

ERLÄUTERUNGEN ZU VERFAHRENSKOMPONENTEN UND ROUTINEANALYTIK IN DER ABWASSERBEHANDLUNG*

* Im angewandten Abschnitt der Arbeit wird sowohl auf die Verfahrenskomponenten der kombinierten anaerob/aerob –Behandlung sowie auf die Analyse der Parameter nur teilweise eingegangen. Fehlende dazu Angaben werden in diesem Kapitel ergänzt. Der Beschreibung der Komponenten und ihrer Funktion liegt das Versuchskonzept im halbertechnischen Maßstab von Herrn Dr. Philipp Althöfer (2003) zu Grunde.

ZUSAMMENFASSUNG

Aufgrund des Charakters der nachfolgenden Veröffentlichungen werden einige Komponenten der Versuchsanlage sowie die Analytik der Parameter zur Wasserqualitätsbestimmung nur teilweise oder unvollständig beschrieben. Fehlende Informationen zu den Kapiteln 3, 4 und 5 werden hier ergänzt. Die Chemostatexperimente zur Wirkungsweise ausgewählter Protozoenarten auf die Bakterienpopulationen im Abwasser und ihr Einfluss auf die Entwicklung des chemischen Sauerstoffbedarfs sind vollständig in Kapitel 6 beschrieben.

EINLEITUNG

In den Kapiteln 3 bis 6 werden aufgrund des anwendungsbezogenen Charakters der Veröffentlichungen Funktionsweisen der Versuchsanlage und Parameteranalysen nur teilweise beschrieben. In diesem Kapitel werden im ersten Abschnitt der detaillierte Aufbau und die Funktion der einzelnen Reinigungsstufen gezeigt. Das Gesamtkonzept der Anlage ist in Kapitel 3 schematisch dargestellt. In den Veröffentlichungen wird ebenfalls auf die spezifischen Wirkungsgrade der einzelnen Komponenten eingegangen. Die dafür erforderlichen Parameterbestimmungen und ihre Durchführung sind in Abschnitt 2 beschrieben.

1. DIE KOMPONENTEN DER VERSUCHSANLAGE

Sedimator. In einer Aufstromsedimentation wurde das Prozesswasser aus dem Klarwassertank von unten in den kegelförmigen Sedimator eingelassen. Das durchmischte Wasser wurde oben im Zylinder durch einen Filter (Porengröße 1mm) in die angeschlossene Versäuerungsstufe gepumpt. Durch diese Position wurde der Filter geringeren Belastungen ausgesetzt und grobe Feststoffe setzten sich im Kegel am Boden ab, die sich in Form von Klärschlamm ablassen ließen.



Abb.1: Klarwassertank. *Links:* Sedimator in kleinem Maßstab, Prozesswasser wird von unten in den Kegel eingeströmt. *Mitte* und *Rechts:* Sedimantorkomponenten, eine Filterbox enthält einen Schwimmfilter mit einer Porengröße von 1mm.



Abb.2: Versäuerung.

Versäuerung. Das zuvor im Sedimator vorgefilterte Prozesswasser wurde entsprechend geeigneter Umweltbedingungen für die folgende, anaerobe Stufe (die mit Methan – produzierenden Bakterien besetzt ist) behandelt. Dazu gehörte die Zugabe von Stickstoff (N) in Form von Harnstoff und Phosphor (P) in Form von schwach konzentrierter Phosphorsäure als Nährstoffquelle. Zusätzlich zur chemischen Versäuerung siedelten sich hier zusätzlich versäuernde Bakterien an. Die Versäuerung löste das im

Papier gebundene Kalzium (Anteil bis zu 80%, bei Altpapier als verwendetem Rohstoff), das sich mit den kurzkettigen organischen Säuren zu Kalziumhydrogenkarbonat verband. Die Versäuerung lief durch mit Hilfe von versäuernden Bakterien jedoch so stark ab (pH-Wert <5), dass eine entsprechende Pufferung mit Natronlauge einen pH-Wert 7,3 (notwendig für die anaeroben Bakterien) einstellen musste.

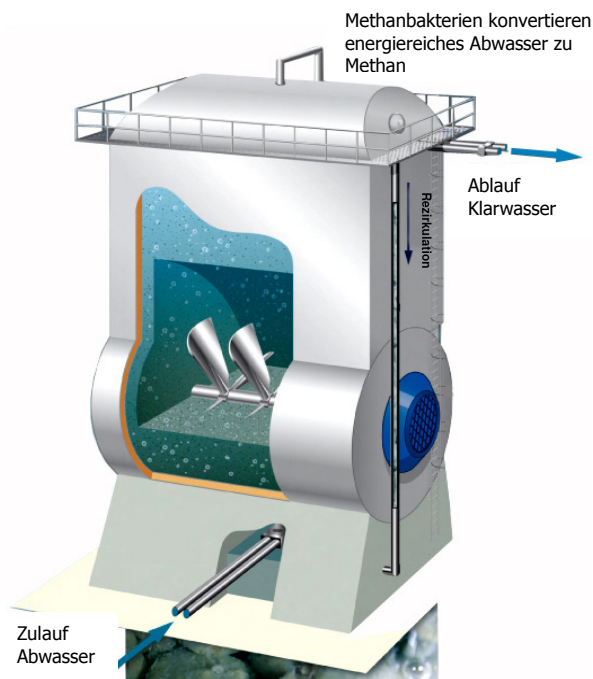


Abb.3: Schematische Darstellung des Meta-Therm-Systems (MTS) in großem Maßstab.

Meta Therm System (MTS). Mit Hilfe des anaeroben Meta Therm Systems (MTS) ließ sich die organische Belastung des Kreislaufwassers bei Temperaturen von 30-55°C ohne vorherige Abwasserkühlung durch thermophile Bakterien (*Methanosarcina*, Methanproduzierende Bakterien; SFB, Sulfatreduzierende Bakterien) reinigen. Beide Stämme existierten in gegenseitiger Abhängigkeit von einander, bedingt durch den Wasserstofftransport. Die anaeroben

Bakterien setzten im Wasser gelöstes organisches Material (Zellulosebestandteile, insbesondere Stärke) um und bildeten dabei das Nebenprodukt Methan. In der Produktion wurde Stärke zur Verklebung von Altpapiersträngen im Überschuss dem Wasser beigelegt. Das Prozesswasser wurde bei einer Betriebstemperatur von $\geq 50^\circ\text{C}$ in der Produktion verwendet und bedurfte aufgrund des thermophilen Charakters der Bakterien bei der Behandlung keiner bisher üblichen Kühlung. Ab einer Belastung von 1500 mg/l CSB (Chemischen Sauerstoffbedarf) wurde Methan als Nebenprodukt des Reinigungsprozesses gewonnen.

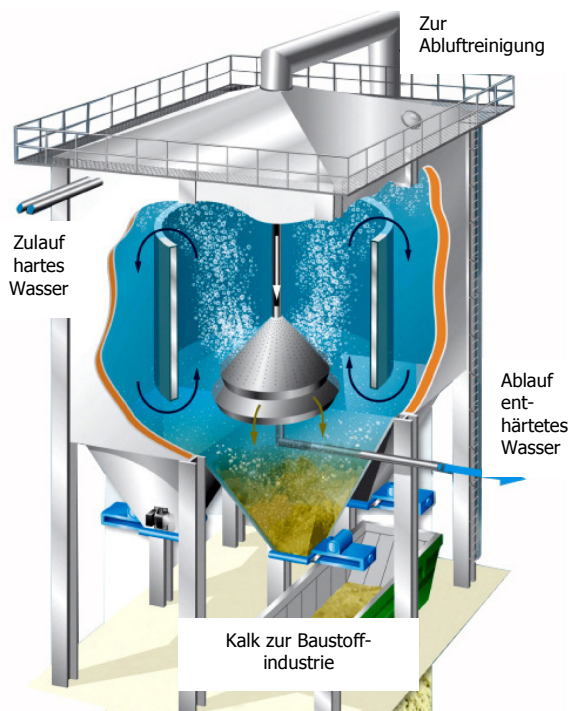


Abb.4: Schematische Darstellung der Aeroben Zyklischen Entkarbonisierung/ Enthärtung (AZE) in großem Maßstab.

Aerobe Zyklische Entkarbonisierung (AZE). Durch das Binden des im Wasser befindlichen Kalziums, dass bis zu 80% Substanzanteil des wiederverwerteten Altpapiers ausmachte, wurde Kalziumkarbonat ausgefällt, was zu einer Enthärtung des Prozesswassers führte. Die Bildung von Kalziumkarbonat ist Bestandteil einer Gleichgewichtsreaktion mit Kalziumhydrogenkarbonat. Durch Manipulation des pH-Wertes ließ sich auf dieses Gleichgewicht Einfluss nehmen (Althöfer 2003). Ein höherer

pH-Wert wirkte sich zu Gunsten des Kalziumkarbonats aus. Aus diesem Grund wurde hier das Wasser belüftet und Kohlendioxid gasförmig ausgetrieben, was den pH-Wert erhöhte. Höhere Temperaturen verringern in der Regel die Löslichkeit von Gasen (RGT-Regel), was durch eine Isolierung von Puffer und AZE die CO_2 -Abtrennung erleichterte und Kalziumkarbonat (oder auch Kalzit) ausfällte. Der Grad der Ausfällung und die Größe der Kalzitkristalle waren variabel und ließen sich durch die Rückführung von bereits ausgefälltem

„Kalzit“ zusätzlich erhöhen (Formierungsphase). Die Sedimentation wurde durch die so genannte „Formierungsphase“ erleichtert.

Trägerbiologie und Nachklärung. Restliches organisches Material sowie ein Großteil des Bakterienbesatzes fiel aus und sedimentierte mit Hilfe von thermotoleranten Protozoen. Das aus der Natur bekannte Konzept der Beeinflussung von bakteriellem Wachstum und bakterieller Aggregation wurde in das Konzept einer thermalen und chemikalienarmen CSB-Reduktion übertragen. Die Untersuchungen zu den einzelnen ausgewählten Protozoenarten und ihre spezifische Wirkung auf die Bakteriengemeinschaften und die CSB-Entwicklungen wurden mit Hilfe eines Bioreaktors und eines Chemostatsystems durchgeführt. Der Versuch ist in Kapitel 6 beschrieben.

2. ANALYTIK DER PARAMETER

Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB). Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) wurde als Summenparameter für Konzentration aller organischen Verbindungen im Abwasser ausgewählt. Der CSB-Wert kennzeichnete die Menge an Sauerstoff, die bei einer Oxidation der im Wasser enthaltenen organischen Stoffe verbraucht wurde (in mg/l oder g/m³). Zu dessen Bestimmung verwendeten wir als Oxidationsmittel Kaliumdichromat (K₂Cr₂O₇) verwendet (DIN 38 409-H41 Ausgabe Dez. 1980). Das Kaliumdichromat zersetzte die organischen Verbindungen zu Kohlendioxid. Einige anorganische Verbindungen wie z. B. Iodid, Nitrit und bestimmte Schwefelverbindungen oxidierten jedoch ebenfalls. Aus dem Kaliumdichromatverbrauch wurde auf den CSB geschlossen.

Wasserhärte. Ein deutscher Härtegrad (1°dH) entspricht 10mg Kalziumoxid oder 7,19mg Magnesiumoxid pro Liter Wasser. Mit 0,01 molarer Titriplex III -Lösung wurde eine Abwasserprobe von 100 ml titriert. 0,01 mol Titriplex entsprechen einer Konzentration von 0,01 mol Ca²⁺/Mg²⁺ -Ionen. In unserem Versuch ergab sich daraus die Konzentration von Ca²⁺/Mg²⁺ -Ionen in einem Probenvolumen von 100ml. Mit Hilfe der Gleichung: $n=m/M$ ließ

sich die Masse der $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ -Ionen (g) in der Probe ermitteln und gegebenenfalls die Konzentration in g/l umrechnen.

n = Stoffmenge (mol), m = Masse (g), M = Molmasse (g/mol)

Temperatur. Mit von Platinfühlern wurde die Temperatur in dem Anaerobreaktor überwacht. In der Regel wurde der Anaerobreaktor bei 40°C betrieben, was dem optimale Stoffwechselraten der mesophilen anaeroben Bakterien garantierte. Temperaturen unterhalb von 30°C verringerten die Aktivität der Methanbakterien, die sich bis zu Temperaturen von 40 – 43°C kontinuierlich steigern ließ (Henze und Harremoes 1983).

pH-Wert. Die Messung erfolgte mit einer Messelektrode, die aus einem galvanischen Element bestand, dessen Halbzellen in einer Einstabmesskette zusammengefasst waren. Diese erfolgte über Pufferlösungen mit einem exakten pH-Wert. Sie bestanden aus äquimolaren Mischungen schwacher Säuren und ihren Salzen, oder schwachen Basen und deren Salzen von starken Säuren (Knoch 1994). Der pH-Wert ist wie folgt definiert: $1 \text{ pH} = -\log a(\text{H}^+)$. Die Ionen-Aktivität a steht über dem Aktivitätskoeffizienten f im Zusammenhang mit der Konzentration c ($2a = f \cdot c$). Der pH-Wert ist der negative Wert des dekadischen Logarithmus (log), der die gemessene Aktivität der Hydronium-Ionen in einer Lösung wässrigen Lösung beschreibt. Bei den schwach gepufferten Abwässern der Versuchsanlage wurde die pH-Wertmessung im Anaerobreaktor bzw. in einer nicht-entgasten Probe durchgeführt (ATV-FA 7.5, 1993). Der Grund lag in der Bedeutung des Einflusses des pH-Wertes auf den CO_2 -Partialdruck.

Fettsäurenalkalität und flüchtige Fettsäuren. Proben aus den Klärkomponenten wurden vor der Analyse filtriert. Als Probevolumen wurde 25 ml Abwasser eingesetzt und anschließend mit Aqua dest. auf 100 ml aufgefüllt. Wir stellten die Probe mit 0,1 N HCL auf einen pH-Wert von 3 ein und notierten den Verbrauch. Anschließend kochten wird die Probe für 3 Minuten in einem Rückflusskühler, um das CO_2 auszutreiben. Nach Abkühlung erfolgte die Spülung mit destilliertem Wasser (ca. 10 ml). Abschließend stellten wir mit 0,1 N NaOH

einen pH-Wert von 6,5 ein. Aus den Verbrauchsdaten wurde die Konzentration der flüchtigen Fettsäuren bzw. die Fettsäurenalkalität bestimmt (Althöfer 2000).

Flüchtige Fettsäuren = $((B \cdot 101) - (Z + 100)) / 99,23 \cdot 100/V$ meq/l

Fettsäurenalkalität = $(Z - B) \cdot 100/V$ meq/l

Z = Säureverbrauch in ml, B = Laugenverbrauch in ml, V = Probenvolumen, meq/l = Moleküläquivalente pro Liter.

Leitfähigkeit. Eine Leitfähigkeitsselektrode wurde gegen eine 0,01 mol/l Kaliumchloridlösung kalibriert. Die elektrolytische Stromleitfähigkeit von Lösungen hing von der Konzentration, dem Dissoziationsgrad und der elektrochemischen Wertigkeit der Kat- und Anionen ab. Die Leitfähigkeit galt als Maß für die Ionenkonzentration der im Wasser gelösten Stoffe, die allerdings keinen Aufschluss über die einzelnen spezifischen Ionenkonzentrationen gab. Die Gesamtleitfähigkeit der Probe beinhaltete die Summe aller Einzelleitfähigkeiten der vorhandenen Anionen und Kationen. Den größten Beitrag zur Gesamtleitfähigkeit leisteten: $(Na)^+$, $(K)^+$, $(Mg)^{2+}$, $(Ca)^{2+}$ und $(NH_4)^+$ sowie $(Cl)^-$, $(SO_4)^{2-}$, $(HCO_3)^-$, $(H_2PO_4)^-$ und $(NO_3)^-$. Die Messwerte wurden auf eine Bezugstemperatur (in der Regel 25°C) umgerechnet. Bei 25°C Messtemperatur ließ sich für Messwerte zwischen 0 und 1500 $\mu S/cm$ durch Multiplikation mit dem Faktor 0,527 (mg·cm)/(l· μS) der Salzgehalt (berechnet als Kaliumchlorid) abschätzen (Althöfer 1999).

Absetzbare Stoffe. Ein Liter der gut durchmischten Abwasserprobe wurde in einen Imhofftrichter gefüllt und nach 30 Minuten Standzeit wurde das Volumen der abgesetzten Stoffe (Sinkstoffe) abgelesen (Knoch 1994).

Feststoffgehalt. Ein Liter der Abwasserprobe wurde mit Hilfe einer Vakuumpumpe über eine Nutsche durch zuvor ausgewogenes und entsprechend markiertes Filterpapier gezogen. Im Anschluss an die Trocknung bei 105°C (Minimum 12 Stunden) wurde die Probe im Exikator auf Raumtemperatur abgekühlt und gewogen.

Glüh-/Verbrennungsverlust. Der Asche- oder Glührückstand war ein Näherungswert für den Gehalt an nicht brennbaren anorganischen Verbindungen innerhalb

der zuvor bestimmten Feststoffe. Eine getrocknete, eingewogene Belebtschlammprobe wurde in einer Brennkammer mit reinem Sauerstoff verglüht. Nach Abkühlung im Exikator erfolgte die Auswage. Da organische Verbindungen in der Belebung z. T. bis zu ihren anorganischen Komponenten abgebaut wurden, war der Glühverlust als Parameter bedeutend für die Beurteilung des Umsatzes von Reststoffen in der Schlammbehandlung. Ein hoher Glühverlust zeigte, ob noch ein hoher Anteil an organischen Substanzen im Schlamm vorhanden war, wogegen ein geringer Glühverlust oder hoher Glührückstand auf eine gute Mineralisierung hinwies (Knoch 1994).

Wo die jeweiligen Parameter bestimmt wurden, ist den jeweiligen Kapiteln zu entnehmen.

Referenzen:

Althöfer P. (2000): Biotechnical treatment systems for industrial water recycling and reuse - combined anaerobic and aerobic treatment of effluent from the paper industry. In: International Conference on Ecosystem Service and Sustainable Watershed Management towards Flood Prevention, Pollution Control and Socio-Economic Development in North China, Peking

Althöfer P. (1999): Enthärtung und Wiederverwendung biologisch aufbereiteter Kreislaufwässer aus der Papierfabrikation. Inaugural-Dissertation, Köln, Deutschland

ATV-FA 7.5, (Arbeitsbericht des ATV-Fachausschusses), „Anaerobe Verfahren zur Behandlung von Industrieabwässern. In: *Korrespondenz Abwasser*, 40 Jg. 2/93, S. 217-223

Bischoff C., Hamm U. (1999): Wasser sparen - Abwasser und Emissionen reduzieren. Verfahrenstechnische Maßnahmen zur Lösung der Calcium-Problematik in eng geschlossenen Wasserkreisläufen bei der Herstellung von Wellpappenpapier aus Altpapier. *Studie im Auftrag der RESY Organisation für Wertstoff-Entsorgung*, Darmstadt, Deutschland

Henze M., Harremoës P.(1983): Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors. *Water Science and Technology* 15, 1-101

Knoch W.(1994): Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Abfallentsorgung. 2. Auflage, Weinheim, Deutschland

ZIPPEL, F. (1999): Wasserhaushalt von Papierfabriken. 1. Aufl., Frankfurt a. M., Deutscher Fachverlag, S.265 ff.

KAPITEL III

WASSERKREISLAUF IN DER PAPIERINDUSTRIE: THERMOPHILE ANAEROBE PROZESSWASSERREINIGUNG*

* Die Messungen der Parameter und die daraus resultierenden Wirkungsgrade der Anlagenkomponenten stammen aus einer von mir in Viersen durchgeführten Studie (2004 und 2005). Bilanzierung, ökonomische Betrachtungen und Verfahrenskonzeption beruhen auf Studien von Herrn Dr. Philipp Althöfer.

ZUSAMMENFASSUNG

Anaerobe Frachten wie z.B. Calcium und Chloride führen zu Kalkablagerungen und Korrosion an verschiedenen Stellen der Kreislaufwasserbehandlung. Durch Anlagerung von Calcium sedimentiert Biomasse und wird aus der aktiven Reinigung ausgeschleust. Die Folge sind eine geringe „Biowasser“-Wiederverwendungsquote und zahlreiche Reinigungsstillstände. Prozesswasser aus der Fabrikation sollte bei 45°C ohne Zwischenkühlung anaerob gereinigt werden und am Beispiel eines Indirekteinleiters zu ökologischer und ökonomischer Entlastung führen. Thermophile Protozoen sollten hinsichtlich eines möglichen Beitrags zur aeroben Abwasserreinigung geprüft werden (Teil 3). Mit Hilfe einer kombinierten Anaerob-/Aerobbehandlung, bestehend aus den Komponenten Klarwassertank, Sedimator, Versäuerung, Thermophile Anaerobstufe (MTS), Puffer, AZE®, Aufstromträgerbiologie und Nachklärung wurde Prozesswasser großtechnisch am Beispiel einer indirekt einleitenden Papierfabrik wieder verwertbar gemacht. Die Ergebnisse stellten die Wirkungsgrade der Verfahrensstufen hinsichtlich aller bedeutenden Parameter. Die Anwendung von MTS und AZE® führte unter anderem durch Reduktion von Calciumbelastung und Aschegehalt zu einer Produktverbesserung, sowie zu einer Energieeinsparung und Biogasgewinnung. Das untersuchte Fabrikationswasser konnte mit Hilfe der eingesetzten Anaerobstufe Meta Term System (MTS) ohne Abwasserkühlung bei etwa 45°C gereinigt werden. Durch die Integration von AZE®-Verfahren und einer Rezirkulation konnte die thermophile Anaerobstufe, ohne die für die Methanbakterien gefährlichen CaCO_3 -Ausfällungen, im optimalen pH-Bereich betrieben werden.

Wasserkreislauf in der Papierindustrie

Thermophile anaerobe Prozesswasserreinigung

Dr. rer. nat. Philipp ALTHÖFER; Dipl.-Biol. Grischa FEUERSÄNGER

Lässt sich die Wiederverwendungsquote biologisch aufbereiteter Prozesswässer aus der Papierindustrie durch Enthärtung erhöhen?

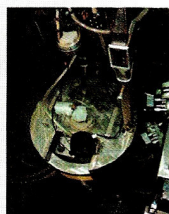
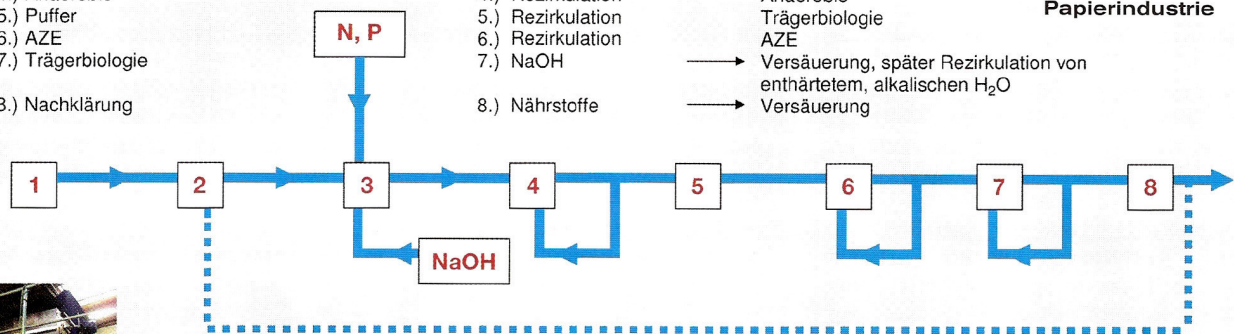
Schaltschema Versuchsanlage

- 1.) Klarwassertank (Prozesswasser aus der Fabrik)
- 2.) Sedimator
- 3.) Versäuerung
- 4.) Anaerobie
- 5.) Puffer
- 6.) AZE
- 7.) Trägerbiologie
- 8.) Nachklärung

- 1.) Prozesswasser
- 2.) Sedimator
- 3.) Versäuerung
- 4.) Rezikulation
- 5.) Rezikulation
- 6.) Rezikulation
- 7.) NaOH
- 8.) Nährstoffe

- Sedimator
- Versäuerung
- Anaerobie
- Anaerobie
- Trägerbiologie
- AZE
- Versäuerung, später Rezikulation von enthärtetem, alkalischen H₂O
- Versäuerung

VERFAHRENS-KONZEPT: Kreislaufwasser- reinigung in der Papierindustrie



1

2

3

4

5 & 6

7

8

Bisherige Bemühungen Kreislaufwasser mit Hilfe kombinierter Anaerob- und Aerobtechnik bis zur Wiederverwendbarkeit aufzubereiten, scheitern häufig an erhöhten anorganischen Frachten im gewonnenen Biowasser; diese Tendenz ist aufgrund der hohen AP-Recyclingquote steigend /1/. Bei den anorganischen Inhaltsstoffen handelt es sich v. a. um Calcium und andere Salze wie z. B. Chlorid, die zu Kalkablagerungen und Korrosion an Vakuumpumpen, Sieben und Spritzdüsen führen /2/. Der anorganische Anteil im eingesetzten AP ist in den vergangenen Jahren auf bis zu 20 % gestiegen. In anaeroben und aeroben Abwasserreinigungsanlagen wird Biomasse durch

ausgefälltes CaCO₃ massiv verdrängt und durch Anlagerung z. T. inaktiviert. In der Folge wird an CaCO₃ gebundene und sedimentierte Biomasse dem aktiven Reinigungsprozess entzogen. Zur Aufrechterhaltung eines stabilen Klärbetriebs sind daher häufige kostenintensive Reinigungsstillstände erforderlich, die sowohl die anaerobe- als auch aerobe Abwasserreinigungsanlage einschließlich sämtlicher verbindender Rohrleitungen und Einbauten wie z. B. Kühltürme, Gasabscheider, Belüftungseinrichtungen und Räumschilde betreffen. Die Betriebskosten biologischer Reinigungsstufen werden durch CaCO₃-Ausfällungen um etwa 0,5 Euro/m³ erhöht und haben damit einen erheblichen

Anteil an den Wasseraufbereitungskosten insgesamt /3/.

Entsprechend gering fällt die Biowasser-Wiederverwendungsquote von unter 20 % in der Papierindustrie aus; dies ergab eine jüngst von der AERO-CYCLE Ltd. bei 9 deutschen Herstellern von Wellpappe, Karton und Hygienepapier durchgeführten Bestandsaufnahme im Rahmen des Forschungsprojekts „Enthärtung und Wiederverwendung biologisch aufbereiteter Prozesswässer aus der Papierfabrikation“. Vor dem Hintergrund der genannten Aspekte erlangen Maßnahmen zur vollständigen Wiederverwendung des „Biowassers“ aus der Papierfabrikation neue Bedeutung.

Fest- und absetzbare Stoffe im Zu- und Ablauf des Sedimators						Tab. 1
Feststoffe mg/l			Absetzbare Stoffe ml/l			
zu	ab	%	zu	ab	%	
440	25	94,3	217	0,5	>99,9	
zu = Zulauf, ab = Ablauf, % = Eliminierungsrate in %						

CSB im Zu- und Ablauf MTS Glührückstand im Anaerobschlamm								Tab. 2
CSB mg/l 05/04 – 10/04 (ohne Enthärtung) mittlere Raumbelastung 17,1 kg CSB/m ³ *d				CSB mg/l 01/04 – 4/04 (mit Ent- härtung) mittlere Raum- belastung 17,6 kg CSB/m ³ *d				
zu	ab	%	%	zu	ab	%	%	
9 415	2 260	76	71	9 777	1 710	83	26	
Zu = Prozesswasser, ab = Ablauf Anaerobie, % = Eliminierungsrate in %, (%) = Glührückstand im Anaerobschlamm								

Mit Hilfe des patentierten AZE-Verfahrens lässt sich anaerob vorgereinigtes Kreislaufwasser bei vergleichsweise niedrigen Betriebskosten auf Frischwasserniveau enthärten. Gleichzeitig werden geruchsbildende Substanzen wirksam eliminiert und die Effizienz nachgeschalteter biologischer Reinigungsstufen erhöht.

Neben dem Klarwasser entsteht als einziges Reaktionsprodukt ein Carbonatschlamm, der in anderen Stoffkreisläufen – Baustoffindustrie – genutzt werden kann, so dass keine neuen Entsorgungsprobleme entstehen.

In diesem Beitrag werden erste wissenschaftliche Zwischenergebnisse einer seit Anfang Mai 2004 in Kooperation mit der Universität zu Köln durchgeführten Langzeitstudie zur thermophilen anaeroben Kreislaufwasserreinigung mit integrierter Enthärtung vorgestellt.

Ziel der Untersuchung

Mit Hilfe der im Verlauf der Langzeitstudie zur Kreislaufwasserbehandlung eingesetzten Verfahrenskomponenten sollten folgende Fragen untersucht werden:

1. Lässt sich Prozesswasser aus der Papierfabrikation – bei einer Temperatur von etwa 45 °C – ohne Zwischenkühlung anaerob reinigen?
2. Welche Auswirkungen hat die Enthärtung auf anaerobe und aerobe Verfahrensstufen im Rahmen der Kreislaufwasserbehandlung?

3. Kann bei Einsatz des AZE-Verfahrens auf eine weitergehende aerobe Behandlung verzichtet werden?

4. Zu welchen ökonomischen und ökologischen Entlastungseffekten führt das untersuchte Konzept der Kreislaufschließung am Fallbeispiel des untersuchten Indirekteinleiters insgesamt?

5. Welchen Beitrag können gezielt eingesetzte thermophile Protozoen in der aeroben Abwasserreinigung leisten? (Teil III).

6. Kann durch entsprechende Auswahl der im Bereich der biologischen Verfahrensstufen eingesetzten Materialien und Oberflächen eine Optimierung in Bezug auf anorganische- und mikrobielle Anhaftungen erreicht werden? (Teil III).

Verfahrenskonzept

Die Untersuchung wurde bei einem Hersteller von Papierprodukten aus 100 % AP mit einer Jahresproduktion von 70.000 t durchgeführt. Das Werk verfügt als Indirekteinleiter bei einem spezifischen Abwasseranfall von 4,5 m³/t Produkt – mit Ausnahme einer mechanischen Faserabtrennung – über keine Wasseraufbereitung.

Bild 1 zeigt das untersuchte Verfahrenskonzept. Die Versuchsanlage wird mit mechanisch entstofftem Fabrikationswasser (Klarwassertank 1) gespeist. Die Anlage zur Kreislaufwasserbehandlung besteht aus den Einzelkom-

ponenten Sedimator (2), Versäuerung (3), Thermophile Anaerobstufe (4), Pufferbehälter (5), AZE (6), Aufstromträgerbiologie (7) und Nachklärung (8). Trotz mechanischer Vorklärung weist das Rohabwasser noch Feststoffgehalte von ca. 440 mg/l auf, die einen stabilen anaeroben Reinigungsprozess – bedingt durch Pelletaflösung und -abtrieb – immer wieder behinderten. Die häufig geforderte maximale Feststoffbelastung im Zulauf zur Anaerobstufe von 200 mg/l kann – insbesondere für den Anaerobbetrieb im Temperaturbereich > 40 °C – nur bestätigt werden.

Obwohl in das Wassersystem der Papierfabrik Biozide dosiert werden, wurde der Betrieb der Versuchsanlage zusätzlich durch das massive Auftreten Schleim bildender Bakterien behindert. Erst nach Optimierung der im Sedimator eingesetzten Filtereinheit konnten die bis zu 30 cm langen Schleimaggregate sicher zurück gehalten werden. Besonders gut geeignet als Trägermaterial der Schleimbildner sind offensichtlich Verpackungsbänder der APBallen, die mit der AP-Aufbereitung in das gesamte Wassersystem der Papierfabrik gelangen.

Versuchsdurchführung

Die in Kooperation mit der Universität zu Köln durchgeführte Langzeitstudie lässt sich in drei Versuchsabschnitte untergliedern.

Teil I: Mai bis Oktober 2004

Abstimmung der Verfahrenskomponenten Sedimator, Versäuerung und Anaerobie

Aufgrund der ausschließlich mechanischen Vorbehandlung des Prozesswassers in der Papierfabrik, waren zahlreiche Modifizierungen am Sedimator erforderlich, um eine optimierte Feststoffabtrennung zu gewährleisten. Weiterhin wurde in dieser Phase die maximale Raumbelastung der Anaerobstufe mit 24,6 kg CSB/m³*d bei Betriebstemperaturen von bis zu 43,5 °C bestimmt. Der Zulauf zur Anaerobstufe wurde in dieser Zeit nicht enthärtet. Im Versuchsabschnitt I kam es daher auch bereits kurz nach Inbetriebnahme immer wieder zu Verblockungen im Zulauf der Anaerobstufe bedingt durch CaCO₃-Ausfällungen.

Ca, Chlorid, Leitfähigkeit, CSB und Feststoffe														Tab. 3	
im Zu- und Ablauf AZE mit Rezirkulation															
Calcium mg/l			Chlorid mg/l			Leitfähigkeit µS/cm			CSB mg/l			Feststoffe mg/l			
zu	ab	%	zu	ab	%	zu	ab	%	zu	ab	%	zu	ab	%	
434	126	71	782	532	32	4.669	3.346	28	1.710	1.433	16	130	61	53	
zu = Ablauf Anaerobstufe, ab = Ablauf, % = Eliminierungsrate in %															

Essig- und Propionsäure im Zu- und Ablauf Tab. 4
Aerobe Zyklische Enthärtung (AZE)

Essigsäure mg/l			Propionsäure mg/l		
zu	ab	%	zu	ab	%
182	53	71	86	27	69

Zu = Ablauf Anaerobstufe, ab = Ablauf

Versuche, derartige Ausfällungen durch pH-Absenkungen im Anaerobreaktor zu verhindern, führten nicht zum gewünschten Erfolg. Auch bei einem pH-Wert von 6,8 im Ablauf des Anaerobreaktors – das pH-Optimum methanogener Bakterien liegt zwischen 6,8–7,2 – konnten Ca-Ausfällungen nicht vermieden werden. Zeitgleich sank jedoch die CSB-Eliminierungsrate auf etwa 70 % bei unveränderter Raumbelastung.

Die versuchsweise pH-Absenkung auf 6,5 im Ablauf der Anaerobstufe brachte zwar eine Reduktion der Ca-Ausfällung mit sich, es verringerte sich jedoch auch der Abbau niedermolekularer organischer Säuren – oft als „Fettsäuren“ bezeichnet – auf unter 60 %. Gleichzeitig stieg der CO₂-Anteil im Biogas bei sinkendem CH₄-Gehalt und starker Geruchsentwicklung, so dass der pH-

Wert wieder erhöht werden musste. Die alte Bezeichnung „Alkalische Schlammfäulung“ gibt bereits einen Hinweis auf den für einen Anaerobprozess optimalen pH-Bereich im leicht Alkalischen. Eine Abweichung von diesem pH-Bereich ins „Saure“ führt zu suboptimaler methanogener Substratumsetzung.

Teil II: Januar bis April 2005 (Zwischenstand)

Integration von AZE, Trägerbiologie und Nachklärung. Bestimmung der anaeroben Reinigungseffizienz – bei gleicher Raumbelastung – unter Rezirkulation von enthärtetem Wasser bei Betriebstemperaturen von bis zu 45 °C. Bestimmung des zur Einhaltung einer Ca-Konzentration von etwa 500 mg/l erforderlichen Rezirkulationsvolumens. Eine von Hamm et al. 2001 durchge-

führte Untersuchung zur Ca-Problematik bei AP-Verarbeitern hatte ergeben, dass Ca-Konzentrationen im Kreislaufwasser > 400 mg/l in 5 von 6 untersuchten Papierfabriken zu den einleitend aufgeführten Problemen, bedingt durch ausgefälltes CaCO₃, führen /5/.

Teil III:

Mai bis Dezember 2005

Integration thermophiler Protozoen in die Aufstromträgerbiologie.

Begleitende Untersuchung zur Optimierung der in den biologischen Verfahrensstufen eingesetzten Materialien und Oberflächen in Bezug auf anorganische- und mikrobielle Anhaftungen. Ergebnisse aus Teil III werden nach Abschluss des Projekts publiziert.

Funktion und Effizienz der Einzelkomponenten

Sedimator

Im Sedimator läuft ein kombinierter Sedimentations- und Filtrationsprozess ab. Das mechanisch vorgereinigte Fabrikationswasser wird durch die Aufstromsedimentation von absetzbaren

CSB, Essig- und Propionsäure im Zu- und Ablauf der Trägerbiologie Tab. 5

CSB mg/l			Essigsäure mg/l			Propionsäure mg/l		
zu	ab	%	zu	ab	%	zu	ab	%
1 433	376	74*	53	13	76	27	8	72

Zu = Zulauf, ab = Ablauf, % = Eliminierungsrate in %, * = Verweilzeit 3,5 h

Ca-Gehalte mit und ohne Rezirkulation von enthärtetem Wasser Tab. 6

Mischungs- verhältnis	Calcium mg/l Prozess- wasser	Sedimator	Ablauf Anaerobie	Ablauf AZE	%
2:1	695	505	434	126	82

% = Gesamt-Eliminierungsrate in %, Mischungsverhältnis:
Prozesswasser: AZE

Gesamtwirkungsgrad Thermophile Anaerobie-AZE-Trägerbiologie Tab. 7

Gesamtwirkungsgrade der Anlage				
Parameter	Einheit	Prozesswasser	Nachklärung	%
CSB	mg/l	9 777	376 / 1 433*	96 (85)*
Essigsäure	mg/l	1 950	13 (53)*	> 99 (97)*
Propionsäure	mg/l	726	8 (27)*	99 (96)*
Ca	mg/l	695	126*	81,9
Leitfähigkeit	µS/cm	4 669	3 346*	28,4
Chlorid	mg/l	782	532*	32
Feststoffe	mg/l	440	38	91

% = Gesamt-Eliminierungsrate in %, * = Ablauf AZE

Betriebskosten Anaerobstufe ohne Biogasnutzung Tab. 8

Jährliche Betriebskosten Anaerobstufe in Euro, Durchsatz: 40 m³/h	
Instandhaltung	29 400
Energie	12 800
Nährstoffe, Chemikalien	17 100
Personal	24 500
Summe	83 800

Betriebskosten Aerobe Zyklische Enthärtung (AZE) Tab. 9

Jährl. Betriebskosten AZE in Euro, Durchsatz incl. Rezirkulation: 53 m³/h	
Instandhaltung	12 200
Energie	21 600
Personal	12 000
Summe	45 800

Betriebskosten Kreislaufwasserbehandlung (KWB) Tab. 10

Jährliche Betriebskosten KWB in Euro	
Summe	129 600

Stoffen befreit. Nicht sedimentierbare Feststoffe werden durch die nachgeschaltete Filtration erfasst. Zur Einhaltung eines Ca-Niveaus von ca. 500 mg/l wurde im zweiten Versuchsteil enthärtetes Wasser in den Sedimator rezirkuliert. Nach Abstimmung der Filtereinheit und Festlegung der Reinigungsintervalle konnten die in Tabelle 1 aufgeführten Ablaufwerte erreicht werden.

Im abgetrennten Sediment wurde ein Feststoffgehalt von 160 g/l bestimmt. Es handelt sich um Faserstoffe aus dem Fabrikationsprozess, die in die Produktion zurückgeführt werden können.

Versäuerung

Die thermisch isolierte Versäuerung ist

mit einem regelbaren Rührwerk, Thermostat, Nährstoffdosierung für N, P, FeCl, pH- und Niveau-Regulierung ausgestattet und wurde bei 33 °C betrieben.

Thermophile Anaerobie Metha-Therm-System (MTS)

Die Anaerobstufe wurde, entsprechend der im Fabrikationswasser vorherrschenden Temperatur, bei bis zu 45 °C mit adaptierter Biomasse betrieben. Die thermale Adaptionszeit betrug aufgrund der langen Generationszeiten der Anaerobier etwa 3 Monate.

Tabelle 2 gibt Auskunft über die im jeweiligen Versuchszeitraum erreichte Reinigungsleistung. Die thermophile Anaerobstufe (MTS) konnte im zweiten Versuchsabschnitt ununterbrochen ohne Beeinträchtigung durch ausfallendes CaCO₃ mit einer um 7 % erhöhten CSB-Eliminierungsrate betrieben werden.

Die erhöhte CSB-Eliminierungsrate wurde bei einer um 3 % höheren Raumbelastung erreicht. Als Grund für die verbesserte Reinigungsleistung ist zum einen die Vermeidung von CaCO₃-Ausfällungen und damit einhergehende Verringerung des aktiven Reaktorvolumens zu nennen, zum anderen wird eine Erhöhung des Diffusionswiderstandes durch die Bildung von „Kalkschalen“ auf den anaeroben Pellets vermieden. Gleichzeitig ist davon auszugehen, dass durch die vorausgegangene Enthärtung ein Absinken der anaeroben Bakterienaggregate auf den Reaktorboden vermieden wird, so dass die Verteilung der Biomasse im Reaktor weitgehend homogen bleibt. Der deutlich höhere Anteil „aktiver“ Biomasse bei Betrieb der Anaerobstufe mit Enthärtung wurde durch die Bestimmung des Glührückstands im Anaerobschlamm bestätigt (Tabelle 2).

Aerobe Zyklische Enthärtung – AZE

Das AZE-Verfahren wurde mehrfach in den zurück liegenden Veröffentlichungen beschrieben. An dieser Stelle sei daher auf Publikationen im WfP Heft 21/2001 und apr 03/2002 verwiesen. Weitere Informationen zur Verfahrenstechnik finden sich unter www.aerocycle.de.

Abgesehen von einer gezielten Ca-Ausschleusung durch das AZE-Verfahren liegt ein weiterer Vorteil der vorgeschlagenen Verfahrensführung in der prozessbedingten pH-Wert-Anhebung. Durch Rezirkulation in den Wasserkreislauf kommt es insgesamt zu einer moderaten pH-Wert-Anhebung im

Kreislaufwasser – mit der Folge einer herabgesetzten Ca-Löslichkeit.

Das bei einem Mischungsverhältnis (Prozesswasser/Ablauf AZE) von 2:1 erreichte Ca-Niveau zeigt Tabelle 3. Gleichzeitig wird die Leitfähigkeit und die korrosionsfördernde Chloridfracht um etwa 30 % gesenkt. Neben einer Enthärtung ist für die Wiederverwendung von anaerob vorgereinigtem Prozesswasser die weitest gehende Geruchsfreiheit von größter Bedeutung. Tab. 4 zeigt am Beispiel der Essig- und Propionsäure, dass mit Hilfe des AZE-Verfahrens ein Abbau geruchsbildender, kurzkettiger Säuren um etwa 70 % erreicht wird. Das gewonnene Klarwasser ist olfaktorisch unaufdringlich.

Trägerbiologie

Das anaerob vorgereinigte und enthärtete Wasser wurde zur weiteren CSB-Eliminierung einer Aufstromträgerbiologie zugeführt. Als Trägermaterialien dienten kugelförmige Kunststoff-Hohlkörper mit entsprechend vergrößerter Gesamtoberfläche. Tab. 5 zeigt erste Ergebnisse, die bei einer durchschnittlichen Verweilzeit von 3,5 Stunden

erreicht wurden. Eine nach etwa drei Monaten Betrieb durchgeführte Inspektion von Trägerbiologie und Nachklärung ergab keinen Hinweis auf eine Verkalkung (vgl. Verfahrensschema Bild 1).

Der Betrieb dieser Verfahrensstufe – unter Integration thermophiler Protozoen – ist Bestandteil des dritten Versuchsabschnitts.

Rezirkulation von enthärtetem Biowasser, Ca-Bilanz

Wie bereits im Abschnitt AZE angesprochen, kommt es bei Integration des vorgestellten Verfahrenskonzepts prozessbedingt zu einer pH-Erhöhung im Wasserkreislauf und damit herabgesetzten Ca-Löslichkeit.

Tabelle 6 zeigt, dass zur dauerhaften Einhaltung eines Ca-Niveaus von etwa 500 mg/l im Zulauf zur Anaerobstufe beim gegenwärtigen Ca-Gehalt im Prozesswasser von 695 mg/l ein Mischungsverhältnis Prozesswasser/AZE von 2:1 erforderlich ist. Großtechnisch bedeutet dieses Mischungsverhältnis, am Beispiel der untersuchten Papierfabrik, einen

Gesamtdurchsatz (inkl. 33 % Rezirkulation) von 53 m³/h durch die AZE-Reaktoren und eine Eliminierung von etwa 1 t CaCO₃ (trocken)/d aus dem Kreislaufwasser.

Den Gesamtwirkungsgrad der Anlage veranschaulicht Tabelle 7.

Ökonomische Betrachtung

Betriebskostenschätzung Kreislaufwasserbehandlungsanlage

Das vorgestellte Konzept zur Kreislaufwasserbehandlung (KWB) wurde einer ökonomischen Betrachtung unterzogen. In den Tabellen 8 bis 10 ist eine Betriebskostenschätzung auf Grundlage der in Tabelle 7 und Tabelle 11 aufgeführten Basisdaten dargestellt. Einsparungen, die sich z. B. aus der Biogasnutzung ergeben, werden in Tabelle 12 berücksichtigt.

Reststoffe

Als einziger Reststoff entsteht im vorliegenden Fall ca. 1 t CaCO₃ trocken/d (Tabelle 6), die zusammen mit den anfallenden Rejekten aus dem „System

Basisdaten der Papierfabrik

Tab. 11

Basisdaten der untersuchten Papierfabrik

Jahresproduktion Papierprodukte	70 000 t
Rohstoff	100 % Altpapier
Spezifische Abwassermenge	4,5 m ³ /t
Jahres-Abwassermenge	315 000 m ³
Abwasser-Gebührensatz	3,5 Euro/m ³

Jährliches Einsparpotenzial

Tab. 12

am Beispiel des untersuchten Indirekteinleiters

Jährliches Einsparpotenzial in Euro

Abwasserentsorgung	1 102 500
Frischwassereinsparung	34 500
Frischwassererwärmung	153 000
Biogasnutzung	141 000
Biozideinsparung	25 000
Einsparung Ca-sensitive Produktionshilfsmittel	30 000
Einsparung Ca-Konditionierungsmittel	35 000
Summe	1 521 000

Papierfabrik“ ausgeschleust und z. B. in der Baustoffindustrie wiederverwendet werden können. Im Sinne einer nachhaltigen Produktverbesserung und Entlastung des AP-Kreislaufs, sollte die weit verbreitete Praxis der Rückführung von „Überschussschlamm“ in den Prozess der Papierherstellung unbedingt vermieden werden.

Einsparung

Bei den in Tabelle 12 aufgeführten Einsparungen wurden folgende bei einer Enthärtung des Kreislaufwassers zu erwartenden Effekte nicht berücksichtigt:

- Produktverbesserung durch reduzierten Aschegehalt (höhere Festigkeit, vor allem bei Produkten mit niedrigem Flächengewicht)
- Vermeidung von organischem Überschussschlamm durch Verzicht auf Belebtschlammverfahren. Dadurch erheblich geringere Investitions- und Betriebskosten (Entsorgung)
- Vermeidung von mind. 3000 t CO₂-Emissionen/a durch Energieeinsparung bei der Frischwassererwärmung und Nutzung des regenerativen Energieträgers Biogas (vgl. CO₂ Abgabe/Kyoto-Abkommen).

Das jährliche Einsparpotenzial beläuft sich bei diesem Fallbeispiel eines Indirekteinleiters nach Abzug von Kapitaldienst, Abschreibung und Betriebskosten für die KWB auf 1 002 400 Euro.

Vorteile

des Verfahrenskonzepts

- Produktverbesserung durch reduzierten Aschegehalt
- Verbesserung der anaeroben Abbauleistung und Betriebsstabilität durch optimierten Stoffübergang, erhöhte Biogaserträge – im Sinne des Energie-

einspargesetzes (EEG) wird ein Beitrag zum Ausbau der erneuerbaren Energien an der Stormversorgung geleistet.

- Verringerung von CO₂-Emissionen, kein Chemikalieneinsatz, keine Aufsalzung
- erhöhte Wirksamkeit Ca-sensitiver Papierhilfsmittel (z. B. kationische Stärke)
- Reduzierung des Korrosionsrisikos aller wasserberührten Anlagenteile
- drastische Reduzierung der Investitions- und Betriebskosten durch Verzicht auf Belebtschlammverfahren und Abwasserkühlung.

Schlussfolgerung

Nach einem Jahr Versuchsbetrieb mit dem vorgestellten Verfahrenskonzept lassen sich folgende Aussagen treffen: Nach entsprechender Adaption der anaeroben Biomasse kann das untersuchte Fabrikationswasser mit Hilfe der eingesetzten Anaerobstufe Metha Therm System (MTS) ohne Abwasserkühlung bei etwa 45 °C gereinigt werden. Durch Integration des AZE-Verfahrens und Rezirkulation von enthärtetem Wasser kann die thermophile Anaerobstufe ohne Gefahr der CaCO₃-Ausfällung im für die Methanisierung optimalen pH-Bereich gefahren werden.

Im Vergleich zum nicht enthärteten System wurde eine um 7 % erhöhte CSB-Eliminierungsrate erreicht. Die zu erwartenden Biogaserträge sind entsprechend höher, Reinigungsstillstände werden vermieden.

Im Rahmen von Kreislaufeinengungen bzw. -schließungen kann das Potenzial der ökonomisch und ökologisch sinnvollen Anaerobtechnik voll ausgeschöpft werden.

LITERATUR

- /1/ Althöfer, P. „Biotechnical Treatment Systems For Industrial Water Recycling And Reuse – Combined Anaerobic an Aerobic Treatment of Effluent from the Paper Industry“. In: International Conference on Ecosystem Service and Sustainable Watershed Management Towards Flood Prevention, Pollution Control and Socio-Economic Development in North China, Peking, 2000
- /2/ Diedrich, K.; Hamm, U.; Knelissen, J.H.: „Biologische Kreislaufwasserbehandlung in einer Papierfabrik mit geschlossenem Wasserkreislauf“. In: Das Papier 6A: V153, 1997
- /3/ Althöfer, P.; Heimbürger, R.; Schiel, N.C.: „PM 6 in Würth: Betriebsversuche zur Prozesswasserenthärtung – Papierfabrik Palm setzt AZE-Verfahren ein“. In: Allgemeine PapierRundschau, Ausgabe 01/2004
- /4/ Bobek, B.; Demel, I.; Dietz, W.; Hamm, U.: „Scheitert die Kreislaufschießung in Papierfabriken an zu hohen Calciumbelastungen? In: Das Papier 01/2001

Bezogen auf den CSB-Gesamtwirkungsgrad des vorgestellten KWB-Konzepts (Tabelle 7) ist eine weitergehende aerobe Reinigung mit keinen nennenswerten Vorteilen verbunden. Die im Rahmen von Kreislaufschießungen besonders relevanten Parameter Wasserhärte und Eliminierung kurzkettiger Säuren (Geruch) können mit den eingesetzten Kernkomponenten bei hohem Wirkungsgrad beherrscht werden.

Untersuchungen zum thermophilen Betrieb der Aufstromträgerbiologie unter Einsatz thermal angepasster Protozoen sind Bestandteil des dritten Versuchsabschnitts. Die Ergebnisse werden nach Abschluss einer in Kooperation mit der UNIVERSITÄT ZU KÖLN zu diesem Thema durchgeführten Dissertation vorgestellt.

Die ökonomische Betrachtung des Konzepts zur thermophilen anaeroben Kreislaufwasserbehandlung mit integrierter Enthärtung zeigt im Fall der Indirekteinleitung ein Einsparpotenzial von über 1 000 000 Euro/Jahr, so dass sich eine Investition in die KWB bereits nach 2,5 Jahren amortisiert haben kann.

KONTAKT

Dr. rer. nat. Philipp ALTHÖFER
AEROCYCLE Ltd. Deutschland
Postfach 320123 · 50795 Köln
Tel./Fax: 0221/2824583
E-Mail: philipp.althoefer@aerocycle.de
www.aerocycle.de

Dipl.-Biol. Grischa FEUERSÄNGER
UNIVERSITÄT ZU KÖLN, Zoologisches Institut,
Abt. Ökologie
Weyertal 119 · 50931 Köln
Tel.: 0221/4703100 · Fax 0221/4705932
E-Mail: grischa_f@yahoo.de