

Prognose der temperaturabhängigen Rest-CSB-Freisetzung

R. Spörl, A. Wagenknecht, H.-J. Öller

Inhalt

1	Zusammenfassung	2
2	Abstract	3
3	Einleitung, Problemstellung	4
4	Vorgehen	5
5	Material und Methoden	6
6	Faserstoffauswahl und methodische Untersuchungen	10
7	Darstellung des Temperatureinflusses auf die organische Filtratbelastung	11
7.1	Prognosemodelle, Prozessstufe Auflösung	12
7.2	Prognosemodelle, Prozessstufe Mahlung	14
7.3	Prognosemodelle, Prozessstufe Dispergierung	16
8	Bewertung des Temperatureinflusses auf die organische Filtratbelastung	17
8.1	Einflussgrößen der Filtratbelastung	17
8.2	Ableitung von Temperaturkoeffizienten	21
8.3	Resümee	27
9	Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen	27
	Literaturverzeichnis	30
	Glossar	31

1 Zusammenfassung

Thema	Prognose der Auswirkungen erhöhter Kreislauftemperaturen auf die Abwasserrestbelastung der Papiererzeugung
Ziel des Projektes	Das Ziel dieses Forschungsprojekts war die Ermittlung und Bewertung des Einflusses der Wasserkreislaufemperatur auf die organische Restbelastung, d.h. den biologisch nicht abbaubaren Anteil organischer Verbindungen in biologisch gereinigten Abwässern der Papierherstellung sowie die Vermeidung temperaturbedingter Erhöhungen der Rest-CSB-Belastung in den abgeleiteten Abwässern.
Lösungsweg, Ergebnisse	Von drei ausgewählten typischen Faserstoffen FST (Altpapier, TMP, Zellstoff) wurde unter Variation der Temperatur im Bereich von 20 bis 60°C und Stoffdichten von 2 % bis 6 % (8% bei Altpapier, TMP) Filtrate gewonnen und deren CSB und Rest-CSB (rCSB) bestimmt. Um den Einfluss energieintensiver Prozessstufen auf die Filtratbelastung zu erfassen wurden Faserstoffsuspensionen einer Mahlung bzw. der Dispergierung (Altpapier) mit variiertem Energieeintrag unterworfen. Für die Temperaturabhängigkeit der CSB- und rCSB-Belastung wurden folgende Koeffizienten ermittelt: 0,4 -2,0 mg CSB/g FST*10K (abhängig von Rohstoff und Prozessstufe) bzw. 0,2 mg rCSB/g FST*10K (rohstoff- und verfahrensabhängig). Diese Temperaturkoeffizienten sind stoffdichteabhängig und für eine typische Stoffdichte von 4% angegeben.
Schlussfolgerung und Nutzen	<p>Eine Erhöhung der Prozesstemperatur führt immer zu einer Erhöhung des CSB und des Rest-CSB des Abwassers der Papiererzeugung. Damit ist eine erhöhte Belastung der Abwasseranlage verbunden. CSB- und rCSB-Belastung steigen im gleichen Verhältnis, eine überproportionale Emission biologisch nicht abbaubarer Stoffe ist deshalb nicht zu erwarten.</p> <p>Die temperaturbedingte Erhöhung der Prozesswasserbelastung ist bei Stoffdichten kleiner 4% überproportional. Bei größeren Stoffdichten ist der Temperatureinfluss geringer. Eine temperaturbedingte Frachterhöhung kann demnach durch eine Erhöhung der Stoffdichte zumindest partiell kompensiert werden. Dieser Effekt ist unabhängig von dem eingesetzten Faserrohstoff. Altpapier, TMP oder Zellstoff verhalten sich in den untersuchten Prozessstufen prinzipiell ähnlich.</p> <p>Ein wirtschaftlicher Nutzen ergibt sich für Papierfabriken vor allem durch die Möglichkeit auch energetische Optimierungspotenziale zu nutzen und Grenzwertüberschreitungen zu vermeiden. Für eine Papierfabrik mit einer Jahresproduktion von 100.000 t kann ein jährlicher Mehrerlös von 0,2 - 0,6 Mio. Euro erwartet werden.</p>
Danksagung	Das Forschungsvorhaben IGF 14696 BR der Forschungsvereinigung PTS wurde im Programm zur Förderung der „Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie über die AiF finanziert. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

2 Abstract

Theme	Prediction of the impact of discharge temperatures on the residual COD in paper mill effluents
Project objective	The general aim of this project was to identify and evaluate the effect of water loop temperature on the residual load, i.e. the non biodegradable organic constituents of biologically treated effluents of the papermaking process, in order to prevent an increase in the residual COD of discharged effluents.
Methods and results	<p>Three typical fiber raw materials FRM (recovered paper, thermo-mechanical pulp –TMP- and chemical pulp) were selected and disintegrated. Variation of temperature was in the range of 20 to 60°C and of stock consistencies between 2% and 6% (8% in the case of recovered paper). The resulting filtrates were analysed to detect COD and residual COD (rCOD). To study the effect of energy-intensive process steps on the filtrate load, the fibre suspensions were refined and disperged (recovered paper) with varying energy inputs.</p> <p>The temperature dependency of the COD - and rCOD load was characterised by the following coefficients: 0.4 – 2.0 mg COD/g FRM*10K (depending on raw materials and process step) and 0.2 mg rCOD/g FRM*10K (irrespective of FRM and process), respectively. These temperature coefficients depend on the stock consistency and are given for 4%.</p>
Conclusions and economical benefit	<p>Increasing process temperature levels generally tends to raise the levels of the COD and rCOD of the paper mill effluents and consequently cause an increased load in the effluent treatment plant. COD and rCOD are directly proportional; any additional rCOD load induced by non-biodegradable substances was therefore not expected.</p> <p>The temperature-induced increase in the organic load of the process water at stock consistencies lower than 4% is disproportionately high. The influence of temperature is less at higher consistencies. The temperature-induced increase in the process water load may be reduced by increasing the stock consistency, at least in part. This effect is independent of the FRM used. Recovered paper, TMP or chemical pulp show nearly the same behaviour in these processes.</p> <p>An economical benefit for paper mills results from the possibility of using energetic optimisation potentials and of avoiding a violation of limit values. The expected benefit for a smaller paper mill with an annual production of 100.000 t is between 0.2 and 0.6 Mio. Euro.</p>
Acknowledgement	The IGF 14696 BR research project of the research association PTS was funded within the scope of the "Industrial Co-operative Research" (IGF) promotion programme 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 warm gratitude for this support.

3 Einleitung, Problemstellung

Wassernutzung, Frischwasser-verbrauch	Die Papiererzeugung ist mit einer intensiven Wassernutzung verbunden. Menge und Güte des verfügbaren Wassers entscheiden wesentlich über mögliche Produktionskapazitäten und Produktqualitäten. Die Entwicklung der Kreislaufschaltungen hat gegenwärtig einen technologischen Stand erreicht, der nur noch eine geringe Verminderung des Frischwassereinsatzes erlaubt.
Kreislauf-einengung und Maßnahmen zur Kreislauf-entlastung	Als Folge von Kreislauf-einengungen kommt es häufig, bedingt durch die Anreicherung organischer bzw. anorganischer Inhaltsstoffe in den Prozesswässern, zu Qualitätseinbußen, Produktionsstörungen durch Korrosion bzw. Schleim- und Geruchsbildung. Um diese nachteiligen Folgen zu begrenzen werden u.a. chemisch-mechanische Verfahren (Mikroflotation) in Verbindung mit der Anwendung chemischer Hilfsmittel und einer konsequenten Kreislauf-trennung mit Gegenstromführung des Frischwassers eingesetzt.
Organische Abwasser-restbelastung und deren Quellen	Weitgehend unabhängig vom angewandten Abwasserreinigungsverfahren verbleibt in den biologisch gereinigten Abwässern eine über den Summenparameter CSB ausweisbare organische Restbelastung. Als Quellen dieser kommen vorrangig die in Abhängigkeit von dem erzeugten Produkt eingesetzten Roh- und Hilfsstoffe sowie Prozessstufen zur Faserstoffaufbereitung mit intensiven mechanischen bzw. chemischen Verfahren in Betracht.
Stoffliche Aspekte der organischen Restbelastung	Die im Prozessabwasser gelösten organischen Verbindungen können sehr komplexer Natur sein. Sie können einerseits vom Faserrohstoff abgelöste Komponenten mit cellulose- oder ligninverwandter Herkunft sein, andererseits kann es sich um nicht retendierte Anteile eingesetzter Hilfsmittel der Papiererzeugung (synthetische polymere Additive, Stärke u. ä.) handeln. Die gelösten organischen Inhaltsstoffe sind zum überwiegenden Teil biologisch abbaubar. Der biologisch nicht eliminierbare Anteil beträgt abhängig von den Randbedingungen der Papierproduktion ca. 5 - 25% des gesamten CSB.
Papierherzeugung, Energieeintrag	Bei der Papierherstellung wird in verschiedenen Verfahrensstufen Energie in die Faserstoffsuspension eingetragen. Ein erheblicher Eintrag erfolgt im Bereich der Altpapierverarbeitung in der ersten Prozessstufe der Zerfaserung/Auflösung des Rohstoffes. Weitere Energieeinträge sind in den Prozessschritten Mahlung und Dispergierung gegeben. In diesen Stufen wird mechanische Energie eingetragen, die in thermische Energie umgewandelt wird. In der Dispergierung erfolgt zusätzlich eine Erwärmung durch Dampfeintrag, um die gewünschten hohen Dispergiertemperaturen zu erreichen.
Wasserkreislauf-schließung, Temperatur	Die sich in den Wasserkreisläufen einstellenden Prozesstemperaturen sind sowohl vom Energieeintrag dieser Prozesse als auch vom Grad der Kreislauf-schließung abhängig. Je geringer der Frischwassereinsatz, d.h. je weiter der Kreislauf eingengt ist, desto höher ist das Temperaturniveau.

Höhere Prozesstemperaturen, Vor- und Nachteile Höhere Temperaturen können Vorteile aufweisen, wie z.B. eine verbesserte Entwässerung der Fasersuspension und eine damit verbundene erhöhte Produktivität der Anlagen bei vermindertem Energiebedarf. Diesen wirtschaftlichen Vorteilen stehen jedoch auch mögliche, nachteilige Effekte gegenüber. Dies sind z.B. die Intensivierung mikrobieller Stoffwechselprozesse, die Verminderung der Effektivität von Vakuumpumpen, eine Beeinträchtigung der Wirkung von Additiven und Hilfsmitteln, die Anreicherung von störenden Inhaltsstoffen im Prozesswasser und letztendlich damit eine Verschlechterung der Produktqualität.

Problemstellung Inwieweit die Abwasserbelastung, insbesondere die Belastung mit biologisch nicht abbaubaren organischen Stoffen (rCSB) durch die Temperatur beeinflusst wird, ist bislang unbekannt. Da eine Temperaturerhöhung in der Regel zu einer Beschleunigung aller physikalischen, chemischen und biologischen Prozesse führt, ist ein Einfluss zu erwarten. Einzelne praktische Erfahrungen bei der Umsetzung von Optimierungsmaßnahmen in Papierfabriken deuten darauf hin, dass mit einem Temperaturanstieg im Wasserkreislaufsystem auch eine Erhöhung der CSB- bzw. rCSB-Fracht einhergeht.

4 Vorgehen

Übersicht Die zur Lösung der Problemstellung angewandte Vorgehensweise zeigt die nachstehende Tabelle im Überblick.

Arbeitsschritt	Vgl. Punkt	Tätigkeit/Zielstellung
Faserstoffauswahl, methodische Untersuchungen	6	Auswahl und Charakterisierung repräsentativer Faserrohstoffe
		Grundlegende methodische Untersuchungen zur Gewinnung von Stoffsuspensionen und Filtraten
Erfassung des Temperatureinflusses auf die organische Restbelastung	7	Laborversuche (Prozessstufe Auflösung), Ermittlung der Filtratbelastungen und Durchführung von Abbautests
		Technikumsversuche (Mahlung, Dispergierung), Ermittlung der Filtratbelastungen und Durchführung von Abbautests
Bewertung des Temperatureinflusses, Ableitung von Prognosemodellen	8	Aufbereitung und Auswertung der Versuchsdaten, Ableitung von Berechnungsmodellen
		Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse, Ableitung von Schlussfolgerungen und Empfehlungen

5 Material und Methoden

Faserstoffe

Um eine möglichst umfassende Aussage zu verschiedenen Produktionen treffen zu können, wurden für die Untersuchungen die nachstehend aufgeführten typischen Faserstoffe ausgewählt::

Tab. 1 Faserstoffe

Faserstoff	Sorte	Charakteristika	Prozessstufe
Altpapierstoff	Graukarton (Sorte 1.03 nach [1])	Dichte: 0,6 g/cm ³ Flächenmasse: 420 g/m ² Ligningehalt: 13,7 % bedruckte Musterbögen	Auflösung, Mahlung, Dispergierung
Holzstoff	TMP-Stoff	Dichte: 0,2 g/cm ³ Ligningehalt: 28,7 % getrocknete Stoffprobe	Auflösung, Mahlung
Zellstoff	Ungebleichter Sulfatzellstoff (Langfaser/-Kiefer)	Dichte: 0,8 g/cm ³ Flächenmasse: 700 g/m ² Ligningehalt: 3,6 % Kappa (ISO 302): 36 - getrocknete Stoffplatten	Auflösung, Mahlung

Wasserqualitäten (Faserstoffauflösung)

Zur Auflösung der Faserstoffe wurden die folgenden Wasserqualitäten eingesetzt:

Tab. 2 Wasserqualitäten

Wasser	Charakteristik	Einsatz
Modellwasser	Leitfähigkeit: 1000 µS/cm Ca-Gehalt: 218 mg/l pH-Wert: 6,4 -	Methodische Voruntersuchungen
Destilliertes Wasser (Deionat)	Leitfähigkeit: < 2,0 µS/cm Ca-Gehalt: < 0,02 mg/l pH-Wert: 8,0-8,4 -	AP, TMP, ZS (Auflösung)
Frischwasser (Leitungswasser)	Leitfähigkeit: 265 µS/cm Ca-Gehalt: 44 mg/l pH-Wert: 8,2 -	AP, TMP, ZS (Mahlung) AP (Dispergierung)
Prozesswasser aus AP-Auflösung/-Eindickung	Leitfähigkeit: 745 µS/cm Ca-Gehalt: 110 mg/l pH-Wert: 7,4 - CSB: 650 mg/l	AP (Dispergierung)

Zerfaserung

Die Auflösung der Faserstoffe im Labormaßstab erfolgte bei Stoffdichten bis maximal 4% unter Einsatz eines temperierbaren, 2.000 ml fassenden Standard-Aufschlaggerätes (Labordesintegrator) [2]. Der spezifische Energieeintrag variierte dabei in Abhängigkeit von dem eingesetzten Faserstoff, der Stoffdichte und der Temperatur. Der Durchschnittswert betrug ca. 30 kWh/t. Um eine effektive, praxisrelevante Zerfaserung bei Stoffdichten > 4% zu realisieren, wurde ein kleintechnischer, beheizbarer Technikums-Pulper mit einem Arbeitsvolumen von 50 bis 150 l eingesetzt.

Tab. 3 Auflösung, Versuchsparameter

Faserstoff	Labor	Technikum
Altpapierstoff	2%, 4% SD, 20.000 U, T= 20 ... 60°C	6%, 8% SD, 20min, 1.000 U*min ⁻¹ , T= 20 ... 60°C
Holzstoff (TMP)	2%, 4% SD, 20.000 U, T= 20 ... 60°C	6%, 8% SD, 20min, 1.000 U*min ⁻¹ , T= 20 ... 60°C
Zellstoff	2%, 4% SD, 20.000 U, T= 20 ... 60°C	6% SD, 20min, 1.000 U*min ⁻¹ , T= 20 ... 60°C

Mahlung

Die Mahlung der Faserstoffe erfolgte unter Nutzung eines kleintechnischen Refiners. Um die verfahrensbedingte Verdünnung des Faserstoffs beim Eintrag in das Mahlaggregat zu kompensieren, wurden die Rohstoffe zunächst bei Stoffdichten zwischen 3 und 8% zerfasert.

Tab. 4 Mahlung, Versuchsparameter

Faserstoff	Stoffzerfaserung	Versuchseinstellungen
Altpapierstoff	5 ... 8% SD, 15 min, 1.200 U min ⁻¹ , T= 40°C	SD: - Altpapierstoff 4 ... 6%, - Holzstoff 2 ... 4% (+), - Zellstoff 4 ... 6%, spez. Mahlenergie: 0 - 200 kWh/t, spez. Kantenbelastung: 1,5 Ws/m, Schnittwinkel: 60 °
Holzstoff (TMP)	3 ... 6% SD, 20 min, 1.000 U min ⁻¹ , T= 50°C	
Zellstoff	5 ... 8% SD, 15 min, 1.200 U min ⁻¹ , T= 40°C	
(+) wegen der starken Quellung des TMP-Stoffs konnten Stoffdichten über 4% nicht verarbeitet werden.		

Dispergierung Zur Dispergierung wurde der Altpapierstoff zunächst bei ca. 10% Stoffdichte im Pulper nass zerfasernd. Um praxisrelevante Versuchsbedingungen einzustellen, musste vor der Dispergierung eine Eindickung der Faserstoffsuspension erfolgen.

Tab. 5 Dispergierung, Versuchsparameter

Faserstoff	Stoffvorbereitung	Versuchseinstellungen
Altpapierstoff	<i>Zerfaserung:</i> ca. 10% SD, (Leitungswasser) 20 min bei 690 min ⁻¹ , T= 30°C <i>Eindickung:</i> Absetzkasten, Zentrifuge	SD: 40%, spez. Energieeintrag: 0 - 300 kWh/t, Dispergiernitur Typ A, Scheibenabstand: 0,6 -1,0 (6) mm, Drehzahl: ca. 2.000 min ⁻¹

Konditionierung der Faserstoffsuspensionen

Wie die Erzeugung und Konditionierung der Faserstoffsuspensionen zur Gewinnung repräsentativer Filtratproben in den Prozessstufen erfolgte, zeigt die Tabelle.

Tab. 6 Erzeugung und Konditionierung der Stoffsuspensionen

Prozess	Gerät/Aggregat	Vorbereitung	Nachbereitung
Auflösung	Desintegrator (Labor)	Einweichen des Faserstoffs (1-2h) bei Raumtemperatur, Temperieren auf Prozesstemperatur, Desintegration	Lagerung bei Prozesstemperatur über Nacht
	Pulper (Technikum)	Einweichen des Faserstoffs (1-2 h) mit temperierten Wasser, Desintegration	
Mahlung	Refiner (Technikum)	Faserstoff-Auflösung mit Frischwasser, Mahlung unter Variation des Energieeintrages (Temperatur)	
Dispergierung	Disperger (Technikum)	Faserstoff-Auflösung mit Frischwasser, Eindickung, Dispergierung unter Variation des Energieeintrages (Temperatur)	Verdünnung der Stoffsuspensionen mit Filtrat der Eindickung bzw. dest. Wasser auf 10% SD vor der Lagerung bei Prozesstemperatur über Nacht

**Filtrations-
bedingungen**

Zur Filtratgewinnung erwies sich das folgende schrittweise Vorgehen als zweckmäßig und wurde deshalb in den Versuchsserien angewandt:

- (1) Grobabtrennung des Faserstoffs mittels Büchner-Trichter,
- (2) Filtration durch Papierfilter (Schwarzband) bzw.
- (3) Filtration durch 0,45 µm Membranfilter (CSB-Filtratanalytik).

**Analysen-
methoden**

Neben der anschließend detaillierter beschriebenen Methodik zur Ermittlung der organischen Restbelastung (rCSB) wurden die folgende Methoden der Standardanalytik angewandt:

Tab. 7 Analysenmethoden, Standardanalytik

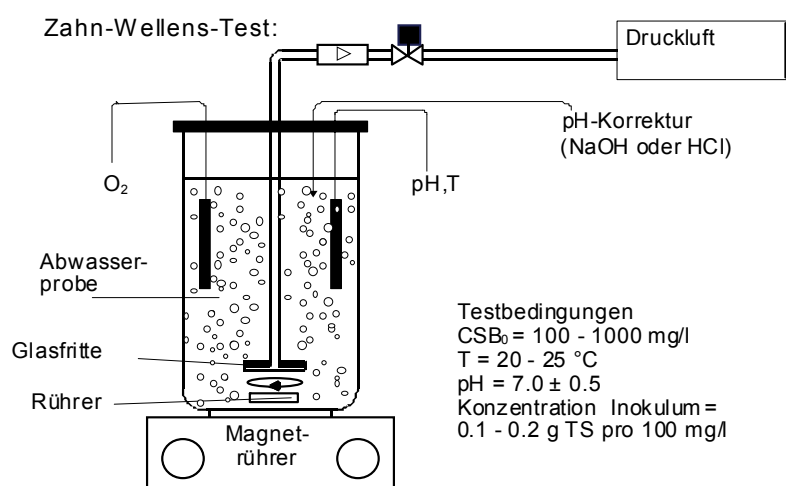
Parameter	Methode
BSB ₅	Verdünnungsmethode nach DIN 38409, Teil
CSB	(ST-CSB) Küvettentest nach DIN ISO 15705
TS	Filtrattrockenrückstand nach DIN 38409, Teil 1
AFS	Abfiltrierbare Stoffe nach DIN 38409, Teil 2
pH-Wert	pH-Elektrode nach DIN 38404, Teil 5

**Testmethode zur
Bestimmung der
organischen
Restbelastung**

Ein PTS-Forschungsvorhaben zu methodischen Aspekten der Bestimmung der organischen Restbelastung biologisch gereinigter Papierfabriksabwässer [3] führte zum Ergebnis, dass eine statische Methode in Anlehnung an den genormten Zahn-Wellens-Test [4] gegenüber anderen Testmethoden Vorteile bietet. Deshalb wurde auch in diesem Projekt auf eine derartige Methode orientiert.

Testanordnung

Die Abbildung zeigt schematisch den Versuchsaufbau der Durchführung statischer Eliminationstests.

**Abb. 1 Testanordnung zur rCSB-Bestimmung**

Testbedingungen Die Testdurchführung erfolgte auf Basis der in [3] fixierten Testbedingungen. Zur CSB-Analytik wurden generell membranfiltrierte Proben eingesetzt. Als Inokulum diente Belebtschlamm der Endstufe einer biologischen Anlage zur Reinigung von Papierfabriksabwasser. Die Testansätze wurden jeweils als Doppelbestimmung mit konstanter Probenverdünnung ausgeführt. Zusätzlich zu den Testansätzen wurden Blindwert- und Referenzansätze untersucht.

Rest-CSB-Berechnung Am Testende wurde die CSB-Konzentration in den Testansätzen bestimmt und unter Berücksichtigung der Probenverdünnung der Rest-CSB der Faserstofffiltrate ohne Blindwertberücksichtigung wie folgt berechnet:

$$rCSB [mg/l] = V_{\text{Testansatz}} / V_{\text{Faserstofffiltrat}} \times CSB_{\text{Testansatz}}$$

$V_{\text{Testansatz}}$	Gesamtvolumen des Testansatzes in ml
$V_{\text{Faserstofffiltrat}}$	Volumenanteil des Faserstofffiltrates im Testansatz in ml
CSB_{Ansatz}	CSB-Konzentration im Testansatz (Testende) in mg/l

6 Faserstoffauswahl und methodische Untersuchungen

Faserstoffauswahl Für die Untersuchungen wurden Faserstoffe ausgewählt, die weitgehend repräsentativ für die in unterschiedlichen Produktionsanlagen eingesetzten verschiedenartigen Rohstoffe sind. Ein Ziel war es dabei, ein weites Rohstoffspektrum abzudecken. Die Auswahl der Faserrohstoffe erfolgte auch unter dem Aspekt ihrer CSB-Abgabe [5]. Diesbezüglich wiesen die eingesetzten Stoffe, mit 3 g/kg (Zellstoff) bis hin zu ca. 20 g/kg (TMP), große Differenzen auf.

In den Prozessstufen Auflösung/Zerfaserung und Mahlung erfolgten die Untersuchungen an einem Altpapierstoff der nach [1] unteren Sorten (Graukarton), einem typischen thermomechanisch erzeugten Holzstoff sowie einem repräsentativen, ungebleichten Langfaserzellstoff. Für die Dispergierungsversuche im halbtechnischen Maßstab wurde ausschließlich Altpapierstoff eingesetzt.

Lösewasser und CSB-Freisetzung Um den Einfluss verschiedener Wasserqualitäten (u.a. Ca-Konzentration, Leitfähigkeit, pH-Wert) auf die CSB- bzw. rCSB-Freisetzung einschätzen zu können, wurden Untersuchungen an den nachstehenden Stoff-/Wassersystemen durchgeführt:

Tab. 8 Auflösung/-zerfaserung, unterschiedliche Wasserqualitäten

FST	SD	T	Wasserqualität
AP	2%, 6%	20°C, 60°C	Modell-, Leitungs- u. dest. Wasser
TMP	2%	20°C, 60°C	Modell-, Leitungs- u. dest. Wasser
ZS	2%	20°C, 60°C	Modell-, Leitungs- u. dest. Wasser

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigten, dass, weitgehend unabhängig vom eingesetzten Lösewasser, vergleichbare Filtrateigenschaften erhalten werden konnten.

Kennziffern zur Bewertung der organischen Belastung der Faserstofffiltrate

Zur Charakterisierung der organischen Inhaltsstoffe der Faserstofffiltrate wurden die nachstehenden Kenngrößen herangezogen:

- CSB-, rCSB-Werte in mg/l,
- Quotient aus rCSB und CSB in mg/g und
- spezifischer CSB bzw. rCSB in g/kg Faserstoff

Die CSB- bzw. rCSB-Konzentrationen quantifizieren summarisch die in den Filtraten enthaltenen organischen Inhaltsstoffe in ihrer Gesamtheit bzw. die unter aeroben Testbedingungen nicht eliminierbaren organischen Komponenten. Als relative Kennziffer charakterisiert der Quotient aus rCSB und CSB die nichteliminierbaren Anteile des Filtrat-(Gesamt)-CSB. Durch die spezifischen Kennziffern erfolgt der Bezug zum Faserstoff.

7 Darstellung des Temperatureinflusses auf die organische Filtratbelastung

Modellbildung, Vorgehen

Die Planung der Versuche und die Analyse der ermittelten Untersuchungsdaten (Versuchsplanauswertungen) erfolgte nach statistischen Prinzipien unter Nutzung einer speziell zur statistischen Versuchsplanung und –auswertung konzipierten PC-Software (MODDE). Die Vorteile dieses Vorgehens lagen in einem mit deutlich reduziertem Versuchsaufwand realisierten, statistisch gesicherten Informationsgewinn.

Als Einfluss- bzw. Zielgrößen wurden definiert:

Tab. 9 Prognosemodelle (T, SD), Einfluss- und Zielgrößen

Prozessstufe	Einflussgröße	Zielgröße
Auflösung/ Zerfaserung	Temperatur, Stoffdichte	CSB-, rCSB
Mahlung	Energieeintrag, Temperatur Stoffdichte	CSB-, rCSB
Dispergierung	Energieeintrag, Temperatur Stoffdichte	CSB-, rCSB

Ergebnisdarstellung

Um die Übersichtlichkeit zu wahren, wurden in den nachfolgenden Grafiken die Mittelwerte der Einzelmessungen und die aus den ermittelten Modellgleichungen berechneten korrespondierenden Modellwerte (rCSB) dargestellt. Damit wird ein direkter Vergleich von Versuchs- und Modellergebnissen möglich. Die ebenfalls ermittelten CSB-Modellgleichungen sind in der Tab. 10 am Ende des Abschnittes zu finden.

7.1 Prognosemodelle, Prozessstufe Auflösung

Altpapierstoff

Die Abb. 2 zeigt die rCSB-Werte der Altpapierstofffiltrate in Abhängigkeit von der Temperatur und der Stoffdichte.

Eine höhere Temperatur als auch Stoffdichte führen generell zu erhöhten organischen Filtratbelastungen (CSB, rCSB). Der Temperatureinfluss ist linear. Der Einfluss der Stoffdichte auf den Rest-CSB ist im Vergleich zum CSB weniger stark ausgeprägt. Zur Modellgüte kann angemerkt werden, dass die Modellanpassung an die Messwerte im Falle des CSB-Modells wesentlich besser gelang, was sich auch im Bestimmtheitsmaß R^2 (CSB: 0,91, rCSB: 0,58) widerspiegelt.

rCSB = f(T, SD)
Altpapierstoff

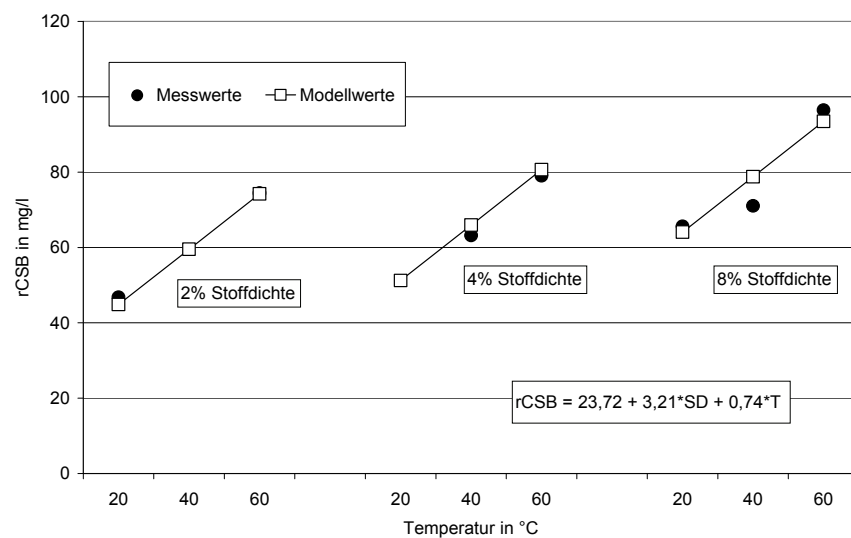


Abb. 2 Altpapierstoff-Auflösung, rCSB-Filtratbelastung

Holzstoff (TMP)

Die nächste Abbildung verdeutlicht die Temperatur- und Stoffdichteabhängigkeit der organischen Belastung der Holzstofffiltrate. Diese steigt mit Erhöhung der Prozesstemperatur und der Stoffdichte linear an. Die Temperaturabhängigkeit des Filtrat-CSB ist im Vergleich zur AP-Auflösung stärker ausgebildet, die des rCSB dagegen etwas geringer. Bei der Generierung linearer Modelle, die die Temperatur- und Stoffdichteabhängigkeit der organischen Filtratbelastung im Falle der TMP-Auflösung beschreiben, wies auch hier das CSB-Modell ($R^2=0,93$) eine wesentlich bessere Modellgüte als das rCSB-Modell ($R^2=0,60$) auf. Dies ist in der (generell) stärkeren Streuung der rCSB-Messwerte begründet. Dennoch gelang es, den Temperatur- bzw. Stoffdichteinfluss auf die organische Filtratrestbelastung statistisch gesichert zu ermitteln.

rCSB = f (T, SD)
TMP

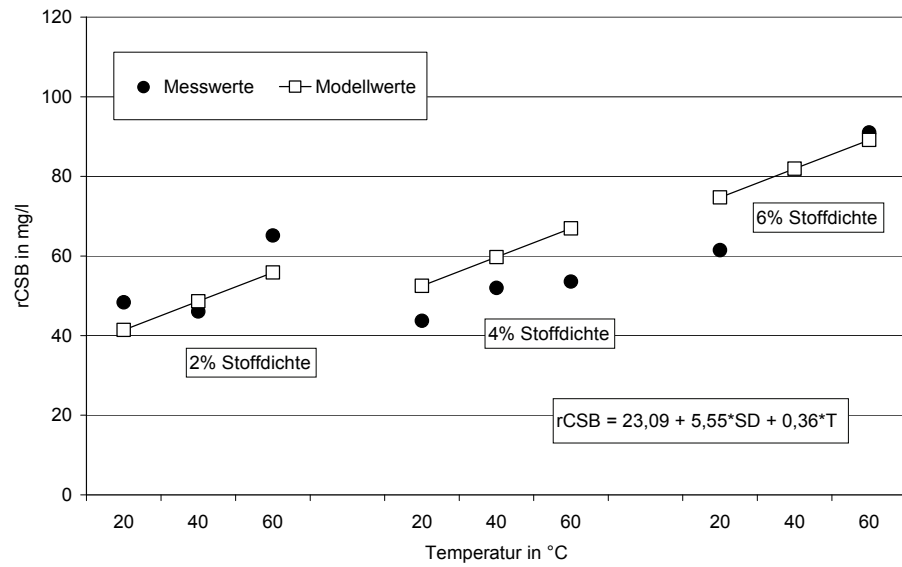


Abb. 3 Holzstoff (TMP)-Auflösung, rCSB-Filtratbelastung

Zellstoff-
Auflösung

Höhere Prozesstemperaturen als auch Stoffdichten führten auch bei der Zellstoffzerfaserung zur Erhöhung der organischen Filtratbelastungen. Die nachfolgende Grafik veranschaulicht die lineare Temperatur- und Stoffdichteabhängigkeit der CSB- bzw. rCSB-Werte der Zellstofffiltrate. Wechselwirkungseffekte zwischen den Einflussgrößen Temperatur und Stoffdichte sind vernachlässigbar. Insbesondere das im Falle der Zellstoffauflösung generierte Modell zur Bewertung der temperaturbedingten Erhöhung des Rest-CSB zeigte eine gute Übereinstimmung zwischen Modell- und realen Messwerten ($R^2 = 0,96$).

rCSB = f (T, SD)
Zellstoff

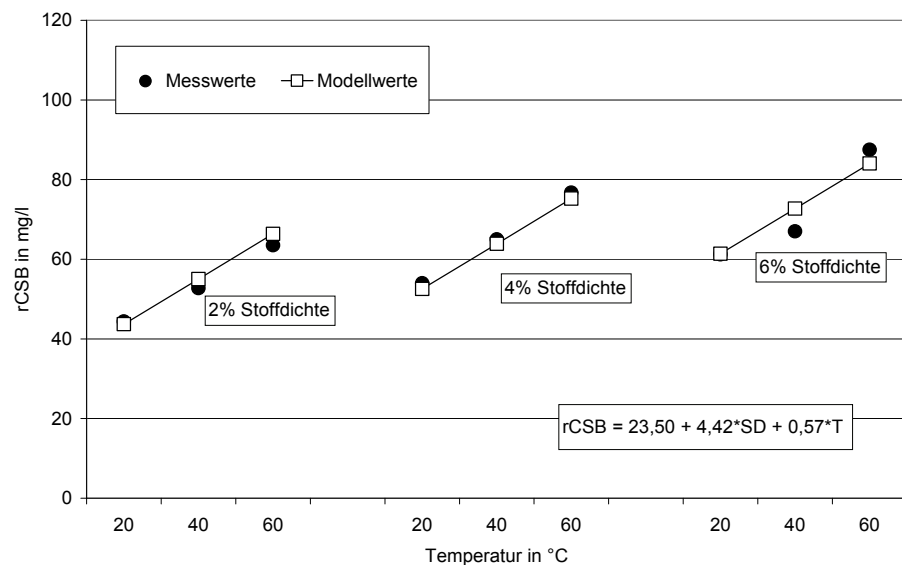


Abb. 4 Zellstoff-Auflösung, rCSB-Filtratbelastung

7.2 Prognosemodelle, Prozessstufe Mahlung

Altpapierstoff

Da in der Prozessstufe Mahlung generell der spezifische Energieeintrag als Steuergröße diente, wird in der Abbildung die Filtratbelastung (rCSB) in Abhängigkeit von der eingetragenen spezifischen Mahlenergie und der Stoffdichte dargestellt. Um den Effekt der energiebedingten Temperaturerhöhung zu verdeutlichen, werden außerdem Modellgleichungen angegeben, die neben den Stoffdichte- auch den Temperatureinfluss charakterisieren.

Für die Energie- bzw. Temperaturabhängigkeit der organischen Filtratbelastung wurden wie schon bei der Auflösung/Zerfaserung lineare Zusammenhänge gefunden. Während der Energie-/Temperatureinfluss auf den Filtrat-CSB statistisch gesichert und mit hoher Modellgüte nachgewiesen werden konnte, ließ sich bei der rCSB-Modellierung nur die Stoffdichteabhängigkeit der organischen Restbelastung mit einem geringen Modellfehler herausarbeiten.

rCSB =
f(W_{spez}, SD)
Altpapierstoff

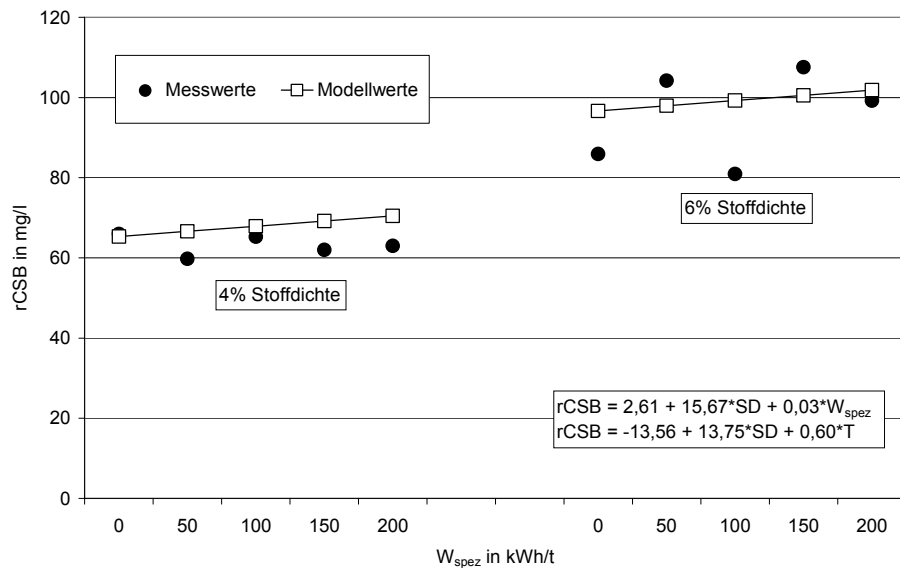


Abb. 5 Altpapierstoff-Mahlung, rCSB-Filtratbelastung

Holzstoff (TMP)

Für die Filtrate der Holzstoffmahlung zeigte sich ein ähnliches Bild wie bei den AP-Mahfiltraten. Mit steigender Mahlenergie erhöhte sich sowohl die CSB-Filtratbelastung als auch die Rest-CSB-Belastung. Der Energieeinfluss war auch hier linear. Eine höhere Stoffdichte führte zur Erhöhung der Filtratbelastung. Der Stoffdichteinfluss auf die Restbelastung ist im Vergleich zum CSB schwächer ausgeprägt. Die Qualität des erstellten CSB-Modells war deutlich besser als die des rCSB-Modells, welches den Energie-/Temperatureinfluss nur mit grenzwertiger statistischer Sicherheit widerspiegelt.

rCSB =
f(W_{spez}, SD)
TMP

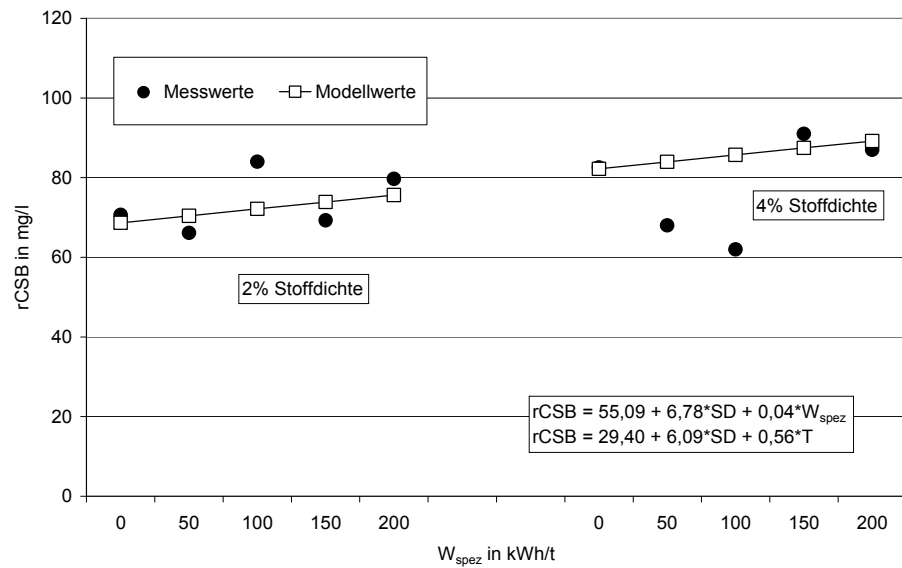


Abb. 6 Holzstoff (TMP)-Mahlung, rCSB-Filtratbelastung

Zellstoff-Mahlung

Die CSB-Filtratbelastung der Zellstoffsuspensionen erhöhte sich mit steigendem Eintrag von Mahlenergie. Auch hinsichtlich des Temperatureffektes ergaben sich statistisch gesicherte lineare Abhängigkeiten. Die Auswertung der Messdaten führte zu Modellen, die mit R²= 0,98 für den Energie- bzw. R²= 0,97 für den Temperatureinfluss eine gute Übereinstimmung von Modell- und Messwerten zeigen. Bezüglich der rCSB-Filtratbelastung konnten aufgrund stark streuender Messwerte keine Modelle generiert werden, die die betrachteten Zusammenhänge mit der erforderlichen Präzision beschreiben. Dies betraf sowohl den Energie-/Temperatur- als auch den Stoffdichte einfluss, weshalb in diesen Abbildungen auch auf die Angabe von Modellgleichungen verzichtet wurde.

rCSB =
f(W_{spez}, SD)
Zellstoff

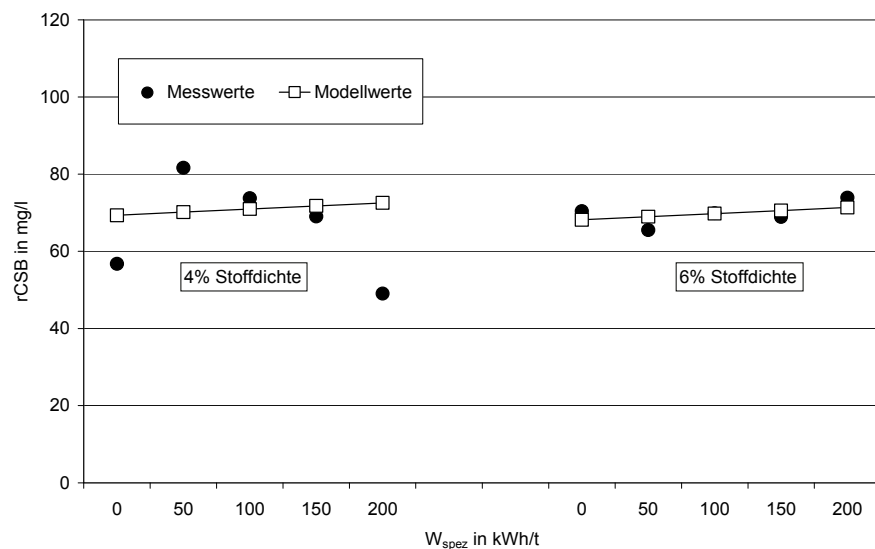


Abb. 7 Zellstoff-Mahlung, rCSB-Filtratbelastung

7.3 Prognosemodelle, Prozessstufe Dispergierung

Altpapierstoff

Die nachfolgende Grafik zeigt die organische Filtratrestbelastung (rCSB) der nach Dispergierung des Faserstoffs im Scheibendisperger erhaltenen Altpapierstofffiltrate. Im Vergleich zum unbehandelten Faserstofffiltrat (Nullprobe) steigt der Rest-CSB mit zunehmendem Energieeinsatz (Temperatur) linear an. Je nachdem ob die Rückverdünnung der Dispergiersuspensionen auf 10% Stoffdichte mit destilliertem Wasser oder Prozesswasser (Filtrat der Stoffeindickung) erfolgte (vgl. Tab. 6), ergaben sich unterschiedliche Niveaus der Filtratbelastung.

Die Modelle für die CSB- und rCSB-Filtratbelastung wiesen eine gute Qualität auf, so dass der Einfluss des spezifischen Energieeintrags bzw. der Prozess-temperatur auf die Zielgrößen unter den vorliegenden Rahmenbedingungen (Versuchsdurchführung, -fehler) als statistisch gesichert gelten kann.

$rCSB = f(W_{spez})$

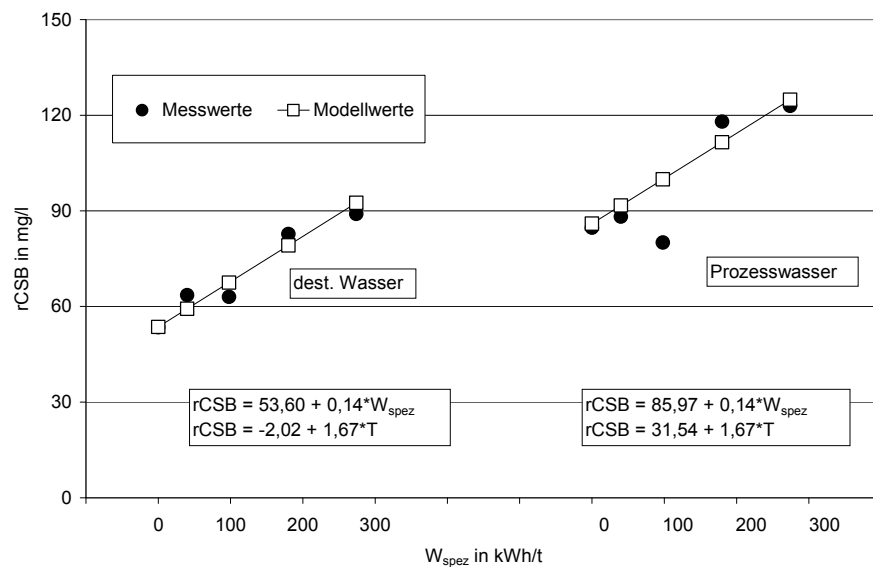


Abb. 8 Altpapierstoff-Dispergierung, rCSB-Filtratbelastung

CSB-Modellgleichungen

Die Koeffizienten der ermittelten Filtrat-CSB-Modellgleichungen sind in der nachfolgenden Tabelle für die betrachteten Prozessstufen und Faserstoffe zusammengestellt:

Tab. 10 Filtrat-CSB, Modellgleichungen

Prozessstufe	Faserstoff	Modellgleichung
Auflösung	AP	$CSB = -21,36 + 72,33 \cdot SD + 2,35 \cdot T$
	TMP	$CSB = 3,82 + 55,16 \cdot SD + 4,42 \cdot T$
	Zellstoff	$CSB = 6,40 + 42,12 \cdot SD + 1,46 \cdot T$
Mahlung	AP	$CSB = 26,26 + 81,98 \cdot SD + 1,17 \cdot W_{spez}$ $CSB = -355,29 + 100,77 \cdot SD + 7,41 \cdot T$
	TMP	$CSB = 136,43 + 77,09 \cdot SD + 0,47 \cdot W_{spez}$ $CSB = -173,46 + 68,24 \cdot SD + 6,91 \cdot T$
	Zellstoff	$CSB = -45,34 + 103,28 \cdot SD + 0,33 \cdot W_{spez}$ $CSB = -154,02 + 98,22 \cdot SD + 3,27 \cdot T$
Dispergierung	AP	$CSB = 515,64 + 1,72 \cdot W_{spez}$ $CSB = -133,03 + 19,70 \cdot T$ (dest. H ₂ O)
		$CSB = 1029,84 + 1,72 \cdot W_{spez}$ $CSB = 381,17 + 19,70 \cdot T$ (Prozesswasser)

8 Bewertung des Temperatureinflusses auf die organische Filtratbelastung**8.1 Einflussgrößen der Filtratbelastung****CSB-, rCSB-Einflussgrößen**

Die CSB- und rCSB-Werte der Faserstofffiltrate steigen generell in allen betrachteten Prozessstufen mit zunehmender Temperatur (bzw. steigendem Energieeintrag) und steigender Stoffdichte. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen dies am Beispiel der Auflösung von Altpapierstoff.

CSB = f (SD, T)

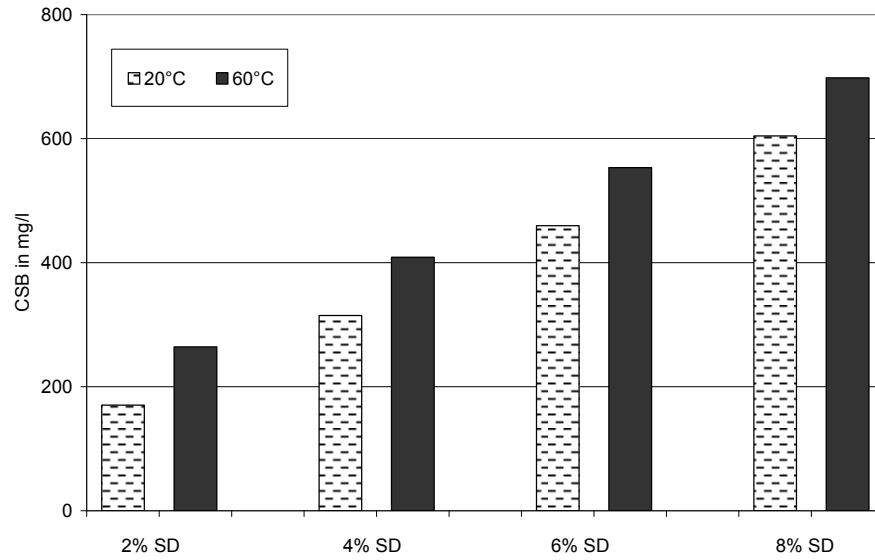


Abb. 9 Filtrat-CSB in Abhängigkeit von der Temperatur und der Stoffdichte, Altpapierstoff-Auflösung

rCSB = f (SD, T)

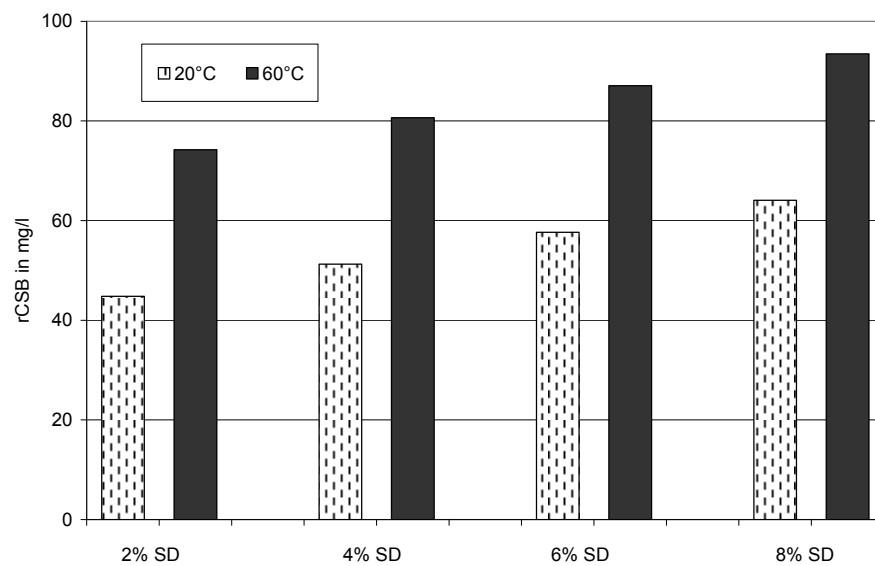


Abb. 10 Filtrat-rCSB in Abhängigkeit von der Temperatur und der Stoffdichte, Altpapierstoff-Auflösung

**CSB_{spez}⁻,
rCSB_{spez}⁻
Einflussgrößen**

Der auf den Faserstoff bezogene spezifische Filtrat-CSB bzw. -rCSB steigt bei konstanter Stoffdichte mit Zunahme der Prozesstemperatur (bzw. Energieeintrag) bei allen untersuchten Faserstoffen. Mit steigender Stoffdichte sind allerdings eine Verringerung dieser spezifischen Werte und eine Verminderung des Temperatureffekts festzustellen. Als Ursachen dafür können die bei höheren Stoffdichten verstärkten Wechselwirkungen zwischen der Faseroberfläche und den gelösten organischen Inhaltsstoffen bzw. die bei geringeren Stoffdichten möglichen Wascheffekte angesehen werden. Die folgenden Abbildungen verdeutlichen dies am Beispiel der Auflösung/Zerfaserung von Altpapierstoff.

CSB_{spez} = f (SD, T)

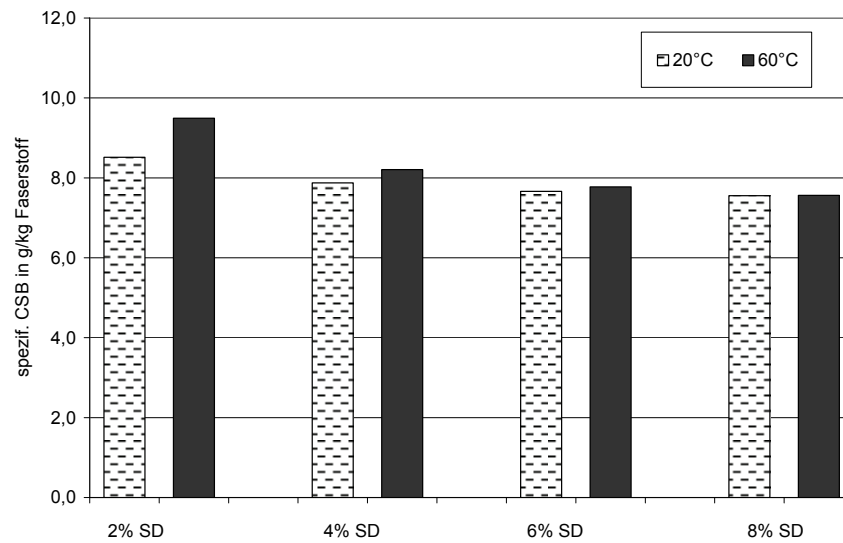


Abb. 11 spezifischer Filtrat-CSB in Abhängigkeit von der Stoffdichte, Altpapierstoff-Auflösung

**rCSB_{spez}
= f (SD, T)**

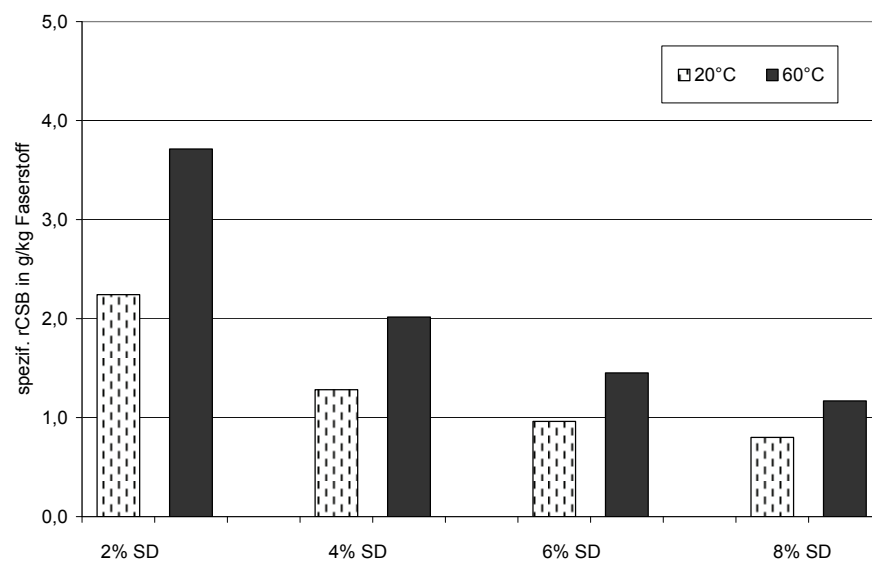


Abb. 12 spezifischer Filtrat-rCSB in Abhängigkeit von der Stoffdichte, Altpapierstoff-Auflösung

**rCSB/CSB-
Einflussgrößen**

Ob sich der Anteil des nicht abbaubaren CSB am Gesamt-CSB der Filtrate in Abhängigkeit von der Temperatur und der Stoffdichte ändert ist aus praktischen Gesichtspunkten von besonderer Bedeutung.

Eine Temperaturabhängigkeit des Quotienten rCSB/CSB der Faserstofffiltrate war nicht festzustellen, was nachfolgend am Beispiel der Mahlung (Abb. 13) und der Dispergierung (Abb. 14) gezeigt wird. Desgleichen konnte in den betrachteten Prozessstufen kein Einfluss der Stoffdichte auf das rCSB/CSB-Verhältnis nachgewiesen werden.

**rCSB/CSB
= f (SD, T)
Mahlung**

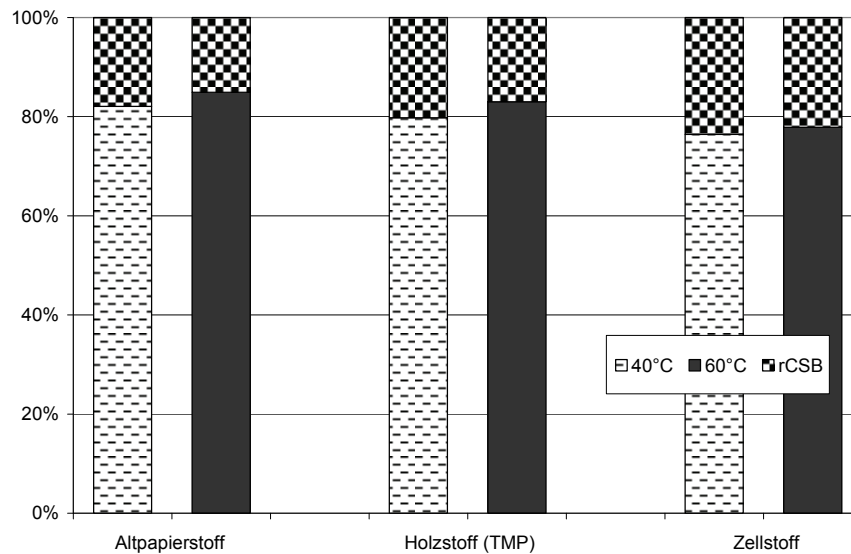


Abb. 13 Filtrat-CSB, relative rCSB-Anteile, Mahlung bei 4% Stoffdichte

**rCSB/CSB
= f (SD, T)
Dispergierung**

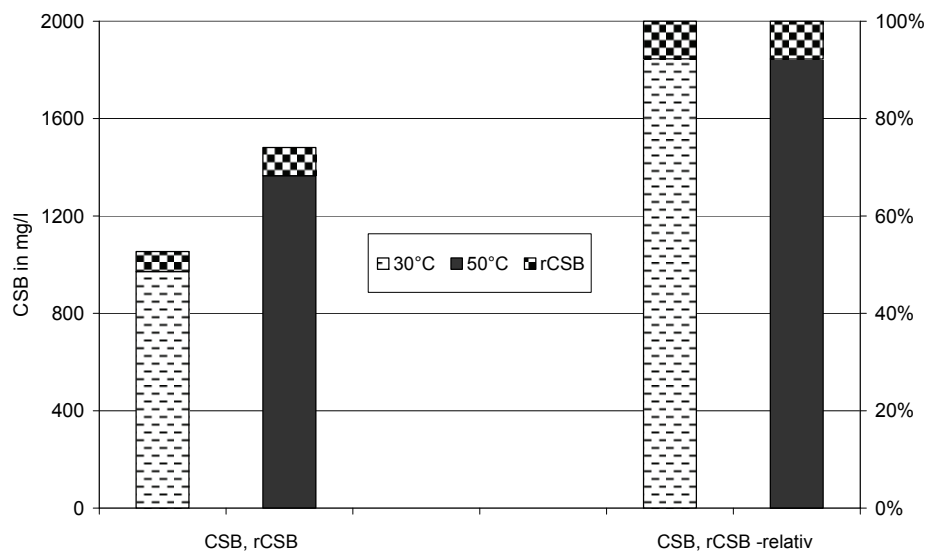


Abb. 14 Filtrat-CSB, rCSB-Anteile, Dispergierung von AP-Stoff, (Verdünnung von 40% auf 10% SD mit Prozesswasser)

8.2 Ableitung von Temperaturkoeffizienten

Allgemeines

Ziel des Projekts war die Charakterisierung des Einflusses erhöhter Wasserkreislauftemperaturen auf die Restbelastung des Abwassers der Papiererzeugung. In den voran stehenden Abschnitten wurden zunächst die Messergebnisse von Labor- und kleintechnischen Untersuchungen dargestellt und danach auf dieser Basis Modelle abgeleitet, die die Einflüsse auf die Filtratbelastung beschreiben.

Da diese, auf die Versuche bezogenen Ergebnisse nicht direkt auf Fragestellungen der Praxis übertragen werden können, werden nachfolgend spezifische Koeffizienten ermittelt, die eine Prognose der CSB- bzw. rCSB-Belastung für die untersuchten Prozessstufen und Faserstoffe erlauben.

Stoffdichte-einfluss

Wie die Untersuchungsergebnisse im Abschnitt 8.1 gezeigt haben, hat neben der Temperatur auch die Stoffdichte der Faserstoffsuspension einen entscheidenden Einfluss auf die Filtratbelastung. In Abb. 15 und Abb. 16 ist die Stoffdichteabhängigkeit der Temperaturkoeffizienten ($\Delta\text{CSB}_{\text{spez}}$ bzw. $\Delta r\text{CSB}_{\text{spez}}$ in $[\text{mg/g FST} \cdot 10 \text{ K}]$) am Beispiel der Prozessstufe Auflösung dargestellt. Die Temperaturkoeffizienten wurden der Anschaulichkeit halber auf 10 K bezogen berechnet und dargestellt.

Im Bereich unter 4% Stoffdichte ist ein starker Anstieg dieser Koeffizienten zu erkennen. Daraus folgt, dass temperaturinduzierte CSB-Freisetzen im niedrigen Stoffdichtebereich intensiviert werden. Der typische Stoffdichtebereich im Konstantteil einer Papiermaschine liegt um 4%. Bei diesen Stoffdichten werden die Faserstoffsuspensionen in den Vorratsbehältern vor der Verarbeitung gelagert. Die Verweilzeiten sind hierbei ausreichend, um Gleichgewichtseinstellungen zwischen Faserstoff und Umgebungswasser zu ermöglichen.

Geringere Stoffdichten treten zwar im Prozess der Papiererzeugung unmittelbar vor der Blattbildung auf, die Verweilzeit ist aber für intensive Stoffaustauschvorgänge zu kurz. Um möglichst praxisrelevante Ergebnisse darzustellen, beziehen sich die nachfolgenden Darlegungen bevorzugt auf typische Stoffdichten von 4%.

**CSB-
Temperatur-
koeffizient**

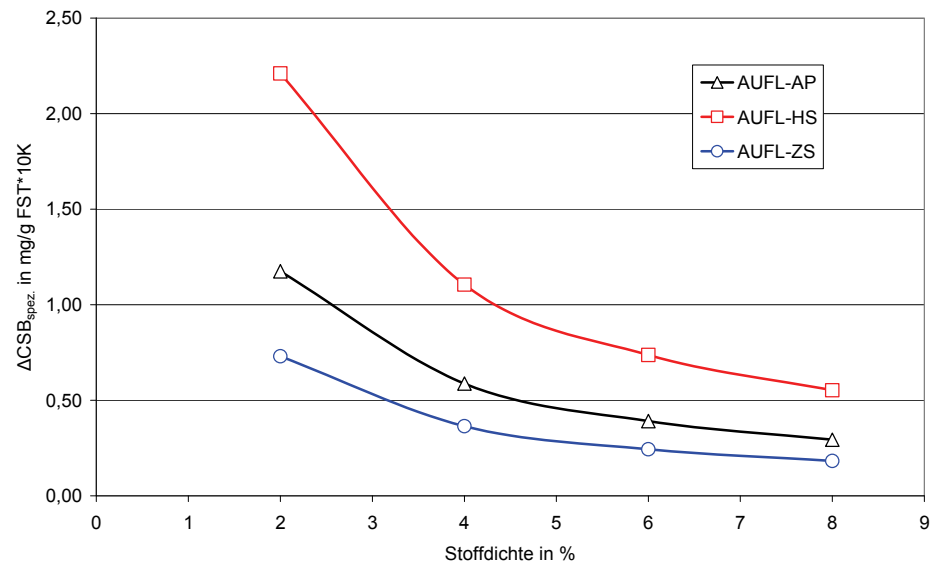


Abb. 15 CSB-Temperaturkoeffizient und Stoffdichte, Prozessstufe Auflösung

**rCSB-
Temperatur-
koeffizient**

Die spezifischen rCSB-Temperaturkoeffizienten zeigen grundsätzlich den gleichen Verlauf wie die spezifischen CSB-Temperaturkoeffizienten, allerdings ist die Reihenfolge der Faserstoffe eine andere. Bei Berücksichtigung des Fehlers, der mit der Bestimmung dieser Koeffizienten einhergeht ist anzunehmen, dass die Reihenfolge der Kurven eher zufällig ist und die Koeffizienten für die einzelnen Faserstoffe im durch die Kurven begrenzten Bereich liegen.

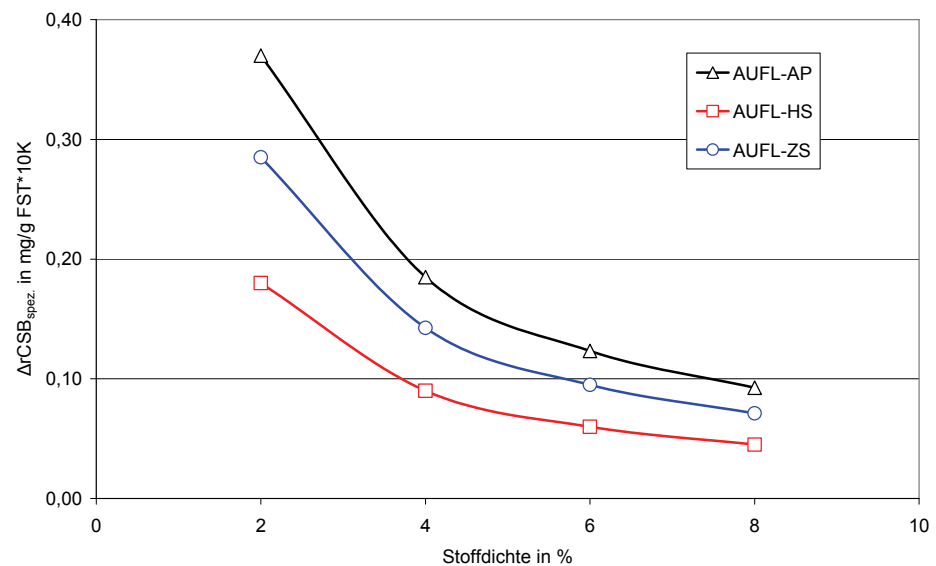


Abb. 16 rCSB-Temperaturkoeffizient und Stoffdichte, Prozessstufe Auflösung

CSB_{spez}
= $f(T)$

In den folgenden zwei Abbildungen wird die Temperaturabhängigkeit der stoffspezifischen Kennziffern CSB_{spez} und $rCSB_{spez}$ für die untersuchten Prozessstufen und Rohstoffe dargestellt.

Die in Abb. 17 dargestellten Werte des CSB_{spez} liegen in dem für die Faserstoffe zu erwartenden Bereich (CSB-Abgabe). Nach unten wird dieser begrenzt durch die für die Zellstoffauflösung erhaltenen Werte, die größten Belastungen werden für die Dispergierung von Altpapierstoff beobachtet. Der Temperaturgradient ist für die energieintensiven Stufen (Mahlung, Dispergierung) etwas größer als für die Auflösung.

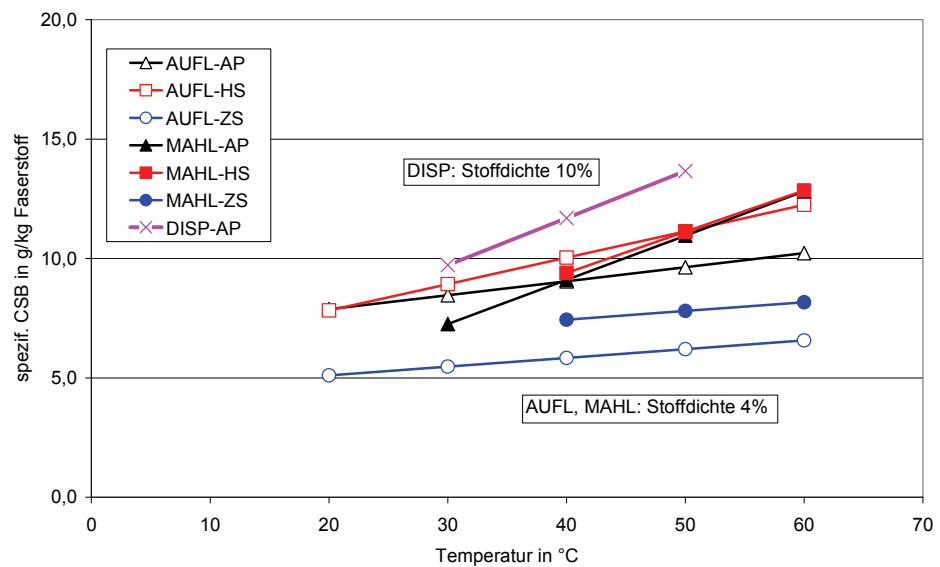


Abb. 17 Temperaturabhängiger Anstieg des spezifischen CSB

$rCSB_{spez}$
= $f(T)$

Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Rest-CSB ist in Abb. 18 dargestellt. Die Unterschiede zwischen den Prozessstufen und Faserstoffen sind im Vergleich zum CSB_{spez} weniger stark ausgeprägt. Unter Berücksichtigung der mit der $rCSB$ -Bestimmung verbundenen zufälligen und teils systematischen Fehler kann demzufolge zwischen Prozessstufen bzw. Faserstoffen nicht zweifelsfrei differenziert werden.

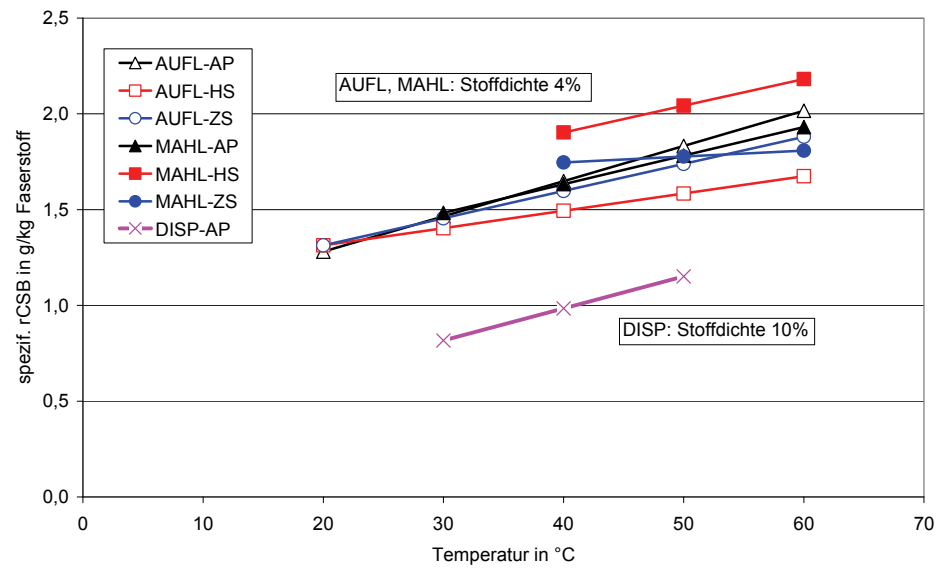


Abb. 18 Spezifischer Rest-CSB in Abhängigkeit von der Temperatur

Fehlereinflüsse

Die geringen spezifischen rCSB-Werte der AP-Dispergierfiltrate sind weitestgehend methodisch bedingt. Sie resultieren vorrangig aus der Tatsache, dass bei der Durchführung der statischen aeroben Abbautests zur rCSB-Bestimmung aufgrund der methodischen Priorisierung geringer Verdünnungsfaktoren (siehe Testbedingungen) mit vergleichsweise hohen Testansatzkonzentrationen gearbeitet wurde. Sehr reaktive (aktive) Inokula bewirkten hohe CSB-Eliminationsraten, so dass am Testende relativ geringe rCSB-Konzentrationen in der Größenordnung der Blindwert-Testansätze zu registrieren waren, die der Berechnung der Filtratrestbelastung (rCSB) zugrunde gelegt wurden.

Temperaturkoeffizienten (CSB, rCSB)

Einen zusammenfassenden Überblick des Temperatureinflusses auf die organische Belastung der Faserstofffiltrate anhand von Änderung (Erhöhung) der Faserstofffiltratkonzentrationen (CSB, rCSB) gibt die nachstehende Tab. 11. Sie enthält neben den Angaben für die typische Stoffdichte von 4% auch Werte für 2% bzw. 6%, um zu verdeutlichen dass der Stoffdichteinfluss eigentlich dominant ist.

Tab. 11 Temperaturkoeffizienten der organischen Filtratbelastung

Stoffdichte	Auflösung			Mahlung			Dispergierung
	AP	HS	ZS	AP	HS	ZS	AP
$\Delta\text{CSB}_{\text{spez}}$ in mg/g FST*10K							
2%	1,17	2,21	0,73	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	2,0 ⁺⁺
4%	0,6	1,1	0,4	1,9	1,7	0,4	
6%	0,4	0,74	0,24	1,24	1,15	0,24	
$\Delta\text{rCSB}_{\text{spez}}$ in mg/g FST*10K							
2%	0,37	0,18	0,28	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	0,2 ⁺⁺
4%	0,18	0,09	0,14	0,2⁺	0,1⁺	0,03⁺	
6%	0,12	0,06	0,09	0,1 ⁺	0,1 ⁺	0,02 ⁺	
Geltungsbereich Auflösung: 20 ... 60°C; Mahlung: 40 ... 60°C							
++ - Dispergierung: 40 % SD, 30 ... 50°C, Filtratgewinnung nach Verdünnung auf 10%							
+ - statistisch nicht gesicherter Effekt							

Prozessstufe

Bei detaillierter Betrachtung der Temperaturkoeffizienten ist festzustellen, dass in Verfahrensstufen mit erhöhtem Energieeintrag wie Mahlung und Dispergierung bei gleicher Temperaturerhöhung ein stärkerer Übergang von im Faserstoff enthaltenen organischen Stoffen in das Suspensionswasser erfolgt. Im Rahmen der Untersuchungen konnte auch gezeigt werden, dass der nicht abbaubare Anteil des CSB weitgehend unabhängig vom Temperatureinfluss und den Prozessbedingungen war. Daraus folgt, dass für diese Stufen auch eine entsprechende temperaturbedingte Erhöhung des Rest-CSB zu erwarten ist. In den rCSB-Temperaturkoeffizienten spiegelt sich dies nur andeutungsweise wider.

Faserstoff

Die abgeleiteten Temperaturkoeffizienten unterscheiden sich auch für die einzelnen Faserstoffe. Zellstoff zeigt den geringsten CSB-Temperaturkoeffizienten. Bezüglich des rCSB-Temperaturkoeffizienten unterscheiden sich die Werte für die Faserstoffe weniger deutlich.

Fazit

Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass die in der Tab. 11 aufgeführten rCSB-Temperaturkoeffizienten für die betrachteten Faserstoffe und Prozessstufen nur wenig differenzieren. Für die Prozessstufe Mahlung sind sie zudem bei der allgemein üblichen Irrtumswahrscheinlichkeit von 5% statistisch nicht gesichert. Dies resultiert aus der Tatsache, dass die Präzision der rCSB-Bestimmung trotz spezifischer Methodenanpassung wegen folgender Probleme

für die Ableitung exakter Modelle zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit nicht zufriedenstellend ist:

- Endpunktbestimmung/Abbruchkriterium
- Ansatzkonzentration/Probenverdünnung
- Inokulumaktivität/Blindwertproblematik

Des Weiteren ist die temperaturbedingte relative Änderung des rCSB gering und nur wenig größer als der Einzelfehler der Bestimmung.

Daher wird vorgeschlagen, unabhängig von Prozessstufe und Faserstoff einen einheitlichen **rCSB-Temperaturkoeffizienten von 0,2 mg/g FST*10K** zu verwenden.

Berechnungsbeispiel

Die Anwendung dieses Temperaturkoeffizienten soll an folgendem Beispiel illustriert werden:

Ausgangsbedingungen:

- $CSB_{\text{Prozesswasser}}$: 1.000 mg/l
- $rCSB_{\text{Abwasser}}$: 150 mg/l
- Prozesstemperatur: Ist 30°C, Soll 60°C
- Stoffdichte Konstantteil: 4%
- Faserstoff: Holzstoff

Es wird die Erhöhung des CSB im Prozesswasser und im Abwasser berechnet, die Aufbereitung des Faserstoffs enthält eine Mahlstufe.

Zur Berechnung werden folgende Koeffizienten verwendet:

ΔCSB_{spez} : 1,7 mg/g FST*10K

$\Delta rCSB_{\text{spez}}$: 0,2 mg/g FST*10K

Berechnung:

$CSB_{\text{Prozesswasser}} = 1.000 \text{ mg/l} + 1,7 \text{ mg/g FST*10K} * 40 \text{ g/l} * (30/10)K = 1.272 \text{ mg/l}$

$CSB_{\text{Abwasser}} = 150 \text{ mg/l} + 0,2 \text{ mg/g FST*10K} * 40 \text{ g/l} * (30/10)K = 174 \text{ mg/l}$

Die Beispielrechnung verdeutlicht, dass eine Erhöhung des CSB im Prozesswasser von 1.000 auf 1.272 mg/l also um 27% erfolgt. Die Erhöhung des rCSB im Abwasser fällt nach dieser Berechnung niedriger aus und beträgt ca. 15%. Der hier verwendete Koeffizient erscheint etwas zu niedrig, wenn man berücksichtigt, dass eine Erhöhung des rCSB annähernd proportional zur Erhöhung des CSB erwartet werden kann. Diese Betrachtung führt zu einem Rest-CSB von ca. 190 mg/l, die tatsächliche Erhöhung ist innerhalb eines Bereiches von 170 -190 mg/l zu erwarten.

8.3 Resümee

**Projekt-
ergebnisse**

Die wichtigsten Ergebnisse des Projekts können wie folgt werden zusammengefasst:

- Bei höherer Prozesstemperatur geht ein erhöhter Anteil organischer Stoffe in Lösung, nachzuweisen am steigenden CSB und rCSB,
- Der Anteil des Rest-CSB am Gesamt-CSB ist nahezu unabhängig von der Temperatur.
- Die CSB bzw. rCSB-Filtratbelastung ist auf Grund der Wechselwirkung der gelösten organischen Stoffe mit der Faserstoffoberfläche stark stoffdichteabhängig. Die Koeffizienten der Temperaturabhängigkeit für CSB und rCSB wurden deshalb für eine Stoffdichte von 4%, die für die Verhältnisse an der Papiermaschine repräsentativ ist, bestimmt.
- Für die Temperaturabhängigkeit des Rest-CSB wurde ein durchschnittlicher Gradient von 8 mg/l CSB/10K (Stoffdichte 4%) ermittelt. Die resultierende Konzentrationsdifferenz bei den in den Versuchsplänen festgelegten Temperaturschritten von 20K konnte mit der zur Verfügung stehenden Bestimmungsmethode nicht immer eindeutig nachgewiesen werden. Die Ergebnisse waren deshalb nur mittels statistischer Auswertung der komplexen Versuchspläne ableitbar.

**Verfahrens-
technische
Folgerungen**

Aus den Untersuchungsergebnissen lassen sich bezüglich der Zielstellung des Projekts folgende Schlussfolgerungen ableiten:

- Eine Erhöhung der Prozesstemperatur führt immer zu einer Erhöhung des CSB und des Rest-CSB des Abwassers der Papiererzeugung. Damit ist eine erhöhte Belastung der Abwasseranlage verbunden.
- CSB- und rCSB-Belastung steigen im gleichen Verhältnis, es ist keine überproportionale Emission biologisch nicht abbaubarer Stoffe zu erwarten.
- Eine wichtige Erkenntnis ist die Stoffdichteabhängigkeit temperaturbedingten Erhöhung der Prozesswasserbelastung. Bei Stoffdichten kleiner 4% ist mit einer überproportionalen Belastung zu rechnen. Bei Stoffdichten größer 4% ist der Temperatureinfluss gering. Eine temperaturbedingte Frachterhöhung kann demnach durch eine Erhöhung der Stoffdichte zumindest partiell kompensiert werden.
- Dieser Effekt ist unabhängig vom eingesetzten Faserrohstoff. Altpapier, TMP oder Zellstoff verhalten sich in den untersuchten Prozessstufen prinzipiell ähnlich.

9 Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen

Innovation

Die effiziente Gestaltung der Wasserkreislaufsysteme in der Papierproduktion hat in den letzten Jahrzehnten zu einer drastischen Reduzierung des Frischwasserverbrauchs geführt. Diese Entwicklungen haben unter anderem auch zu einem Anstieg der Prozesstemperaturen in den Wasserkreisläufen beigetragen. Zunehmend werden auch Optimierungen des Energieeinsatzes vorgenommen, die neben den energetischen Einsparungen zu höheren Prozesstemperaturen

führen und damit eine wirtschaftlich attraktive Steigerung der Produktivität der Papiermaschinen ermöglichen.

Daraus resultierende Konsequenzen für die Abwasserbelastung waren bisher nicht fundiert prognostizierbar, da keine systematischen Kenntnisse zur Temperaturabhängigkeit der CSB-Restbelastung von Papierfabrikationsabwässern vorlagen. Wegen der Komplexität der Wechselwirkungen zwischen Rohstoffen, Kreislaufwasser und angewandter Verfahrenstechnik konnten auch keine präzisen Vorhersagen aus den bisher verfügbaren Informationen zur CSB-Abgabe von Faserstoffen abgeleitet werden. Im Rahmen des Projekts wurde deshalb der bisher nicht bekannte Temperatureinfluss auf die Freisetzung nicht abbaubarer organischer Stoffe (Rest-CSB) aus Faserrohstoffen für folgende wichtige Prozessstufen der Papiererzeugung ermittelt.

Rest-CSB-Prognose, Sicherung der Wettbewerbsfähigkeit

Die unter verschiedenen Prozessbedingungen aus typischen Faserrohstoffen in die Kreislaufwässer der Papiererzeugung eingetragenen Stoffe wurden erfasst und deren biologisch nicht abbaubarer Anteil (rCSB) bestimmt. Basierend auf den Untersuchungsergebnissen wurden einfache Modelle abgeleitet, die die bestehenden Methoden zur Prognose des Rest-CSB im Abwasser der Papiererzeugung um Informationen zum Temperatureinfluss erweitern. Diese Informationen tragen wesentlich zur Verminderung des technisch-technologischen Risikos bei der Planung und Umsetzung von Optimierungen im Produktions- sowie Umweltbereich bei, leisten einen Beitrag zur Einhaltung der Emissionsgrenzwerte, reduzieren die Abwassergebühren (z.B. CSB-Abgaben) und dienen somit bei gleichzeitiger Umweltentlastung der Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der Unternehmen.

Additivwirkungen

Höhere organische Belastungen in den Prozesswässern der Papierfabrikation können, wie aus anderen Untersuchungen bekannt, die Wirkungsweise der zur Papiererzeugung eingesetzten Additive beeinflussen. Die im Forschungsvorhaben gewonnenen Erkenntnisse zu Art und Umfang der durch Temperaturerhöhung induzierten Änderungen der organischen Belastung sind daher vor allem für Unternehmen von Bedeutung, die die Entwicklung und anwendungstechnische Optimierung dieser Produkte vornehmen.

Kostenbeispiel

Einsparungs- und Optimierungspotenziale sind stark vom Optimierungszustand und den Randbedingungen einer Papierfabrik abhängig. Insbesondere energie-seitig sind in sehr vielen Fällen noch hohe Einsparpotenziale mit entsprechenden wirtschaftlichen Vorteilen vorhanden.

Beispielhaft seien hier die Ergebnisse eines Beratungsauftrages der Forschungsstelle in einem Werk mit integrierter Holzstoffherzeugung skizziert:

Durch Installation eines Wärmetauschers in der Holzstoffaufbereitung und Temperaturerhöhung um 8–10°C im System ließen sich 4,11 €/t_{Papier} einsparen, wobei der „Return of Investment“ lediglich 8 Monate betrug. Die Einsparung resultierte aus der Verringerung des Bleichchemikalien- und Biozideinsatzes, Erhöhung der Produktivität und Einsparung von Dampf, mitberücksichtigt ist eine geringfügige Erhöhung des Retentionsmittelverbrauches. Im vorliegenden Fall konnte die gestiegene organische Fracht zur Abwasserreinigungsanlage (ARA)

aufgrund ausreichender Auslegung der ARA und unter Berücksichtigung der bestehenden Einleitgrenzwerte problemlos bewältigt werden.

Legt man dem betrachteten Beispielfall eine Einsparung/Gewinnsteigerung von 2 bis 6 €/t_{Papier} zugrunde, so ergibt sich für ein Unternehmens mit einer Jahresproduktion von 100.000 t ein jährlicher Mehrerlös von 0,2 bis 0,6 Mio €. Dieser Ertrag ist ein nicht unerheblicher Beitrag zur Sicherung und Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der Unternehmen.

Ansprechpartner für weitere Informationen:

Dr. Hans-Jürgen Öller
Tel. 089/12146-465
hans-juergen.oeller@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

Dr. Rainer Spörl
Tel. 03529/551-689
rainer.spoerl@ptspaper.de

Papiertechnische Stiftung PTS
Pirnaer Straße 37
01809 Heidenau
Tel. (03529) 5 51 60
Fax (03529) 55 18 99

Literaturverzeichnis

- 1 N.N.
Altpapier – Liste der europäischen (CEPI/B.I.R.) Standardsorten und ihre Qualitäten
Bundesverband der Deutschen Entsorgungswirtschaft (BDE) e.V. Köln
Bundesverband Sekundärrohstoffe und Entsorgung e.V. (bvse) Bonn
Verband Deutscher Papierfabriken (vdp) Bonn
Köln/Bonn: Juli 2000
- 2 N.N.
Faserstoffe - Nassaufschlagen im Labor - Aufschlagen von Chemiezellstoff bzw. Aufschlagen
von Holzstoff bei 20 und ≥ 85 °C
DIN EN ISO 5263-1/2/3, Dezember 2004
- 3 ÖLLER H.-J. u. R. SPÖRL
Präzise Bewertung der organischen Restbelastung in Papierfabriksabwässern und
Abwasserreinigungsverfahren
PTS-Forschungsbericht FB 07/2006
München: PTS Verlag 2006, 116 S.
- 4 N.N.
Bestimmung der aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe im wässrigen Medium –
statischer Test (Zahn-Wellens-Verfahren)
DIN EN ISO 9888, November 1999
- 5 N.N.
PTS-Methode Halbstoffprüfung – Bestimmung der Abgabe von oxidierbaren Stoffen an das
Wasser beim Suspendieren von Halbstoffen (CSB-Abgabe)
PTS-RH 014/93

Glossar

AFS	Abfiltrierbare Stoffe
AP	Altpapierstoff
AUFL	Auflösung
BSB ₅	Biologischer Sauerstoffbedarf in fünf Tagen
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
CSB _{sp}	Spezifischer CSB (in g/kg Faserstoff)
rCSB	Rest-CSB
rCSB _{sp}	Spezifischer Rest-CSB (in g/kg Faserstoff)
DISP	Dispergierung
FST	Faserstoff
HOC	Hydrophobic Organic Carbon
HS	Holzstoff bzw. Huminstoffe (bei LC-OCD)
LC-OCD	Liquid Chromatography–Organic Carbon Detection
MAHL	Mahlung
n.b.	Nicht bestimmt
POC	Particular Organic Carbon
R ²	Bestimmtheitsmaß, statistisch
SD	Stoffdichte (in %)
spezif.	spezifisch
T	Temperatur (in °C)
TMP	Thermo Mechanical Pulp
TS	Trockensubstanzgehalt
U	Umdrehungen
W _{spez}	Spezifischer Energieeintrag in kWh/t Faserstoff
ZS	Zellstoff
ZWT	Zahn-Wellens-Test