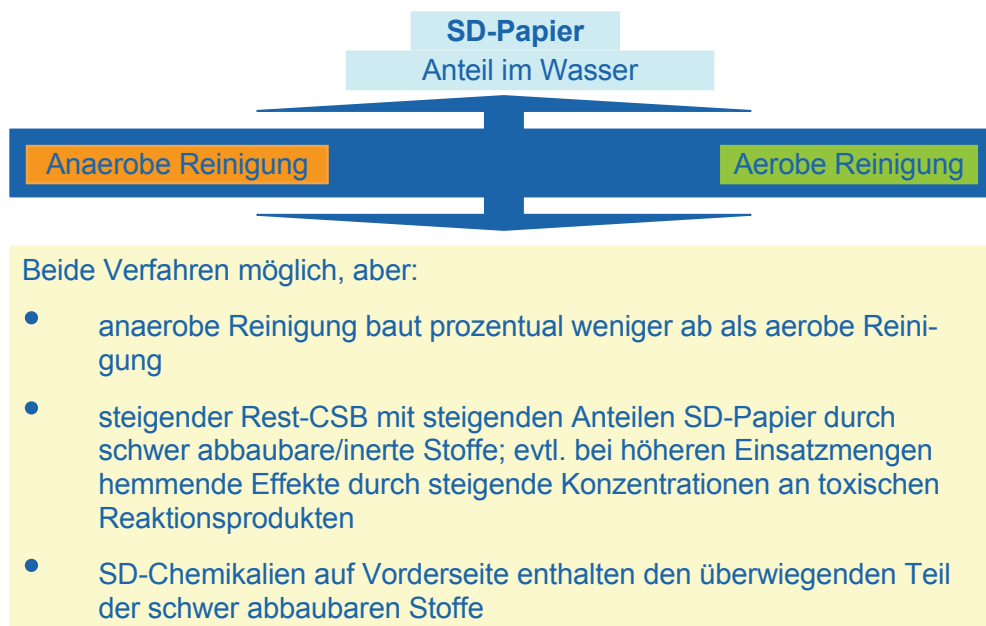
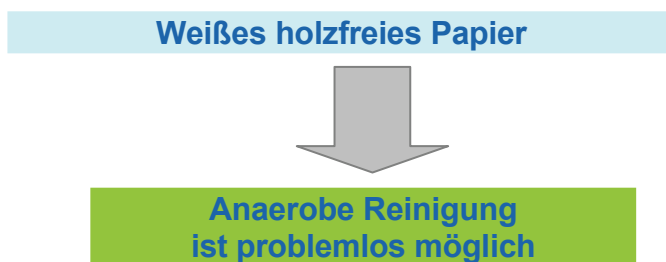
Der Eintrag von schwer abbaubaren/persistenten Stoffen durch das SD-Papier beeinträchtigt nicht den eigentlichen anaeroben Abbaubetrieb. Die Erhöhung des Rest-CSB kann einerseits durch Reduzierung der Eintragsmengen von SD-Papier gesteuert werden, andererseits kann das Reinigungsergebnis der Gesamtanlage möglicherweise durch Erhöhung der Aufenthaltszeiten in der aeroben Stufe verbessert werden.

Ob diese Maßnahmen in der Praxis umsetzbar sind, muss im konkreten Fall geprüft (ausreichendes Beckenvolumen etc.) werden. Anderweitige Maßnahmen zur Entfernung der schwer abbaubaren Stoffe sind analog zu den Thermopapieren nicht sinnvoll, da die Konzentrationen dieser Stoffe meist gering sind und die untersuchten Verfahren zu unspezifisch sind.

6.4 Bedeutung der Ergebnisse und praktische Umsetzung

Thermopapier



SD-Papier**Weißes holzfreies Papier****Ansprechpartner für weitere Informationen:**

Dipl.-Ing. (FH) Gabriele Weinberger
Tel. 089/12146-463
gabriele.weinberger@ptspaper.de

Papiertechnische Stiftung PTS
Heißstraße 134
80797 München
Tel. (089) 1 21 46-0
Fax (089) 1 21 46-36
e-Mail: info@ptspaper.de
www.ptspaper.de

Literaturverzeichnis

- 1 Schmid, F.,
Stand der Abwasserreinigung in der Papierindustrie
In: Betrieb biologischer Abwasserreinigungsanlagen – Welche Ablaufqualität brauchen Sie?
F. Schmid und H.-J. Öller (Hrsg.),
München: (PTS), 2006
PTS-Manuskript: PTS-MS 619
- 2 Schmid, F.,
Anwendbarkeit anaerober und aerober biologischer Reinigungsverfahren in Abhängigkeit der
Abwasserzusammensetzung und dem Reinigungsziel bei der Behandlung von
Papierfabriksabwässern
In: Betrieb biologischer Abwasserreinigungsanlagen – Optimale Konzepte und Vermeidung von
Betriebsstörungen
I. Demel und F. Schmid (Hrsg.),
München: (PTS), 2004
PTS-Manuskript: PTS-AR 419
- 3 Schmid, F. und G. Weinberger.
Richtlinien für den optimalen Einsatz von Anaerob-Verfahren zur Reinigung von Kreislaufwasser-
und Abwasserteilströmen der Papierindustrie
München: Papiertechnische Stiftung (PTS), 84 S.
PTS-Forschungsbericht PTS-FB 05/99
- 4 Neukum, P., Putz, H.-J. und L. Göttching
Zusammensetzung und Qualität von Altpapier in Abhängigkeit der regionalen und saisonalen
Erfassung
Schlussbericht zum AiF-Forschungsvorhaben AiF-Nr. 11420
Institut für Papierfabrikation, Technische Universität Darmstadt, 2000
- 5 N.N.
Papier 2006, Leistungsbericht der deutschen Zellstoff- und Papierindustrie
VDP (Hrsg.), 2006
- 6 Strauss, J.,
Übersicht über wichtige Papiersorten der Papierindustrie
In: N.N.
Papierherstellung für Manager und Experten - Total Immersion Course
J. Strauß (Hrsg.), München: (PTS), 2003
PTS-Manuskript: PTS-MS 397
- 7 Hamm, U., Bobek, B. und L. Göttching
Bilanzierung organischer Inhaltsstoffe bei der Papierherstellung aus Altpapier
Schlussbericht zum AiF-Forschungsvorhaben AiF-Nr. 11565
Institut für Papierfabrikation, Technische Universität Darmstadt, 2001
- 8 Krauß, P. und A. Münnich
Untersuchungen der Belastung von Alt- und Recyclingpapieren mit Chemikalien/Schadstoffen
Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg (Hrsg.)
Heft 50, 1997
- 9 Rigol, A., Latorre, A., Lacorte, S. und D. Barcelo
Determination of toxic compounds in paper-recycling process waters by gas chromatography-
mass spectrometry and liquid chromatography-mass spectrometry
Journal of Chromatography 963 (2002). S. 265-275