

## **23 Frisch- und Abwasserbehandlung**

Wasser ist das wichtigste Produktionsmittel für den Papiermacher. Die Wasserqualität, insbesondere die darin gelösten Metalle und organischen Substanzen, spielt daher eine große Rolle für ein normales Funktionieren der Produktion und für die Qualität des produzierten Papiers.

### **23.1 Aufbereitung des Fabrikationswassers**

#### **23.2 Frischwasser**

Bei der Papierherstellung wird auf jeden Fall Wasser verbraucht, auch wenn der Abwasseranteil durch weitgehende Kreislaufschließung relativ gering gehalten werden kann. Verloren geht auf jeden Fall das Wasser, das in der feuchten Papierbahn nach der Pressenpartie verbleibt. Dieses wird durch Trocknen entfernt und wird als Dampf in die Atmosphäre abgegeben. Bis jetzt lohnt es sich nicht, dieses Wasser durch Kondensieren zurück zu gewinnen, weil dazu wieder Kühlwasser gebraucht wird. Der Wasserverlust muss durch Frischwasser ausgeglichen werden. Dieses wird entweder aus einem Oberflächengewässer oder aus Grundwasser gewonnen.

##### **23.2.1 Störende Faktoren im Rohwasser**

Das Rohwasser, insbesondere Oberflächenwasser, hat oft nicht die gewünschte Qualität. Folgende Faktoren können stören:

- ◆ Farbe
  - Gelbfärbung durch Huminstoffe<sup>1</sup> (Messung colorimetrisch)
  - Kann stören durch Beeinträchtigung der Weiße teilweise Bildung von Flecken durch stark gefärbte Schwermetallsalze

---

<sup>1</sup> Huminstoffe sind vielfältige organische Polymere und Oligomere, vorwiegend Abbauprodukte von Lignocellulose, enthalten phenolische Strukturen, andere Aromaten und Doppelbindungen. Bilden ca. 60% des organischen Materials in Oberflächenwässern, sehr hoch in Moorwässern.

- ◆ Trübung
  - Schwebstoffe (Messung turbidimetrisch)
  - Kann stören durch Korrosion und Ablagerungen
- ◆ Wasser-Härte
  - Gehalt an Ca und Mg-Verbindungen, gemessen in °dH („Deutsche Härte“: 1°dH  $\square$  10 mg CaO/L) oder einfach in ppm (mg/L) CaCO<sub>3</sub>
  - Kann stören durch Ablagerungen
- ◆ Alkalität /Acidität
  - pH-Wert durch gelöstes Alkali (Soda) oder Säuren
  - Kann stören durch Korrosion und Additivverbrauch

Relevante Inhaltsstoffe:

- ◆ Eisen und
  - Im Oberflächenwasser als Fe(III)oxidhydrat (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O)
  - Im Grundwasser als Fe(II)bicarbonat Fe(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
  - Können stören durch Färbung Bildung von gefärbten organischen Salzen und Oxidhydraten (Rost), Katalysator bei Peroxidzerersetzung bei Bleiche
- ◆ Mangan
  - Stört insbesondere bei P-Bleiche (Katalysator für Peroxidzerersetzung)
- ◆ Gelöste Gase (Luft; CO<sub>2</sub>)
  - Können stören durch Blasenbildung
- ◆ Chloride
  - Können stören durch Korrosion und hohe Papierleitfähigkeit
- ◆ Sulfate

- Können stören durch Bildung von Gipsablagerungen
- ◆ Huminsäuren
  - Können stören durch Verfärbung. Sind selbst meist bräunlich, können außerdem oft intensive Komplexe mit Schwermetallen bilden
- ◆ Schwermetalle
  - überwiegend Eisen und Mangan
  - Können stören durch Verfärbung (gefärbte Oxide), besonders störend bei Peroxidbleiche
- ◆ Mikroorganismen
  - Können stören durch Bildung von Schleimen, Ablagerungen, Geruchsentwicklung
  - weitere wesentliche Quelle von Biokontamination: Altpapier

Die Größe der Teilchen der Substanzen im Wasser reicht von molekularen Dimensionen (nm) bis zu Größenordnungen, die mit freiem Auge erkennbar sind (mm). Abbildung 1 vergleicht die Dimensionen der Stoff-Partikel im Wasser und zeigt gleichzeitig die Methoden auf, die für eine rein physikalische Reinigung angewandt werden können

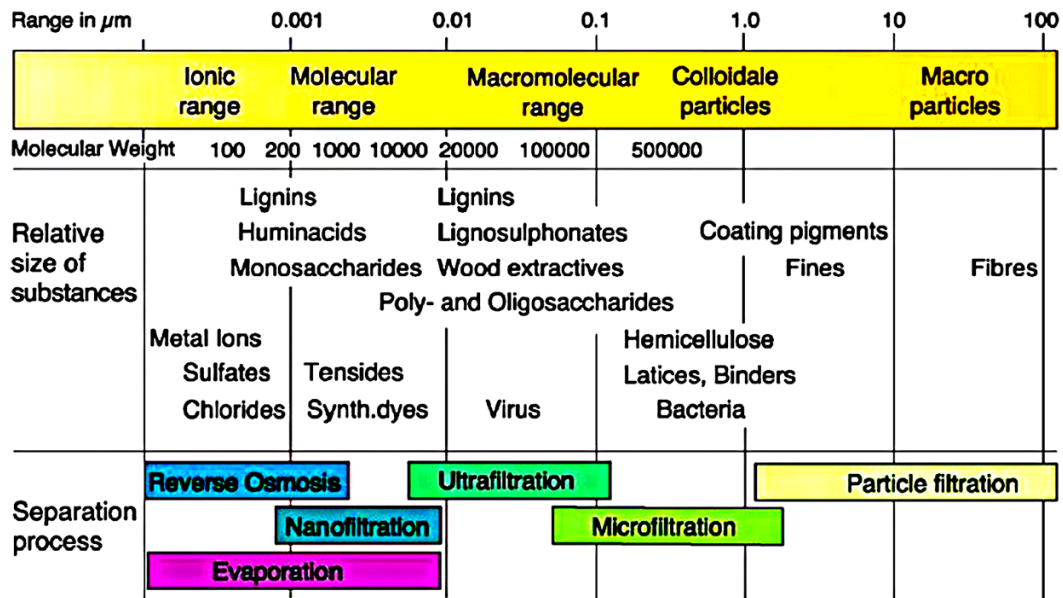


Abbildung 1: Substanzen im Fabrikationswasser

### 23.2.2 Summenparameter zur Kennzeichnung der Wasserqualität

Für eine allgemeine Kennzeichnung der Wasserqualität wird in der Regel aber nicht eine genaue Analyse der Inhaltsstoffe gebraucht, sondern es werden einfache Parameter benutzt, die von der Konzentration bestimmter Gruppen von Inhaltsstoffe abhängen. Man nennt diese Kenngrößen Summenparameter.

Dazu gehören

- ◆ pH (bedingt durch gelöste Säuren saure (z.B.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) oder basische Salze (z.B. Soda))
- ◆ Leitfähigkeit [conductivity] (vorwiegend bedingt durch niedermolekulare Salze als Ionen  $\text{Na}^+$ ;  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ;  $\text{Cl}^-$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ ...)
- ◆ CSB chemischer Sauerstoffbedarf [chemical oxygen demand COD]
  - Angabe in  $\text{mg O}_2 / \text{L Wasser}$
  - Bestimmung Verbrauch von  $\text{KBrO}_4$  in saurer Lösung
- ◆ BSB biochemischer Sauerstoffbedarf [biochemical oxygen demand BOD]

- Menge an O<sub>2</sub>, die durch die in der Probe vorhandenen Mikroorganismen unter definierten Verbindungen verbraucht wird (bei BSB5 in 5 Tagen)
- ◆ Gehalte an Stickstoff und Phosphor („Nährsalze“ können zur Eutrophierung von Vorflutern führen)
- ◆ AOX adsorbierbares organische Halogen
  - Adsorption an Aktivkohle
  - Bestimmung durch Verbrennen der Aktivkohle und argentometrische Titration ( $\text{Ag}^+ + \text{X}^- \rightarrow \text{AgX}$ )

### **23.3 Reinigung des Frischwassers**

#### **23.3.3 Entfernung von Polymer- und Schwebstoffen**

In der Regel werden bei der Frischwasserreinigung verschiedene Behandlungsschritte hintereinander durchgeführt, wie diese im Fließschema der Abbildung 2 dargestellt ist.

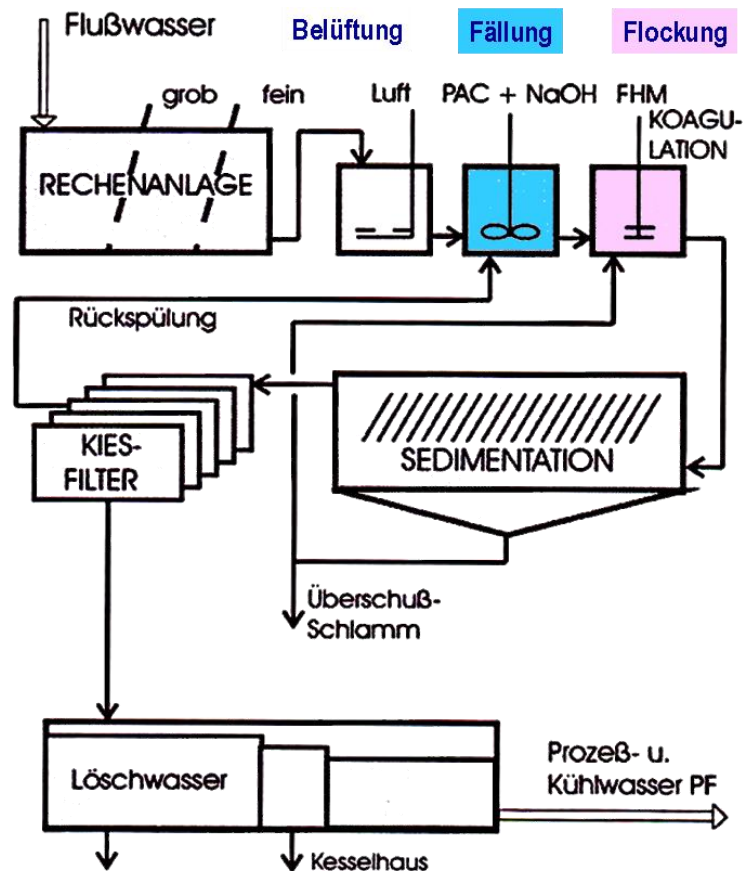


Abbildung 2: Prozessschema der Frischwasseraufbereitung

Im Einzelnen werden folgende Prozesse durchgeführt:

- ◆ Belüftung (eventuell verstärkt durch Chlor zur Beseitigung von übel riechenden Substanzen und zur Desinfektion)
- ◆ Alkalisierung
- ◆ Flockung durch Flockungsmittel
  - Aluminiumsulfat (überwiegend)
  - Natrium-Aluminat
  - Polymere Flockungsmittel (kationisch z.B. hochmolekulare Polyacrylamide)
- ◆ Klärung (Sedimentation)

- ◆ Filtration vorwiegend über Sandfilter

### 23.3.4 Entfernung von Fe und Mn

Eisen und Mangan sind die am häufigsten vorkommenden Schwermetalle im Frischwasser. Kommen im Tiefenwasser in niedriger Oxidationsstufe vor ( $\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{Mn}^{2+}$ )

- ◆ Schritte zur Entfernung
  - Oxidation zur dreiwertigen ( $\text{Fe}^{3+}$ ) bzw. vierwertigen ( $\text{Mn}^{4+}$ )-Stufe
  - Fällung (als Oxid-Hydrate; fallen kolloidal an)
  - Flockung
  - Mechanische Entfernung

### 23.3.5 Entfernung von Mikrostickys

Die klebenden Schwebstoffe (Mikrostickys) kommen in der Regel nicht aus dem Frischwasser, sondern werden überwiegend mit dem Altpapier eingeschleust. Sie werden daher auch im Zuge des Deinkings insbesondere durch Mikroflotation (siehe Abbildung 3) entfernt. Für die dazu erforderliche Vorflockung werden Polymere eingesetzt, die etwas hydrophober sind als die üblichen Flockungsmittel. Dadurch wirken sie besonders selektiv auf die überwiegend hydrophoben Stickys. Diese Flocken werden nicht durch Sedimentieren abgetrennt, sondern durch eingepresste Luftbläschen hoch getrieben (flo- tiert). Im Deinking-Prozess werden gleichzeitig auch die Druckfarbenpartikel hoch steigen und sich zusammen mit den klebenden Substanzen im Schaum an der Oberfläche anhäufen.

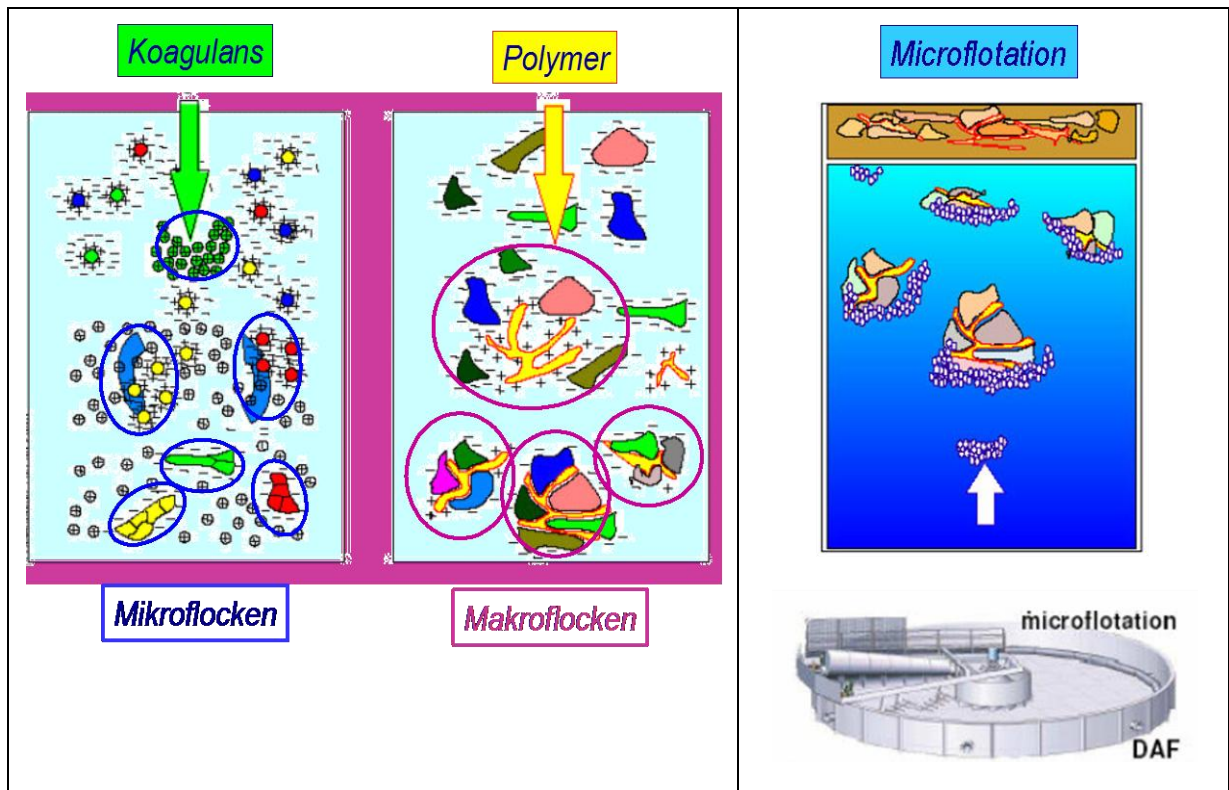


Abbildung 3: Mikroflotation

### 23.4 Abwasserbehandlung

Naturgemäß ist das anfallende Abwasser viel stärker belastet als das Roh-Frischwasser. Es enthält vor allem vermehrt Salze, dadurch, dass zusätzlich zum Ionengehalt des Frischwassers alle ionischen Polymere niedermolekulare Gegenionen mitbringen. Außerdem finden sich die Anteile der polymeren Additive, die nicht retiniert wurden, sowie deren Abbauprodukte (insbesondere Hydrolyse- und Oxidationsprodukte). Zusätzlich schwimmen mehr oder weniger große Mengen an Füllstoffen, Feinstoffen (z.B. Faserbruchstücke) und kolloidale Fällungsprodukte (z.B. Harzteilchen) herum. Eine wirksame Abwasserklärung entfernt alle diese Verunreinigungen mindestens so weit, dass die Qualität des geklärten Abwasser derjenigen des eingesetzten Oberflächen-Frischwassers. D.h. die Qualität des in einen Vorfluter eingeleiteten Wassers darf nicht nennenswert schlechter sein, als jene des entnommenen Frischwassers.



### 23.4.6 Schritte der Abwasserbehandlung

Die Behandlung des Abwassers beinhaltet normalerweise folgende Schritte:

- ◆ Vorbehandlung (Abtrennung von Feststoff-Teilchen)
  - Filtration (Sichter; Siebpresse; Scheibenfilter)
- ◆ Mechanische Klärung (Sedimentation) nach Flockung
  - Schnelle Sedimentation fester Teilchen
  - Langsame Sedimentation von Flocken
  - Eindickung von Gelphasen
- ◆ Biologische Klärung
  - Aerob (belüftet)
  - Anaerob (unter Luftausschluss)
- ◆ Schlammbehandlung
  - Teilabbau (anaerobe Zersetzung unter Bildung von Faulgas vorwiegend Methan)
  - Eindickung
  - Entsorgung

#### 23.4.6.1 Aerobie (Belebtschlamm)

In belüfteten Klärbecken siedelt sich allmählich eine Population von aeroben Mikroorganismen an, die von den gelösten und makromolekularen organischen Verbindungen leben, indem sie diese unter Abgabe von CO<sub>2</sub> zu körpereigener Biomasse verstoffwechseln. Die Masse der Mikroorganismen bildet zusammen mit den unlöslichen Komponenten des Abwassers den Belebtschlamm.

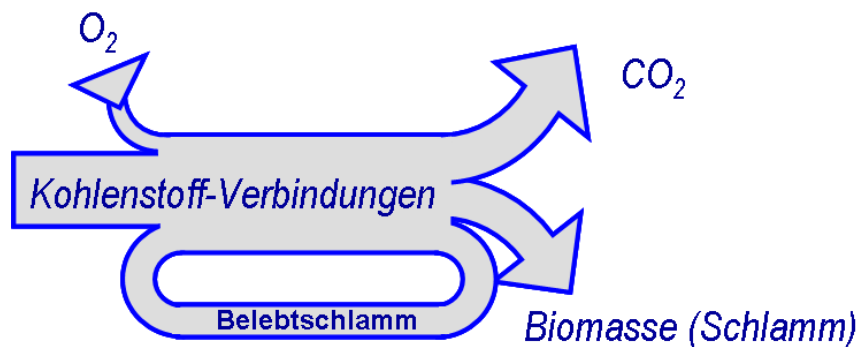


Abbildung 4: Stoff-Flüsse in der aeroben Klärstufe

In der aeroben Klärstufe laufen folgende Vorgänge ab:

- ◆ Oxidativer Abbau von gelösten Kohlenstoff-Verbindungen
- ◆ Hydrolyse der Polysaccharide (Stärke; Polyosen)
- ◆ Abbau der Hydrolyseprodukte von Cellulose und anderen Polysacchariden (Zucker)

Das mikrobiologische Wachstum braucht einen günstigen pH-Wert, der durch Säure- oder Basenzusatz eingestellt wird. Normalerweise reicht der Gehalt des Abwassers an Stickstoff und Phosphor nicht aus, um ein optimales Organismenwachstum zu ermöglichen, daher werden der zu klärenden Flotte auch noch Harnstoff und Phosphate als Nährsalze zugesetzt.

Störend für die Biologie können sein:

Sulfide und Sulfit ( $\text{SO}_3$ ) aus Zellstoffherstellung und Bleiche und Biocide aus der Papierindustrieherstellung.

Um die Größe der Klärbecken in vertretbaren Grenzen zu halten, wird meistens nur das Abwasser behandelt, aus dem zuvor durch chemische Flockung ein großer Teil der Schwebstoffe ausgeflockt und als Grobschlamm entfernt wurde.

Insgesamt läuft die aerobe Behandlung in etwa nach einem in Abbildung 5 gezeigten Verfahrensschema ab.

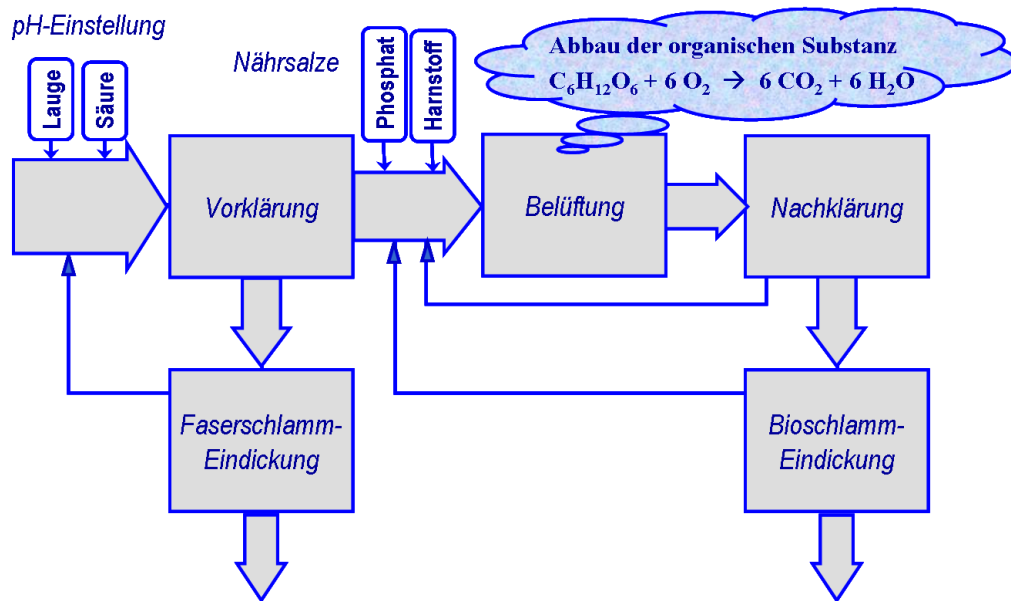


Abbildung 5: Verfahrens-Schema der aeroben Klärung

### 23.4.7 Anaerobie

Anaerobe Mikroorganismen gedeihen unter Luftausschluss. Sie brauchen aber dennoch Sauerstoff zum Leben. Sie beziehen den Sauerstoff, den sie zum Aufbau der eigenen Biomasse brauchen, nicht aus der Luft sondern aus chemischen Verbindungen, vorwiegend den Kohlenhydraten (siehe Abbildung 6). Dabei entstehen auch Kohlenwasserstoffe, überwiegend Methan. Neben  $CO_2$  und etwas Wasserstoff bildet dieses den Hauptbestandteil des Biogases (auch als Faulgas oder Sumpfgas bekannt).

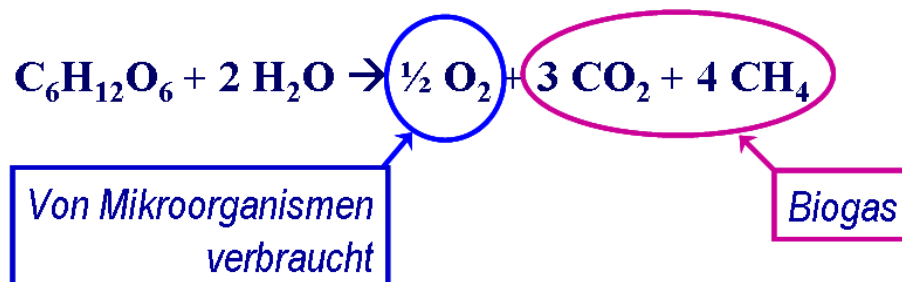


Abbildung 6: Bildung von Biogas durch anaerobe Mikroorganismen

Das Biogas hat je nach Herkunft einen Heizwert von  $4-7,5 \text{ kWh/m}^3$  und kann zur Energie-Gewinnung verwendet werden.

### 23.5 Behandlung von Schlämmen

Schlämme fallen in der Papierindustrie an verschiedener Stelle an.

#### 23.5.8 Anfallende Schlamm-mengen bei der Produktion verschiedener Faserstoffe

Anfallende Schlamm-Menge (kg Trockenmasse pro t Produkt)

- ◆ Faserstofferzeugung
  - ◆ Holzstofferzeugung 15-20 kg / t (inclusive Rindenschlamm)
  - ◆ Zellstofferzeugung 10 kg / t
  - ◆ Sulfatzellstoff 20-25 kg / t
  - ◆ Semichemical 25 -30 kg/t
  - ◆ Deinkingschlamm 150 kg / t
- ◆ Papier- und Pappenherstellung 5-10 kg /t

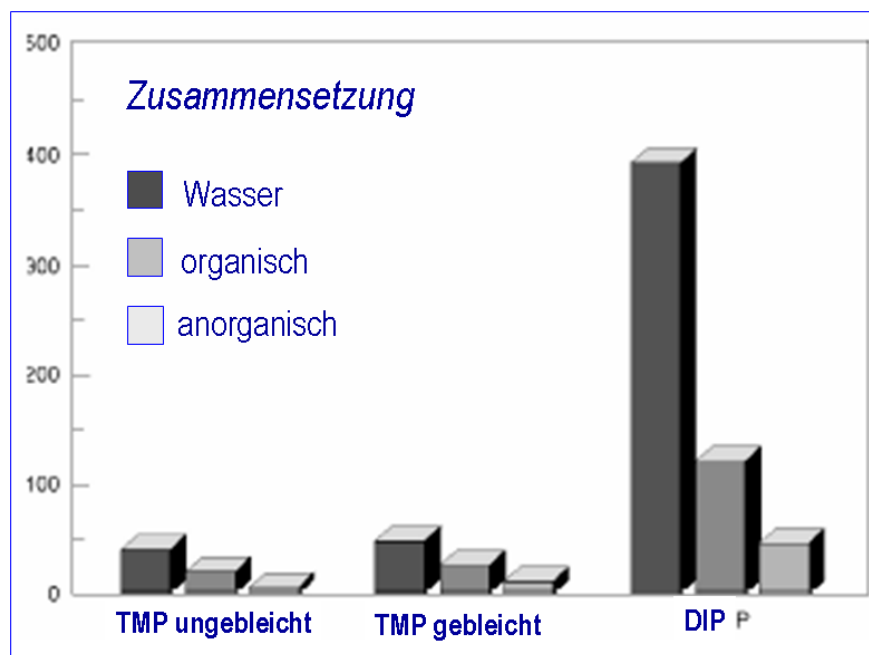


Abbildung 7: Grobe Zusammensetzung von Schlämmen der Faserstoff-Produktion (Quelle: Pulp&Paper Sci)

Die Schlämme enthalten in der Regel ca. 50% Wasser:

### **23.5.9 Entsorgung von Schlämmen**

Die Schlämme werden entweder in stark verdünnter oder in aufkonzentrierter Form weiter behandelt

#### **Direktbehandlung**

Die organische Materie der Schlämme kann auch im wässrigen Milieu durch Einbringen von Luft und aktiviertem Sauerstoff in einem Blasensäulenreaktor zu CO<sub>2</sub> oxidiert werden. Bei dieser Nassoxidation (Zimpro-Verfahren) bleiben die Füllstoffe und Pigmente recht reiner Form übrig und können damit wieder gewonnen werden.

Vom Ökologischen Standpunkt aus ist dieses Verfahren optimal, es hat sich allerdings aus ökonomischen Gründen noch nicht durchgesetzt und ist wohl auch technisch noch nicht völlig ausgereift.

#### **Aufkonzentrieren**

Um den Wassergehalt für die weiteren Behandlungsschritte herabzusetzen werden folgende Schritte angewandt:

- ◆ Eindicken (Absetzen)
- ◆ Konditionieren  
(Flockung durch Fe(III)sulfat + anionische Polymere)
- ◆ Entwässern durch
  - Zentrifugen
  - Schraubenpressen
  - Bandpressen
  - Trommelfilter

#### **Entsorgung**

Der wasserarme krümelige Schlamm kann durch folgende Behandlungen endgültig entsorgt werden:

- ◆ Kompostieren → Agrardünger (Problem Schwermetalle!)

- ◆ Verbrennen: Energierückgewinnung (Pigmente aus Asche wegen Färbung durch Kohlenstoff oder Metalloxiden meist unbrauchbar)
- ◆ Zuschlag für Ziegel und Zementerzeugung
- ◆ Deponieren