

Möglichkeiten und Grenzen von Nitratsalzen störende Schleimbildungen in Papierfabrikwässern zu kontrollieren

S. Bierbaum; D. Pauly

Zusammenfassung

Rund 75 % der bayerischen Papier erzeugenden Betriebe sind kleine und mittelständische Unternehmen. Sie setzen im Vergleich zum Bundesmittel überdurchschnittlich viel Altpapier ein, während der Frischwasserverbrauch geringer ist im Vergleich zum Bundesmittel. Die Folge ist einer Steigerung der organischen und mikrobiellen Belastung in den Wasserkreisläufen bayerischer Papierfabriken. Das Überangebot an löslichen Kohlenstoffverbindungen führt zur vermehrten Schleimbildung. Dies hat letztlich sowohl negative Folgen auf die Produktqualität und die Prozessstabilität. Derzeit werden biologische, biochemische, chemische sowie verfahrenstechnische Maßnahmen eingesetzt zur Schleimbekämpfung. Da aufgrund der EU-Biozidrichtlinie zukünftig weniger Biozide zur Verfügung stehen werden, ist es dringend notwendig, nach neuen Möglichkeiten zur Reduzierung der Schleimbildung zu suchen.

Ziel des Forschungsvorhabens war es daher, Biozide, die zur Schleimkontrolle bei der Papierherstellung Einsatz finden, durch umweltfreundliche Nitratsalze zu ersetzen.

Hierzu wurden in Technikumsversuchen neben Nullversuchen Biozide sowie Natrium- und Aluminiumnitrat in unterschiedlichen Dosiermengen und Kombinationen untersucht. Nach Versuchsende wurde die gewachsene Schleimmenge im Submers- und Spritzwasserbereich gemessen sowie die Zusammensetzung analysiert.

Der Einsatz von 40 mg Biozid/l reduzierte das Schleimwachstum um durchschnittlich 50 bis 70 % gegenüber den Nullversuchen. Weder der alleinige Einsatz von NaNO_3 noch von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ zeigte bei keiner Dosiermenge weder im Submersbereich noch im Spritzwasserbereich reproduzierbare positive Wirkungen. Die gleichzeitige Dosierung von 10 mg NO_3/l in Form von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ mit 10 mg Biozid/l zeigte eine Wirkung im Submersbereich, die der alleinigen Dosierung von 40 mg Biozid/l entsprach. Im Spritzwasserbereich zeigten sich tendenziell positive Einflüsse. Im Spritzwasserschleim ist mit durchschnittlich 96 % weniger Wasser gebunden als im Submersschleim mit 98 %. Keine Additivdosierung hat zu einer reproduzierbaren und nennenswerten Änderung der Schleimzusammensetzung geführt.

Von den untersuchten Prozesswasserparametern hatte die organische Belastung gemessen als CSB- und BSB₅-Konzentration einen mäßig starken Einfluss auf die im Spritzwasserbereich gewachsene Schleimmenge. Eine erhöhte organische Belastung des eingesetzten Kreislaufwassers führt zu zunehmendem Schleimwachstum im Spritzwasserbereich. Es zeigte sich keine Korrelation zu den Massen des im Submersbereich gewachsenen Schleimes. Alle anderen untersuchten Parametern zeigten keine korrelierbaren Einflüsse.

Für eine modellhaft betrachtete bayerische kmU-Papierfabrik lassen durch den Ersatz von 50 % der konventionell eingesetzten Biozid-Dosiermenge durch $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 280 € pro Tag bzw. 40 % der Kosten einsparen. Bei Depotwirkung kann die Menge an Nitratsalz reduziert werden, nachdem sich ein bestimmtes Nitrat-Niveau im Siebwasser eingestellt hat.

Das Forschungsvorhaben PTS-BAY 04-02 wurde mit finanziellen Mitteln des Bayerischen Staatsministeriums für Wirtschaft, Infrastruktur, Verkehr und Technologie gefördert. Für diese Förderung sei an dieser Stelle gedankt.

Summary

About 75 % of all Bavarian paper manufacturers are small and medium sized enterprises. Compared to the average German paper mill, the Bavarian paper industry is famous for its high rate of recovered paper utilisation whilst consuming comparably low amounts of fresh water (low specific effluent discharge). Slime formation in the wet end is consequently one of the most serious microbial problems in papermaking, and has increased dramatically in recent years. The reasons for this increase are changes in process technology and in the raw materials used, e.g. the introduction of neutral papermaking, the replacement of aluminium sulphate and the increasing closure of water circuits in combination with the growing rates of recovered paper utilisation. The increasing slime formation in water circuits is caused by the surplus of organic substances. This ultimately impairs product quality as well as process stability. State-of-the-art slime control concepts are based on biological, biochemical, chemical and procedural measures. Fewer biocide products will be available in future as a result of the EU Biocide Directive. There is an urgent need for novel solutions in the area of slime control.

This project therefore aimed at replacing some biocides, well known for slime control in the paper manufacturing process, by environmentally sound nitrate salts.

Trials were performed on a pilot scale not only as blank trials but also using biocides as well as sodium- and aluminium nitrates in varying dosages and combinations. After completion of the trials, the slime formed in the submersed and splash water area was measured and the composition analysed.

Slime formation was reduced by 50 to 70 % on average compared to the blank trials by adding 40 mg biocides/l. Neither the sole dosage of NaNO_3 nor of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ showed reproducible positive effects at any dosage either in the submersed area or in the splash water area. The simultaneous dosage of 10 mg NO_3/l as $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ and 10 mg biocide/l showed effects in the submersed area corresponding to the sole dosage of 40 mg biocide/l. Only vaguely positive effects were observed in the splash water area. On average, 96 % water was bound in the slime formed in the splash water area. More water was bound in the slime formed in the submersed area, namely 98 % on average. No additive dosing resulted in a reproducible and appreciable modification of the slime composition.

Considering the parameters analysed in the process water used, there was a moderate influence in the organic load measured as COD and BOD_5 concentration on the grown slime. A greater organic load of the circuit water used resulted in increased slime growth in the splash water area. No correlation with the amount of slime grown in the submersed area was found. No correlations nor any influence of the other parameters analysed were found.

A Bavarian SME paper mill was considered by way of example. Replacing 50 % of the conventionally dosed biocide by $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ saved 280 € per day or 40 % of the costs. The dosage of nitrate salt can be reduced once a certain level of nitrate has been established in the white water.

The research project PTS-BAY 02-04 was sponsored by the Bavarian Ministry of Economics, Infrastructure, Transport and Technology. We would like to express our warmly gratitude for this support.

Inhaltsverzeichnis

1	Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung.....	4
1.1	Schleimbildung und resultierende Probleme in Papierfabriks-Wasserkreisläufen.....	4
1.1.1	Schleimbildung.....	4
1.1.2	Probleme in Papierfabriks-Wasserkreisläufen	5
1.2	Verfahren zur Schleimbehandlung/-vermeidung	6
1.2.1	Allgemeines.....	6
1.2.2	Biologische, biochemische und chemische Verfahren.....	6
1.2.3	Verfahrenstechnische Maßnahmen	7
1.2.4	Dissimilatorische Nitratreduktion – „Nitrat-Atmung“	8
1.2.5	Aluminiumnitratsalze	8
1.3	EU-Biozidrichtlinie [].....	9
2	Forschungsziel und Lösungsweg	9
2.1	Forschungsziel.....	9
2.2	Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels	9
2.2.1	Allgemeines.....	9
2.2.2	Charakterisierung der Prozesswässer/Teilströme der Papierindustrie	10
2.2.3	Aufbau der Versuchsanlage einschließlich der MRS-Technik	10
2.2.4	Versuchsdurchführung – Variation relevanter Versuchsparameter	10
2.2.5	Prüfung der Nitrat-Rezepturen	11
2.2.6	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	11
3	Material und Methoden	11
3.1	Analytik	11
3.2	Versuchsanlage	13
3.3	Versuchsdurchführung.....	16
4	Forschungsergebnisse	16
4.1	Charakterisierung der eingesetzten Prozesswässer	16
4.2	Statistik	17
4.3	Schleimwachstum bei konstanter Sauerstoffkonzentration	17
4.3.1	Submersbereich	17
4.3.2	Spritzwasserbereich.....	21
4.4	Schleimwachstum im Submersbereich bei konstanter Sauerstoffzufuhr.....	26
4.5	Einfluss der Prozesswasserqualität auf die Schleimbildung	27
5	Zusammenfassung der wissenschaftlichen Ergebnisse	29
6	Wirtschaftliche Bedeutung der Forschungsergebnisse für kleine und mittlere Unternehmen in Bayern.....	31
	Glossar.....	34
	Literatur.....	35

1 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

1.1 Schleimbildung und resultierende Probleme in Papierfabriks-Wasserkreisläufen

1.1.1 Schleimbildung

Die Mechanismen der Entstehung von Schleimen bzw. Schleimablagerungen wird in der Literatur [1, 2] hinreichend beschrieben. Die dabei ablaufenden Vorgänge sind weitestgehend erforscht, während hierbei verantwortliche Schleimbildner noch weitgehend unbekannt sind. Gleichfalls fehlen belastbare Aussagen, welche Verfahrensparameter oder Randbedingungen diese unerwünschten Phänomene begünstigen.

Definition

Schleime sind so genannte Biofilme, hervorgerufen durch die Anlagerung und das Wachstum von Mikroorganismen auf bzw. an Grenzflächen in Kontakt mit Wasser. Biofilme können sowohl in extrem nährstoffarmen Umgebungen wie z.B. Reinstwassersystemen als auch in nährstoffreichen Medien wie Siebwasser existieren. Das Entstehen von Biofilmen ist dabei immer an das Vorhandensein von Mikroorganismen gebunden [1].

Entstehung und Zusammensetzung

Die Bildung von Schleimen lässt sich in zwei Hauptphasen unterteilen, der Induktionsphase und der sich auf den Produktionsablauf und auf das Produkt störend auswirkenden Plateauphase.

In der Induktionsphase kommt es zur Ausbildung eines Conditioning-Films. Die in Wasser enthaltenen Makromoleküle wie Polysaccharide, Lipopolysaccharide, Huminstoffe und Proteine, aber auch lipophile Stoffe aus Roh- und Spaltprodukten der in der Papier- und Kartonindustrie eingesetzten Faserstoffe und Additive können innerhalb kurzer Zeit durch irreversible Adsorption an der Werkstoffoberfläche einen Film bilden. Die dadurch veränderte Oberfläche ermöglicht den im Wasser vorhandenen Mikroorganismen, sich reversibel oder irreversibel auf der Oberfläche des Conditioning-Film anzusiedeln. Die irreversible Adsorption stellt für die Biofilmbildung den entscheidenden Schritt dar. Es kommt zur Ausbildung von EPS, extrazellulärer polymerer Substanzen, welche hauptsächlich aus Polysacchariden mit Lipid- und Proteinbausteinen zusammengesetzt sind. Der eigentliche Biofilm entsteht. Aufgrund veränderter „Klebrigkeit“ wird es nachfolgend den im Wasserkreislauf enthaltenen Faserpartikeln, Füllstoffen, Bindern etc. ermöglicht, sich ebenfalls an den Biofilm anzulagern. [1, 2]

Die Dicke des Biofilms nimmt im weiteren Verlauf so lange zu, bis die durch das fließende Medium verursachten Scherkräfte stärker sind als der innere Zusammenhalt des Biofilms. Es kommt zu dem vom Papiermacher gefürchteten partiellen Ablösen (Sloughing off) des Biofilmbelages. Dies kann in Form von Einzelzellen, Flocken oder ganzen Batzen geschehen, welche vorwiegend für Abrisse an der Papier- und Kartonmaschine bzw. für Flecken und Löcher im Papier oder Karton verantwortlich sind. Zuwachs und Ablösung des Biofilmbelages halten sich in diesem Stadium die Waage, die Plateauphase ist erreicht. [1, 2]

Ein weiterer Effekt der auf der Biofilmbildung beruhenden Probleme ist die Entstehung sauerstofffreier (anaerober) Bedingungen an der Basis des Belages. Ursache hierfür ist der oft zu schnelle Verbrauch von Sauerstoff und Nährstoffen in oberen Bereichen des Biofilmes, wonach in tiefer liegenden Gebieten eine Verarmung eintritt. In diesem Zustand bilden sich sulfat-reduzierende und methanogene Bakterien, welche sich durch die Bildung von Schwefelwasserstoff und Methan als übel riechende Gerüche bemerkbar machen und eine Belästigung für Arbeitssicherheit und Gesundheit des Personals darstellen können. An solchen Anlagen wurden z.B. im Bereich der Nasspartie gegenüber der Außenluft um den Faktor 50 erhöhte Keimzahlen gemessen. [3]

Die Ausbildung eines Biofilms an sich wird heute meist als unvermeidlich hingenommen und akzeptiert. Die Probleme treten meist dann auf, wenn die Plateauphase erreicht wird. [1]

Problematisch zur Bekämpfung des Sloughing off ist auch die Unregelmäßigkeit, mit welcher die Ablösevorgänge vor sich gehen. Dabei ist allgemein bekannt, dass z.B. in der Plateauphase die Nährstoffversorgung und die Temperatur von viel größerem Einfluss sind als die Keimzahl des Prozesswassers und dass Veränderungen in der Betriebsweise, der Nährstoffzufuhr, der Temperatur und des pH-Wertes die Lage des biologischen Gleichgewichts verschieben und den Biofilm beeinflussen können [2]. Exakte Untersuchungen hierzu liegen jedoch nicht vor.

1.1.2 Probleme in Papierfabriks-Wasserkreisläufen

Das Ökosystem „Wasserkreislauf“ in der Papierproduktion umfasst sowohl biotische (Biozönose) als auch abiotische (physikalisch/chemische Randbedingungen) Komponenten, mit dem Potenzial Schleimbildung zu forcieren oder zu kontrollieren.

Zu einer erhöhten Schleimbildung kommt es bei vielen Mikroorganismen, wenn ein Überangebot an leicht verstoffwechselfähigen Kohlenstoffverbindungen vorhanden ist. Dies wird besonders mit zunehmenden Altpapiereinsatzquoten verstärkt, da hierdurch erhöhte Konzentrationen an wasserlöslichen, kohlenhydrathaltigen Verunreinigungen über das Altpapier ins Prozesswasser gelangen. Zusätzliche Prozessveränderungen bei der Papierherstellung wie erhöhte Prozesstemperaturen von 35°C und mehr, einer neutralen Fahrweise (pH 6,5-7,5) sowie erhöhte Verweilzeiten aufgrund einer zunehmenden Kreislaufschließung lassen das Schleimbildungspotenzial weiter ansteigen. [4, 5]

Das größte mikrobielle Problem in der Papierherstellung stellt die Schleimbildung in der Nasspartie dar [6]. Sie führt zu erheblichen Störungen des Produktionsprozesses wie schlechterer Entwässerung, Schleimablagerungen an Filzen, Sieben, Maschinenstuhlungen, Pumpen und Rohrleitungen, zu erhöhten Abrisszahlen und Maschinenstillständen für Reinigungsmaßnahmen sowie zu Geruchsbelästigungen und mikrobiell induzierter Korrosion. Die Schleimbildung hat im Weiteren drastische Auswirkungen auf die Produktqualität hinsichtlich Flecken und Löchern, mikrobieller Kontamination, Verfärbungen sowie Fehlgerüchen und dadurch bedingten Ausfallzeiten sowie Reklamationen.

Infolge der speziell bei der Herstellung von Verpackungspapieren eng geschlossenen Wasserkreisläufe und der dort verwendeten z.T. erheblich verunreinigten Altpapiere ist mit stetig wachsenden, mikrobiell bedingten Produktionsproblemen zu rechnen. Eine nicht veröffentlichte Umfrage für die Europäische Papierindustrie, durchgeführt unter der Regie des Antragstellers bestätigte, die Problematik der Schleimbildung bei der Papierherstellung (vgl. **Abbildung 1**). Die drei meist genannten Probleme, basierend auf mikrobiologische Vorgänge während der Papierherstellung, konnten in direktem Zusammenhang mit einer unkontrollierten Schleimbildung gebraucht werden.

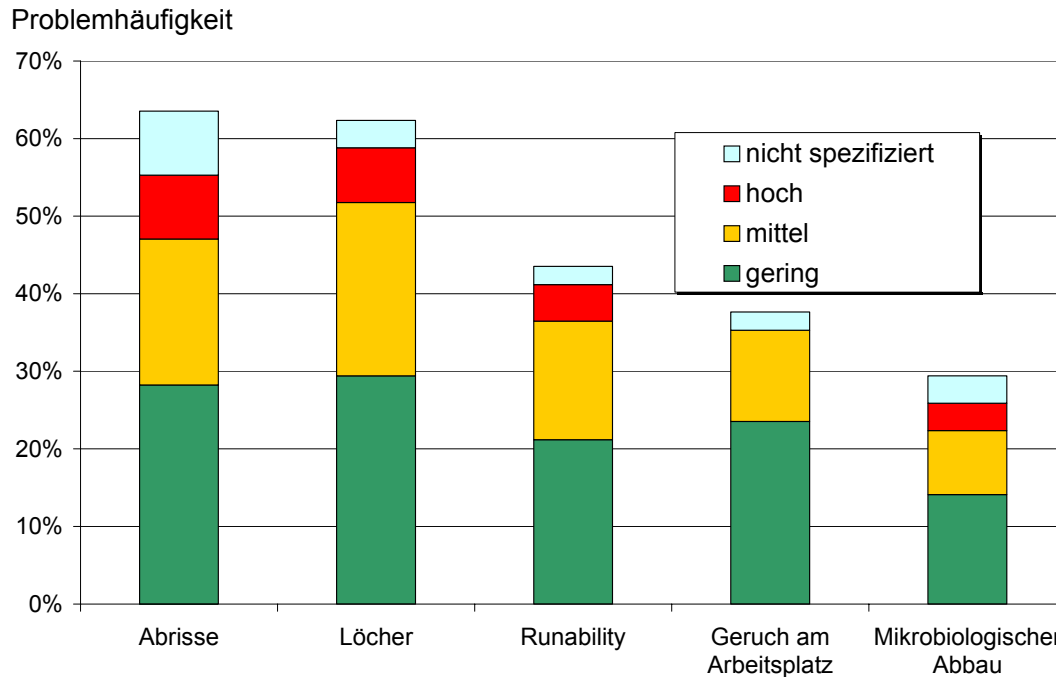


Abbildung 1: Probleme bei der Papierproduktion, verursacht durch unkontrollierte mikrobiologische Aktivität (Schleimbildung); Datenauswertung basierend auf 90 Papierfabriken aus 11 europäischen Ländern

1.2 Verfahren zur Schleimbehandlung/-vermeidung

1.2.1 Allgemeines

Durch das zukünftig geringere Angebot an Schleimbekämpfungsmitteln (Bioziden) werden die verfahrenstechnischen Maßnahmen nicht mehr ausreichen, um die Situation zu beherrschen. Es ist somit dringend notwendig, nach neuen Möglichkeiten zu suchen die Schleimbildung zu kontrollieren, unterstützt durch eine optimierte Prozessführung (pH, Temperatur, Stoffeintrag etc.).

Trotz des Einsatzes von Dispergatoren und Enzymen ist es derzeit nicht möglich, auf den Einsatz von Bioziden zu verzichten. Auch durch den Einsatz von Bioinhibitoren, die in der Lage sind, die Ausbildung eines Biofilmes zu verhindern und somit die Ursache der Schleimbildung zu bekämpfen, lässt sich der Einsatz von Bioziden nicht reduzieren. [7]

Ein folglich erheblicher Handlungsbedarf zur Entwicklung umweltfreundlicherer Alternativen für die Bekämpfung und die Kontrolle der Schleimbildung wurde in dem in 2003 abgeschlossenen EU-Forschungsprojekt Nr. QLRT-1999-01389 bestätigt, mit dem Thema „Better management of process water systems by biotechnological identification and treatment of detrimental microorganisms and metabolites“ (Koordinator PTS München / Laufzeit 03/2000 bis 02/2003).

1.2.2 Biologische, biochemische und chemische Verfahren

Schleimbildung (biofouling) in den Wasserkreisläufen der Papierfabriken beruht auf unkontrollierten biologischen Aktivitäten verschiedenster Mikroorganismen, verstärkt durch Ablagerungen organischer/anorganischer Inhaltsstoffe (fouling/scaling). Die gebräuchlichste Maßnahme zur Schleimbekämpfung ist der Einsatz von Bioziden. Sie ermöglichen es, Mikroorganismen bzw. Keime in ihrem Wachstum zu hemmen bzw. zu zerstören. Oftmals werden nicht oxidierende Biozide wie Halogenverbindungen, organische Schwefel-Stickstoffverbindungen und

niedermolekulare, kationenaktive Polymere eingesetzt aber auch oxidierende Biozide (Chlor, Brom, Sauerstoff und deren Verbindungen), die im Prozesswasser zerfallen (hydrolysieren) und folglich minimale Restbiozidmengen und toxische Belastungen im Abwasser hinterlassen. Weitere Möglichkeiten der Schleimbekämpfung sind der Einsatz von Biodispersanten wie Lignosulfonate und Polyalkylenglykolen sowie Enzyme und Bioinhibitoren. Nachfolgend sind Verfahren zusammengefasst, die derzeit (noch, vgl. Kapitel 1.3) Anwendung finden:

- Konservierungsmittel: Zugabe von Verbindungen wie Benzylhemiformal, CMIT/MIT, BIT, GDA, Formaldehyd freisetzende Substanzen, Carbamate oder Bronopol, die ein unkontrolliertes/ungewünschtes Mikroorganismenwachstum unterbinden
- Halogenamine: Reduzierung der mikrobiellen Aktivität durch Halogenamine wie BCDMH, HOBr, HOCl
- Oxidantien: Zusatz von oxidierenden Chemikalie wie Peressigsäure, Hydrogenperoxid, Chlorierung, Ozonierung;
- Quarternäre Ammoniumverbindungen, DBNPA, GDA
- Probiotics: Impfung von konkurrierenden aber nicht prozessbeeinträchtigenden Organismen, mit dem Ziel störende Mikroorganismen zurückzudrängen (e.g. *Acinetobacter*, *Staphylococcus*, oder *Penicilium* Arten)
- Nährstoffe: Zusatz / Entfernung von Nährstoffe oder Änderung der physikalischen Eigenschaften; Kontrolle des mikrobiologischen Wachstums durch Lignosulfonate zur Beeinflussung der Nährstoffverfügbarkeit (Patents EP0469905B1, EP0185963B1)
- Dispersanten verbessern die Wirksamkeit von Bioziden und führen durch ihre oberflächenaktive Eigenschaften zu aufgelockerten, instabileren und damit leichter abtragbaren Biofilmen. [8]
- Enzympräparate führen zur Spaltung der extrazellulären polymeren Substanzen im Biofilm und setzen somit dessen Stabilität herab. Da jedoch nicht alle Polysaccharide im Biofilm bekannt sind, und es nur wenig geeignete handelsübliche Enzyme gibt, reichen die bisherigen Erfahrungen noch nicht aus, um die Eignung dieser Präparate abschließend bewerten zu können. Die Vorteile von Enzymen lägen darin, dass sie sehr spezifisch wirken, nicht toxisch sind sowie biologisch abgebaut werden können. [8]

1.2.3 Verfahrenstechnische Maßnahmen

Als verfahrenstechnische Maßnahmen zur Bekämpfung der Schleimbildung werden in der Literatur [1, 4] folgende Möglichkeiten genannt:

- Trennung der Kreisläufe zur allgemeinen Reduzierung der organischen „Verschmutzung“
- Verkürzung der Verweilzeiten der Suspensionen in Bütten und Lagertanks, Vermeidung „toter“ Ecken
- Strömungstechnische Optimierung (hohe Strömung, glatte Oberflächen, reduzierte innere Oberflächen)
- Durchführung von regelmäßigen Reinigungsstillständen
- Anhebung der Temperaturen der Kreislaufwässer auf über 50 °C, um das Wachstum der Bakterien und damit die Schleimbildung zu verringern

Diese Maßnahmen sind aus einer Vielzahl von Gründen nicht an jeder Produktionsanlage umsetzbar. So ist z.B. die Anhebung der Temperaturen im Kreislauf mit einem erheblichen energetischen Aufwand und entsprechend hohen Kosten verbunden, die alleine durch die Einsparung von Bioziden nicht zu rechtfertigen wären.

In den meisten Fällen sind Reinigungsstillstände die einzige Möglichkeit, um die mikrobiellen Verhältnisse in den Stoff- und Wasserkreisläufen wieder auf den einen Nullzustand zurückzu-

führen und einen sicheren Produktionsablauf zu gewährleisten. Mit einer Systemreinigung können jedoch Ausfallzeiten von bis zu 5 Stunden verbunden sein.

1.2.4 Dissimilatorische Nitratreduktion – „Nitrat-Atmung“

Aufgrund des vielfach höheren ATP-Gewinns durch Elektronentransportphosphorylierung bei der Atmung aerober Organismen gegenüber der Substratkettenphosphorylierung bei der Gärung hat sich bei den Mikroorganismen ein Stoffwechsellyp durchgesetzt bei dem der vom organischen Substrat abgespaltenen Wasserstoff auf gebundenen Sauerstoff übertragen wird. Als Sauerstoffträger können je nach im Mikroorganismus etabliertem Stoffwechselsystem Nitrat, Sulfat, Schwefel oder Carbonat genutzt werden. Diese werden mit Hilfe des Substratwasserstoffs reduziert. Die Fähigkeit zur Elektronenübertragung auf die genannten Verbindungen ermöglicht die Bakterien Substrate auch ohne molekularen Sauerstoff weitgehend zu oxidieren und dadurch mehr Stoffwechselenergie zu gewinnen, als es durch Gärung möglich wäre. [9]

Entsprechende Bakterien verfügen über ein Elektronentransportsystem und enthalten in der Regel Cytochrome. Die Energiegewinnung durch Elektronentransportphosphorylierung mit den genannten Sauerstoffträgern (Wasserstoff-Acceptoren) ist ihrer Art nach der Atmung mit Sauerstoff als Wasserstoff-Acceptor formal ähnlich. Da sie jedoch unter anaeroben Bedingungen verläuft, spricht man auch von „anaerober Atmung“ und unterscheidet Nitrat-Atmung, Sulfat-Atmung oder Carbonat-Atmung. [9, 10]

Die zur „anaeroben Nitrat-Atmung“ mit anorganischem Wasserstoff-Acceptor befähigten Bakterien nehmen folglich – vorausgesetzt Nitrat ist in ausreichenden Konzentrationen vorhanden – signifikanten Einfluss auf die Lebensgemeinschaft der Organismen (Biozönose) ohne wie beim Sulfat die unerwünschte und übelriechende Sulfidbildung zu forcieren. Resultierende Störungen bei der Schleimbildung aufgrund der geänderten Biozönose können den Schleimaufwuchs hemmen bzw. den gebildeten Schleim destabilisieren. Dieser zu begrüßende Effekt ist zu quantifizieren.

1.2.5 Aluminiumnitratsalze

Aluminiumsalze werden in der Wassertechnik zur Koagulation, Fällung und Flockung von gelösten und ungelösten Wasserinhaltsstoffen verwendet. In der Papierindustrie werden Aluminiumverbindungen wie PAC und Alaun zur Kreislaufreinigung, Stoffrückgewinnung, Entwässerungsbeschleunigung auf der der Papiermaschine, Störstoffreduktion und als Leimungs- und Retentionsmittel eingesetzt. Neben den bekannten positiven Eigenschaften des Aluminiums bringen die Anionen wie Chlorid und Sulfat Nachteile mit, wie zum Beispiel Korrosion, Schwefelwasserstoffbildung, Geruchsemissionen allgemeiner anaerober Art, Kreislaufaufsalzung, Calciumsulfatablagerung, Ausfällung von Metallsulfiden und der damit verbundenen Stoffvergrauung. [11]

Durch immer weiter fortschreitende Kreislaufschließungen in Papier-, Karton- und Pappenherstellungsprozessen reichern sich neben Störstoffen immer mehr auch anorganische Salze an [12, 13]. Bei der Verwendung von Harzleimprodukten mit entsprechend hohem Bedarf an aluminiumhaltigen Fixiermitteln [14] können Chlorid- oder Sulfatfrachten in den Produkten u.a. zu erhöhtem Hilfsmittelverbrauch und zu Korrosionserscheinungen bei der Verarbeitung der Endprodukte mit metallischen Werkstoffen führen [15]. Oftmals werden, wie auch zusätzliche Polyaluminiumchloridmengen zur Verbesserung der Leimfixierung und zur Störstoffbekämpfung eingesetzt [16].

Der Ersatz von Chlorid oder Sulfat als Anion durch Nitrat reduziert, bzw. eliminiert im entsprechenden Umfang die vorgenannten negativen Eigenschaften von PAC und Alaun ohne die positiven zu beeinflussen. Der im Nitrat gebundene Sauerstoff wird auf Grund einer günstigeren Redoxspannung im anaeroben Milieu bevorzugt vor dem Sauerstoff des Sulfats von den Bakterien als Sauerstoffquelle genutzt, wobei die Umsetzung, nicht wie beim Sulfat, zu toxi-

schen, korrosiven und übel riechenden Schwefelverbindungen erfolgt, sondern Nitrat zu elementarem, nicht giftigem und inertem Stickstoff umgesetzt wird, wie er zu 78 % in der Luft vorkommt. [11]

Während des Einsatzes von Aluminiumnitrat wurde in einer bayerischen Papierfabrik subjektiv bemerkt, dass im Auslauf der Mikroflotation die Verschmutzung der Messonden durch Belagbildung geringer war. Die erzielten Werte mit einem Holzbrett schwankten jedoch sehr stark, so dass eine Beurteilung und Bewertung nicht möglich waren [11]. Jedoch lag bei diesen Versuchen der Fokus auf reduzierte Schwefelwasserstoffemissionen bei gleichzeitiger Senkung anionischer Störstoffe.

Belastbare Aussagen hinsichtlich der Effektivität von Nitratsalze als partielles Substitut zur Schleimkontrolle fehlen bisher.

1.3 EU-Biozidrichtlinie [17]

Der Einsatz von Bioziden wurde innerhalb der EU bisher ausschließlich durch nationales Recht – in der Regel durch die Erstellung sogenannter Positivlisten – geregelt. Diese Listen enthalten alle für die Herstellung von Papier, Karton und Pappe zugelassenen Stoffe.

Um den Verbraucher- und Umweltschutz innerhalb der EU zu stärken, hat die EU-Kommission eine Richtlinie über das Inverkehrbringen von Biozid-Produkten (Richtlinie 98/8/EG) beschlossen, die am 24. Mai 1998 in Kraft getreten ist und die in der gesamten EU in nationales Recht umgesetzt werden muss.

Seit dem 14.5.2000 unterliegen die Biozid-Produkte in Deutschland einer Zulassungspflicht [18]. Mindestvoraussetzungen für die Zulassungsfähigkeit sind, dass die Produkte keine unverträglichen, schädlichen Auswirkungen auf Mensch und Umwelt haben, dass sie hinreichend wirksam sind und dass die enthaltenen Wirkstoffe in der Positivliste der Biozid-Richtlinie aufgelistet sind.

Alte Wirkstoffe und alte Biozid-Produkte dürfen maximal noch bis Mai 2010 nach den bisherigen Regelungen der einzelnen EU-Mitgliedsstaaten in Verkehr gebracht werden. Diese Frist endet individuell für jeden alten Wirkstoff bzw. für jedes alte Biozid-Produkt jeweils mit der Entscheidung im Rahmen des „Altbiozid-Prüfprogramms“.

Als Folge wird ein Großteil (50 bis 65 %) der derzeit eingesetzten Biozid-Fertigprodukte nicht mehr erhältlich sein. Damit wird z.B. der zur effektiven Vermeidung und Bekämpfung von Mikroorganismen regelmäßige Biozid-Wechsel wesentlich erschwert. Außerdem stehen für viele Nischenanwendungen (z.B. bei der Bekämpfung relativ selten vorkommender Mikroorganismen) eventuell keine geeigneten Formulierungen mehr zur Verfügung. Dies verstärkt die Notwendigkeit zur Optimierung des Papierherstellungsprozesses (Rezepturen, Papiermaschinenkreisläufe und –führung), bei geringerer Flexibilität.

2 Forschungsziel und Lösungsweg

2.1 Forschungsziel

Das Forschungsvorhaben hat zum Ziel, Biozide, die zur Schleimkontrolle bei der Papierherstellung Einsatz finden, durch umweltfreundliche Nitratsalze zu ersetzen.

2.2 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels

2.2.1 Allgemeines

Die Versuche wurden im Technikum der PTS durchgeführt. Als Versuchsstand wurde ein Reaktor mit MRS-Technik etabliert. Hierbei wurden alle mikrobiologisch relevanten Betriebsbe-

dingungen simuliert. Dies wurde unterstützt durch pH-Wert-Regelung sowie Temperatur- und Sauerstoffkontrolle einschließlich Lufteintrag und Prozesswassereinsatz. Praxisnähe, einfache Handhabung bei gleichzeitiger Gewährleistung eines hohen Informationsgehalts wurden hierdurch sichergestellt. Der geplante Lösungsweg sieht das Vorgehen in einer Abfolge von Arbeitspaketen (APs) vor (vgl. **Tabelle 1**).

Tabelle 1: Liste der Arbeitspakete

AP	Kapitel	Kurzbeschreibung
1	2.2.2	Charakterisierung der Prozesswässer/Teilströme einer Papierfabrik mit erheblichen Schleimproblemen
2	2.2.3	Modifizierung/Adaptierung/Optimierung der Versuchsanlage
3	2.2.4	Versuchsdurchführung – Variation relevanter Versuchsparameter
4	2.2.5	Prüfung der Nitrat-Rezepturen basierend auf Null- und Referenzversuche
5	2.2.6	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Die Arbeitspakete werden nachfolgend in den Kapiteln 2.2.2 – 2.2.6 im Detail erläutert.

2.2.2 Charakterisierung der Prozesswässer/Teilströme der Papierindustrie

Es wurde eine Vielzahl relevanter Prozesswasserparameter erfasst, um ein umfassendes Screening der zu behandelten Teilströme zu ermöglichen (vgl. **Tabelle 2** in Kap. 3.1). Der Einsatz von Kreislaufwasser aus einer Papierfabrik hat gegenüber der Anwendung eines synthetischen Testwassers den Vorteil einer deutlich größeren Praxisnähe. Durch Nutzung realer Prozesswässer können wesentlich belastbarere Ergebnisse im Hinblick eines späteren Scale-up generiert werden.

2.2.3 Aufbau der Versuchsanlage einschließlich der MRS-Technik

Umweltfreundliche Additive zur Schleimkontrolle auf Basis von Nitratsalzen sollten in einer Technikumsanlage getestet werden. Hierfür wurde eine Versuchsanlage aufgebaut und mit entsprechender MRS-Technik ausgestattet. Anhand dieses Versuchsstandes wurde mit realen Kreislaufwässern der Papierfabrik die für den Produktionsbetrieb typischen Schleimablagerungen erzeugt und beschrieben. Diese Anlage wurde im Rahmen des Projektes unter Berücksichtigung der gegebenen spezifischen Zielsetzungen mit entsprechender pH-Wert-, Temperatur- und Sauerstoff-Regelung (on-line) ausgestattet (vgl. Kapitel 3.2). Damit waren alle für die Mikrobiologie relevanten Randbedingungen so einstellbar, dass diese exakt die Bedingungen der Papierfabrik (Prozesswasserbezug) widerspiegeln. Beispielsweise wurden durch Lufteintrag definierte aerobe Bedingungen sichergestellt und durch eine entsprechende Sauerstoffkontrolle überwacht. Durch wahlweise Säure-/Laugendosierung wurde gleichzeitig der gewünschte pH-Wert justiert, so wie er in der untersuchten Papierfabrik vorliegt. Gleiches gilt für die Prozesstemperatur.

Mit der beschriebenen Versuchsanlage ist es möglich, die Schleimbildung in unterschiedlichen Teilströmen von Papierfabriken zu vergleichen bzw. Hilfsmittel wie Nitratsalze sowie Biozide als Referenzadditive zur Schleimbekämpfung an Teilströmen zu testen.

2.2.4 Versuchsdurchführung – Variation relevanter Versuchsparameter

Nach Vorversuchen und Nullversuchen (erste Phase) – ohne Additivzugabe – wurden in der zweiten Phase der Arbeiten konventionelle Biozide eingesetzt, deren grundsätzliche Wirksamkeit beim Praxiseinsatz bekannt ist. Dieser Ist-Zustand hinsichtlich der Wirksamkeit handelsüblicher Biozide wird als Referenz für nachfolgende Versuche genutzt. Anschließend wurden in

einer dritten Phase Nitratsalze in verschiedenen Kombinationsrezepturen ohne und mit konventionellen Bioziden geprüft und mit den Ergebnissen der konventionellen Mikrobizide verglichen. Dies schließt die Prüfung unterschiedlicher Additivkonzentrationen mit ein. Grundlage für die Effektivitätsprüfung der Nitratsalze hinsichtlich ihres Potenzials, Schleimbildung zu kontrollieren, stellt die gebildete EPS-Menge und –Zusammensetzung dar, unterstützt durch eine umfangreiche Prozesswasseranalytik (vgl. Tabelle 2 und Tabelle 3, Kapitel 3.1).

2.2.5 Prüfung der Nitrat-Rezepturen

Mit der Versuchsanlage wurde die Wirksamkeit verschiedener Produkte auf Nitratbasis hinsichtlich ihrer schleimbekämpfenden Wirkung getestet. In der Anlage wurden die für die Papierindustrie typischen Verhältnisse eingehalten, wie sie bei neutraler Fahrweise, eingeeengter Kreislaufwasserführung und der Produktion bei Altpapiereinsatz auftreten.

Für einen effektiven Einsatz der Nitratsalze in den Wasserkreisläufen der Papierfabriken war ein optimiertes Wirkungsspektrums der betrachteten Nitratsalze hinsichtlich der Parameter pH-Wert, Konzentration, Verweilzeit, Ionenstärke zu berücksichtigen:

2.2.6 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Ausgehend von ermittelten viel versprechenden Rezepturen sollten über Stoffbilanzen die Betriebskosten des Schleimkontrollsystems ermittelt werden und dem abgeschätzten Kosteneinsparungen aufgrund erhöhter Betriebsstabilität (Produktionssicherheit) und Produktqualität sowie den Aufwendungen für konventionelle Schleimverhinderungsmittel gegenüber gestellt werden.

3 Material und Methoden

3.1 Analytik

In Abhängigkeit von den gewählten Teilströmen werden die Prozesswässer und die gebildeten Biofilme hinsichtlich Belastung, Menge und Zusammensetzung beurteilt und den eingesetzten Behandlungsverfahren gegenübergestellt. Zur Bewertung der zum Einsatz kommenden Additive zur Schleimkontrolle sollen die in **Tabelle 2** und **Tabelle 3** zusammengefassten Beurteilungsgrößen genutzt werden.

Tabelle 2: Analysenverfahren – Prozesswasserparameter

Prozesswasserparameter	Abkürzung	Einheit	Methode
Ammonium	NH ₄ ⁺	mg/l	Küvettest Dr. Lange
Ammonium-Stickstoff	NH ₄ -N	mg/l	Küvettest Dr. Lange
Basekapazität	K _{B8,2}	mmol/l	DIN 38409 Teil 7
Biochemischer Sauerstoffbedarf	BSB ₅	mg/l	DIN 38409 Teil 51
Calcium	Ca ²⁺	mg/l	Küvettest Dr. Lange
Chemischer Sauerstoffbedarf	CSB	mg/l	DIN ISO 15705:2003-09
Chlorid	Cl	mg/l	Küvettest Dr. Lange
Gesamtkohlenstoff	TOC	mg/l	DIN EN 1484
Gesamtkolonienzahl	GKZ	KBE/ml	ISO 8199
Katalaseaktivität	Katalase	mg O ₂ /(l*min)	über Sauerstoffzunahme
Leitfähigkeit	LF	mS/cm	DIN EN 27888
Nitrat	NO ₃ ⁻	mg/l	Küvettest Dr. Lange
Nitrat-Stickstoff	NO ₃ -N	mg/l	Küvettest Dr. Lange
Nitrit	NO ₂ ⁻		Küvettest Dr. Lange
Nitrit-Stickstoff	NO ₂ -N	mg/l	Küvettest Dr. Lange
Organische Säuren	Org. S.	mg/l	PTS-WA 002/96
pH-Wert	pH	-	DIN 38404 Teil 5
Redoxspannung	U _H	mV	DIN 38404 Teil 6
Sauerstoffgehalt	O ₂	mg/l	DIN EN 25814
Säurekapazität	K _{S4,3}	mmol/l	DIN 38409 Teil 7
Sulfat	SO ₄	mg/l	Küvettest Dr. Lange
Temperatur	T	°C	DIN 38404 Teil 4

Tabelle 3: Analysenverfahren – Biofilmparameter

Biofilmparameter	Abkürzung	Einheit	Methode
Calciumcarbonat	CaCO ₃	mg/g	Glühverlustmethode: Glühverlust durch CO ₂ -Abspaltung 550°C – 1100°C
Glühverlust der Trockenmasse	GV	%	EN 12879
Nassmasse	NM	g	-
Trockenmasse	TM	g	EN 12880:2000
Trockenrückstand	TR	%	EN 12880:2000
Wassergehalt	W.Geh.	%	EN 12880:2000

3.2 Versuchsanlage

Reaktor

Kernstück der Versuchsanlage ist der Biofilmreaktor, der im PTS-Technikum für die Versuchsdurchführung realisiert wurde. Der Biofilmreaktor (**Abbildung 2**) besteht aus 2 mm starkem V2A Edelstahl, hat eine Gesamthöhe von 1,2 m und einem Innendurchmesser von 35 cm. Daraus resultiert ein maximales Fassungsvermögen von 115 Liter).



Abbildung 2: Biofilm-Reaktor mit Steuerperipherie

Ein Vorratsbehälter (1 m³) garantiert einen kontinuierlichen Prozesswassereintrag (3 – 4 l/h). Vergleichbare Bedingungen über einen Zeitraum von mehreren Tagen sind sichergestellt. Mögliche Schwankungen in der Prozesswasserqualität (Zusammensetzung) bei Langzeitversuchen von mehreren Wochen wurden analysiert, dokumentiert und bei der Auswertung berücksichtigt. Über eine Feedpumpe wird das Prozesswasser kontinuierlich in das System gefördert, in welchem eine Biofilm-Ablagerung auf sternförmig angeordneten Metallplatten (2 x 8 Platten mit den Maßen 150 x 300 x 5 mm) erfolgt. Zusammen mit einer Zirkulationspumpe wird eine Kreislaufschaltung mit feed und bleed simuliert, entsprechend dem Stand der Technik von Kreislaufsystemen in Papierfabriken. Die Anlage verfügt über ein Verteilungssystem für den Prozesswassereintrag im Spritzwasserbereich. Damit werden gleichzeitig die Spritzwasserzonen wie sie im Stoffauflauf der Papiermaschine vorkommen und die Submerszonen entsprechend den Verhältnissen in Rohrleitungen simuliert. Der Ablauf des Reaktors wird durch so genannte Blue-Pots geleitet, wie in **Abbildung 3** dargestellt. In diesen befinden sich ebenfalls getauchte Schleimmessbretter. In diesem Bereich findet keine Regelung der Prozessparameter statt. Es soll der Schleimwachstum unter anaeroben Bedingungen beobachtet werden.



Abbildung 3: „Blue pots“ Bypass-Behälter

Durch die Nutzung von Elektrodenwechselarmaturen können pH-Wert und Redoxelektroden während des Versuchs gereinigt werden, ohne den Versuch zu unterbrechen. Die Sauerstoffkonzentration wird mit einer optischen Sonde gemessen. Die für den Betrieb des Biofilmreaktors genutzten Komponenten sind in **Tabelle 4** aufgeführt.

MRS-Technik

Grundvoraussetzung zur Evaluierung von Nitrat als potenzielles Biozidsubstitut ist, dass alle für die Mikrobiologie relevanten Bedingungen der Papierfabrik exakt eingestellt und über den gesamten Versuchszeitraum kontrolliert werden können. Zur kontinuierlichen online Messung, Steuerung und Regelung aller mikrobiologisch relevanten der Parameter wie pH-Wert, Temperatur, Redoxspannung und Sauerstoffkonzentration wurden Online-Messsonden installiert. Die gemessenen Werte wurden während der gesamten Versuchslaufzeiten kontinuierlich online aufgezeichnet. Als Schnittstelle zwischen den Elektroden und der Steuerung werden Messumformer mit skalierbaren Analogausgängen genutzt (ADAM-Module). Es wurde ein Regelungssystem programmiert, das sofort automatisch gegengesteuert, wenn die gemessenen Werte von den Sollwerten abweichen. Die hierzu verwendeten Komponenten sind in **Tabelle 4** aufgeführt.

Tabelle 4: Komponentenübersicht des Biofilmreaktors inklusive Steuerungsperipherie

Komponente	Typ	Hersteller
Zirkulationspumpe	B 02	Prominent
Feedpumpe (Prozesswasser)	Gamma	Prominent
Dosierpumpe (Nitratsalzlösung)	-	Bühler
Säure-/Laugepumpe	Gala	Prominent
pH-/Redox- Meßumformer	pH 296	WTW
Wechselarmatur mit pH-Elektrode und integriertem Temperaturfühler	CPS11-2BA4ESA	Endress und Hauser
Wechselarmatur mit Redox-Elektrode	CPS12-OPA4GSA	Endress und Hauser
Sauerstoffsonde mit integriertem T-Fühler	LDO	Dr. Lange
Belüftungsschlauch mit Magnetventil	Schlitzlänge 1,1 mm Typ 785	A.Schüth GmbH & Co.KG Buschjost
Temperaturregelung mit Kontaktthermometer	HLE GFX 393	Horst GmbH Ebro electronic GmbH
Analog-digital-Wandler; Digital-analog-Wandler; Relay	Adam 4017; Adam 4021; Adam 4060	spectra
Steuerungssoftware	VISIDAQ	spectra

Die Versuchsanlage verfügt damit über folgende Möglichkeiten:

- Dosiereinrichtung für Luft
- Regelung des Sauerstoffgehalts
- Bestimmung der Redoxspannung
- Dosiereinrichtung für Nitratsalze
- Einstellung des Temperaturniveaus gemäß den Kreislaufbedingungen in der Fabrik
- gleichzeitige Simulation von Spritzwasserzonen (Papiermaschine-Auflauf) wie Submerszonen (Rohrleitungen)
- Verteilungssystem für den Prozesswassereintrag im Spritzwasserbereich
- Regelung des pH-Wertes gemäß den Kreislaufbedingungen in der Papierfabrik
- Einstellung unterschiedlicher Strömungsgeschwindigkeiten
- Variation der 'angebotenen' Oberfläche
- Einsatz verschiedener Materialien, die fördernd bzw. hemmend auf die Bildung von Biofilmen Einfluss nehmen
- On-line-Dokumentation aller mikrobiologisch relevanten Parameter (Redox, Sauerstoffgehalt, Temperatur, pH)

3.3 Versuchsdurchführung

Zum Versuchsstart wurde der Reaktor mit Siebwasser und – außer bei den Nullversuchen – der entsprechenden Menge des Additivs (Biozid oder Nitratsalz) befüllt. Das Biozid wurde entsprechend der üblichen Einsatzweise im Abstand von 12 Stunden als Schock dosiert. Dies ermöglicht das Abtöten der Mikroorganismen. Die Nitratsalze wurden mit dem Ziel dosiert, dauerhaft Einfluss auf den Stoffwechsel der Mikroorganismen zu nehmen. Daher wurden die Salze in Abständen von jeweils 10 Minuten dosiert. Die angegebene Einsatzmenge bezieht sich auf die Wirksubstanz, bei den Nitratsalzen ist dies die Menge des im jeweiligen Salz enthaltenen Nitrats. **Tabelle 5** zeigt die die Anzahl der jeweils durchgeführten Versuche. Bei dem größten Teil der Versuche wurde die Sauerstoffzufuhr so geregelt, dass die Sauerstoffkonzentration in Reaktor konstant blieb. In einem Versuch wurde eine Mischung aus $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ und Biozid eingesetzt. Zusätzlich wurden vier Null-Versuche ohne Zugabe von Additiven durchgeführt. Weiterhin wurde mit jedem Additiv ein Versuch mit konstanter Sauerstoffzufuhr durchgeführt sowie ein Nullversuch.

Tabelle 5: Versuchsplan

Fahrweise	Dosiermenge	10 mg/l	20 mg/l	40 mg/l	100 mg/l	150 mg/l
	Additiv					
O ₂ -Konz. konst.	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	1	1		2	
	NaNO_3	1	1		2	1
	Biozid			3		
	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ + Biozid		1 (jeweils 10 mg/l)			
O ₂ -Zufuhr konst.	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$		1			
	NaNO_3		1			
	Biozid		1			

Die Laufzeit der Versuche betrug jeweils 11 Tage. Zum Versuchsende wurde der entstandene Schleim zur Analytik (gemäß **Tabelle 3**) von den Metallplatten entfernt. Zur Auswertung wurden die Mittelwerte der jeweils 8 Platten aus Spritzwasser- und Submersbereich gebildet.

4 Forschungsergebnisse

4.1 Charakterisierung der eingesetzten Prozesswässer

In **Tabelle 6** sind die relevanten Parameter der untersuchten Prozesswässer (hochbelasteter Teilstrom aus Kartonfabrik, Siebwasser-Einlage) zusammengefasst. Die Bereiche der Werte ergeben sich aus der wöchentlich wiederkehrenden Charakterisierung der 42 Probenlieferung von 1 m³ über den Versuchszeitraum. Sie verdeutlichen die enorme Schwankungsbreite der Belastungen, denen ein Kreislaufwasser in der Papiererzeugung unterworfen ist. Dieser Umstand ist bei der abschließenden Bewertung des Einsatzes von Nitratsalzen zur Schleimkontrolle zu berücksichtigen.

Tabelle 6: Prozesswasserparameter

Parameter	Einheit	Messergebnis Mittelwert (Bereich)
CSB	mg/l	1700 (600 – 3000)
TOC	mg/l	700 (250 – 900)
BSB ₅	mg/l	900 (400 – 1550)
Ca ⁺	mg/l	300 (100 – 550)
NO ₃ -N	mg/l	2,0 (1,0 – 3,0)
NO ₂ -N	mg/l	0,4 (0,2 – 0,6)
NH ₄ -N	mg/l	0,3 (0,1 – 0,7)
(SO ₄) ²⁻	mg/l	300 (100 – 900)
Org. S.	mg/l	450 (150 – 1200)
Cl ⁻	mg/l	250 (100 – 500)
pH	-	6,6 (6,1 – 6,7)
T	°C	24 – 28
LF	mS/cm	2,0 (1,5 – 3,0)
U _H	mV	-30 ((-360) – (250))
KBE		8·10 ⁸ (3·10 ⁷ – 3·10 ⁹)
K _{S4,3}	mmol/l	7,0 (3,5 – 13,5)
K _{B8,2}	mmol/l	4,5 (0,5 – 10,0)

4.2 Statistik

Die einzelnen Trockenmassen-Werte der Schleimmengen, die auf den einzelnen Metallplatten entstanden sind, streuen bei den meisten Versuchen nur wenig. Nur bei einzelnen Versuchen, hauptsächlich im Spritzwasserbereich, sind größere Unterschiede zwischen Minimal- und Maximal-Wert zu finden. Statistische Auswertungen ergaben Variationskoeffizienten von durchschnittlich 16 % innerhalb der einzelnen Versuche im Submersbereich und 27 % im Spritzwasserbereich.

4.3 Schleimwachstum bei konstanter Sauerstoffkonzentration

4.3.1 Submersbereich

Auf den Metallplatten in den Blue-Pots ist kaum Schleim gewachsen. Dies ist auf die anaeroben Bedingungen ($U_H < -400$ mV) zurückzuführen. Der entstandene Schleim befand sich frei verteilt im Wasser und vermehrt an der Oberfläche. Die folgende **Abbildung 4** zeigt die auf den Metallplatten im Submersbereich des Reaktors während der einzelnen Versuche gewachsenen Schleimmengen. Die dosierten Additive und Mengen sind auf der X-Achse dargestellt. Auf der linken Y-Achse ist die Trockenmasse des Schleims bezogen auf die Bewuchsfläche der Metallplatten dargestellt. Dabei kennzeichnen die verschiedenfarbigen Bereiche die Zusammensetzung der Trockenmasse aus CaCO₃, restlicher Anorganik und Organik. Weiterhin sind für die Werte der Trockenmasse die Bereiche zwischen der geringsten und höchsten gemessenen Schleimmenge je Brett dargestellt. Auf der rechten Y-Achse ist die im Schleim gebundene Wassermenge dargestellt, ebenfalls bezogen auf die Bewuchsfläche.

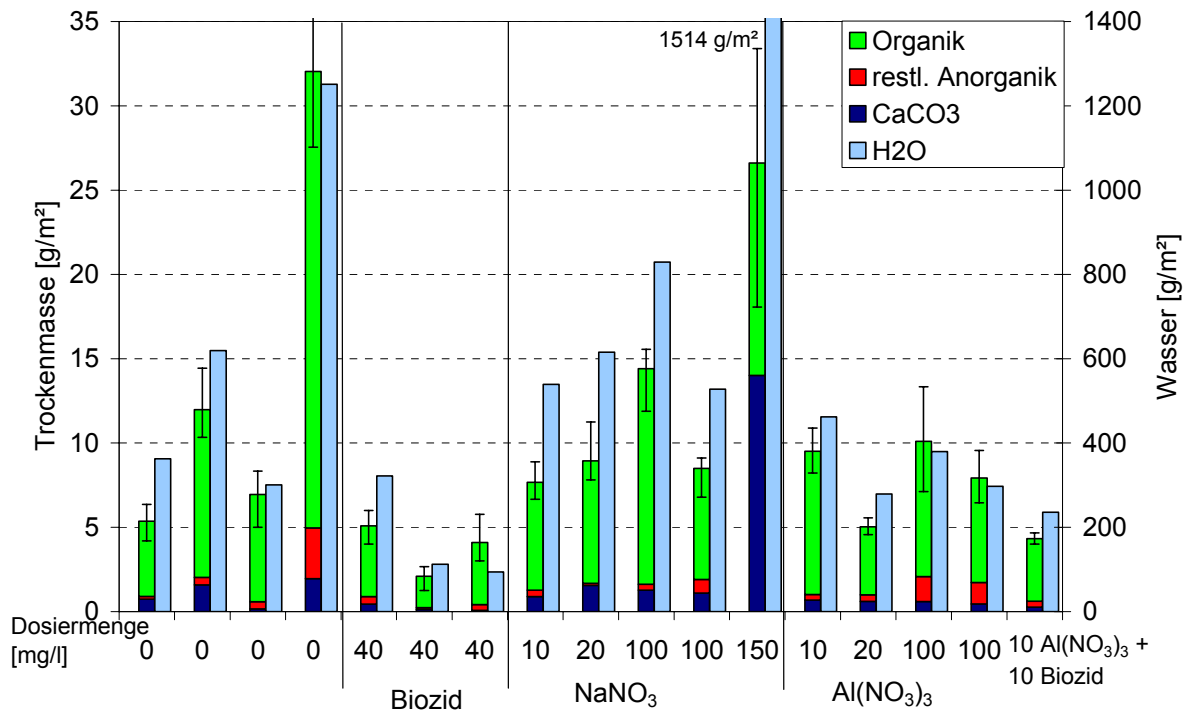


Abbildung 4: Trockenmasse und Wassergehalt der Submersschleime

Abbildung 5 zeigt die Zusammensetzung der Trockenmasse der Schleime, die im Submersbereich gewachsen sind. Die Anteile von CaCO₃, restlicher Anorganik und Organik sind als Anteil an der Schleimtrockenmasse auf der linken Y-Achse dargestellt. Der Wassergehalt der Schleimnassmasse ist auf der rechten Y-Achse dargestellt.

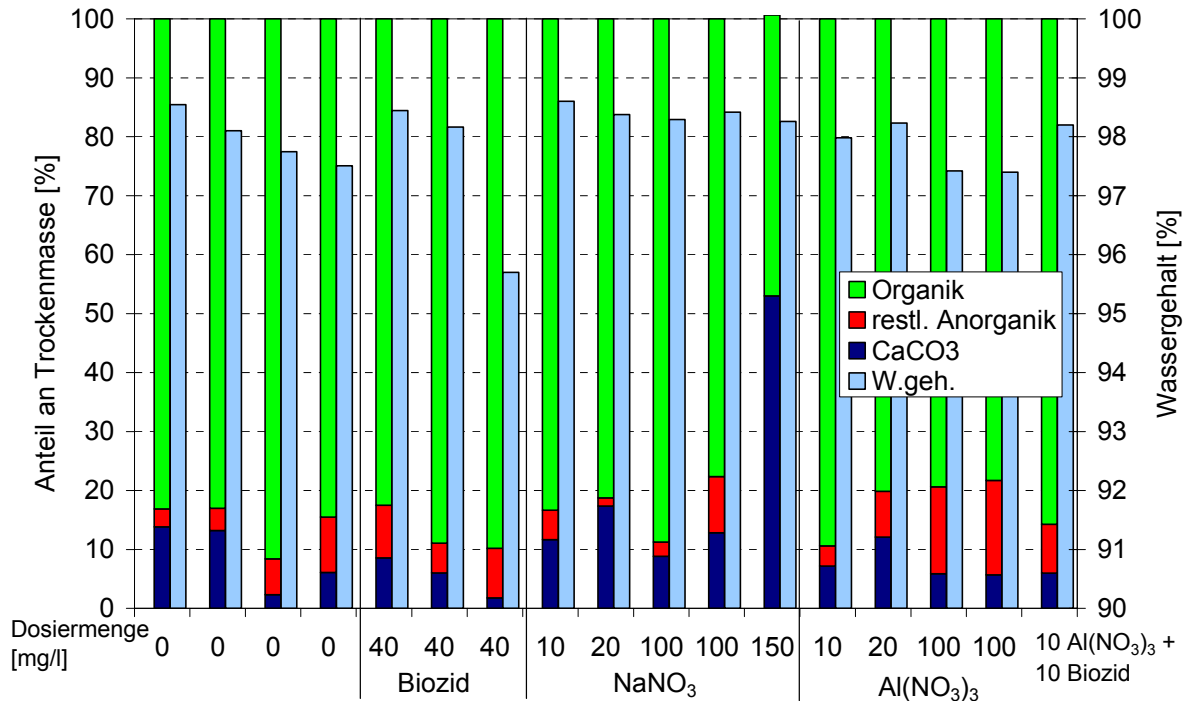


Abbildung 5: Zusammensetzung der Trockenmasse und Wassergehalt der Submersschleime

Nullversuche

In den vier Nullversuchen ohne Additivzugabe sind 5 – 32 g/m², durchschnittlich 14 g Schleim/m² im Submersbereich gewachsen. Diese Werte liegen weit auseinander, insbesondere der Wert des vierten Nullversuchs liegt deutlich höher als die der anderen. Die Schleimmasse beträgt weit mehr als das Doppelte im Vergleich zum zweiten Nullversuch. Die Ursachen für das vermehrte Schleimwachstum während dieses Versuches können in der leicht höheren Wassertemperatur im Reaktor während dieses Versuches liegen. Hier lag die Temperatur mit durchschnittlich 31 °C ganz leicht über den Temperaturen der übrigen Versuche. Bei denen lagen die Temperaturen bei durchschnittlich 29 bis 30 °C. Eine weitere Ausnahme bezüglich der Reaktortemperatur bildet der zweite Nullversuch. Hier lag die Temperatur mit durchschnittlich 15 °C deutlich unter der durchschnittlichen Temperatur der übrigen Versuche. Auch hier ist verhältnismäßig viel Schleim gewachsen. Da die Ursachen für das vermehrte Schleimwachstum nicht geklärt werden konnten, ist nicht auszuschließen, dass es sich bei dem vierten Nullversuch um einen nicht reproduzierbaren Ausreißer handelt.

Den größten Anteil an der Schleimtrockenmasse hat die Organik mit 83 – 92 %, wobei die größten Werte beim dritten Nullversuch gefunden wurden. Der Schleim aus diesem Versuch wies mit 2,3 % einen deutlich geringeren Anteil an CaCO₃ auf als die ersten beiden mit durchschnittlich 13,5 % und der letzte mit 6,1 %%. Obwohl in allen Nullversuchen unterschiedlich viel Schleim gewachsen ist, enthalten die Schleime aus dem ersten, zweiten und vierten Nullversuch die gleichen Anteile an Organik und Anorganik (restl. Anorganik + CaCO₃). Lediglich der dritte Nullversuch wies einen höheren Anteil an Organik auf. Im Schleim der einzelnen Nullversuche waren 301 – 1251 g/m² Wasser enthalten bzw. 97,5 – 98,5 % der Schleimmasse. Dabei enthielt der vierte Nullversuch den geringsten Anteil an Wasser und damit die meiste Schleimtrockenmasse.

Die Ergebnisse innerhalb der Nullversuche waren nicht gut reproduzierbar.

Biozid

In den drei Referenzversuchen mit dem Einsatz von 40 mg Biozid/m³ Reaktorvolumen sind 2 bis 5 g/m², durchschnittlich 3,8 g Schleim/m² im Submersbereich gewachsen. Die Werte weichen ebenso wie bei den Nullversuchen voneinander ab. Das eingesetzte Biozid zeigte bezogen auf die Mittelwerte eine gute Wirkung. So wuchsen statt durchschnittlich 14 g Schleim/m² in den Nullversuchen hier nur 4 g Schleim/m². Durch den Einsatz des Biozids wurde das Schleimwachstum folglich um durchschnittlich ca. 70 % reduziert. Alle Schleimmengen der Referenzversuche lagen unter denen der Nullversuche, wobei der jeweils erste der Null- und Referenzversuche nahezu das gleiche Schleimwachstum aufwies. Ohne Berücksichtigung des vierten Nullversuches hat das Biozid das durchschnittliche Schleimwachstum um ca. 50 % reduziert.

Den größten Anteil an der Schleimtrockenmasse hat auch hier die Organik mit 83 bis 90 %. Im Schleim waren 90 bis 320 g Wasser/m² enthalten bzw. Anteile von 95,7 bis 98,4 % an der Schleimmasse. Dabei enthält der vierte Biozid-Versuch mit einem Wassergehalt von 95,7 % mit Abstand den geringsten Wassergehalt aller Submers-Schleime. Mit Ausnahme dieses Versuches ändert sich weder der Wasseranteil bzw. der Anteil der Trockenmasse noch die Schleimzusammensetzung durch den Biozideinsatz wesentlich.

Der Einsatz von Biozid reduzierte das Schleimwachstum um durchschnittlich 50 bis 70 % gegenüber den Nullversuchen.

NaNO₃

Das geringste Schleimwachstum bei NaNO₃-Einsatz wurde bei einer Dosierung von 10 mg NO₃/l Reaktorvolumen mit 7,7 g Schleim/m² gemessen. Dies entspricht einer Reduzierung von ca. 45 % bezogen auf die durchschnittliche Schleimmasse aus den Nullversuchen. Ohne Berücksichtigung der Ergebnisse des vierten Nullversuches ist durch Dosierung von 10 mg NO₃/l nur ganz knapp weniger Schleim gewachsen als in den Nullversuchen. Außerdem ist in zwei Nullversuchen mit 5,4 und 6,9 g Schleim/m² weniger Schleim gewachsen. Durch zunehmende NaNO₃-Dosierung nahm auch die Schleimmasse zu. Insbesondere bei Dosierungen von 100 mg NO₃/l oder mehr wuchs sogar deutlich mehr als im ersten bis dritten Nullversuch. Bei Dosierung von 150 mg NO₃/l wurden 26 g Schleim/m² gemessen. Damit liegen die Werte der Schleimmassen bei NaNO₃-Dosierung (8 bis 26 g/m²) in genau dem gleichen Bereich wie die Werte der Versuche ohne Additivdosierung (5 bis 32 g/m²).

Die Zusammensetzung des Schleims bezüglich Organik und CaCO₃ war in den Versuchen mit Dosierung von 10 und 20 mg NO₃/l und im zweiten Versuch mit Dosierung von 100 mg NO₃/l annähernd gleich (78 bis 83 % Organik und 12 bis 17 % CaCO₃). Bei Dosierung von 150 mg NO₃/l enthielt der Schleim mit 47 % deutlich weniger Organik und mit 53 % wesentlich mehr CaCO₃ als die Schleime der übrigen Versuche mit NaNO₃-Dosierung. In allen Versuchen mit NaNO₃-Dosierung enthielt der Schleim mit 98,3 bis 98,6 % gleich viel Wasser. Auffällig sind die Ergebnisse der beiden Versuche, in denen 100 mg NO₃/l dosiert wurde. Die Schleime aus diesen beiden Versuchen unterscheiden sich stark hinsichtlich Schleimmasse (14 g/m² und 8 g/m²) und Organikanteil (89 % und 78%).

Der Einsatz von NaNO₃ zeigte keine positive Wirkung im Submersbereich.

Al(NO₃)₃

Das geringste Schleimwachstum bei Al(NO₃)₃-Einsatz wurde bei einer Dosierung von 20 mg NO₃/l gemessen. Mit 5 g/m² lag die Schleimmasse aus diesem Versuch auf dem gleichen Niveau wie der niedrigste in den Nullversuchen gemessene Wert. In den weiteren Versuchen mit Al(NO₃)₃-Dosierung sind 8 bis 10 g Schleim/m² gewachsen. Damit ist hier lediglich eine Verbesserung gegenüber dem vierten Nullversuch zu verzeichnen.

Mit zunehmender NO_3 -Dosis nimmt der Anteil der restl. Anorganik zu von 4 auf 16 %. Der Anteil an CaCO_3 ist dagegen bei den höchsten NO_3 -Dosen am geringsten mit 6 %. Der Anteil der gesamten Anorganik ist mit ca. 20 % bei der Dosierung von 20 und 100 mg NO_3/l gleich. Der Anteil der Organik nimmt entsprechend ab von 89 auf 78 %. Der Wassergehalt bleibt bei zunehmender NO_3 -Dosierung praktisch konstant, 98,0 % bzw. 97,4 %. Die Ergebnisse der beiden Versuche, in denen 100 mg NO_3/l dosiert wurde, zeigen die gleichen Ergebnisse.

Der Einsatz von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ führte im Submersbereich zu Schleimwachstum im gleichen Bereich wie bei den Nullversuchen. Lediglich die Dosierung von 20 mg NO_3/l verringerte das Schleimwachstum tendenziell aber nicht wesentlich.

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ + Biozid

Durch die gleichzeitige Dosierung von 10 mg NO_3/l in Form von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ mit 10 mg Biozid/l wurde die Schleimmasse auf 4 g/m² reduziert. Dies entsprach ungefähr der alleinigen Dosierung von 40 mg Biozid/l. Daher erscheint es möglich, im Wasserkreislauf einen Teil des derzeit eingesetzten Biozids durch $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ zu ersetzen.

4.3.2 Spritzwasserbereich

Die folgende **Abbildung 6** zeigt die auf den Metallplatten im Spritzwasserbereich des Reaktors während der einzelnen Versuche gewachsenen Schleimmengen. Die dosierten Additive und Mengen sind auf der X-Achse dargestellt. Auf der linken Y-Achse ist die Trockenmasse des Schleims bezogen auf die Bewuchsfläche der Metallplatten dargestellt. Dabei kennzeichnen die verschiedenfarbigen Bereiche die Zusammensetzung der Trockenmasse aus CaCO_3 , restlicher Anorganik und Organik. Weiterhin sind für die Werte der Trockenmasse die Bereiche zwischen der geringsten und höchsten gemessenen Schleimmenge je Brett dargestellt. Auf der rechten Y-Achse ist die im Schleim gebundene Wassermenge dargestellt, ebenfalls bezogen auf die Bewuchsfläche.

Es wurden zusätzlich Versuche mit konstanter Sauerstoffdosierung durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt **Abbildung 7**. Die Sauerstoffdosierung im Submersbereich hat keinen Einfluss auf das Schleimwachstum im Spritzwasserbereich. Daher werden die Ergebnisse aus beiden Betriebsweisen hier zusammen betrachtet.

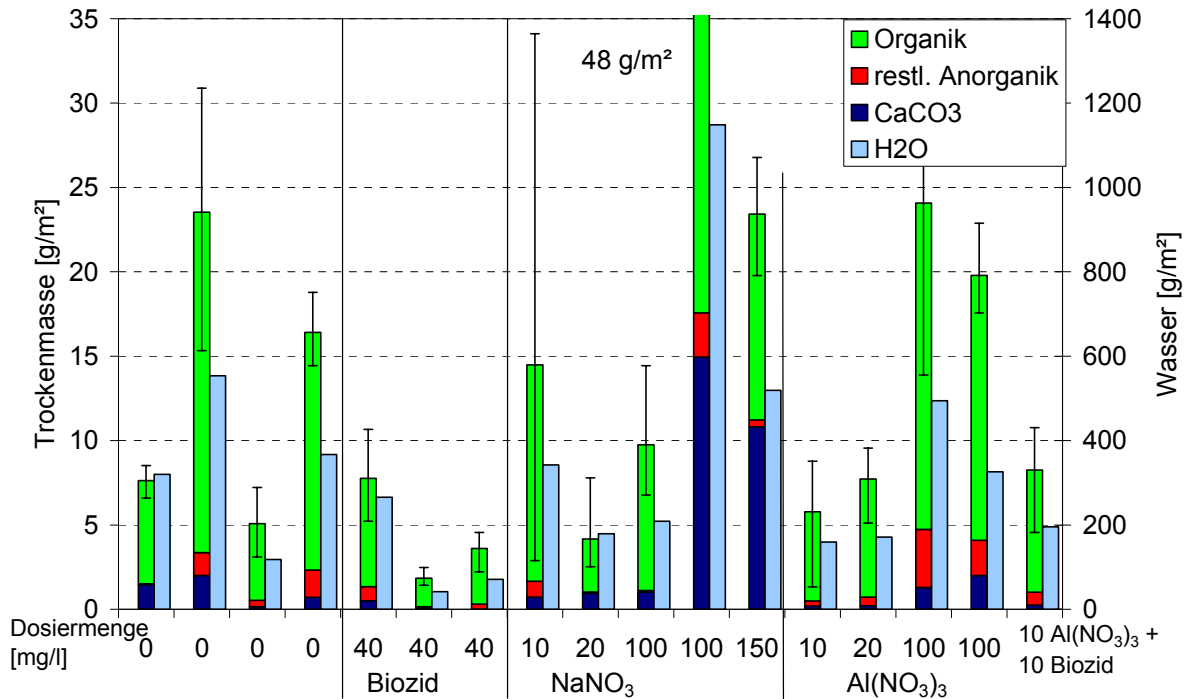


Abbildung 6: Trockenmasse und Wassergehalt der Spritzwasserschleime bei konstanter Sauerstoffkonzentration

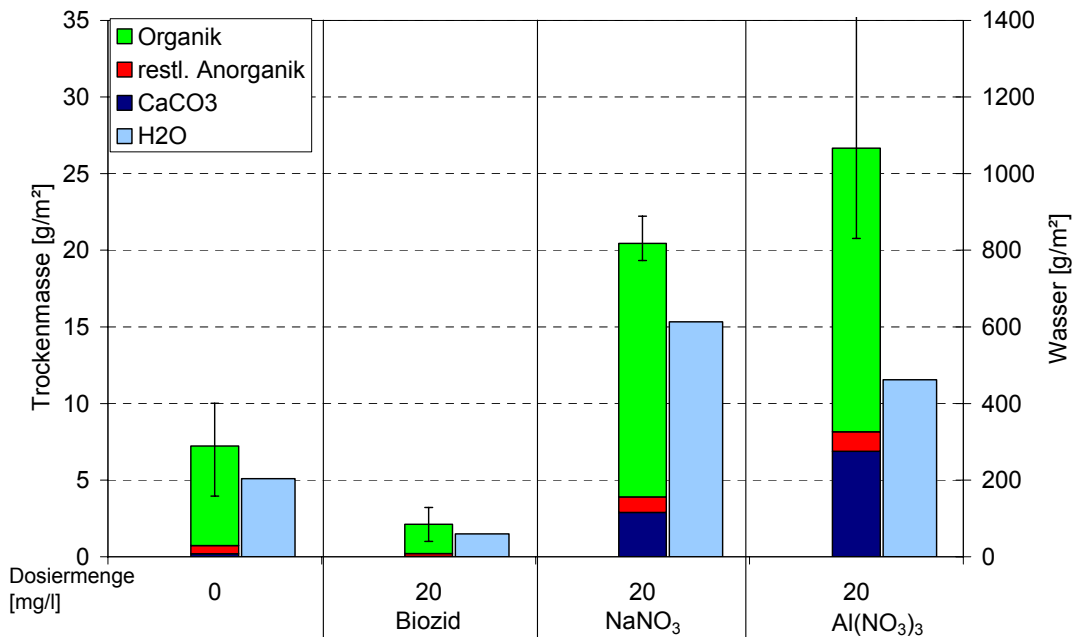


Abbildung 7: Trockenmasse und Wassergehalt der Spritzwasserschleime bei konstanter O₂-Zufuhr

Abbildung 8 zeigt die Zusammensetzung der Trockenmasse der Schleime, die im Spritzwasserbereich bei konstanter Sauerstoffkonzentration im Submersbereich gewachsen sind. **Abbildung 9** zeigt dies für die Schleime, die im Spritzwasserbereich bei konstanter Sauerstoffdosierung gewachsen sind. Die Anteile von CaCO₃, restlicher Anorganik und Organik sind

als Anteil an der Schleimtrockenmasse auf der linken Y-Achse dargestellt. Der Wassergehalt der Schleimnassmasse ist auf der rechten Y-Achse dargestellt.

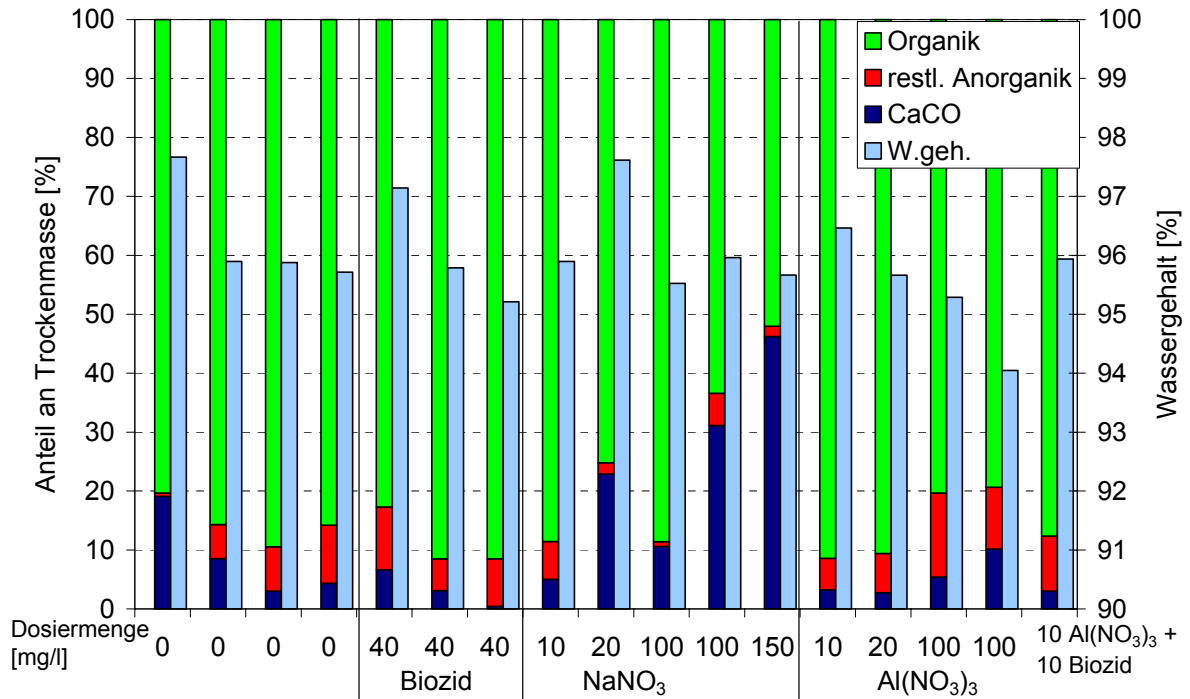


Abbildung 8: Zusammensetzung der Trockenmasse und Wassergehalt der Spritzwasserschleime bei konstanter Sauerstoffkonzentration

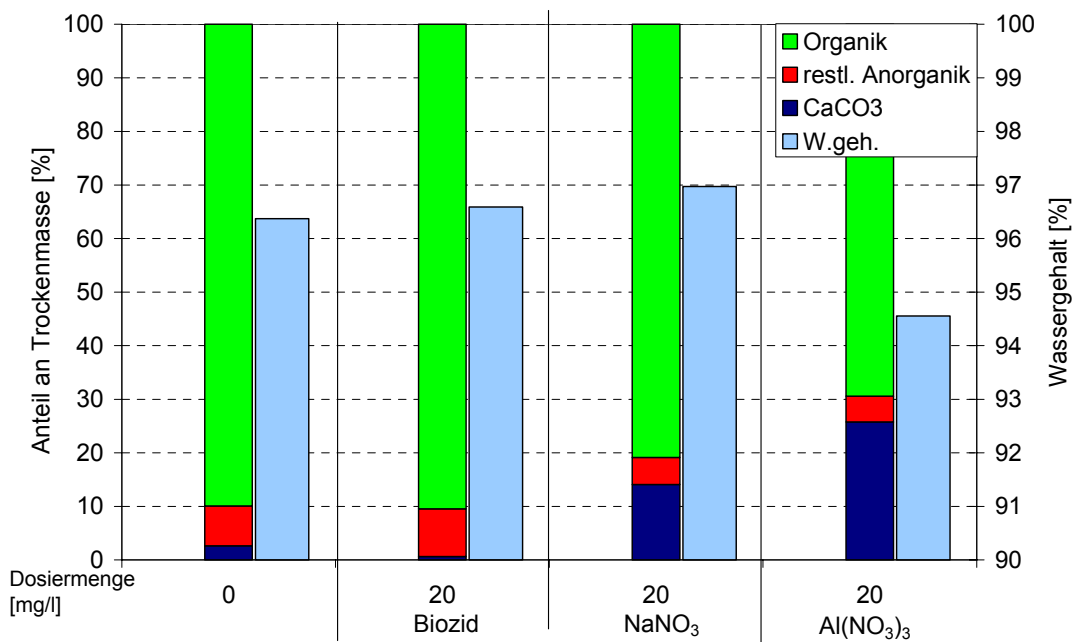


Abbildung 9: Zusammensetzung der Trockenmasse und Wassergehalt der Spritzwasserschleime bei konstanter O₂-Zufuhr

Nullversuche

In den vier Nullversuchen ohne Additivzugabe sind 5 – 24 g/m², durchschnittlich 12 g/m² Schleim im Spritzwasserbereich gewachsen. Diese Werte streuen ebenfalls stark, wobei im Gegensatz zu dem Werten des Submersbereichs hier die Werte aller Versuche gleichermaßen streuen. Der vierte Nullversuch zeigt im Spritzwasserbereich kein überproportional starkes Schleimwachstum. Hier weist hingegen der zweite Nullversuch mit 24 g/m² das stärkste Wachstum auf.

Den größten Anteil an der Schleimtrockenmasse hat die Organik mit 80 – 90 %. Es wurden CaCO₃-Anteile zwischen 2,6 und 19,1 % gefunden. Der Anteil der restlichen Anorganik lag zwischen 0,6 % und 9,8 %. Insbesondere der erste Nullversuch weist einen sehr hohen Anteil an CaCO₃, einen äußerst geringen Anteil an restlicher Anorganik und ebenfalls einen vergleichsweise geringen Anteil an Organik auf. Im Schleim der einzelnen Nullversuche waren 118 bis 554 g/m² Wasser enthalten bzw. 95,7 – 97,7 % der Schleimmasse. Dabei enthielt der erste Nullversuch deutlich das meiste Wasser und damit den geringsten Anteil an Schleimtrockenmasse. Sowohl die Masse als auch die Zusammensetzung des gewachsenen Schleims unterschied sich bei den drei Nullversuchen voneinander, wobei die größte Unterschiede zwischen dem ersten Versuch und den drei anderen zu sehen ist.

Die Ergebnisse innerhalb der Nullversuche waren nicht gut reproduzierbar.

Biozid

In den drei Referenzversuchen mit Biozideinsatz sind 2 bis 8 g/m², durchschnittlich 4 g Schleim/m² im Spritzwasserbereich gewachsen. Die Werte weichen stärker voneinander ab als im Submersbereich.

Das eingesetzte Biozid zeigte bezogen auf die Mittelwerte eine gute Wirkung. So wuchsen statt durchschnittlich 12 g Schleim/m² in den Nullversuchen hier nur 4 g Schleim/m². Durch den Einsatz des Biozids wurde das Schleimwachstum folglich um durchschnittlich ca. 70 % reduziert. Allerdings gilt dies nur für die Mittelwerte, nicht für alle Einzelwerte. So ist im ersten Biozidversuch mit 8 g/m² nicht weniger Schleim gewachsen als im ersten und dritten Nullversuch mit 5 und 8 g/m² und im Nullversuch bei konstanter Sauerstoffdosierung mit 7 g/m².

Den größten Anteil an der Schleimtrockenmasse hat auch hier die Organik mit 83 bis 92 %. Im Schleim waren 42 bis 266 g Wasser/m² enthalten bzw. 95,2 bis 97,1 % der Schleimmasse. Die Schleime des dritten Biozidversuches und des Biozidversuchs bei konstanter Sauerstoffzufuhr enthielten mit CaCO₃-Anteilen von 0,4 % und 0,7 % nahezu kein Calciumcarbonat. Ob sich Wasseranteil oder Schleimzusammensetzungen durch den Biozideinsatz ändern, lässt sich aufgrund der unterschiedlichen Ergebnisse bei den Wiederholungsversuchen nicht eindeutig ableiten.

Der Einsatz von Biozid reduzierte das Schleimwachstum um durchschnittlich 70 % gegenüber den Nullversuchen. Aufgrund der starken Schwankungen bei den Wiederholungen ist die Verringerung aber nicht eindeutig.

NaNO₃

Das geringste Schleimwachstum bei NaNO₃-Einsatz wurde bei einer Dosierung von 20 mg NO₃/l Reaktorvolumen bei konstanter Sauerstoffkonzentration gemessen. Hier ist mit 4,2 g Schleim/m² weniger gewachsen als in allen Nullversuchen. Bei gleicher Dosierung und konstanter Sauerstoffzufuhr sind allerdings 20 g Schleim/m² gewachsen. In allen anderen Versuchen mit NaNO₃-Dosierung nahm die Schleimmasse zu auf Werte zwischen 10 bis 48 g/m². Damit wuchs bei höheren Dosiermengen sogar deutlich mehr Schleim als ohne Hilfsmitteldosierung. Der höchste Wert wurde hier bei Dosierungen von 100 mg NO₃/l gefunden, allerdings nur bei dem zweiten mit dieser Dosierung durchgeführten Versuch. Im Wasserbereich dage-

gen wies dieser Versuch ein geringeres Schleimwachstum auf als der erste Versuch. Aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit und der starken Schwankungen in der Prozesswasserqualität können keine eindeutigen Erfolge bei der Dosierung von Nitratsalz verzeichnet werden.

Die Zusammensetzung des Schleims bezüglich Organik und CaCO_3 war in den Versuchen mit Dosierung von NaNO_3 sehr unterschiedlich. Bei Einsatz von $10 \text{ mg NO}_3/\text{l}$ zeigt sich eine ähnliche Zusammensetzung wie in den Biozidversuchen. Bei Versuchen mit zunehmender NO_3 -Dosierung wurde ein deutlich höherer CaCO_3 -Anteil und geringerer Organikanteil im Schleim gefunden. Auch hier unterschieden sich die Schleime der beiden Versuche, in denen $100 \text{ mg NO}_3/\text{l}$ dosiert wurde deutlich voneinander. Bei Dosierung von $20 \text{ mg NO}_3/\text{l}$ enthielt der Schleim das meiste Wasser mit $97,5 \%$ bei konstanter Sauerstoffkonzentration und $97,0 \%$ bei konstanter Sauerstoffdosierung. Der erste dieser Versuche war der Versuch mit dem geringsten Schleimwachstum der NO_3 -Versuchsreihe.

Der Einsatz von NaNO_3 zeigte keine positive Wirkung im Spritzwasserbereich. Die Versuche wiesen keine gute Reproduzierbarkeit auf.

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

Das geringste Schleimwachstum bei $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Einsatz wurde bei einer Dosierung von $10 \text{ mg NO}_3/\text{l}$ gemessen. Mit 6 g/m^2 lag die Schleimmasse aus diesem Versuch unter dem Durchschnittswert der Nullversuchen von 13 g/m^2 , aber nicht unter dem niedrigsten Wert der Nullversuche von 5 g/m^2 . In den weiteren Versuchen mit $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Dosierung sind 8 bis 27 g Schleim/m^2 gewachsen. Damit ist keine Verbesserung gegenüber den Nullversuchen zu verzeichnen.

Mit zunehmender NO_3 -Dosis nimmt der Anteil der Organik ab von 91 auf 80% . Bei konstanter Sauerstoffdosierung und Dosierung von $20 \text{ mg NO}_3/\text{l}$ enthielt der Schleim 70% Organik. Der CaCO_3 -Anteil steigt von 3 auf 10% und betrug bei konstanter Sauerstoffdosierung und Dosierung von $20 \text{ mg NO}_3/\text{l}$ 25% . Der Anteil der restlichen Anorganik steigt von 5 auf 11% und beträgt bei konstanter Sauerstoffdosierung 5% . Damit steigt auch der Anteil der gesamten Anorganik. Der Wassergehalt nimmt mit zunehmender NO_3 -Dosierung geringfügig ab von $96,5 \%$ auf $94,0 \%$. Die Ergebnisse der beiden Versuche, in denen $100 \text{ mg NO}_3/\text{l}$ dosiert wurde, zeigen tendenziell ähnliche Ergebnisse. Die beiden Versuche, in denen $20 \text{ mg NO}_3/\text{l}$ dosiert wurden, zeigen bei unterschiedlichem Sauerstoffeintrag stark unterschiedliche Ergebnisse.

Der Einsatz von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ führte im Spritzwasserbereich zu Schleimwachstum im gleichen Bereich wie bei den Nullversuchen. Die Ergebnisse waren nicht immer gut reproduzierbar.

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ + Biozid

Durch die gleichzeitige Dosierung von $10 \text{ mg NO}_3/\text{l}$ in Form von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ mit 10 mg Biozid/l sind 4 g Schleim/m^2 gewachsen. Dies ist mehr als durch die alleinige Dosierung von $10 \text{ mg NO}_3/\text{l}$ in Form von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ entstanden sind und durch die alleinige durchschnittliche Dosierung von 40 mg Biozid/l . Bezogen auf den Mittelwert der Nullversuche reduzierte die Mischung das Schleimwachstum, allerdings ist in zwei Nullversuchen mehr Schleim und in zwei Nullversuchen weniger Schleim gewachsen. Die positiven Einflüsse durch die gleichzeitige Dosierung von $10 \text{ mg NO}_3/\text{l}$ in Form von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ mit 10 mg Biozid/l sind lediglich tendenziell.

Vergleich Submers- und Spritzwasserbereich

Die Trockenmassen des im Submers- und Spritzwasserbereich entstandenen Schleims befinden sich bei konstanter Sauerstoffkonzentration auf gleichem Niveau. So sind im Submersbereich durchschnittlich 10 g Schleim/m^2 gewachsen, im Spritzwasserbereich durchschnittlich 14 g/m^2 . Das bedeutet, dass in beiden Bereichen Schleimwachstum in der gleichen Größenordnung stattgefunden hat. Dagegen ist bei konstanter Sauerstoffzufuhr im Spritzwasserbereich bei Dosierung der Nitratsalze wesentlich mehr Schleim gewachsen als im Submersbereich. Bei

Dosierung von Biozid und im Nullversuch ist im Spritzwasserbereich deutlich weniger Schleim gewachsen als im Submersbereich. Im Schleim des Spritzwasserbereiches ist bei allen Versuchen mit durchschnittlich 96 % weniger Wasser gebunden als im Schleim des Submersbereiches mit 98 %.

4.4 Schleimwachstum im Submersbereich bei konstanter Sauerstoffzufuhr

Die folgende **Abbildung 10** zeigt die auf den Metallplatten im Submersbereich des Reaktors während der einzelnen Versuche mit konstanter Sauerstoffzufuhr gewachsenen Schleimmenngen. **Abbildung 11** zeigt die Zusammensetzung der Trockenmasse der Schleime, die im Submersbereich gewachsen sind.

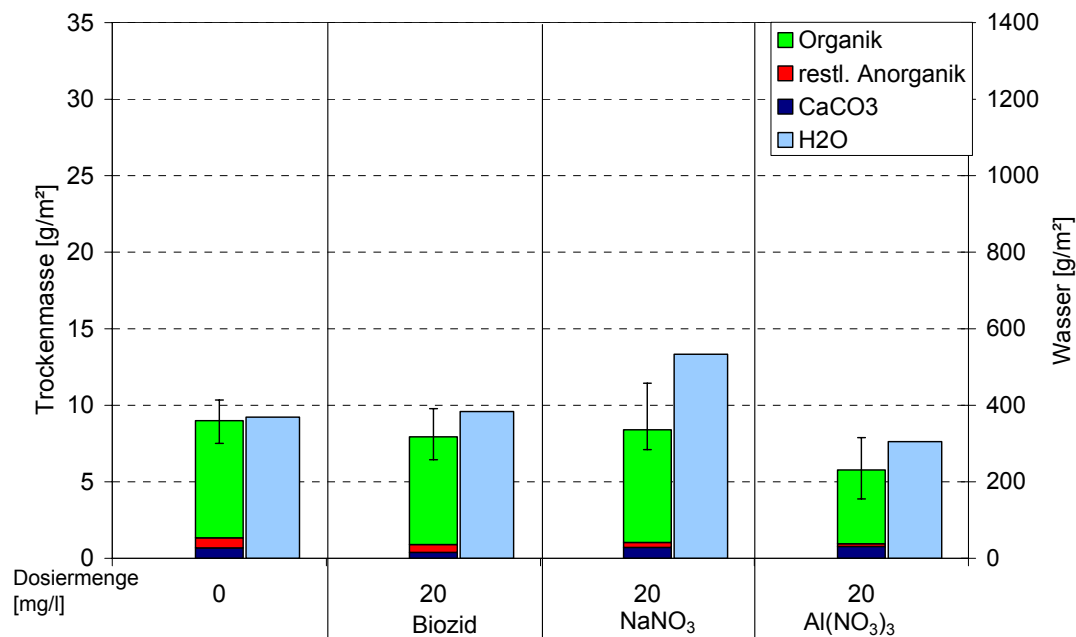


Abbildung 10: Trockenmasse und Wassergehalt der Submersschleime

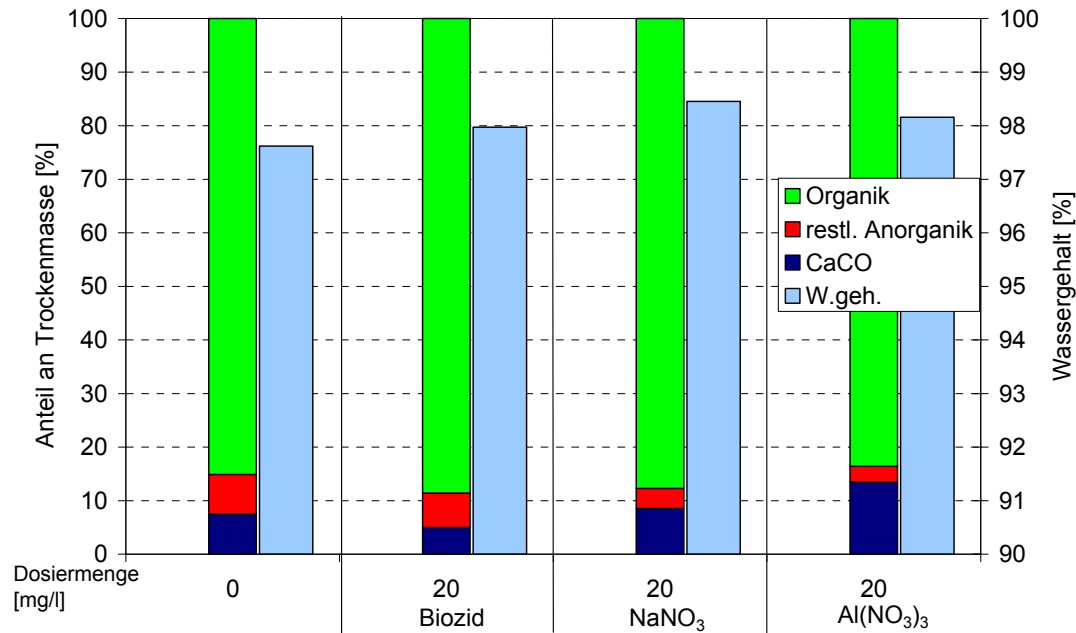


Abbildung 11: Zusammensetzung der Trockenmasse und Wassergehalt der Submersschleime

Im Nullversuch mit konstanter Sauerstoffzufuhr sind im Submersbereich 9 g/m² Schleim gewachsen. Weder durch Bioziddosierung noch durch NaNO₃-Dosierung wurde das Schleimwachstum reduziert. Lediglich durch die Dosierung von Al(NO₃)₃ wurde eine Reduzierung auf 6 g/m² erreicht. Aufgrund der schwankenden Zusammensetzung des Vorlagewassers und da hier keine Wiederholungen durchgeführt wurden, ist diese Reduzierung lediglich als Tendenz zu betrachten.

Den größten Anteil an der Schleimtrockenmasse hat auch hier die Organik mit 84 bis 89 %, wobei der geringste Organik-Anteil bei Al(NO₃)₃-Dosierung auftrat und der höchste bei Bioziddosierung. Der Anteil an CaCO₃ lag mit 5 % bei Bioziddosierung am niedrigsten und mit 13 % bei Al(NO₃)₃-Dosierung am höchsten. Die Wasseranteile der Schleime lagen zwischen 97,6 % im Nullversuch und 98,5 % bei NaNO₃-Dosierung. Damit hat keine Additividosierung zu einer Änderung der Schleimzusammensetzung geführt.

4.5 Einfluss der Prozesswasserqualität auf die Schleimbildung

Zusätzlich zu den Einflüssen der Nitratsalze auf das Schleimwachstum wurde untersucht, welche weiteren Faktoren das Schleimwachstum beeinflussen.

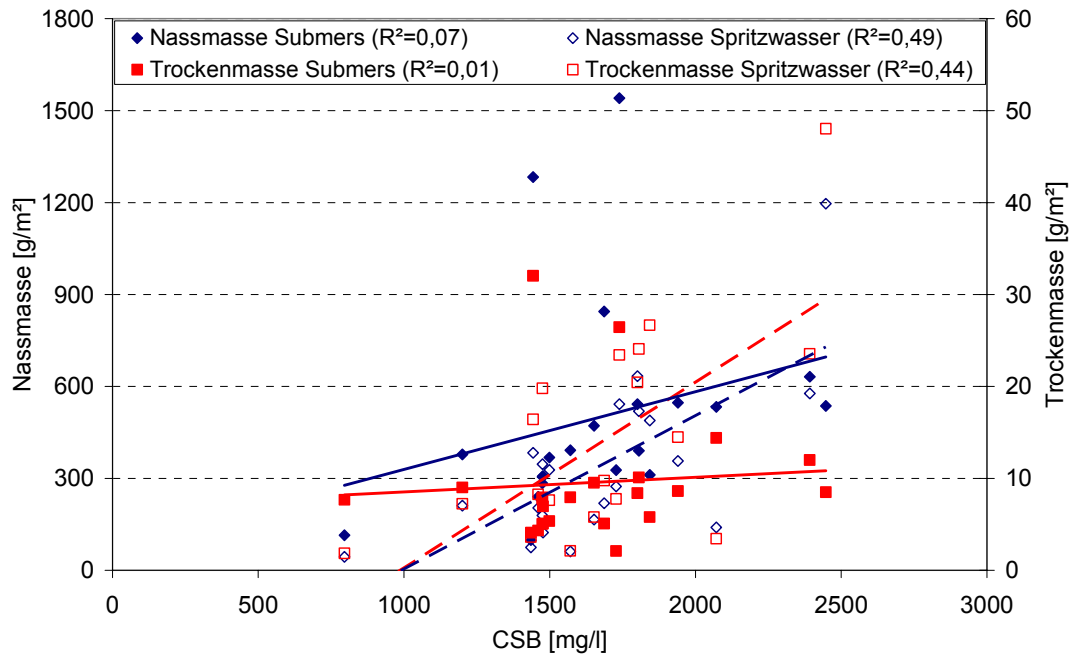


Abbildung 12: CSB im Zulauf - Einfluss auf Schleimwachstum

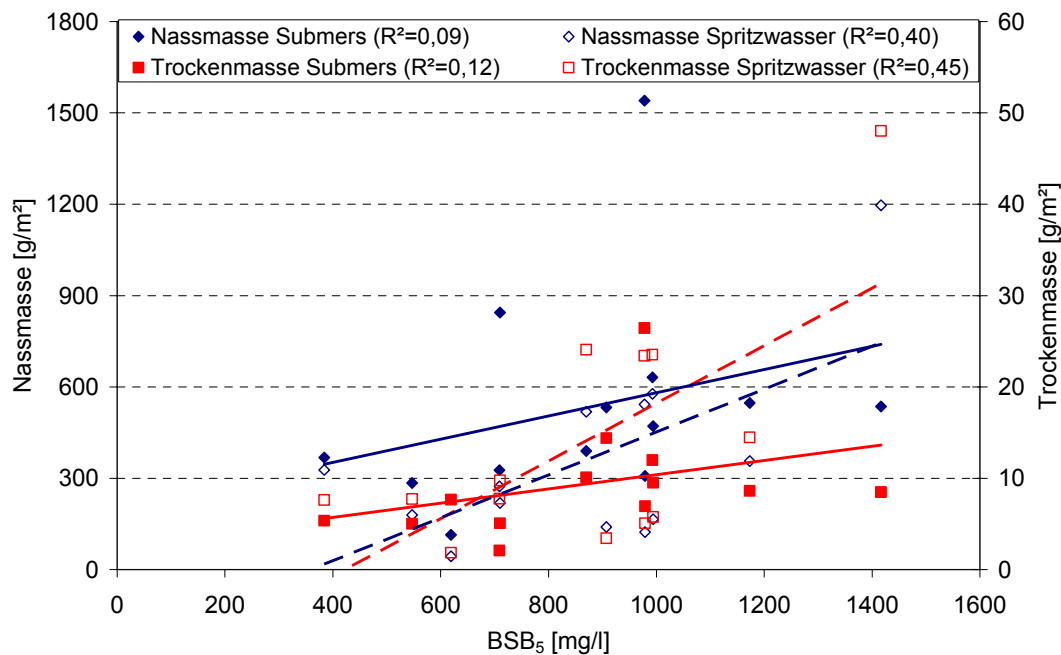


Abbildung 13: BSB₅ im Zulauf - Einfluss auf Schleimwachstum

Dazu sind in **Abbildung 12** und **Abbildung 13** die CSB und BSB₅-Werte sowie die Schleimmassen dargestellt. Dabei wird unterschieden zwischen Nass- und Trockenmasse der Schleime sowie zwischen dem Schleim, der im Submersbereich gewachsen ist und dem, der im Spritzwasserbereich gewachsen ist. Das Bestimmtheitsmaß (R^2) gibt dabei an, wie gut die CSB und BSB₅-Werte mit den Schleimmassen korrelieren. Dabei zeigt sich wider Erwarten keine Korrelation zu den Massen des im Submersbereich gewachsenen Schleimes (R^2 nahe Null). Die CSB- und BSB₅-Werte korrelieren dagegen mäßig gut sowohl mit den Nass- als auch mit den Trockenmassen des im Spritzwasserbereich gewachsenen Schleims (R^2 0,4 –

0,5). Eine erhöhte organische Belastung des eingesetzten Kreislaufwassers führte damit zu zunehmendem Schleimwachstum im Spritzwasserbereich.

Mit allen anderen untersuchten Parametern (z.B. Konzentrationen an Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^+ oder Redoxspannung) wurden keine Korrelationen gefunden. Hier lagen Die Bestimmtheitsmaße R^2 in den meisten Fällen unter 0,15.

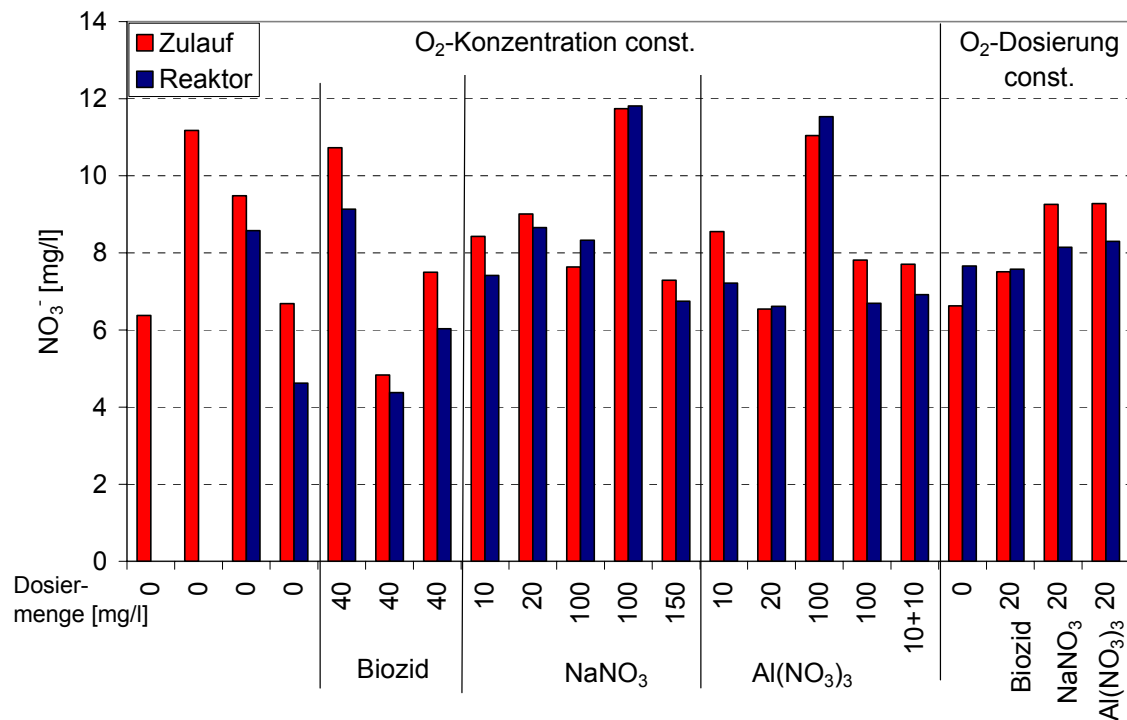


Abbildung 14: Nitratkonzentrationen in Zulauf und Reaktor

Abbildung 14 zeigt die Nitratkonzentrationen, die im eingesetzten Siebwasser (Zulauf) vor jeglicher Additivdosierung gemessen wurden sowie die Nitratkonzentrationen, die im Reaktor gemessen wurden. Im Reaktor wurden bis auf wenige Ausnahmen keine höheren NO_3^- -Konzentrationen gefunden als im Zulauf. Da unter anderem eine dieser Ausnahmen in einem Nullversuch auftrat, ist die Ursache hierfür nicht in der Nitratsalzdosierung zu suchen, sondern eher in der Probenahme oder den Messwertschwankungen. Das bedeutet, dass die dosierten Nitratsalze sich nicht im Reaktor und damit im Wasserkreislauf anreichern sondern mikrobiologisch durch Nitratatmung umgesetzt werden.

5 Zusammenfassung der wissenschaftlichen Ergebnisse

Schleimwachstum bei konstanter Sauerstoffkonzentration

Submersbereich

- Ohne Additivdosierung sind bei konstanter Sauerstoffkonzentration im Submersbereich 5 – 32 g Schleim/m² und durchschnittlich 14 g Schleim/m² gewachsen. Die Ergebnisse innerhalb der Nullversuche waren nicht gut reproduzierbar.
- Der Einsatz von Biozid reduzierte das Schleimwachstum um durchschnittlich 50 bis 70 % gegenüber den Nullversuchen. Es wuchsen durchschnittlich 4 g Schleim/m².
- Der Einsatz von NaNO_3 zeigte keine positive Wirkung im Submersbereich.

- Der Einsatz von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ führte im Submersbereich zu Schleimwachstum im gleichen Bereich wie bei den Nullversuchen. Die Dosierung von 20 mg NO_3/l verringerte das Schleimwachstum tendenziell aber nicht eindeutig.
- Durch die gleichzeitige Dosierung von 10 mg NO_3/l in Form von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ mit 10 mg Biozid/l wurde die Schleimmasse auf 4 g/m² reduziert. Dies entsprach ungefähr der alleinigen Dosierung von 40 mg Biozid/l. Daher erscheint es möglich, im Wasserkreislauf einen Teil des derzeit eingesetzten Biozids durch $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ zu ersetzen.

Spritzwasserbereich

- Ohne Additivdosierung sind bei konstanter Sauerstoffkonzentration und bei konstanter Sauerstoffzufuhr im Spritzwasserbereich 5 – 24 g Schleim/m² und durchschnittlich 13 g Schleim/m² gewachsen. Die Ergebnisse innerhalb der Nullversuche waren nicht gut reproduzierbar.
- Der Einsatz von Biozid reduzierte das Schleimwachstum um durchschnittlich 60 % auf 4 g Schleim/m² gegenüber den Nullversuchen. Aufgrund der starken Schwankungen bei den Wiederholungen ist die Verringerung aber nicht eindeutig.
- Der Einsatz von NaNO_3 zeigte keine positive Wirkung im Spritzwasserbereich. Die Versuche wiesen keine gute Reproduzierbarkeit auf.
- Der Einsatz von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ führte im Spritzwasserbereich zu Schleimwachstum im gleichen Bereich wie bei den Nullversuchen. Die Ergebnisse waren nicht immer gut reproduzierbar.
- Die gleichzeitige Dosierung von 10 mg NO_3/l in Form von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ mit 10 mg Biozid/l zeigte tendenzielle aber keine signifikante positive Einflüsse.

Schleimwachstum im Submersbereich bei konstanter Sauerstoffzufuhr

Im Nullversuch mit konstanter Sauerstoffzufuhr sind im Submersbereich 9 g/m² Schleim gewachsen. Weder durch Bioziddosierung noch durch NaNO_3 -Dosierung wurde das Schleimwachstum reduziert. Lediglich durch die Dosierung von $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ wurde eine Reduzierung auf 6 g/m² erreicht. Aufgrund der schwankenden Zusammensetzung des Vorlagewassers und da hier keine Wiederholungen durchgeführt wurden, ist diese Reduzierung lediglich als Tendenz zu betrachten.

Keine Additivdosierung hat zu einer reproduzierbaren und nennenswerten Änderung der Schleimzusammensetzung geführt.

Vergleich Submers- und Spritzwasserbereich

Die Trockenmassen des im Submers- und Spritzwasserbereich entstandenen Schleims befinden sich bei konstanter Sauerstoffkonzentration auf gleichem Niveau. So sind im Submersbereich durchschnittlich 10 g Schleim/m² gewachsen, im Spritzwasserbereich durchschnittlich 14 g/m². Das bedeutet, dass in beiden Bereichen Schleimwachstum in der gleichen Größenordnung stattgefunden hat. Dagegen ist bei konstanter Sauerstoffzufuhr im Spritzwasserbereich bei Dosierung der Nitratsalze mit 20 bis 27 g/m² wesentlich mehr Schleim gewachsen als im Submersbereich mit 6 bis 8 g/m². Bei Dosierung von Biozid und im Nullversuch ist im Spritzwasserbereich deutlich weniger Schleim gewachsen als im Submersbereich. Im Schleim des Spritzwasserbereiches ist bei allen Versuchen mit durchschnittlich 96 % weniger Wasser gebunden als im Schleim des Submersbereiches mit 98 %.

Einfluss der Prozesswasserqualität auf die Schleimbildung

Von den untersuchten Prozesswasserparametern hatte die organische Belastung gemessen als CSB- und BSB₅-Konzentration einen mäßig starken Einfluss auf die im Spritzwasserbereich gewachsene Schleimmenge. Eine erhöhte organische Belastung des eingesetzten Kreislaufwassers führt zu zunehmendem Schleimwachstum im Spritzwasserbereich. Es zeigte sich

keine Korrelation zu den Massen des im Submersbereich gewachsenen Schleimes. Mit allen anderen untersuchten Parametern wurden keine Korrelationen gefunden.

6 Wirtschaftliche Bedeutung der Forschungsergebnisse für kleine und mittlere Unternehmen in Bayern

Rund 75 % der bayerischen Papier erzeugenden Betriebe sind kleine und mittelständische Unternehmen. Sie setzen aufgrund der in Bayern hauptsächlich hergestellten Produktsorten im Vergleich zum Bundesmittel überdurchschnittlich viel Altpapier ein, während der Frischwasserverbrauch geringer ist im Vergleich zum Bundesmittel. Die Folge ist ein erhöhter Eintrag an Schmutz- und Keimfrachten, gerade in den Wasserkreisläufen bayerischer Papierfabriken, was die Schleimbildung aufgrund des Überangebots an löslichen Kohlenstoffverbindungen forciert. Dies hat letztlich sowohl negative Folgen auf die Produktqualität, beispielsweise von Hygiene-, Verpackungs- und Druckpapieren, wie auch auf die Prozessstabilität.

Andererseits werden Anstrengungen beobachtet, die Geschwindigkeiten an der Papiermaschine zu erhöhen, bei gleichzeitiger Senkung der Flächengewichte und Erhöhung der Füllstoffanteile. Diese für die Papierfabriken unter wirtschaftlicher Sicht wichtige Entwicklung setzt jedoch erhöhte Produktionsstabilität voraus und damit auch eine verbesserte Kontrolle der Schleimbildung.

Ein wirtschaftliches Verfahren zur Schleimkontrolle ist deshalb vor allem für die bayerischen Papierfabriken von großem Interesse.

Die schwerwiegendsten und wirtschaftlich besonders gravierenden mikrobiell bedingten Schäden treten in der Papierindustrie durch die Schleimbildung und die aus den entsprechenden Ablagerungen resultierenden Produktionsstörungen auf. Der Abriss der Papierbahn unterbricht den kontinuierlichen Papierherstellungsprozess. Das Bedienungspersonal benötigt an der Papiermaschine im Durchschnitt mindestens 5 - 10 min, um die Papierbahn wieder aufzuführen und die Produktion wieder aufzunehmen. Die hohen Geschwindigkeiten und die großen Papierflächen erschweren das Auffinden der Stellen, die den Bahnabriss verursacht haben. Damit ist nur selten eine eindeutige Zuordnung der Fehlerursache möglich. Es wird geschätzt, dass etwa 10 - 20 % aller Abrisse durch bakteriellen Schleim verursacht werden. Treten die Abrisse gehäuft auf, muss die Produktion für mehrere Stunden unterbrochen werden und eine Reinigung mit Chemikalien (Wechsel von Säure- und Laugenbehandlung) durchgeführt werden.

Bisher werden in bayerischen Papierfabriken zur Reduzierung der mikrobiellen Belastung und damit zur Reduzierung der Schleimbildung Biozide eingesetzt. Zur Abschätzung der Wirtschaftlichkeit wird eine kmU-Papierfabrik betrachtet mit einer Siebwasser-I-Menge von 120 m³/h. Es werden die Kosten einer herkömmlichen, alleinigen Biozidanwendung verglichen mit einer Anwendung, bei der lediglich die Hälfte der ursprünglichen Biozidmenge kombiniert mit Al(NO₃)₃ eingesetzt wird. Dabei werden die in diesem Projekt erzielten Erkenntnisse zugrunde gelegt.

Tabelle 7: Kosten einer alleinigen Biozidbehandlung

Biozid		übliche Bereiche [20]	gewählt
Biozid-Konzentration	ppm	5 - 20	20
Dauer Dosierintervall	min	15 - 60	45
Dosierintervalle/d		4 - 6	5
Biozid-Menge je Dosierintervall und -stelle	g		1800
Biozid-Menge je Dosierstelle pro Tag	kg/d		9
Kosten Biozid	€/kg		15,6
spez. Kosten je Dosierstelle	€/d		140,40
Anzahl Dosierstellen		5 - 6	5
Biozid-Menge pro Tag	kg/d		45
spez. Kosten	€/d		702,00

In **Tabelle 7** wird das in diesem Projekt als Referenz eingesetzte Biozid betrachtet, das die Wirksubstanzen Dibromonitrilopropionamid und Isothiazolinone enthält. Ausgehend von den üblichen Bereichen wurden die in der rechten Spalte dargestellten Größen gewählt. Die gewählten Größen basieren auf PTS-Erfahrungen, Angaben in [19] und [20] sowie auf Herstellerangaben. Oft werden zusätzlich zu den Bioziden Biodispersantoren und Enzyme dosiert. Deren Kosten werden hier nicht berücksichtigt. Zur Einordnung der gewählten Größen sind die üblichen Bereiche ebenfalls angegeben. Die Größen wurden so gewählt, wie sie für kmU-Papierfabriken relevant sind. Die Kosten für das Biozid belaufen sich damit für eine Dosierstelle auf 140,40 € pro Tag. Üblicherweise werden mindestens zwei unterschiedliche Biozide an verschiedenen Stellen bzw. im zeitlichen Wechsel eingesetzt, um ein möglichst breites Wirkungsspektrum abzudecken und um zu verhindern, dass die Mikroorganismen resistent werden. Hier wird für alle Biozide der gleiche Preis angenommen. Beim Biozid-Einsatz an fünf Stellen entstehen dabei Kosten von 702 €/d.

Tabelle 8: Kosten bei Behandlung mit Biozid und $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

Kosten $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	€/kg	0,50
Kosten Wirksubstanz NO_3	€/kg	3,03
NO_3 -Menge pro Tag	kg/d	23
spez. Kosten NO_3	€/d	68,06
Biozid-Menge pro Tag	kg/d	23
spez. Kosten Biozid	€/d	351,00
Gesamt-Kosten pro Tag	€/d	419,06

In **Tabelle 8** wird die Siebwasserbehandlung mit der Hälfte der ursprünglichen Biozidmenge kombiniert mit der gleichen Menge an $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ betrachtet. Die Kosten für das Aluminiumnitrat basieren auf Herstellerangaben. Im betrachteten Fall lassen sich ca. 280 € pro Tag einsparen. Das entspricht ca. 40 %. Vorausgesetzt, das Nitratsalz verfügt über eine Depotwirkung im Siebwasser, könnte nach anfänglicher hoher Dosierung die dosierte Menge reduziert werden, nachdem sich ein bestimmter Pegel im Siebwasser eingestellt hat. Das würde weitere Einsparungen bedeuten.

Die Forschungsergebnisse können dazu beitragen, verstärkt umweltverträgliche Schleimbekämpfungsmittel in bayerischen Papierfabriken einzusetzen. Alternativ können die Biozidkosten bei gleicher Produktionsmenge gesenkt werden. Dies erhöht die Wettbewerbsfähigkeit

bayerischer Altpapier verarbeitender Betriebe und minimiert ökologische wie gesundheitliche Risiken. Die Forschungsergebnisse können damit einen Beitrag zur Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit der bayerischen Altpapierverarbeitenden Industrie leisten.

Danksagung

Das Forschungsvorhaben PTS-BAY 2004/02 wurde mit finanziellen Mitteln des Bayerischen Staatsministeriums für Wirtschaft, Infrastruktur, Verkehr und Technologie gefördert. Für diese Förderung sei an dieser Stelle gedankt. Für die Unterstützung sei an dieser Stelle gedankt.

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

Ansprechpartner

Dipl.-Ing. Svenja Bierbaum
Tel. (089) 121 46-144
s.bierbaum@ptspaper.de

Papiertechnische Stiftung PTS
Heißstraße 134
80797 München
Tel. (089) 121 46-0
Fax (089) 121 46-36
e-Mail: info@ptspaper.de
Internet: www.ptspaper.de

Glossar

Abkürzung	Einheit	Bezeichnung
BSB ₅	[mg/l]	biochemischer Sauerstoffbedarf
Ca ²⁺	[mg/l]	Calcium
Cl	[mg/l]	Chlorid
CSB	[mg/l]	chemischer Sauerstoffbedarf
GKZ	[KBE/ml]	Gesamtkoloniezahl
KBE	-	Kolonie bildende Einheiten
K _{B8,2}	[mmol/l]	Basekapazität
K _{S4,3}	[mmol/l]	Säurekapazität
Lf	[mS/cm]	Leitfähigkeit
NH ₄ ⁺	[mg/l]	Ammonium
NH ₄ -N	[mg/l]	Ammonium-Stickstoff
NO ₂ ⁻		Nitrit
NO ₂ -N	[mg/l]	Nitrit-Stickstoff
NO ₃ ⁻	[mg/l]	Nitrat
NO ₃ -N	[mg/l]	Nitrat-Stickstoff
O ₂	[mg/l]	Sauerstoffgehalt
Org. S.	[mg/l]	Organische Säuren
pH	-	pH-Wert
SO ₄	[mg/l]	Sulfat
T	[°C]	Temperatur
TOC	[mg/l]	Gesamtkohlenstoff
U _H	[mV]	Redoxspannung
V	[%]	Variationskoeffizient

Literatur

- 1 HÜSTER, R.:
Bildung von schleimigen Ablagerungen in Wasserkreisläufen von Papierfabriken
Deidesheim: 2. Papierchemikaliensymposium, 04.11.1999.
- 2 SCHENKER, A.P., HENKEL, W.D. u. J. VAN POELE:
Mechanismus der Biofilmbildung und Möglichkeiten der Beeinflussung.
Wochenblatt für Papierfabrikation 123, 384-389 (1995) Nr. 9.
- 3 KLAHRE, J., LUSTENBERGER, M. u. H.-C. FLEMMING:
Mikrobielle Probleme in der Papierfabrikation, Teil 1: Schäden, Ursachen, Kosten,
Grundlagen
Das Papier 50, 47-52 (1996) Nr. 2.
- 4 PAULY, D.:
Review on available monitoring techniques for mill perturbation and water re-use
management related to microbial activities
COST action E 17 – Microbiology in Papermaking; EU Conference, applied research
developments, Madrid, 10/11.5.2001.
- 5 PAULY, D.:
Studies into the mechanisms of slime formation in water circuits. Interface Processes in
Papier and Paperboard Manufacturing; Munich: PTS 2001
PTS-Symposium GC-SY 30 103; 23.-25.10.2001; pp.24/1-24/14.
- 6 LUSTENBERGER, M.; FUCHSEGGE; J.K. WYDENBACH, J. K.:
Mikrobielle Phänomene in der Papier-, Karton- und Pappenerzeugung
Das Papier 52, V42-V47(1998) Nr. 10A.
- 7 DÜRKES, F.:
Schleim: Entstehung, Entfernung, Verhinderung
München: PTS-Verlag. PTS-Manuskript MS 2017/00.
- 8 PAULY, D.; BAUER, K.; MEIER, M.:
Use of Dispersants for Slime Control – Practical Experiences. In: Proceedings; S. Rydin
(ed.); Copenhagen: Rovesta 2003; EU-Workshop PA-TAN-TEX; Workshop for the paper,
leather and textile industry; 18-19.09.2003; pp V/1-V8.
- 9 SCHLEGEL, H. G.:
7. überarbeitete Auflage, 1992, Thieme Verlag.
- 10 MADIGAN, MARTINKO, PARKER:
Brock Biology of Microorganisms;
Verlag Prentice Hall; 10th Edition.
- 11 CAPDEPON, A.; HILBERT, H.; KÜNZEL, U.; SCORDIALO, A.:
Betriebserfahrungen mit Aluminiumnitrat. Wochenblatt für Papierfabrikation 9; 2002; pp
553-556.
- 12 BURGHOLTE M.:
Aspirin der Papierhersteller – Sieg-Tech 18. Jahrgang Nr. 8, 11.5.2002 (IFAT Special).
- 13 KOSKELA, P.; SCHWINGER, K.; SCHMID, H.; MÜLLER, S.; BLAIN, A.:
Redisign des Wet-End-Systems bei M-real Sittingbourne nach technischen und
wirtschaftlichen Gesichtspunkten – Vorgetragen beim IMPS Symposium 2002, FH
München; Wochenblatt für Papierfabrikation 8 (2002), S. 484.
- 14 KOHLER, A.; KREUTZER, K.P.; MARTIN, G.:
Polyaluminiumhydroxychlorid, eine sinnvolle Ergänzung zu synthetischen kationischen
Fixiermitteln. Wochenblatt für Papierfabrikation 17 (1999), S. 1076-1084.

- 15 MERCKENS, Ch.; FABER, W.:
Erfolgreiche Optimierung der Produktion einer Pappenfabrik mit Aluminiumnitratsulfat.
Wochenblatt für Papierfabrikation 20 (2003), S. 1198-1199.
- 16 SCHYNS, P.; CAEDOSO, X.; PARKINSON, S.:
Wege zur Optimierung des Nassbereichs einer Linierboard-Maschine. Wochenblatt für
Papierfabrikation 11/12 (2001), S. 752-757.
- 17 SCHILD T.:
EU-Biozidprodukte-Richtlinie 98/8/EG
in: Jung H., Simstich B. (Hrsg.): Wasserkreisläufe in der Papiererzeugung -
Verfahrenstechnik und Mikrobiologie, PTS-Manuskript PTS-MP 617, München 2006.
- 18 N.N.:
Zulassungsverfahren für Biozid-Produkte in Vorbereitung
Umwelt, 107-108 (2001) Nr. 2.
- 19 SCHENKER A.:
Übersicht über Technologien und Strategien zur mikrobiologischen Kontrolle
in: Jung H., Simstich B. (Hrsg.): Wasserkreisläufe in der Papiererzeugung -
Verfahrenstechnik und Mikrobiologie, PTS-Manuskript PTS-MP 617, München 2006.
- 20 BRÜNING F.:
Einsatz und Wirkung der Füllstoffe und chemischen Additive
in: Strauß F. (Hrsg.): Papierherstellung für Quereinsteiger und Nichttechniker – eine
professionelle Einführung, PTS-Manuskript PTS-EK 30297, München 2002.