

Kuratorium für Forschung und Technik
der Zellstoff- und Papierindustrie im
Verband Deutscher Papierfabriken e.V. (VDP)



AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13415 N

Laufzeit: 01.09.2002 – 31.08.2004

gefördert aus Haushaltsmitteln des BMWA über die



**Grundlegende Untersuchungen zur Vermeidung von
Betriebsproblemen bei der thermophilen anaeroben
Behandlung von Kreislaufwässern der Papierindustrie**

Kurzfassung

Dezember 2004

Technische Universität Darmstadt
Fachgebiet Papierfabrikation und
Mechanische Verfahrenstechnik

Leiter der Forschungsstelle:
Prof. Dr.-Ing. Samuel Schabel

Projektbearbeiter:
Dipl.-Ing. (FH) Bobek
Dr.-Ing. U. Hamm

RiF-Nr. 13415 N

Grundlegende Untersuchungen zur Vermeidung von Betriebsproblemen bei der thermophilen anaeroben Behandlung von Kreislaufwässern der Papierindustrie

Zusammenfassung

Die anaerobe Behandlung von Kreislaufwässern der Papierindustrie im thermophilen Temperaturbereich (50 °C - 60 °C) ist im industriellen Maßstab noch nicht etabliert. Die im Rahmen dieses Forschungsvorhabens mit Batch-Tests und kontinuierlich betriebenen Laborreaktoren durchgeführten Untersuchungen sollten dazu beitragen, mögliche Ursachen instabiler Betriebsbedingungen thermophiler UASB-Reaktoren und damit Einsatzmöglichkeiten und Einsatzgrenzen für diesen Prozess aufzuzeigen.. Untersucht wurden Kreislaufwässer aus Altpapier verarbeitenden Papierfabriken und aus der Herstellung von thermo-mechanischem Holzstoff (TMP), da diese Prozesse mit die höchsten CSB-Belastungen im Kreislaufwasser aufweisen und deshalb sowie wegen der höheren Prozesswassertemperaturen für den Einsatz von thermophilen anaeroben Reinigungsverfahren prädestiniert sind.

Neben dem Vergleich des thermophilen Prozesses mit dem mesophilen stand die Charakterisierung der Auswirkungen von für die Papierproduktion typischen Prozesswasserzusammensetzungen auf die Wirkung des thermophilen anaeroben Abbaus im Blickpunkt der Untersuchungen.

Kreislaufwässer Altpapier verarbeitender Papierfabriken

Betriebsbedingungen und Prozess-Stabilität

Für die Untersuchung kontinuierlicher Prozesse wurden ein mesophiler und ein thermophiler UASB-Reaktor parallel mit dem gleichen Prozesswasser betrieben. Die Ergebnisse der Untersuchungen belegen eine gute Eignung der thermophil anaeroben Behandlung für die Kreislaufwässer Altpapier verarbeitender Papierfabriken. Zu erzielen ist ein stabiler CSB-Abbau von 70 % bis 80 % bei CSB-Raumbelastungen von 20 kg/(m³d) bis 30 kg/(m³d). Niedermolekulare organische Säuren wie Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure werden nach einer ausreichenden Adaptionsphase weitgehend abgebaut.

Steigerungen der CSB-Raumbelastungen im Sinne von kurzzeitigen Stoßbelastungen werden im thermophilen UASB-Reaktor gut abgefangen. Es konnten CSB-Raumbelastungen bis 60 kg/(m³d) gefahren werden. Allerdings hatten CSB-Raumbelastungen in diesem Größenbereich eine Absenkung des CSB-Abbaugrads auf etwa 50 % zur Folge. Der maximal erreichbare CSB-Abbau liegt beim thermophilen Betrieb mit 35 kg CSB_{elim.}/(m³d) höher als beim mesophilen Betrieb, in dem 26 kg CSB_{elim.}/(m³d) erzielt wurden.

Die Adaption der für die Versuche verwendeten thermophilen Biomasse erwies sich als langwierig. Die Adaptionsphase der thermophilen Biomasse ist annähernd doppelt so lang wie die der mesophilen Biomasse. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die im Laborreaktor eingesetzte thermophile Biomasse aus einer Anlage stammte, die zum Zeitpunkt der Pellet-Entnahme nicht im optimalen Temperaturbereich (50 °C – 60 °C) betrieben wurde, sondern bei nur 45 °C. Zudem ist nicht auszuschließen, dass die Aktivität dieser Biomasse bereits bei der Pellet-Entnahme durch ein bei der Papierproduktion verwendetes Additiv gehemmt war.

Untersuchungen von Störeinflüssen

Die Gefahr einer Betriebsstörung durch kurzzeitige *Temperaturabsenkungen* ist als gering einzustufen. Eine Absenkung der Reaktortemperatur von 55 °C auf 28 °C innerhalb von acht Tagen hatte bei gleich bleibender CSB-Raumbelastung zwar eine Erniedrigung des CSB-Abbaus von 80 % auf 40 % zur Folge. Nachdem die Reaktortemperatur wieder auf 55 °C eingestellt worden war, wurde jedoch bereits zwei Tage später der ursprüngliche CSB-Abbaugrad von 80 % wieder erreicht. Eine irreversible Schädigung der Biomasse durch die Temperaturabsenkung tritt demnach nicht auf.

Ein wesentlicher Störfaktor, der den Betrieb thermophiler anaerober Anlagen erheblich erschwert, sind Kalkausfällungen, die bereits bei *Calciumbelastungen* des Kreislaufwassers von 400 mg/l bis 800 mg/l auftreten. Kalkverkrustungen führten in der UASB-Laboranlage bereits nach einer 18wöchigen Betriebsdauer zur vollständigen Blockierung der Reaktorzu- und -ablaufsysteme, die eine Leerung und Reinigung des Reaktors notwendig machten. Beim parallel betriebenen mesophilen Reaktor waren bis zu diesem Zeitpunkt noch keine Verstopfungen im Zulaufbereich aufgetreten.

Die Kalkausfällungen trugen dazu bei, dass der anorganische Anteil der thermophilen Biomasse bereits innerhalb der ersten 18 Versuchswochen von ca. 35 % auf 80 % anstieg. Auch wenn keine Verstopfungen aufgetreten wären, ist es sehr zweifelhaft, ob dieser Reaktor angesichts des hohen anorganischen Anteils an der Biomasse noch über einen längeren Zeitraum mit akzeptablen CSB-Abbaugraden im Bereich von 70 % bis 80 % hätte betrieben werden können.

Maßnahmen zur Vermeidung von Kalkverkrustungen und Kalkanreicherungen sind demnach beim Betrieb eines thermophilen Reaktors zwingend notwendig. Die in diesem Forschungsvorhaben untersuchte Dosierung eines Verkrustungsinhibitors ist als Vermeidungsmaßnahme geeignet. Die Dosierung von durchschnittlich 60 ppm eines Inhibitors auf Phosphonsäurebasis in den Zulauf zum UASB-Reaktor führte zu einer Verringerung der Kalkfällungsrate um 80 %. Die Inhibitorzugabe hatte keinen nachteiligen Effekt auf die erzielbaren CSB-Abbauraten. Bei Inhibitorkosten von etwa 3 500 /t würde dies allerdings bedeuten, dass für eine thermophile Anaerob-Anlage zur Behandlung eines Abwasservolumens von 2 400 m³/d Kosten von jährlich etwa 185 000 anfallen, sofern die Inhibitor dosierung in Optimierungsuntersuchungen, die zumindest im halbertechnischen Maßstab stattfinden sollten, nicht noch reduziert werden kann.

Eine Hemmung des anaeroben Abbaus infolge hoher *Sulfatkonzentrationen* tritt im thermophilen Temperaturbereich nicht auf. Bis zu Sulfatbelastungen von 3 600 mg/l wurde keine negative Beeinflussung des CSB-Abbaugrades festgestellt. Bei diesen Gehalten ist allerdings mit einer H₂S-Belastung im Biogas von über 2 % zu rechnen. Eine H₂S-Elimination vor der energetischen Biogas-Nutzung ist unbedingt notwendig.

Im mesophilen Temperaturbereich bestätigten sich die Ergebnisse früherer Untersuchungen. Auch in diesem Temperaturbereich ist keine Hemmung des CSB-Abbaus bei Sulfatkonzentrationen bis 3 600 mg/l festzustellen. Im Vergleich zwischen mesophilem und thermophilem Abbau liegen die auf 1 kg CSB_{elim.} bezogenen Sulfatreduktionsraten beim thermophilen Abbau um etwa 25 % höher.

Untersuchungen zum Einfluss von bei der Papiererzeugung verwendeten *chemischen Additiven* auf den thermophilen anaeroben Abbauprozess wurden in Batch-Tests vorgenommen. Betrachtet wurden Additive, die vornehmlich bei der Verpackungspapier- und -kartonerzeugung aus Altpapier eingesetzt werden und die im Verdacht standen, zu Betriebsstörungen in industriellen mesophilen Anaerobanlagen beigetragen zu haben. Die Additive wurden dem Kreislaufwasser einer Altpapier verarbeitenden Papierfabrik in steigenden Konzentrationen zugegeben. Die Auswertung der Batch-Tests über den CSB-Abbau während acht Untersuchungstagen zeigte, dass sechs der elf in die Untersuchungen einbezogenen Additive eine Hemmung des thermophilen anaeroben Abbaus des Kreislaufwassers bewirkten. Es handelt sich dabei um einen Harzleim, vier Volumenerhöher und einen als Schleimverhinderungsmittel wirkenden Biodispersgator. Insbesondere bei der Anwendung von Volumenerhöhern sollten Papierfabriken mit vollständig oder sehr eng geschlossenem Wasserkreislauf bei Einsatz einer thermophilen anaeroben Prozesswasserbehandlung die Prüfung dieser Produkte in Batch-Tests unbedingt vornehmen, da zum einen die Handelsprodukte eine unterschiedlich hohe Hemmung verursachen und zum anderen nicht bekannt ist, in welchem Maß sich diese Produkte im Fabrikationswasser anreichern.

Prozesswasser aus der TMP-Erzeugung

Die sowohl in Batch-Tests als auch über einen Zeitraum von 30 Tagen im kontinuierlich betriebenen UASB-Laborreaktor durchgeführten Untersuchungen zeigten, dass das Prozesswasser aus der TMP-Erzeugung von thermophilen anaeroben Mikroorganismen deutlich schlechter abgebaut wird als das Kreislaufwasser aus der Papierfabrikation. Im Batch-Test betrug der CSB-Abbaugrad nur 30 % gegenüber 85 % beim Kreislaufwasser aus der Papierfabrikation. Der Rest-CSB in den Versuchsansätzen war annähernd identisch mit dem CSB-Anteil, der auf UV-photometrisch analysierte Ligninverbindungen im TMP-Prozesswasser zurückzuführen ist. Demnach findet unter den thermophilen anaeroben Test-Bedingungen kein signifikanter Abbau von Ligninverbindungen statt.

Mit durchschnittlich 35 % war der CSB-Abbaugrad des TMP-Prozesswassers bei den Reaktorversuchen nur geringfügig höher als in den Batch-Versuchen. Die Konzentrationen der Ligninverbindungen wurden um 10 % bis 20 % verringert. Offenbar war die

Adaptionsphase für die thermophile Biomasse, die aus einer Altpapier verarbeitenden Papierfabrik stammte, nicht ausreichend, um bei CSB-Raumbelastungen im Bereich von $2 \text{ kg}/(\text{m}^3\text{d})$ - $5 \text{ kg}/(\text{m}^3\text{d})$ höhere CSB-Abbaugrade zu erzielen. Dass die Inhaltsstoffe des TMP-Prozesswassers keine hemmende Wirkung auf die thermophile anaerobe Biozönose ausübten, zeigten Versuche, in denen das TMP-Prozesswasser mit Papierfabrikationswasser vermischt wurde. Mit zunehmendem Anteil des Papierfabrikationswassers erhöhten sich die CSB-Abbaugrade deutlich. Bei einem Volumenanteil des Papierfabrikationswassers von 50 % an der Abwassermischung betrug der CSB-Abbaugrad knapp 60 %, bei einem 75%igen Anteil etwa 70 %. Die erreichten durchschnittlichen CSB-Raumbelastungen lagen für diese Mischungsverhältnisse bei $15 \text{ kg}/(\text{m}^3\text{d})$ bzw. $25 \text{ kg}/(\text{m}^3\text{d})$.

Die im Rahmen des Forschungsvorhabens noch zur Verfügung stehende Versuchszeit war nicht mehr ausreichend, um zu untersuchen, ob eine längere Adaptionsphase einen weitergehenden Abbau des reinen TMP-Prozesswassers bewirkt hätte. Aufgrund der bisher veröffentlichten Ergebnisse aus Labor- und halbertechnischen Versuchen mit Prozesswässern aus der Holzstofferzeugung ist dies zu erwarten.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die im Rahmen dieses Forschungs-vorhabens durchgeführten Untersuchungen ein Potenzial für den Einsatz der thermophilen anaeroben Wasserbehandlung in Altpapier verarbeitenden Werken mit stark eingeeengten oder geschlossenen Wasserkreisläufen aufzeigen. Die Nachteile dieses Prozesses wie die längere Adaptionsphase der Mikroorganismen im Vergleich zum mesophilen anaeroben Abbau und die Anfälligkeit gegen prozessbedingte Störungen – insbesondere Kalkausfällungen – lassen sich durch geeignete Maßnahmen beherrschen.

➤ Wünschen Sie weitere Informationen ?

Der vollständige Abschlussbericht kann per Fax (0228-2670568) oder Email (E.Kloss@vdp.online.de) im Referat Forschungsförderung angefordert oder von der Homepage heruntergeladen werden.

Ansprechpartner in der Forschungsstelle:

Prof. Dr.-Ing. Samuel Schabel
Dipl.-Ing. (FH) Bobek
Dr.-Ing. U. Hamm
[Fachgebiet Papierfabrikation und
Mechanische Verfahrenstechnik](#)
Technische Universität Darmstadt
Alexanderstraße 8
64283 Darmstadt

Tel.: 0 61 51/16-59 12
Tel.: 0 61 51/16-26 54
Fax: 0 61 51/16-24 54
Email: schabel@papier.tu-darmstadt.de
hamm@papier.tu-darmstadt.de

Stand: Dezember 2004