

Optimierung mit Eka Purate-Technologie

Zanders-Werk Reflex stellt Biozidsystem um

Effiziente Bakterienkontrolle ist heutzutage ein wichtiger Bestandteil der modernen Papierproduktion. Die Auswahl und Einstellung des Biozidsystems beeinflussen in hohem Maße die Kostenstruktur und Produktivität einer Papiermaschine. Deshalb begannen 2007 im Werk Reflex der M-real Zanders GmbH Optimierungsarbeiten.



Dr. Christian Biermann (links) von der Firma Eka Chemicals und Heinz Moritz von M-real Zanders

Auf der Papiermaschine PM 5 werden im Wesentlichen Formularpapiere mit einer Flächengewichtsspanne von 32 bis 240 g/m² bei einer Geschwindigkeit von 300 bis 1050 m/min produziert. Die Jahreskapazität der Papiermaschine beträgt 70.000 t. Die PM 5 verfügt über ein Langsieb mit aufgesetztem Obersieb, eine konventionelle Pressenpartie, eine Leimpresse, eine Streichanlage, eine Planlagenkorrektur und einen Softkalender. Im November 2007 beschloss die Werkleitung, das bis dato verwendete organische Biozidsystem umzustellen, da es immer wieder zu Ablagerungen im System kam.

Mit dem Wechsel des Biozidsystems sollten die folgenden Ziele erreicht werden:

- einfacheres System (weniger Dosierstellen und weniger Komponenten),
- Senkung der Biozidkosten,
- Steigerung der Produktivität.

Aus Preisgründen entschied sich M-real Zanders für ein oxidatives

Biozidsystem. Dieses sollte die AOX-Fracht (adsorbierbare organische Halogene) nicht erhöhen, da die Abwässer einer kommunalen Kläranlage zugeführt werden. Der Herstellungsprozess sollte vollautomatisch und zentral gesteuert sein. Insbesondere legte Zanders auch auf Betriebssicherheit und Sicherheitsstandards Wert. Basierend auf diesen Kriterien beschloss die Werkleitung an der PM 5 Produktionsversuche mit Eka Purate, einem vollautomatischen System zur Herstellung und Dosierung von Chlordioxid, durchzuführen. Zanders Reflex entschied sich für dieses System, da es Chlordioxid mit hoher Ausbeute und Reinheit liefert.

Hierbei wird Schwefelsäure vollautomatisch mit Eka Purate, einer Mischung aus Wasserstoffperoxid und Natriumchlorat, gemischt. Es bildet sich entsprechend der Gleichung ($H_2O_2 + 2 NaClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow 2 ClO_2 + O_2 + Na_2SO_4 + 2 H_2O$) Chlordioxid (Abb. 1).

Die entstehende verdünnte wässrige Lösung ist stabil und kann an bis zu vier verschiedenen Dosierstellen sowohl kontinuierlich als auch

diskontinuierlich zum Papiermaschinensystem gegeben werden. Die kontinuierliche Zugabe ermöglicht die genaue und gleichförmige Kontrolle der Bakterienaktivitäten. Zyklische Schwankungen in Abhängigkeit vom Zeitpunkt der Bioziddosierung können so ausgeschlossen werden. Die Herstellung und Dosierung erfolgt vollautomatisch gekoppelt an ein Start-/Stop-Signal von der Papiermaschine.

Die biologische Wirkung des Chlordioxids im Papiermaschinensystem beruht auf einem zweistufigen Mechanismus. Im ersten Schritt reagiert Chlordioxid rasch unter Aufnahme eines Elektrons zu Chlorit (ClO_2^-). Die Verweilzeit des Chlordioxids im Papiermaschinensystem ist aufgrund dieser schnellen Reaktion nur kurz. Da Chlordioxid ein gasförmiges, relativ unpolares Molekül ist, kann es wirkungsvoll Biofilme penetrieren und die darin enthaltenen Bakterien bekämpfen. Das gebildete Chlorit selbst besitzt bakterio-statische Wirkung und verhindert wirkungsvoll die Neubildung von Biofilmen, indem es in diesen unter Einwirkung

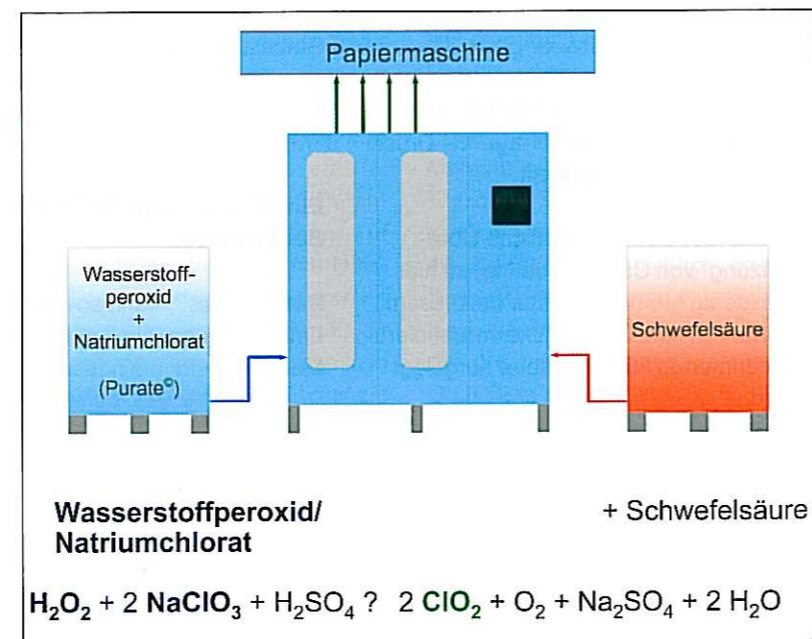


Abb. 1: Schematischer Aufbau der Installation

Produktivitätssteigerung: +6,7%

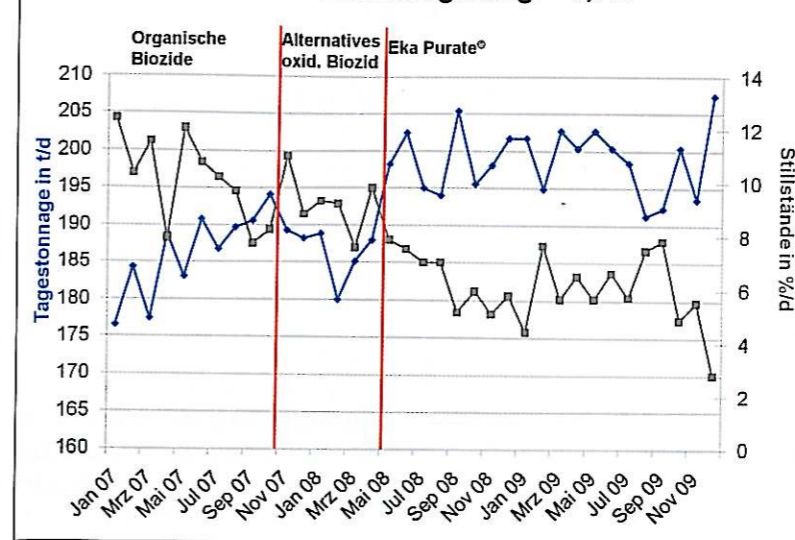


Abb. 2: Einfluss der Biozidsysteme auf die Produktivität

der dort vorhandenen sauren Polysaccharide zu chloriger Säure protoniert bzw. zu Chlordioxid disproportioniert wird. Aufgrund der geringeren Reaktivität besitzt das Chlorit-Ion eine mittlere Verweildauer im System und erreicht dadurch Stellen im Papiermaschinensystem, die von den Chlordioxid-Dosierpunkten weit entfernt liegen.

Durch den Wechsel auf Eka Purate sieht das Werk Reflex seine gesetzten Ziele als voll erfüllt an. Diese waren:

- Die Anzahl der benötigten Bioziddosierstellen verringerte sich von neun beim Einsatz der organischen Biozide auf vier mit Eka Purate.
- Der Einsatz von Eka Purate senkte die Biozidkosten um 61%.

Die Anzahl der Stillstände nahm ab, und die Produktivität stieg im Monatsmittel um 6,7% (siehe Abb. 2).

Neben diesen Vorteilen wurden noch eine Reihe weiterer relevanter Verbesserungen erzielt:

- Der Masseleimungsmittelverbrauch (ASA, Eka SA 210) sank um 28,5%.
- Die Dickstoffstärkemenge konnte aufgrund der verbesserten biologischen Kontrolle des Papiermaschinensystems um 26,5% gesenkt werden.

Ausschlaggebend für die Steigerung der Produktivität um 6,7% und der damit verbundenen Verbesserung der Wertschöpfung der Papiermaschine sei der Wechsel vom ursprünglichen Biozidsystem zu der Eka Purate-Technologie gewesen. Die gewählte kontinuierliche Zugabestrategie und der zweistufige Wirkmechanismus des Produkts bekämpften effektiv die Schleimbildung, steigerten die Wirksamkeit der eingesetzten chemischen Additive und erhöhten in Summe die Effizienz der Papierherstellung. ♦

Durch den Wechsel auf Eka Purate sieht das Werk Reflex seine gesetzten Ziele als voll erfüllt an.

Neues Konzept zur Reduzierung der organischen Stoffe und der Sulfide in Abwässern der Papierindustrie

von Marina Ettl und Wolfram Franke*

Abwässer der Papierindustrie enthalten unter anderem in hoher Konzentration organische Substanzen. Bei nicht geschlossenen Kreisläufen findet die Behandlung der überschüssigen Abwässer entweder in einer betriebseigenen Kläranlage auf dem Gelände des Papierherstellers statt oder wird nach Neutralisierung und erforderlichen Vorbehandlungsschritten dem öffentlichen Kanalnetz zugeführt. Am Übergang in die öffentliche Kanalisation müssen die Abwässer den geforderten Werten der Indirekteinleitungsverordnung (IndV) oder der lokalen kommunalen Satzung entsprechen.

Die Konzentration an organischen Stoffen wird in Summenpa-

rametern wie CSB (chemischer Sauerstoffbedarf), BSB (biologischer Sauerstoffbedarf) oder TOC (total organic carbon) gemessen [mg/L].



Das „Nutriox-Rad“

Ihnen kommt bei der Prüfung des Papierherstellungs-Abwassers eine besondere Bedeutung zu: Überschreiten die Konzentrationen organischer Inhaltsstoffe die vorgeschriebenen Höchstwerte, sind durch den Einleiter entsprechend der Abweichungen Gebühren zu entrichten (Starkverschmutzerzuschlag). Eine Überschreitung der zulässigen Messwerte findet man in Abwässern der Papierindustrie häufig bei den Parametern zur Bemessung der organischen Fracht, oft gekoppelt mit Überschreitungen der Sulfidkonzentrationen.

Sulfide im Abwasser entstehen durch anaerobe bakterielle Umsetzungsprozesse unter Sauerstoffmangel. Diese anaeroben Zersetzungs-

* Dr. Marina Ettl ist Biologin, Key Account Manager und Leiterin der Forschungs-/Entwicklungsabteilung Nitrate bei der Yara Industrial GmbH, Bad Hönningen. Wolfram Franke ist Bauingenieur und dort Manager Application Development.

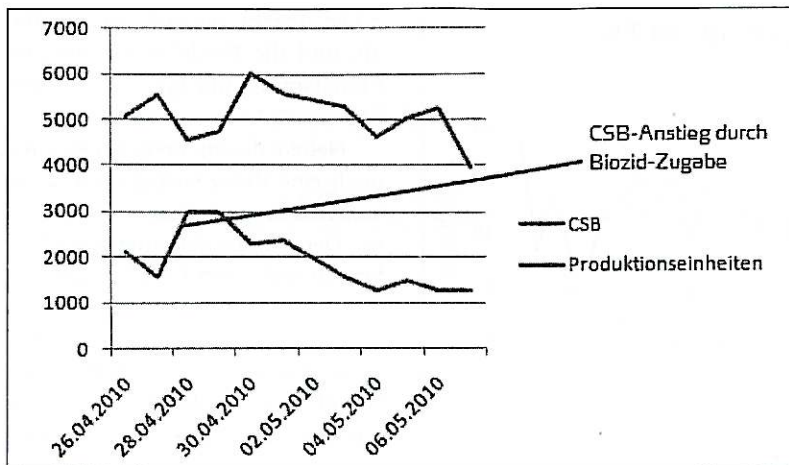


Abbildung 1: Start der Nutriox-Dosierung (Produktionsabwasser) am 27. April 2010 führte zunächst zu deutlicher Reduzierung des CSB. Nach Zugabe von Bioziden am 28. April 2010 erfolgt ein starker CSB-Anstieg bis zum 29. April 2010 durch Hemmung der bakteriellen Abbauprozesse. Ab dem 30. April 2010 kam es zu einer erneuten Reduzierung der CSB-Konzentration durch verstärkten Abbau organischer Stoffe bei fortgesetzter Dosierung von Nutriox.

2010 wurden die zugelassenen H_2S -Emissionen europaweit auf 10 ppm im Arbeitsraum begrenzt.

prozesse finden beispielsweise im Produktionsbereich in Speichertanks oder auch in Leitungssystemen statt. Betriebseigene Abwasserbehandlungsanlagen verfügen in der Regel zwar über eine aerobe Behandlungsstufe, um die organischen Stoffe abzubauen. Aufgrund der hohen und schwankenden organischen Belastung bei häufig hohen Abwassertemperaturen kann es dennoch bereits in der Vorklärung – wenn vorhanden – oder auch in der belüfteten Stufe zu einer starken Sauerstoffzehrung kommen.

Erfahrungsgemäß kann das Wasser bereits bei einer Verweildauer von 30 Minuten ohne Lufteintrag faulen. Das unter diesen anaeroben Bedingungen entstehende Sulfid wird an Übergabestellen oder an turbulenten

Zonen zu stark giftigem Schwefelwasserstoff (H_2S) umgesetzt, das in die Atmosphäre ausgast. 2010 wurden die zugelassenen H_2S -Emissionen europaweit auf 10 ppm im Arbeitsraum begrenzt.

Mit der Zugabe einer Nitratlösung gelingt es, die Bildung von Sulfiden bzw. Schwefelwasserstoff bereits im Vorfeld zu unterdrücken. Gemäß ATV-M 154 ist eine diesbezügliche Behandlung des Abwassers Stand der Technik. Der Wirkmechanismus ist aus der Abwasserbehandlung bekannt: Nitrat wird von Bakterien im Rahmen des biologischen Denitrifikationsprozesses unter Verwendung von organischen Substanzen zu Stickstoff und CO_2 umgesetzt. Die Dosierung einer Nitratlösung – z. B. Nutriox – führt also nicht nur

zur Schaffung eines anoxischen Milieus, wodurch die Bildung von H_2S unterdrückt wird, sondern auch zu verstärktem Abbau der im Abwasser befindlichen organischen Stoffe.

Der Kohlenstoffabbau durch die im Abwasser enthaltenen Bakterien wird durch die Verwendung von Nitrat als Energielieferant gefördert. Der Kohlenstoffabbau erfolgt dabei nach der folgenden Modellrechnung: $4 NO_3^- + 4 H^+ + 5 C (BSB_5) \rightarrow 2 N_2 + 2 H_2O + 5 CO_2$

Die Firma Yara Industrial, Bad Hönningen, setzt das Nutriox-Konzept mit dem Ziel der H_2S - und Geruchsminderung seit mehr als zehn Jahren auch in der Papierindustrie ein. Im Laufe der Jahre zeigte sich, dass das Konzept aufgrund der bedarfsgerechten Dosiertechnik geeignet ist, die organische Belastung des Abwassers ebenfalls gezielt zu reduzieren. Der zusätzliche Abbau der organischen Substanzen ist vor allem für hoch belastete Kläranlagen eine Alternative zur kostenintensiven Vergrößerung des Beckenvolumens. Insbesondere Anlagen mit temporärer Überlastung können mit Hilfe einer Nutriox-Dosierung stabilere Ablaufwerte erreichen. Auch Papier herstellende Betriebe ohne eigene Kläranlage können durch die Anwendung des Nutriox-Konzeptes die dauerhafte Einhaltung der vorgeschriebenen CSB-Grenzwerte erreichen.

Mit dem Nutriox-Konzept wird eine anwendungsspezifische Dosierung mit technischem Service und Know-how kombiniert, um eine langfristige Unterdrückung von Fäulnis im Abwassersystem zu gewährleisten und gleichzeitig den Gehalt an organischen Nährstoffen zu reduzieren. Die verwendeten Dosiersysteme können für Kunden maßgeschneidert installiert und eingestellt werden, von profil- und parametergesteuerter Dosierung über Feedback-Dosierung (z. B. unter Verwendung der H_2S -Messwerte) bis hin zur selbstlernenden Dosierlogik. Die Nutriox-Lösung ist weder Gefahrstoff noch Gefahrgut und kann durch computergesteuerten Einsatz mit bis zu acht unabhängig gesteuerten Pumpen bedarfsgerecht dosiert werden. ♦



Zulauf des Abwassers in die aerobe Behandlungsstufe einer Kläranlage