

Ableitung papiersortenabhängiger CSB:TOC-Faktoren als Voraussetzung zum Ersatz des Parameters CSB in der Abwassergesetzgebung

Derivation of paper grade-dependent COD/TOC ratios as a pre-condition for replacing the parameter COD in wastewater legislation.


H.-J. Öller

Inhalt


1	Zusammenfassung	3
2	Abstract	4
3	Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung	5
3.1	Ausgangssituation	5
3.1.1	Rechtlicher Hintergrund	5
3.1.2	Anwendung von TOC und TN _b in der neuen Abwasserverordnung	5
3.2	Stand der Technik	6
3.2.1	Anforderungen an das Einleiten von Abwässern	6
3.2.2	CSB versus TOC	6
3.2.3	CSB:TOC-Faktoren	7
3.2.4	N _{gesamt} versus TN _b	8
3.3	Einfluss der CSB:TOC-Faktoren auf die „neuen“ Mindestanforderungen	9
3.4	Wirtschaftliche Problemstellung	10
4	Forschungsziel	11
5	Gesamtvorgehen	12
5.1	Definition Herkunftsbereiche	12
5.2	Untersuchungsumfang und Codierung der Papierfabriken	12
5.3	Abwasseruntersuchungen	13
5.3.1	Probenentnahme und -versand	13
5.3.2	Laboranalytik.....	14
5.4	Analysendaten aus Papierfabriken	14
5.5	Teststellungen TOC-TN _b -Online-Analysatoren	15
5.6	Abfrage Betriebsdaten	15
5.7	Betrachtete Analysenwerte und abgeleitete Größen	16
6	Kurzcharakterisierung der untersuchten Werke	17
7	CSB:TOC-Faktoren	19
7.1	Betrachtung der Herkunftsbereiche	19
7.2	Schlussfolgerungen zu CSB:TOC-Faktoren	20

8	Diskussion des Parameters TOC	21
8.1	Spezifische TOC-Frachten TOC _{sp}	21
8.2	TOC-Online-Messungen	23
8.3	Vorschlag zu TOC-Anforderungen	25
8.4	Einfluss der abfiltrierbaren Feststoffe auf den TOC	26
9	Diskussion des Parameters TN_b	28
9.1	TN _b -Konzentrationen	28
9.2	TN _b -Online-Messungen	30
9.3	Anteile N _{org} am TN _b	31
9.4	Vorschlag zu TN _b -Anforderungen	32
9.5	Einfluss der abfiltrierbaren Stoffe auf den TN _b	33
10	Bewertung der Küvettentestergebnisse	35
10.1	TOC-Bestimmung	35
10.2	TN _b -Bestimmung	37
10.3	Kostenabschätzung Küvettentest vs. Online-Analysatoren	38
11	Wirtschaftliche Bedeutung der Vorhabensergebnisse	40
	Glossar	42
	Abbildungsverzeichnis	44
	Tabellenverzeichnis	44
	Literaturverzeichnis	45

1 Zusammenfassung

Thema	Ableitung papiersortenabhängiger CSB:TOC-Faktoren als Voraussetzung zum Ersatz des Parameters CSB in der Abwassergesetzgebung.
Ziel des Projektes	Das Ziel dieses Forschungsprojektes war, für die im zu überarbeitenden Anhang 28 neuen Parameter TOC und TN_b einhaltbare Anforderungen abzuleiten.
Datengrundlage	Durch Untersuchung bzw. Auswertung von Abwasserproben aus 24 Papierfabriken aller wichtigen Herkunftsbereiche wurde eine umfangreiche und statistisch abgesicherte Datenbasis zu folgenden Parametern und abgeleiteten Größen geschaffen: CSB, TOC, CSB:TOC, TN_b , N_{gesamt} , $N_{organisch}$, $N_{organisch} \cdot TN_b$. Je nach Werk und Parameter wurden 6 ... 366 Analysensätze ausgewertet.
CSB:TOC-Faktoren ungeeignet	Die ursprünglich zur Umrechnung der CSB- in TOC-Anforderungen vorgesehenen CSB:TOC-Faktoren sind aufgrund ihrer Schwankungsbreiten ungeeignet.
Vorschläge für Anforderungen	<p>Für die produktionsspezifischen Frachten bzw. Konzentrationen wurden auf Basis der MW+2s-Werte folgende Bereiche ermittelt: $TOC_{sp} = 0,07 \dots 1,88 \text{ kg C/t}$, $TN_{b_sp} = 7 \dots 500 \text{ g N/t}$, bzw. $TN_b = 2,3 \dots 36,7 \text{ mg N/l}$, letzterer Wert beruht allerdings auf nur 6 Analysen. Für den neuen Anhang 28 wurde vorgeschlagen:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ $TOC_{sp} \leq 1,1 \text{ kg C/t}$ und $TN_b \leq 20 \text{ mg/l}$; für die Tabelle in Abschnitt C. ▪ $TOC_{sp} \leq 2,0 \text{ kg C/t}$ und $TN_b \leq 30 \text{ mg/l}$; als Ausnahme für die derzeit unter Abschnitt C Nr. (5) genannten Herkunftsbereiche. <p>Zum Einfluss der AFS wurde ermittelt: 1 mg AFS/l erhöhen den TOC um 0,22 ... 0,38 mg C/l und den TN_b um 0,04 ... 0,05 mg N/l, der Einfluss auf den TN_b ist also als gering zu bewerten.</p>
Nutzen und wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsthemas für kmU	Der Nutzen der Forschungsergebnisse für deutsche kleine und mittlere Unternehmen liegt in der Verhinderung von Verschärfungen der Anforderungen durch die Einführung der neuen Parameter TOC und TN_b . Bei einer Verschärfung wären u. U. weitergehende Maßnahmen zur Abwasserreinigung erforderlich gewesen. In vielen Fällen hätten die Mindestanforderungen nicht mehr eingehalten werden können, die Abwasserabgabe hätte sich deutlich erhöht.
Danksagung	Das Forschungsvorhaben IGF 15403 N der AiF-Forschungsvereinigung PTS wurde im Programm zur Förderung der „Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)“ vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie über die AiF finanziert. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt.
Gefördert durch:	
 Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie	
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages	Unser Dank gilt außerdem den beteiligten Firmen der Papierindustrie und der Messgerätehersteller sowie den Mitgliedern der erweiterten Arbeitsgruppe zur Überarbeitung des Anhangs 28 für die intensive Unterstützung der Arbeiten.

2 Abstract

Theme	Derivation of paper grade-dependent COD/TOC ratios as a pre-condition for replacing the parameter COD in wastewater legislation.
Project objective	The objective of this research project was to derive feasible requirements for the new parameters TOC and TN_b in Annex 28 that is to be revised.
Database	The analysis and evaluation of wastewater samples taken from 24 paper mills representing all important origins laid the basis for a comprehensive and statistically verified database on the following parameters and derived quantities: COD, TOC, COD/TOC, TN_b , N_{total} , $N_{organic}$, $N_{organic}/TN_b$. Depending on the mill and the parameters, somewhere between 6 and 366 sets of analyses were evaluated.
COD/TOC ratio is inapplicable	The COD/TOC factors originally provided for converting COD into TOC requirements are unsuitable as they show a wide fluctuation range.
Proposal for new requirements	<p>The following ranges were determined for the production-specific loads and concentrations based on the avg.+2 std.dev. values: $TOC_{sp} = 0.07 - 1.88$ kg C/t, $TN_{b_sp} = 7 - 500$ g N/t, or $TN_b = 2.3 - 36.7$ mg N/l, the last value being based on 6 analyses only. The following proposals were made for the new Annex 28:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ $TOC_{sp} \leq 1.1$ kg C/t and $TN_b \leq 20$ mg/l; for the table in Section C. ▪ $TOC_{sp} \leq 2.0$ kg C/t and $TN_b \leq 30$ mg/l; as an exception to the origins cited in Section C No. (5). <p>The following was determined regarding the impact of suspended solids: 1 mg SS/l raises TOC by 0.22 - 0.38 mg C/l and TN_b by 0.04 - 0.05 mg N/l. Hence, the impact on TN_b is considered to be low.</p>
Economic relevance of this research subject for small and medium enterprises (SME)	The benefits of the research results for small and medium German enterprises is to be seen in preventing requirements from being tightened due to the introduction of new parameters TOC and TN_b . If requirements had been tightened, this might have made necessary advanced wastewater treatment measures. The minimum requirements could no longer have been observed in many cases; effluent charges would have considerably increased.
Acknowledgement	The IGF 15403 N research project of the AiF research association PTS was funded within the program of promoting "pre-competitive joint research (IGF)" by the German Federal Ministry of Economics and Technology BMWi and carried out under the umbrella of the German Federation of Industrial Co-operative Research Associations (AiF) in Cologne. We would like to express our warm gratitude for this support.
Gefördert durch:  Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie	aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages
	We would also like to express our appreciation to the participating companies in the paper industry and manufacturers of measuring equipment as well as the members of the expanded working group for the revision of Annex 28 for their support during the project.

3 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

3.1 Ausgangssituation

3.1.1 Rechtlicher Hintergrund

EU-Richtlinien Die Richtlinien (RL) des Parlamentes und des Rates der Europäischen Gemeinschaft über die integrierte Verminderung und Vermeidung von Umweltbelastungen (IVU-RL) [1]) und die Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, [2]) erfordern eine Anpassung des nationalen Umweltrechtes, wobei insbesondere die Abwasserverordnung (AbwV, [3]) und das Wasserhaushaltsgesetz (WHG [4]) im Hinblick auf erforderliche Anpassungen zu überprüfen sind.

**Deutschland:
WHG und AbwV** Das Bundesumweltministerium (BMU) hat deshalb am 28./29.09 2004 in Bonn einen Workshop [5] durchgeführt, nach dessen Ergebnissen u. a. folgendes – für das vorliegende Vorhaben - relevante Ziel formuliert wurde: „Überarbeitung der AbwV unter Berücksichtigung der IVU-Richtlinie“. Zur Beschreibung des Standes der Technik (S. d. T.) soll künftig also eine weiter als bisher gehende integrierte medienübergreifende Betrachtung zur Verfügung stehen. Eine Arbeitsgruppe hat das Herangehen zur Überprüfung und Anpassung des S. d. T. in Form eines Leitfadens [6] zusammengefasst.

3.1.2 Anwendung von TOC und TN_b in der neuen Abwasserverordnung

**CSB-Ersatz und
TN_b-Messung** In [6] sowie in der anlässlich der B/L-Besprechung zu § 7 a WHG am 22.03.06 genehmigten Fassung zu [7] werden nun „TOC und TN_b als Parameter zur Bestimmung des Behandlungserfolges von Abwasserreinigungsanlagen“ angeführt. Außerdem ist bei den Vorschlägen zur Erarbeitung von Anforderungen nach dem S. d. T. festgehalten: „Vollständige Benennung aller wichtigen Parameter und Summenparameter Dabei soll die organische Belastung mittels des Parameters TOC statt des bisher geltenden CSB festgelegt werden.“

**„Papier/Pappe“
sowie „Metallbe-
arbeitung/-verar-
beitung“ als
Pilotbranchen** Der AbwV sind insgesamt 57 Anhänge (vgl. [3]) beigefügt, die die Mindestanforderungen (MA) für häusliches/kommunales Abwasser (Anhang 1) und die unterschiedlichen Industriebranchen von Braunkohlebrikett-Fabrikation (Anhang 2) bis hin zu Wollwäschereien (Anhang 57) beschreiben. Zur Überarbeitung wurden zunächst die Branchen „Herstellung von Papier und Pappe“ (Anhang 28) und „Metallbearbeitung, Metallverarbeitung“ (Anhang 40) ausgewählt. Die Arbeitsgruppen (AG) zur Neukonzipierung der Anhänge 28 und 40 wurden am 06.12.06 konstituiert.

3.2 Stand der Technik

3.2.1 Anforderungen an das Einleiten von Abwässern

Allgemeine Anforderungen In Anhang 28 der AbwV heißt es, die Schadstofffracht des Abwassers sei so gering zu halten, wie dies nach Prüfung der Verhältnisse im Einzelfall möglich sei. Als Maßnahmen werden z. B. genannt:

- Verzicht auf den Einsatz zum AOX beitragender Nassfestmittel
- Optimierung der Kreislaufführung, des Chemikalieneinsatzes und abwasser-relevanter Prozesse etc.

In weiteren Abschnitten sind konkrete Werte für die Parameter abfiltrierbare Feststoffe, BSB₅, Stickstoff, Phosphor, CSB und AOX genannt. Im Folgenden wird nur auf die Vorhaben relevanten Parameter CSB und N eingegangen.

CSB Die Mindestanforderung (MA) an die spezifische Fracht lautet $\leq 3 \text{ kg CSB/t}_{\text{Papier}}$. Sie bezieht sich auf die der wasserrechtlichen Zulassung zugrunde liegende Maschinenkapazität und wird aus dem CSB-Analysenwert (2-h-Misch- oder qualifizierte Stichprobe) und dem korrespondierenden Abwasserstrom bestimmt. Für bestimmte Papiersorten (z. B. hoch ausgemahlene Papiere aus reinem Zellstoff etc.) kann eine höhere Fracht von bis zu 5 kg/t zugelassen werden.

Häufig werden von den lokalen Behörden über die MA hinaus strengere CSB- wie auch N-Grenzwerte (s. u.) festgesetzt. Dies ist wohl einer der Gründe, dass bei der letzten VDP-PTS-Wasserumfrage [8] fast jede vierte Papierfabrik Probleme mit der Einhaltung von CSB-Grenzwerten angab.

N_{gesamt} Die MA für den Parameter N_{gesamt} lautet $\leq 10 \text{ mg N/l}$ (Art der Probe wie beim CSB). Auch hier werden oftmals strengere Grenzwerte von den Behörden gefordert, so dass in zunehmender Zahl die Papierfabriken dazu übergehen, die vorhandenen biologischen Reinigungsanlagen auch als Nitrifikations- und Denitrifikationsstufen zu betreiben bzw. entsprechend zu erweitern. Laut [8] hatten im Jahre 2007 11 % der deutschen Standorte Probleme mit der Einhaltung von N-Grenzwerten.

3.2.2 CSB versus TOC

Eigenschaften Beide Parameter – CSB und TOC – sind so genannte Summenparameter. Unter den nach den Normmethoden gegebenen Randbedingungen werden daher mehrere/alle Stoffe bzw. Stoffgruppen in einer (Ab-)Wasserprobe erfasst.

Dabei spiegelt der CSB streng genommen nicht eine „Stoffkonzentration“ wieder, sondern die „Eigenschaft“ der enthaltenen Stoffe durch Chrom (VI) in die höchste Oxidationsstufe überführt werden zu können. Angegeben wird die dafür erforderliche äquivalente Sauerstoffkonzentration in mg O₂/l.

Der TOC hingegen beschreibt die Kohlenstoff-Konzentration, die sich aus der Summe aller Kohlenstoffatome in den organischen Inhaltsstoffen einer Abwasserprobe ergibt.

3.2.3 CSB:TOC-Faktoren

Einzelstoffe

Bei definierten Verbindungen können bei bekannter Konzentration sowohl die CSB- als auch die TOC- Werte berechnet werden. Dies verdeutlicht Tabelle 1, wobei den Zahlen eine Stoffkonzentration von 100 mg/l in Wasser zugrunde liegt. Bereits hier wird deutlich, dass auch Einzelstoffe in Abhängigkeit von dem chemischen Charakter stark unterschiedliche CSB:TOC-Faktoren aufweisen.

Tabelle 1: TOC- und CSB-Gehalte sowie deren Verhältnis bei definierten Einzelstoffen und bekannter Konzentration

Stoff	Formel	M [g/mol]	TOC [mg C/l]	CSB [mg O ₂ /l]	CSB:TOC [mg O ₂ /mg C]
Ameisensäure	HCOOH	46,03	26	35	1,35
Isopropanol	(H ₃ C) ₂ CH(OH)	60,10	60	240	4,00

Stoffgemische

Die Berechnung von CSB:TOC-Faktoren in Stoffgemischen ist nur dann möglich, wenn zum einen alle Inhaltsstoffe bekannt sind und zum anderen deren Struktur bzw. Formel definiert ist sowie auch die Konzentrationen messbar sind. Dies ist in (biologisch gereinigten) Abwässern der Papierindustrie jedoch nicht der Fall bzw. möglich, wie eigene Arbeiten (vgl. [9] und darin zitierte Literatur) oder Projekte in Kooperation mit dem PMV der TU Darmstadt gezeigt haben [10, 11]. Zur Ermittlung des CSB:TOC-Faktors in Abwässern bedient man sich daher zweckmäßigerweise der unter Kap. 3.2.2 genannten Analysemethoden.

Industrieabwässer allgemein

In einem vom Bundesverband der Deutschen Industrie e. V. (BDI) erstellten Positionspapier [12] werden für verschiedene Branchen Schwankungsbreiten von CSB:TOC-Faktoren angegeben, was einmal mehr den o. g. Sachverhalt verdeutlicht. Nachfolgend ein Auszug:

- Nichteisenmetall-Industrie: 1,1 ... 8,8
- Mineralbrunnen: 1,6 ... 4,3
- Chemische Industrie: 2,0 ... 6,8 und
- Papier und Pappe erzeugende Industrie: 1,9 ... 3,9

Abwässer der Papier- und Pappeerzeugung

Berechnet man die in [13] genannten TOC:CSB-Verhältnisse für biologisch gereinigte Abwässer um, so ergeben sich folgende CSB:TOC-Faktoren für die Produktgruppen:

- Holzfremde Papiere: 2,7 ... 4,2,
- Holzhaltige Papiere: 2,9 ... 3,4 und
- Altpapierhaltige Papiere: 3,0 ... 3,7.

Daraus ist ersichtlich, dass die Faktoren nicht nur innerhalb der Papierindustrie schwanken, sondern auch innerhalb verschiedener Herkunftsbereiche. In zurückliegenden FuE-Projekten der PTS zeigte ein Werk zur Herstellung holzfreier, geleimter Spezialpapiere einen Faktor von 1,9 [14], Werke mit Altpapier als Faserstoff zeigten einen Bereich von 2,1 ... 3,9. [15, 16, 17]. Faktoren im Bereich von 2,3 ... 2,8 für sehr unterschiedliche Sorten wurden in [18] ermittelt (s. a. Tabelle 2 in Kap. 3.2.4). Die wenigen Messungen in den genannten Projekten

zeigten ferner, dass die Faktoren im Ablauf ein und derselben Papierfabrik mit Variationskoeffizienten von bis zu 13 % nur wenig variieren, doch müsste diesem Sachverhalt bei einem so bedeutenden Vorgang wie dem CSB-Ersatz durch den TOC in der Abwassergesetzgebung noch viel detaillierter nachgegangen werden.

Datenlage – kein einheitlicher Faktor gegeben

Insgesamt belegten die veröffentlichten und auch internen Daten zu CSB:TOC-Faktoren in Papierfabriksabwässern, dass ein erheblicher Forschungsbedarf bestand, um zukünftig einhaltbare TOC-Grenzwerte im revidierten Anhang 28 aus den aktuellen MA ableiten zu können. Es musste vorläufig der Schluss gezogen werden, dass es keinen einheitlichen Faktor für alle Papiersorten geben kann.

3.2.4 N_{gesamt} versus TN_b

Überblick N-Bindungsarten und Analytik

Der Parameter N_{gesamt} ist definiert als die Summe von NH₄⁺-N, NO₃⁻-N und NO₂⁻-N. Der Parameter TN_b beinhaltet darüber hinaus auch die N-Anteile der organischen Inhaltsstoffe. Der TN_b kann auch über die Summe von Kjeldahl-N (TKN), NO₃⁺-N und NO₂⁻-N bestimmt werden (s. Abbildung 1).

N-Bindungsarten Parameter Normverfahren	organischer Stickstoff	Ammonium- Stickstoff	Nitrat- Stickstoff	Nitrit- Stickstoff
N _{gesamt} gem. AbwV s.u.				
TN _b : Total Nitrogen bound DIN EN 12260				
TKN: Total Kjeldahl-Nitrogen EN 25 663				
Ammonium-Stickstoff NH ₄ -N DIN 38 406 Teil 5				
Nitrat-Stickstoff NO ₃ -N DIN 38 406 Teil 9				
Nitrit-Stickstoff NO ₂ -N EN 26 777				

Abbildung 1: Bindungsarten des Stickstoffs und zugehörige Bestimmungsmethoden

Zusammensetzung des TN_b

In [18] wurden in 6 Werken je 10 2-h-Mischproben auf alle N-Parameter, CSB, und TOC hin untersucht. Die relevanten Ergebnisse fasst Tabelle 2 zusammen.

Tabelle 2: Erste Erkenntnisse zu TN_b-Werten und deren N_{org}-Anteil aus 2001

Werk	A	B	C	D	E	F
Herkunftsbereich	aus Altpapier	holz- haltig	holzfrei gestrichen	holzfrei Spezial	holzhaltig gestrichen	aus Altpapier
Faserstoff	AP/HS	ZS/HS	ZS	ZS	HS/ZS	DIP/HS/ZS
TN _b [mg N/l]	3,3	3,7	4,2	9,7	3,3	17
N _{organisch} : TN _b [%]	75	99	96	45	97	58
CSB:TOC-Faktor	2,5	2,5	2,9	2,3	2,8	2,8

AP = Altpapier, HS = Holzstoff, ZS = Zellstoff, DIP = deinktes Altpapier

Die Ergebnisse zeigen sehr hohe Anteile (45 bis 99 %) organischer N-Verbindungen am TN_b. Das bedeutet, dass sich die bisher als N_{gesamt} bestimmten N-Konzentrationen bei der Umstellung auf die TN_b-Messung mindestens verdoppeln werden. Werk F könnte den aktuellen N-Grenzwert = 10 mg N/l definitiv nicht einhalten, in Werk D käme es zu häufigen Überschreitungen.

Organische N-Quellen

Als Hauptquelle organischer N-Anteile sind neben den Faserstoffen vor allem die chemischen Additive zu nennen [19]. Hierunter fallen z. B. N-haltige Trocken-/Nassverfestiger (Polyacrylamide, Polyamidoamin-Epichlorhydrin-, Melamin-Formaldehyd- oder Isocyanat-Harze), Fällungs-/Flockungs-/Retentionsmittel auf Acrylamidbasis, optische Aufheller etc.

Datenlage

Die Datenlage zu TN_b-Werten war trotz der o. g. Untersuchung als noch schlechter einzustufen als zu den CSB:TOC-Faktoren. Es mangelte sowohl an Datenbreite (Herkunftsbereiche) als auch an detaillierten Erkenntnissen zur Zusammensetzung des TN_b aus anorganischen und organischen Anteilen. Sollte im überarbeiteten Anhang 28 die aktuelle MA für N = 10 mg N/l einfach übernommen werden, würden sich die Probleme mit der Einhaltung von N-Grenzwerten definitiv vervielfachen.

3.3 Einfluss der CSB:TOC-Faktoren auf die „neuen“ Mindestanforderungen**Angepasste Umrechnung von CSB in TOC erforderlich**

Wendet man verschiedene CSB:TOC-Faktoren auf die aktuellen MA für den CSB an, so ergibt sich die in Abbildung 2 dargestellte Abhängigkeit.

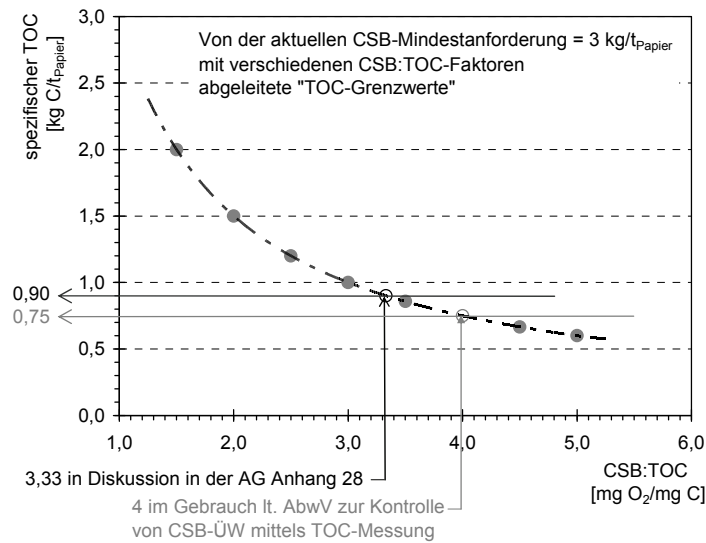


Abbildung 2: Ableitung der spezifischen TOC-Frachtenanforderung aus der CSB-Mindestanforderung mittels verschiedener CSB:TOC-Faktoren

Lt. AbwV kann ein CSB-ÜW mittels TOC kontrolliert werden. Der CSB-ÜW gilt als eingehalten, wenn der 4-fache TOC-Wert den CSB-ÜW nicht übersteigt. Daraus resultiert eine „spezifische TOC-Anforderung“ = 0,75 kg C/t_{Papier}.

Vor Projektbeginn wurde in der AG Anhang 28 ein CSB:TOC-Faktor = 3,33 zur Umrechnung in Betracht gezogen, was eine MA für die spezifische TOC-Fracht von 0,9 kg C/t_{Papier} ergeben hätte. Ist nun das reale CSB:TOC-Verhältnis eines Abwassers kleiner 3,33, so resultieren hieraus höhere TOC-Frachtwerte und unweigerlich Probleme mit der Einhaltung der gesetzlichen Auflagen.

Mit anderen Worten: je höher der gewählte CSB:TOC-Faktor im überarbeiteten Anhang ausfallen würde und je niedriger das reale CSB:TOC-Verhältnis in einem Abwasser ist, desto stärker ist eine Papierfabrik von Parameterersatz betroffen. Eine solche „rechnerisch bedingte“ Verschärfung musste unter allen Umständen vermieden werden und ist sicherlich auch nicht im Sinne des Gesetzgebers.

3.4 Wirtschaftliche Problemstellung

Verschärfungen verhindern & Abgabeminderung beibehalten

Zu den wirtschaftlichen Folgen verschärfter Anforderungen bedarf es keiner langen Ausführungen. Eine Verschärfung der Anforderungen über den bestehenden Stand der Technik hinaus würde fatale wirtschaftliche Folgen nach sich ziehen. Maßnahmen für eine weitergehende Abwasserreinigung bedeuten meist Millioneninvestitionen, aber auch der Wegfall der Abwasserabgabeminderung kann schnell zu sechsstelligen Mehrausgaben führen.

Die Einführung neuer Parameter erfordert auch eine Anpassung der Betriebsanalytik. Insofern war von Interesse, ob Küvettentests oder TOC/TN_b-Analytoren zur Abwasserüberwachung kostengünstiger sind.

4 Forschungsziel

Sortenspezifische CSB:TOC-Faktoren

Ziel des Vorhabens war die Ermittlung von CSB:TOC-Faktoren inkl. ihrer Schwankungsbreite in biologisch gereinigten Abwässern aller relevanten Papiersorten. Hierdurch sollte die Voraussetzung geschaffen werden, bei der Überarbeitung des Anhangs 28 einhaltbare TOC-Grenzwerte ableiten zu können

Reale produktions-spezifische TOC-Frachten

Zwischen Antragstellung (03/07) und Projektstart (11/07) wurde durch die AG Anhang 28 eine Vielzahl von CSB- und TOC-Daten aus der amtlichen Überwachung zusammengetragen. Bei deren Bewertung wurde offensichtlich, dass gerade die o. g. und im Vorhaben zu untersuchenden Schwankungsbreiten der CSB:TOC-Faktoren diese nicht als geeignet erscheinen ließen, die neuen Anforderungen für den TOC abzuleiten. Deshalb wurde von der AG Anhang 28 und den Projektbegleitern empfohlen, im Vorhaben auch die realen TOC-Frachten aufzunehmen und diese primär der Ableitung der neuen TOC-Anforderungen zugrunde zu legen.

Einhaltbarer TN_b-Grenzwert

Ferner sollte ein Vorschlag zu einem zukünftig einhaltbaren TN_b-Grenzwert erarbeitet werden, der berücksichtigt, dass bei der TN_b-Analytik die Stickstoffanteile organischer Abwasserinhaltsstoffe mit erfasst werden.

5 Gesamtvorgehen

5.1 Definition Herkunftsbereiche

Festlegung Herkunftsbereiche

Die Schwankungsbreite der CSB:TOC-Faktoren bei Abwässern unterschiedlicher Herkunftsbereiche erforderte eine über den geltenden Anhang 28 hinausgehende Differenzierung der Herkunftsbereiche, die zunächst getrennt zu untersuchen waren. Hierbei wurde auf den bis Juli 2002 gültigen Anhang 19 B [20] zurückgegriffen, AP verarbeitende Werke wurden zusätzlich gem. BVT-Merkblatt [21, 22] nach Werken ohne und mit Deinkinganlage unterschieden. Damit ergaben sich vorläufig folgende 7 Herstellungsbereiche:

- ungeleimte, holzfreie Papiere (P)
 - geleimte, holzfreie P.
 - hoch ausgemahlene und Spezialp.
 - gestrichene holzfreie P.
 - holzhaltige P.
 - Überwiegend aus Altpapier hergestellte P.
 - Werke mit Deinking-Anlage
 - Werke ohne Deinking-Anlage
- } Unterscheidung gem. Anhang 19 B

} Unterscheidung gem. BVT

5.2 Untersuchungsumfang und Codierung der Papierfabriken

Überblick

Je Herkunftsbereich sollten drei Werke untersucht werden. Aufgrund der engen Verknüpfung der laufenden Projektergebnisse mit der Weiterentwicklung des Anhangs 28 wurde im Verlauf des Projektes entschieden, dem für Deutschland so wichtigen Herkunftsbereich „überwiegend aus AP“ Papiere“ mehr Gewicht zu verleihen. In Summe wurden 17 Papierfabriken von der PTS untersucht, von weiteren 7 Werken wurden – z. T. sehr umfangreiche – Daten beschafft.

Herstellungsbereich	Werkscode						
	A TOC-online	H -	G -	V -	B2 -	J2 -	Q2 -
ungeleimt holzfrei	A TOC-online	H -	G -	V -	B2 -	J2 -	Q2 -
geleimt holzfrei	B Teststellung	K -	P -	W -	D2 -	K2 -	R2 -
hoch ausgemahlen, Spezialp.	C TOC-online	J -	Q -	X -	E2 -	L2 -	S2 -
gestrichen holzfrei	D -	K TOC-online	R -	Y -	F2 -	M2 -	P2 -
holzhaltig	E -	L -	S, S' -	Z -	B2 -	N2 -	U2 -
überwiegend aus AP <u>ohne</u> Deinking	F Teststellung	M Teststellung	T -	A2 -	H2 -	D2 -	V2 -
überwiegend aus AP <u>mit</u> Deinking	G TOC-online	N TOC-online	U Teststellung	B2 -	I2 -	P2 -	W2 -

Abbildung 3: Realisierter Untersuchungsumfang - blauer/gelber Hintergrund: von PTS untersucht/ausgewertet

Bereits zu Vorhabensbeginn lagen von einem Dutzend Werke Interessensbekundungen zur Mitwirkung vor, die gem. fortlaufendem Alphabet den Herkunftsbereichen zugeordnet und somit codiert wurden. Durch die Verschiebung hin zu mehr Werken aus dem Bereich „aus AP“ ergab sich schließlich die in Abbildung 3 dargestellte Codierung.

5.3 Abwasseruntersuchungen

5.3.1 Probenentnahme und -versand

Vorgehen Die Entnahme und der Versand der Proben erfolgten durch die Mitarbeiter der jeweiligen Papierfabriken (PF). Darüber hinaus bestimmte das PF-Personal die AFS-Werte (abfiltrierbare Stoffe), wodurch eine erhebliche Reduzierung des Versandvolumens und damit der Kosten erreicht werden konnte.

Die Proben wurden im Regelfall werktags (Mo. bis Fr.) oder von Mo. bis So. entnommen, konserviert (s. u.) und am Montag der darauf folgenden Woche per Express mit der Zustelloption „Eintreffen vor 12:00 Uhr“ an die PTS verschickt.

Beprobungs-/Untersuchungszeitraum

Im Idealfall konnte die Entnahme der Ablaufproben über einen Zeitraum von 3 bis 4 Wochen abgewickelt werden. Bei zu geringer Auslastung der Anlagen, personellen Engpässen oder bei nicht optimalem Betrieb der Abwasserreinigungsanlagen wurde die Probenahme unterbrochen. Deshalb erstreckte sich der Beprobungszeitraum in den 17 untersuchten PF von 15 bis zu 84 Tagen.

Probenart und -anzahl

Nach Möglichkeit sollten 2-h-Mischproben (2h) oder qualifizierte Stichproben (Sq) entnommen werden. Da dies nicht in allen Fällen aus personellen und/oder zeitlichen Gründen möglich war, wurden auch 24-h-Mischproben (24h) aus den installierten Probenehmern sowie einfache Stichproben (S) entnommen und untersucht (vgl. a. Tabelle 3). Je Werk wurden im Durchschnitt 21 Proben entnommen, die Anzahl variierte im Bereich von 9 (Werk S') bis 31 (Werk B).

Tabelle 3: Anzahl (n) und Art (Probe) der untersuchten Proben

Anzahl TN _p -Werte														
Bereich	ungeleimt holzfrei		gel. h'frei	Spezial	gestr. h'frei				h'haltig					
Werk	A	H	B	C	D	K	R	Y	Ea	Eb	L	S	S'	Z
n	15	17	30	20	14	20	19	31	10	8	15	28	9	6
Probe	Sq	Sq	2h	2h	S	24h	24h	2h	2h	2h	Sq	S	2h	Sq
Bereich	AP ohne DI					AP mit DI								
Werk	F	M	T	A2	H2	G	N	U	B2	I2	P2	W2		
n	15	20	15	14		19	333	19	19	92	44	44		
Probe	2h	Sq	2h	2h	2h	Sq	2h	2h	Sq	24h	24h	24h		
Anzahl TOC-Werte														
Bereich	ungeleimt holzfrei		gel. h'frei	Spezial	gestr. h'frei				h'haltig					
Werk	A	H	B	C	D	K	R	Y	Ea	Eb	L	S	S'	Z
n	15	18	31	20	14	20	20	22	10	8	15	25	9	-
Probe	Sq	Sq	2h	2h	S	24h	24h	2h	2h	2h	Sq	S	2h	-
Bereich	AP ohne DI					AP mit DI								
Werk	F	M	T	A2	H2	G	N	U	B2	I2	P2	W2		
n	15	20	15	14	20	19	338	19	19	96	60	43		
Probe	2h	Sq	2h	2h	2h	Sq	2h	2h	Sq	24h	24h	24h		

Konservierung Die Proben wurden durch Einfrieren oder durch Ansäuern mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von ca. 2 konserviert.

5.3.2 Laboranalytik

Messverfahren Es wurden die folgenden Messmethoden angewandt, wobei die AFS-Werte vom Personal der beteiligten Papierfabriken direkt vor Ort unmittelbar nach Probenahme bestimmt wurden. Hierbei kamen sowohl Schwarzband- als auch Weißband-Papierfilter zum Einsatz.

Tabelle 4: Angewendete Messmethoden bei der Wasseranalytik im Labor

Parameter	Messmethode
CSB (homogenisiert, filtriert)	DIN ISO 15705
TOC (homogenisiert, filtriert)	DIN EN 1484, LCK 385 ¹⁾
TN _b (homogenisiert, filtriert)	DIN EN 12260, LCK 138 ¹⁾
Kj (= TKN) ²⁾	EN 25663
NH ₄ -N	LCK 304 ¹⁾
NO ₃ -N	LCK 339 ¹⁾
NO ₂ -N	LCK 341 ¹⁾
AFS	DIN 38409 T2

¹⁾ Küvettentest Dr. Lange, ²⁾ stichprobenartig

5.4 Analysendaten aus Papierfabriken

Datenumfang Die folgende Tabelle 5 – als Ausschnitt der Tabelle 3 – fasst die Werke zusammen, die auf Eigeninitiative hin eine unterschiedliche Anzahl von Ablaufproben auf die Parameter TOC und TN_b bereits analysiert hatten und dieses Datenmaterial der PTS zur Verfügung gestellt haben. Das Werk S hatte sich ferner bereit erklärt, am Untersuchungsprogramm des Vorhabens teilzunehmen und wurde deshalb mit Code S und S' (vgl. Tabelle 3) versehen.

Tabelle 5: Anzahl der zur Verfügung gestellten TN_b- und TOC-Daten

Bereich	h'fr gestr.	holzhaltig			AP ohne DI	AP mit DI			
		S	Z	H2		N	I2	P2	W2
Werk	Y	S	Z	H2	N	I2	P2	W2	
n TN _b	31	28	6	-	333	92	44	44	
n TOC	22	25	-	20	338	96	60	43	
Probe	2h	S	Sq	2h	2h	24h	24h	24h	

Zu TOC-Ablaufkonzentrationen wurden also 20 (Werk H2) bis 338 (Werk N) Daten geliefert, zu TN_b 6 (Werk Z) bis 333 (Werk N). Je nach Intensität der durchgeführten Untersuchungen und den vor Ort gegebenen Möglichkeiten wurden auch Analysenwerte zu den anderen in Tabelle 4 genannten Parametern geliefert.

5.5 Teststellungen TOC-TN_b-Online-Analysatoren

Hintergrund

Durch die Teststellungen seitens der Messgerätehersteller (MGH) sollte die Datenbasis in den Herkunftsbereichen verbessert werden, in denen keine bzw. wenig Online-Analysatoren installiert sind. Darüber hinaus sollten die Schwankungsbreiten der Parameter TOC und TN_b erfasst werden, die sich mit einer arbeitstäglichen Probenahme im Regelfall nicht identifizieren lassen.

Überblick

Insgesamt wurden vier Teststellungen über einen Zeitraum von knapp 4 bis 5 Wochen durchgeführt. Weiterführende Angaben zu den von den Messgeräteherstellern I bis IV zur Verfügung gestellten Online-Analysatoren können aus Gründen der Anonymisierung nicht gemacht werden.

Tabelle 6: Überblick zu den durchgeführten Teststellungen

Hersteller	MGH I	MGH II	MGH III	MGH IV
Werk	U	B	M	F
Herkunftsbereich	AP mit Deinking	ungeleimt holzfrei	AP ohne Deinking	AP ohne Deinking
Parameter	TOC, TN _b	TOC, TN _b	TOC	TOC, TN _b
Dauer	35 d	26 d	34 d	28 d
Messhäufigkeit	alle 30 Minuten	alle 2 h drei Messungen im Abstand von 5 Min.	alle 2 Minuten	kontinuierlich
Anzahl ¹⁾ Datenpunkte (TN _b /TOC)	1.405 / 1.405	829 / 829	- / 22.219	3.314 / 5.106
Datenübergabe	digital	digital	digital	Schreiberausdrucke

¹⁾ nach Datenaufbereitung

5.6 Abfrage Betriebsdaten

Datenumfang

Zur Auswertung, Bewertung und Interpretation der erhaltenen Analysenwerte sowie der abgeleiteten Größen war die Erfassung der folgenden Betriebsdaten im Untersuchungszeitraum erforderlich:

1. die mit der Probenahme korrespondierenden Abwasservolumenströme (z. B. in m³/2h) oder die betreffenden Tagesabwassermengen (m³/d)
2. Brutto-Produktionsmengen (Poperoller) in t/d
3. Analysenwerte aus der Eigenüberwachung
4. genehmigte Bruttomaschinenkapazität und Abwassermenge lt. Bescheid
5. einfaches Block- oder Fließschema der Abwasserreinigungsanlage
6. ggf. Angaben zum Faserstoff- und Additiv-Einsatz, Produktionsstillstände, Sortenumstellungen - eben die Randbedingungen, die Einfluss auf die Ablaufwerte nehmen und bei der Interpretation von Ausreißern hilfreich sind

Diese Daten wurden von allen untersuchten/ausgewerteten Papierfabriken abgefragt und erhalten, werden aber aus der Verpflichtung zur Geheimhaltung im vorliegenden Bericht nicht aufgeführt. Lediglich die Informationen zur Werksgröße und zur Abwasserkläranlage werden im Kap. 6 in stark reduzierter Form zur Charakterisierung der untersuchten Papierfabriken wiedergegeben.

5.7 Betrachtete Analysenwerte und abgeleitete Größen

Überblick

Die Vielzahl der untersuchten Parameter in unfiltrierten und in filtrierten Proben ermöglicht eine vollständige Betrachtung/Auswertung der Zusammenhänge zu den neuen Parametern TOC und TN_b in biologisch gereinigten Papierfabriksabwässern, die in Abbildung 4 schematisch dargestellt sind.

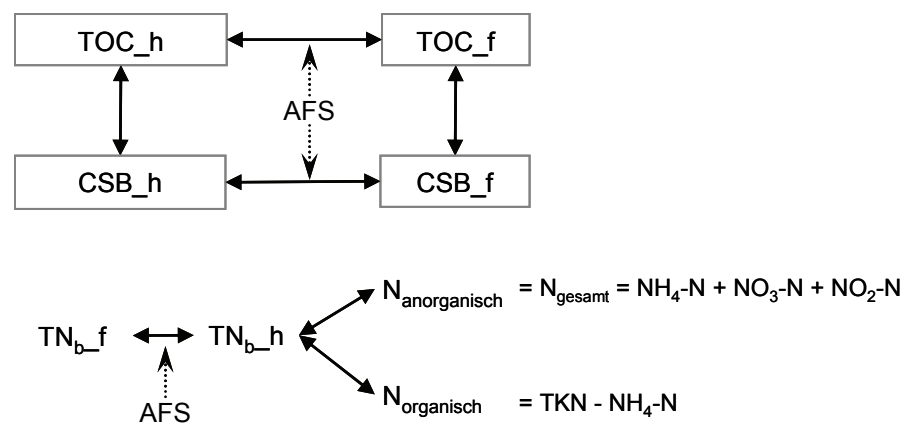


Abbildung 4: Schematische Darstellung der untersuchten Zusammenhänge/ Abhängigkeiten bei den neuen Parametern TOC und TN_b

Relevante Größen für den Anhang 28

In den folgenden Ergebniskapiteln werden die für das Vorhaben und den Anhang 28 relevanten Größen dargestellt und diskutiert. Im Einzelnen sind dies:

- Kap. 7: CSB:TOC-Faktoren
- Kap. 8: Diskussion des Parameters TOC
- Kap. 9: Diskussion des Parameters TN_b

Die Diskussion zum Einfluss der abfiltrierbaren Stoffe erfolgt im jeweiligen Hauptkapitel. Die Bewertung der Küvettentestergebnisse und die wirtschaftliche Betrachtung der Küvettentests im Vergleich zu Online-Analysatoren werden in Kap. 10 ausgeführt.

6 Kurzcharakterisierung der untersuchten Werke

Vorbemerkung Die nachfolgenden Informationen sind auf ein Minimum reduziert, um keine Identifikation der Werke zu ermöglichen. Daher entfallen Angaben zu Papiersorten, Produktions- und Abwassermengen oder eine genauere Beschreibung der Abwasserreinigungsanlage.

Werksgröße und Abwasserreinigungsverfahren Die Werksgröße wurde entsprechend der Produktionskapazität in folgende Klassen eingeteilt:

- „klein“ entspricht ≤ 100.000 Jahrestonnen
- „mittel“ entspricht $> 100.000 \leq 250.000$ Jahrestonnen
- „groß“ entspricht > 250.000 Jahrestonnen

Tabelle 7: Kurzcharakterisierung der untersuchten/ausgewerteten Werke

Herstellungsbereich	Werk	Werksgröße	Abwasserreinigung
ungeleimt holzfrei	A	groß	anaerob-aerob
	H	klein	aerob
geleimt holzfrei	B	mittel	mehrstufig aerob
Spezialpapiere	C	mittel	mehrstufig aerob
gestrichen holzfrei	D, K, R	groß	anaerob-aerob
	Y	groß	mehrstufig aerob
holzhaltig	E, L	groß	mehrstufig aerob
	S, S'	klein	mehrstufig aerob
	Z	groß	mehrstufig aerob
Altpapier ohne Deinking	F, M, H2	groß	anaerob-aerob
	T	klein	mehrstufig aerob
	A2	mittel	anaerob-aerob
Altpapier mit Deinking	G, B2	groß	mehrstufig aerob
	N, I2	groß	anaerob-aerob
	U	klein	anaerob-aerob
	P2	mittel	mehrstufig aerob
	W2	mittel	anaerob-aerob

Alle ARA entsprechen dem Stand der Technik, d. h. die derzeit gültigen Anforderungen im Anhang 28 werden von allen Werken eingehalten.

Einige der genannten Anaerob-Stufen werden zur Teilstrombehandlung (z. B. Abwässer aus der Zellstoffherzeugung), zwei der Werke betreiben nach vollbiologischer Behandlung eine weitergehende Abwasserreinigungsstufe. Diese über den Stand der Technik hinausgehenden Stufen stammen aus dem Bereich der folgenden Verfahrenstechniken: Flockung/Fällung oder Ozonbehandlung mit nachgeschalteter Aerobie oder Membranverfahren.

**Sonderfälle
integrierte Zell-
stofferzeugung**

Vier der untersuchten/ausgewerteten Werke erzeugen integriert Zellstoff. Daher setzt sich die organische Restbelastung im biologisch voll gereinigten Gesamt-
abwasser aus den Komponenten Zellstoff- und Papierproduktion zusammen.

Um Anhaltspunkte zum Anteil der organischen Restbelastung aus der Papier-
herstellung im Gesamtabwasser zu erhalten, wurden alle vier Betreiber dazu
befragt. Nach deren Angaben sind 5 ... 15 % der organischen Restbelastung,
gemessen als CSB, auf die Papierherstellung zurückzuführen. Zur Ermittlung der
spezifischen Frachtgrößen TOC_{sp} , TN_{b_sp} und N_{org_sp} wurden die tatsächlich
ermittelten Frachten mit diesen Prozentangaben verrechnet.

7 CSB:TOC-Faktoren

7.1 Betrachtung der Herkunftsbereiche

Vorbemerkung Die Ermittlung von CSB:TOC-Faktoren inkl. ihrer Schwankungsbreite in biologisch gereinigten Abwässern aller relevanten Herkunftsbereiche war die zentrale Zielstellung in dem vorliegenden Vorhaben. Hierdurch sollte die Voraussetzung geschaffen werden, bei der Überarbeitung des Anhangs 28 einhaltbare TOC-Grenzwerte ableiten zu können.

Aufgrund der detaillierter werdenden Kenntnisse zu den Faktoren und ihren Schwankungsbreiten wurde jedoch beschlossen, den Stand der Technik zum Parameter TOC maßgeblich anhand der realen produktionsspezifischen Frachten abzuleiten. Die Betrachtung der CSB:TOC-Faktoren zur Ableitung der Anforderungen konnte deshalb letzten Endes nur „begleitende Wirkung“ haben. Dargestellt und diskutiert werden im Folgenden nur die Faktoren, dies sich aus der Bestimmung von TOC_h und CSB_h ergeben haben.

Deutliche Abweichung vom CSB:TOC-Faktor = 3,33

In der Abbildung 5 sind die CSB:TOC-Mittelwerte der Papierfabriken in den jeweiligen Herkunftsbereichen zusammengefasst. Die mit Zahlenangaben versehenen Durchschnittswerte wurden aus den einzelnen Mittelwerten berechnet, die Spannweitenlinien repräsentieren den kleinsten und den größten Mittelwert der einzelnen Werke in den jeweiligen Herkunftsbereichen.

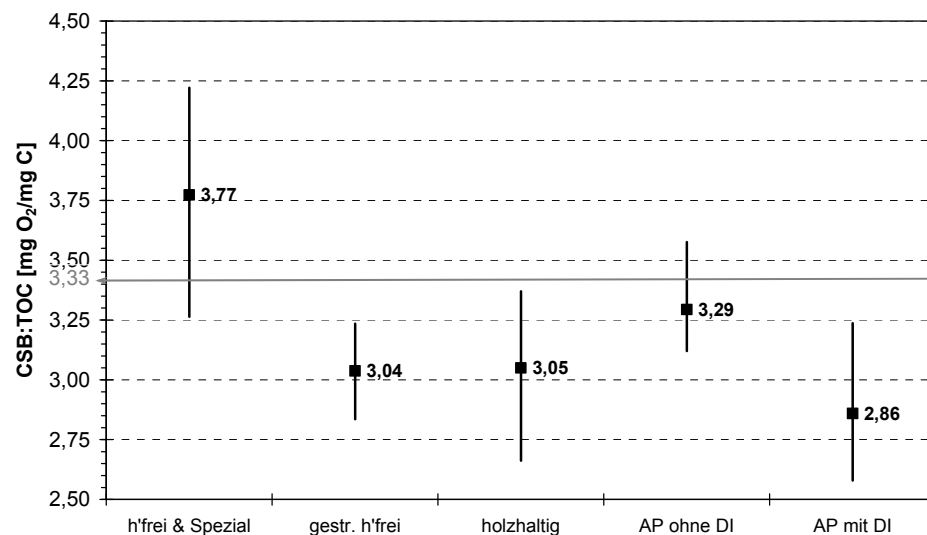


Abbildung 5: CSB:TOC-Faktoren der untersuchten Herkunftsbereiche

Abgesehen von der Gruppe „AP ohne Deinking“ weichen alle anderen Mittelwerte mit rund 0,3 Einheiten oder mehr doch deutlich von dem ursprünglich in Diskussion befindlichen einheitlichen Umrechnungsfaktor = 3,33 ab.

Bei dessen Anwendung wäre es zu einer Verschärfung in der Größenordnung von rund 10 % oder mehr für die Gruppen gestrichen holzfrei, holzhaltig und AP mit Deinking gekommen. Für die Gruppe holzfrei & Spezialpapiere hätten

weniger strenge Anforderungen resultiert, da deren reale produktionsspezifische Fracht niedriger ausfällt, als sich durch Berechnung mittels des Faktors 3,33 ergeben hätte.

Große Schwankungsbreiten auch innerhalb einzelner Werke

Die größte Schwankungsbreite zeigen die Werte in Werk B mit einem Minimum von 2,4 und einem Maximum bei knapp 6. Die Schwankungsbreiten innerhalb der einzelnen Werke sind zum Teil enorm und reichen von nur 0,2 Einheiten (Werk Ea) bis hin zu 2,0 und mehr Einheiten bei den Werken H, B, C, Y, N, I2, P2 und W2.

Vergleichsweise geringe Schwankungen bis zu maximal einer Einheit zeigen immerhin die Hälfte der untersuchten Werke: A, D, K, R, Ea, Eb, L, S', F, M, G, U und B2. Große und geringe Schwankungsbreiten sind über alle Herkunftsbereiche „willkürlich verteilt“, eine Zuordnung ist nicht möglich.

7.2 Schlussfolgerungen zu CSB:TOC-Faktoren

Einheitlicher Umrechnungsfaktor ist nicht gegeben

Die als Projektanlass vorläufig postulierte Hypothese (vgl. Kap. 3.2.3), dass es keinen einheitlichen CSB:TOC-Faktor für die Umrechnung von CSB-Werten in TOC-Werte gibt, wurde durch die umfangreichen Analysen in den untersuchten Werken und durch die Auswertung der zur Verfügung gestellten Werksdaten eindrucksvoll untermauert

Einheitlicher Faktor = 3,33 würde zur Verschärfung der Anforderungen führen

Die Anwendung eines einheitlichen Faktors von 3,33 hätte außer bei den Herkunftsbereichen „AP ohne DI“ sowie „holzfrei & Spezial“ zu einer Verschärfung der Anforderungen geführt. Eine Überarbeitung des Anhangs 28 und ein Ersatz des CSB durch den TOC sind auf dieser Basis also nicht möglich.

Trotz oder gerade wegen der großen Schwankungsbreiten können CSB:TOC-Faktoren bei der individuellen Bescheiderstellung als Argument herangezogen werden, die neuen Anforderungen nicht zu streng auszulegen, da eben niedrige CSB:TOC-Faktoren auf höhere TOC-Frachten hinweisen, die von den Bescheidwerten ebenfalls abgedeckt werden sollten.

Sehr große Schwankungsbreiten

In den Herkunftsbereichen „gestrichen holzfrei“ sowie „AP ohne DI“ liegen die kleinsten und größten Mittelwerte der einzelnen Werke nur um knapp 0,5 Einheiten auseinander.

Bei den Herkunftsbereichen „holzhaltig“ und „AP mit DI“ beträgt die Spanne immerhin schon 0,7 Einheiten und zeigt bei „holzfrei & Spezial“ ein Maximum von annähernd 1 Einheit.

Deutlich größere Schwankungen zeigen sich bei Betrachtung der einzelnen Werke. So lagen in einem Drittel der untersuchten Werke die Minimal- und Maximal-Werte der CSB:TOC-Faktoren um mehr als 2 Einheiten auseinander.

Aufgrund dieser Schwankungsbreiten von 0,5 Einheiten oder mehr in den einzelnen Herkunftsbereichen muss auch von einer Anwendung sortenspezifischer CSB:TOC-Faktoren abgesehen werden.

8 Diskussion des Parameters TOC

8.1 Spezifische TOC-Frachten TOCsp

Vorbemerkung Aufgrund der im Kap. 7 diskutierten Problematik der z. T. enormen Schwankungsbreiten bei den CSB:TOC-Faktoren, wurde schon sehr frühzeitig von den Projektbegleitern, der eAG Anhang 28 und von der PTS entschieden, die Anforderungen zum neuen Parameter TOC anhand der realen produktionsspezifischen TOC-Frachten TOCsp abzuleiten. Die korrekte Dimension von TOCsp lautet „kg C/t_Papier_{brutto}“ und wird im Folgenden mit „kg/t“ abgekürzt.

Ergänzend zum ursprünglichen Untersuchungsumfang wurden daher von allen Papierfabriken die mit den Analysenwerten korrespondierenden Abwasser- und Produktionsmengen (Brutto) erfasst. Zur Ableitung von Anforderungen werden ausschließlich die Analysenwerte TOC_h der unfiltrierten bzw. homogenisierten Proben herangezogen.

Überblick

Abbildung 6 zeigt die MW- sowie MW+2*s-Werte zu TOCsp aller untersuchter/ausgewerteter Papierfabriken. Vom Werk Z wurden keine TOC-, sondern nur TN_b-Werte (s. Kap. 9.1) zur Verfügung gestellt.

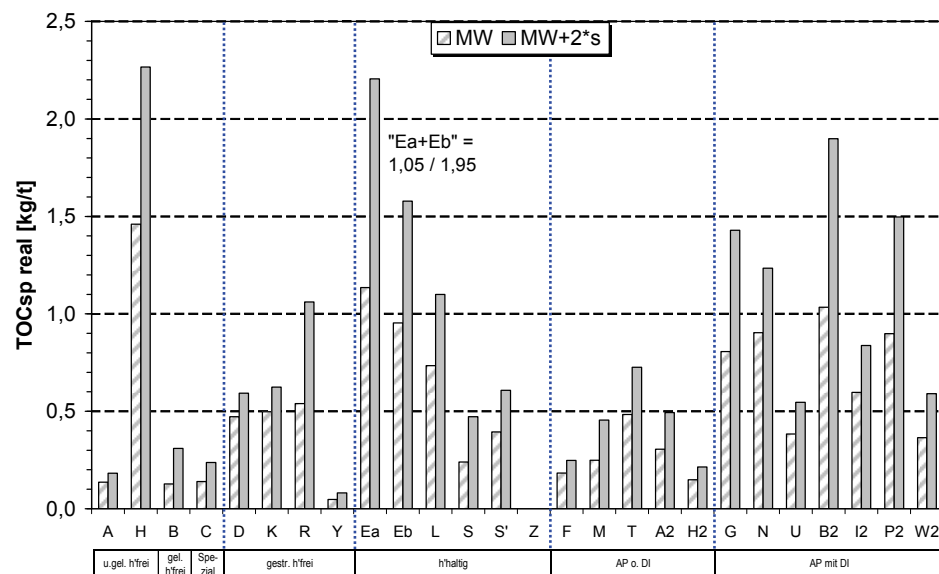


Abbildung 6: MW sowie MW+2*s von TOCsp aller Papierfabriken

Diskussion

Die im Mittelwert MW geringsten spezifischen TOC-Frachten bis ca. 0,5 kg/t zeigen die Herkunftsbereiche „**AP ohne DI**“, „**gestrichen holzfrei**“ sowie „**holzfrei & Spezial**“ mit Ausnahme des Werkes H in der letzten Gruppe. Bringt man im Werk H die Vorbelastung des Frischwassers in Abzug, so liegen hier MW bzw. MW+2s deutlich niedriger. Eine zunächst willkürlich gewählte „Grenze“ für MW+2*s von 1 kg/t wird dann mit Ausnahme des Werkes R von allen anderen eingehalten.

In Werk R schwankte die Tagesproduktion mit einem Var.koeff von 32 % deutlich stärker als in allen anderen Werken. Meist betrug der Var.koeff. weniger als 10 %, in einigen Fällen etwas mehr bei um die 20 %. Die TOC- und auch CSB-Ablaufkonzentrationen im Werk R zeigen sich mit einem Var.koeff. von um die 15 % recht stabil. Durch die Produktionsschwankungen ergeben sich aber TOCsp-Werte im Bereich von 0,3 ... 1,3, so dass $MW+2*s = 1,06$ kg/t etwa doppelt so hoch ist wie der $MW = 0,54$ kg/t.

Abwässer aus der Herstellung „**holzhaltiger Papiere**“ und aus „**AP mit DI**“ erreichen beim MW eine Größenordnung bis 1 kg/t und bei $MW+2*s$ bis etwa 2 kg/t. MW und $MW+2*s$ variieren in beiden Herkunftsbereichen relativ stark von 0,4 ... 1,1 bzw. von 0,5 ... 2 kg/t.

Dem Anteil des integriert erzeugten Holzstoffs im Papierprodukt liegt die folgende Reihung $E < S < L < Z$ zugrunde. Sie allein liefert also keine Erklärung für die großen Unterschiede von TOCsp in den Werken zur Herstellung holzhaltiger Papiere. Vielmehr liegen die Ursachen in der Technologie der Holzstofferzeugung (Holzschliff, TMP) sowie in der Art (oxidierend, reduzierend) und Menge der zugesetzten Bleichchemikalien (Bleichmittel, Komplexbildner, Alkali, ...).

In der Gruppe „**AP mit DI**“ zeigt sich eine gewisse Abhängigkeit von der hergestellte Sorte der Druck- bzw. der Hygienepapiere, ohne jedoch auch hier auf Details eingehen zu können. Die in beiden Sortensegmenten übliche Bleiche sowie meist ein gewisser Anteil an integriert erzeugtem Holzstoff bei den Druckpapieren führen in diesen Herkunftsbereichen zu einer etwa 2,5-fach höheren Fracht TOCsp im gereinigten Abwasser als bei der Gruppe „AP ohne DI“.

Für die Herkunftsbereiche „holzhaltige Papiere“ und „AP mit DI“ wäre nach den vorliegenden Untersuchungen auf Basis von $MW+2s$ eine Anforderung von 2 kg/t einhaltbar.

8.2 TOC-Online-Messungen

TOC-Ganglinien Exemplarisch für die zwei Werke B und U sind in der Abbildung 7 die TOC-Konzentrationsganglinien sowie die entsprechenden Laborwerte der homogenisierten und der filtrierten Proben dargestellt.

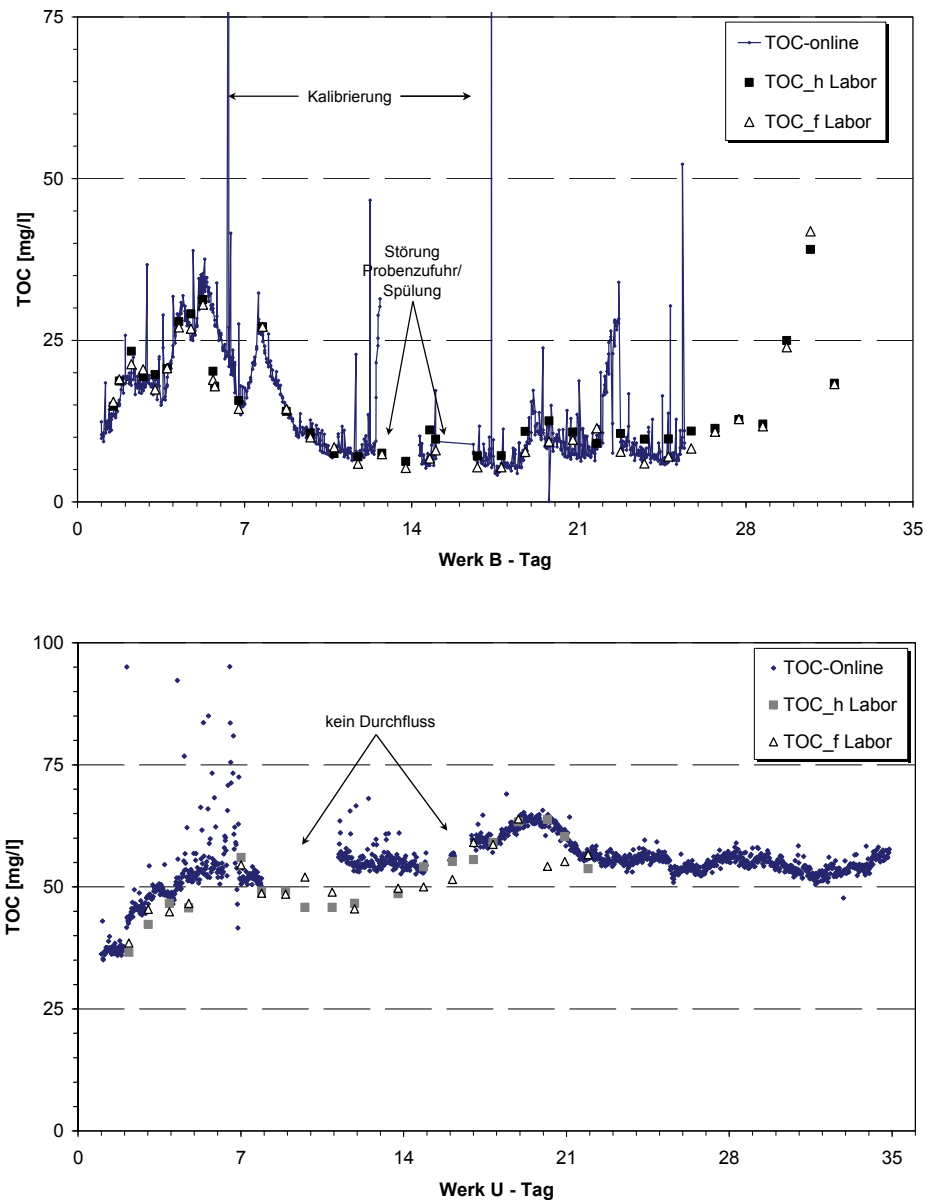


Abbildung 7: TOC-Online- und Labor-Werte der Werke B und U

Diskussion

Zunächst zeigen die Online- und die Labor-Werte überwiegend eine gute Übereinstimmung. Beim Werk U fallen zwischen dem 3. und 7. Tag sowie kurz nach dem 11. Tag mehrere einzelne, deutlich höhere Messwerte auf. Da diese zeitlich willkürlich verteilt sind, handelt es sich offensichtlich um vereinzelte Feststoffpartikel, die einige der halbstündigen Messwerte nach oben verfälscht haben. Es handelte sich nicht um einen übermäßigen Abtrieb von Belebtschlammflocken, da die AFS-Werte im üblichen Bereich von 5 ... 20 mg/l lagen. Die zwischen

dem 11. und 14. Tag im Vergleich zu den Labor-Werten erhöhten Online-Werte sind vermutlich auf noch enthaltene Verunreinigungen nach der Durchflussunterbrechung zurückzuführen. Bei einer derartigen Unterbrechung ist es also unerlässlich, die Probenleitungen sorgfältig zu spülen, um die Online-Werte nicht zu verfälschen.

In Abhängigkeit von den Randbedingungen (Sortenspektrum, Konfiguration und Betrieb der ARA, spezifischer Abwassermenge, etc. etc.) kann sich die TOC-Ablaufkonzentration vergleichsweise rasch und mit großen Sprüngen oder allmählich ändern, vgl. Werk B bzw. U in Abbildung 7. Konzentrationsspitzen sind jedoch nur mit Online-Messung zuverlässig detektierbar. Es ist wohl eher als Zufall zu werten, dass durch die Probenahmen im Werk B viele der TOC-Konzentrationsspitzen erfasst worden sind.

TOCsp-Ganglinie

Mittels Online-Messung lässt sich auch die Entwicklung von TOCsp verfolgen, indem die Konzentrationswerte mit den korrespondierenden Abwasser- und Produktionsmengen verknüpft werden. Da derartige Werte zu kurzen Zeiträumen sehr großen Schwankungen unterworfen sind, ist es sinnvoller, Tageswerte zugrunde zu legen. Dies ist in Abbildung 8 exemplarisch für das Werk M dargestellt.

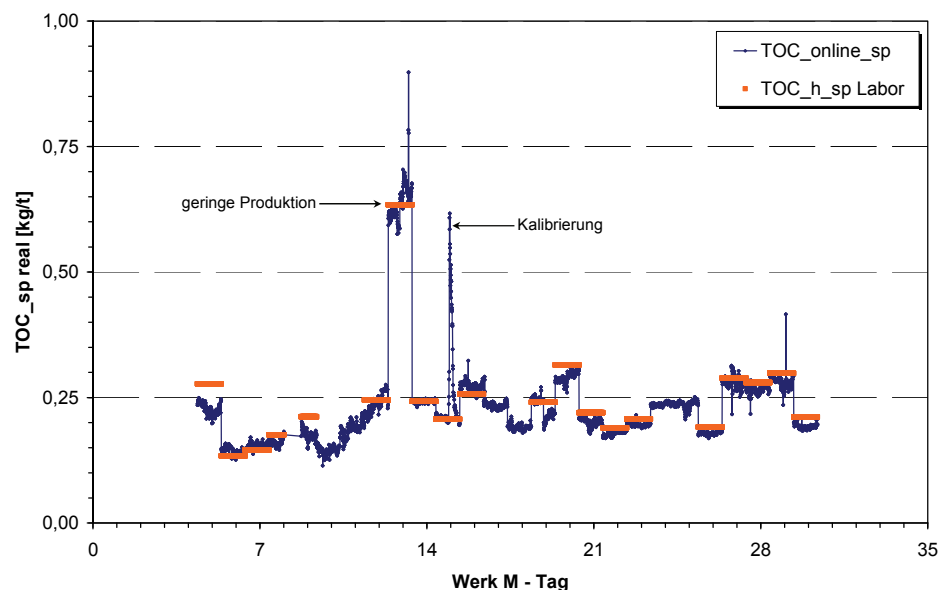


Abbildung 8: TOCsp-Ganglinie des Werkes M

Bei gleichmäßiger Produktion ändert sich TOCsp nur in seltenen Fällen von Tag zu Tag um mehr als 20 %. Extreme Unterschiede, wie z. B. am 13. Tag in Werk M, sind auf eine deutlich geringere Produktionsmenge zurückzuführen. Dennoch müssen auch unter solchen Bedingungen die Anforderungen eingehalten werden bzw. müssen solche Umstände bei der Festlegung der neuen Anforderungen berücksichtigt werden.

8.3 Vorschlag zu TOC-Anforderungen

Vorbemerkung Im Sinne einer möglichst einfachen Ausführung und Handhabung des Anhangs 28 und in Anlehnung an die Diskussionen in der eAG Anhang 28 könnten dazu zwei Ansätze verfolgt werden:

- **Variante A: „geringe“ Anforderung** zu TOCsp im **tabellarischen Teil** des Abschnitts C mit „**strengeren**“ **Anforderungen an bestimmte Herkunftsbereiche** in den der Tabelle folgenden Nummern
- **Variante B: „strenge“ Anforderung** zu TOCsp im **tabellarischen Teil** des Abschnitts C mit „**geringeren**“ **Anforderungen an bestimmte Herkunftsbereiche** in den der Tabelle folgenden Nummern

Hintergrund zur Variante A ist der Umstand, dass im 1. der eAG vorgelegten Entwurf des zu überarbeitenden Anhangs 28 eine Forderung enthalten war, dass Papierfabriken, die mehr als 90 % nicht deinktes Altpapier als Faserstoff einsetzen, kein Abwasser mehr einleiten dürfen. Diese Forderung nach geschlossenen Wasserkreisläufen in diesem Herstellungsbereich stieß zu Recht auf heftigsten Widerstand der Industrie und wurde schließlich fallen gelassen. Deshalb wird im Folgenden ein Vorschlag nur für Variante B ausgeführt, deren Aufbau im Grunde identisch ist zum aktuellen und noch gültigen Anhang 28.

Es muss nochmals betont werden, dass der Arbeitsauftrag an die eAG Anhang 28 ein Ersatz der Parameter ist und keine Fortschreibung des Standes der Technik, die meist mit Verschärfungen verbunden ist. Eine damit einhergehende Zielstellung verfolgte das vorliegende Forschungsvorhaben, nämlich dass Anforderungen abgeleitet werden sollten, die von allen deutschen Papierfabriken eingehalten werden können.

Einhaltbare TOCsp-Anforderung

Für den Tabellenteil im Abschnitt C Anhang 28 wird vorgeschlagen:

- produktionspezifische Frachtanforderung $\leq 1,1 \text{ kg TOC}/t_{\text{Brutto}}$

Eine nach oben abweichende Frachtanforderung mit bis zu

- $\leq 2,0 \text{ kg TOC}/t_{\text{Brutto}}$

müsste zulässig sein für die Herstellungsbereiche

- Altpapier mit Deinking
- holzhaltig
- Spezialfälle in Gruppe „holzfrei ungestrichen“

Da bei einer Zuordnung zu „AP mit DI“ bzw. „holzhaltig“ der jeweilige Faserstoff überwiegend zur Anwendung kommen muss, d. h. zu 50 % oder mehr als Anteil am Faserstoffeinsatz, ist die formulierte Ausnahme auf solche Standorte beschränkt. Es ist von der Industrie zu prüfen, ob zu den Spezialfällen wieder folgende Produktionen zu zählen sind:

- Herstellung hoch ausgemahlener Papiere aus reinem Zellstoff,
- Herstellung von Papieren mit mehr als einem Sortenwechsel pro Tag im Jahresdurchschnitt oder
- Herstellung hochnassfester Tissue-Hygienepapiere aus reinem Zellstoff nach der TAD-Prozesstechnik (Through Air Drying).

Begründung der höheren Vorschläge

Im Vergleich zu den ermittelten TOCsp-Werten gem. Abbildung 6 wurden die vorgeschlagenen Anforderungen mit einem „Sicherheitsaufschlag“ von rund 10 % nach oben erhöht. Folgende Beweggründe waren hierfür ausschlaggebend:

- die ermittelten Schwankungen und Spitzenwerte bei den TOC-Online-Messungen,
- trotz der mittlerweile vorliegenden umfangreichen Analysenergebnisse ist der TOC als Anforderungsparameter neu,
- gem. § 6 „Einhaltung der Anforderungen“ Nr. (2) AbwV: „Die in den Anhängen festgelegten Werte berücksichtigen die Messunsicherheiten der Analysen- und Probenahmeverfahren.“
- und der Umstand, dass zwar Daten von 24 Standorten untersucht/ausgewertet wurden, die Anforderungen aber von geschätzten 120 Direkt-einleitern eingehalten werden müssen.

Insbesondere dem letzten Punkt ist eine nicht unerhebliche Bedeutung beizumessen. Trotz des umfangreichen Datenmaterials kann nicht automatisch auch davon ausgegangen werden, dass die errechneten Werte auch von allen anderen Standorten eingehalten werden können.

8.4 Einfluss der abfiltrierbaren Feststoffe auf den TOC**Vorbemerkung**

Obwohl im Anhang 28 keine Anforderungen zu abfiltrierbaren Stoffen enthalten sind und sein werden, sofern das Abwasser biologisch behandelt wird, liegt es im Interesse der Betreiber den AFS-Gehalt zu minimieren, da dieser sowohl bei der CSB- als auch TOC-Bestimmung miterfasst wird und somit auch zur Abwasserabgabe beiträgt.

Beim CSB gilt die Faustregel, dass jedes mg AFS den CSB um 1 mg/l erhöht, der typische Bereich geht von 0,8 ... 1,5 mg CSB/l. Ausführlichere Informationen dazu wurden in dem INFOR-Projekt Nr. 14 „Filtration“ [23] erarbeitet, die auszugswise in [24] veröffentlicht sind.

Randbedingungen bei der Betrachtung AFS ↔ TOC

Wie unter Kap. 5.3.2 ausgeführt, wurden die AFS-Werte direkt bei Probenahme von den beteiligten Werken gemessen und der PTS übermittelt. Bei den folgenden Betrachtungen wurden nur Wertepaare (AFS, TOC_h bzw. TOC_f) berücksichtigt, bei denen die AFS mit einem nutzbaren Wert versehen waren. Angaben zu AFS wie etwa „< 3“, „< 5“ oder „< 20“ mg/l konnten nicht verwertet werden. Dies betrifft die Werke H, C, K, und G. Mit anderen Worten, die betreffenden Papierfabriken betreiben eine sehr leistungsfähige und effiziente Nachklärung bzw. als letzte aerobe Stufe ein entsprechendes Verfahren (z. B. Biofilterstufen).

Ebenso wurden Analysenwerte bzw. Wertepaare ausgeschlossen, die zu unplausiblen Ergebnissen geführt hätten, z. B. durch vergleichsweise hohe AFS-Werte und geringe Differenzen bei den TOC_h- und TOC_f-Werten.

Überblick

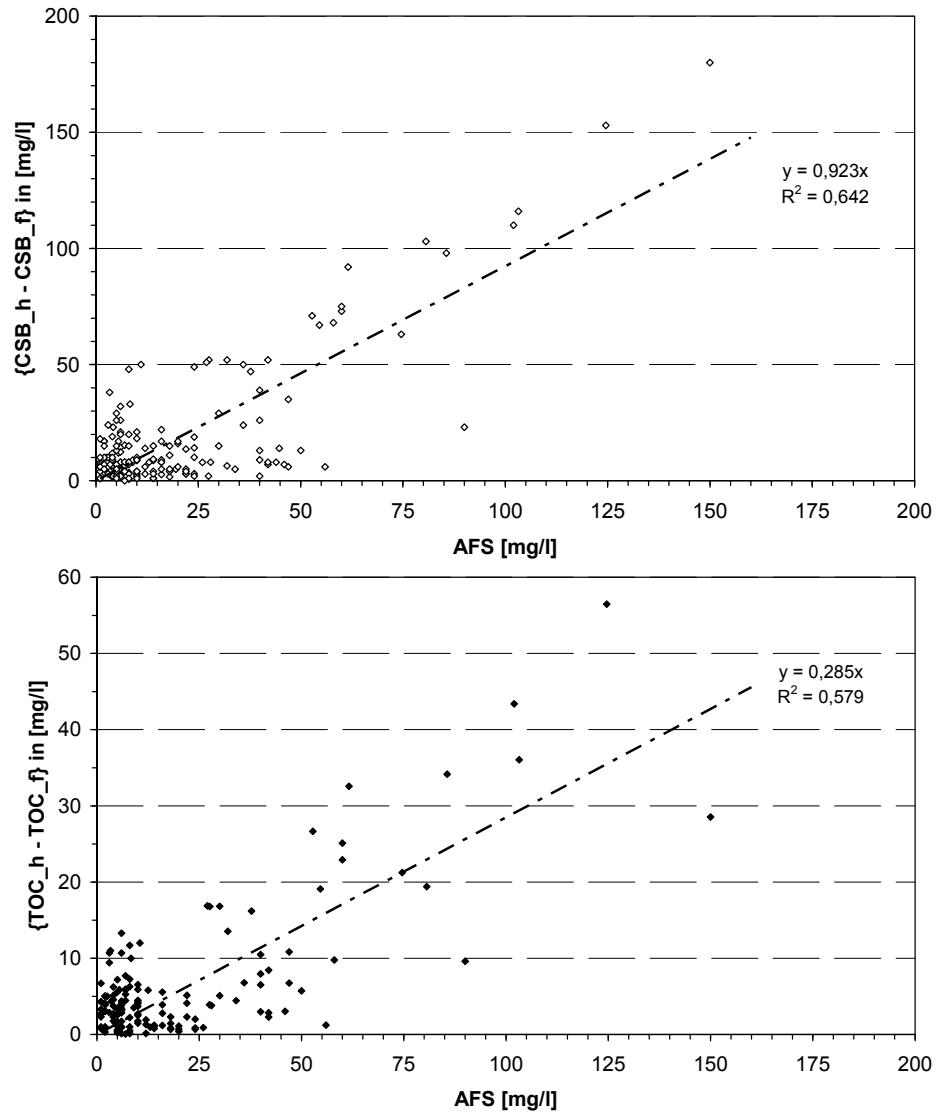


Abbildung 9: Differenz {CSB_h – CSB_f} (oben) und {TOC_h – TOC_f} (unten) in Abhängigkeit von dem AFS-Gehalt

**Diskussion/
Bewertung**

Sowohl beim CSB als auch beim TOC zeigt sich über den gesamten ausgewerteten Bereich eine große Streuung der Differenzwerte {homogenisiert – unfiltriert}, was in den mäßigen Bestimmtheitsmaßen $R^2 = 0,64$ (CSB) und $0,58$ (TOC) zum Ausdruck kommt. Der beim CSB ermittelte Zusammenhang von $1 \text{ mg AFS/l} \approx 0,9 \text{ mg CSB/l}$ liegt im Bereich der bisherigen Kenntnisse.

Die Analyse der einzelnen Werke bzw. der verschiedenen Herkunftsbereiche führte nur bei den Gruppen „holzfrei gestrichen“ und „AP ohne DI“ zu befriedigenden Ergebnissen. Es ergibt sich folgende Übersicht:

Tabelle 8: Erhöhung der TOC-Werte durch AFS

	PF-Abw. allg.	holzfrei gestrichen	AP ohne DI
1 mg AFS/l \approx x mg TOC/l	0,29	0,38	0,22
y mg AFS/l \approx 1 mg TOC/l	3,50	2,60	4,50

9 Diskussion des Parameters TN_b

Vorbemerkung Der neue Parameter TN_b ist als Ersatz für den bisherigen Parameter N_{ges} vorgesehen, der nur die anorganischen Stickstoffkomponenten NH₄⁺, NO₃⁻ und NO₂⁻-N umfasst. Für N_{ges} ist im noch gültigen Anhang 28 ausschließlich eine konzentrationsbezogene Anforderung von ≤ 10 mg/l verlangt. In vielen Fällen werden jedoch von den lokalen Behörden strengere Anforderung von z. B. 8,0 mg/l gefordert und auch die Einzelkomponenten, z. B. NH₄⁺, in ihrer Ablaufkonzentration begrenzt.

Die Vielzahl der in den unfiltrierten und filtrierten Proben gemessenen Parameter zu den N-Verbindungen erlaubt eine vollständige Beschreibung des TN_b, inklusive der produktionsspezifischen Frachten sowohl von TN_b als auch von N_{org}. Die detaillierte Auswertung hat jedoch gezeigt, dass sich mit den bis dato ermittelten Analysenwerten und abgeleiteten Größen nur eine sehr grobe Systematik für die verschiedenen Herkunftsbereiche ergibt, die nur bedingt geeignet ist, Anforderungen für den Anhang 28 abzuleiten. Aus diesen Gründen kamen die PTS und die eAG Anhang 28 zu dem vorläufigen Schluss, zunächst auch für den Parameter TN_b nur konzentrationsbezogene Anforderungen aufzunehmen. Die dafür herangezogene Datenbasis wird in den folgenden Abschnitten aufgezeigt und diskutiert.

9.1 TN_b-Konzentrationen

Überblick

Abbildung 10 zeigt die MW- sowie MW+2*s-Werte zu TN_b aller untersuchten/ausgewerteten Papierfabriken. Vom Werk H2 wurden keine TN_b-Werte, sondern nur TOC-Werte (s. Kap. 8.1) zur Verfügung gestellt.

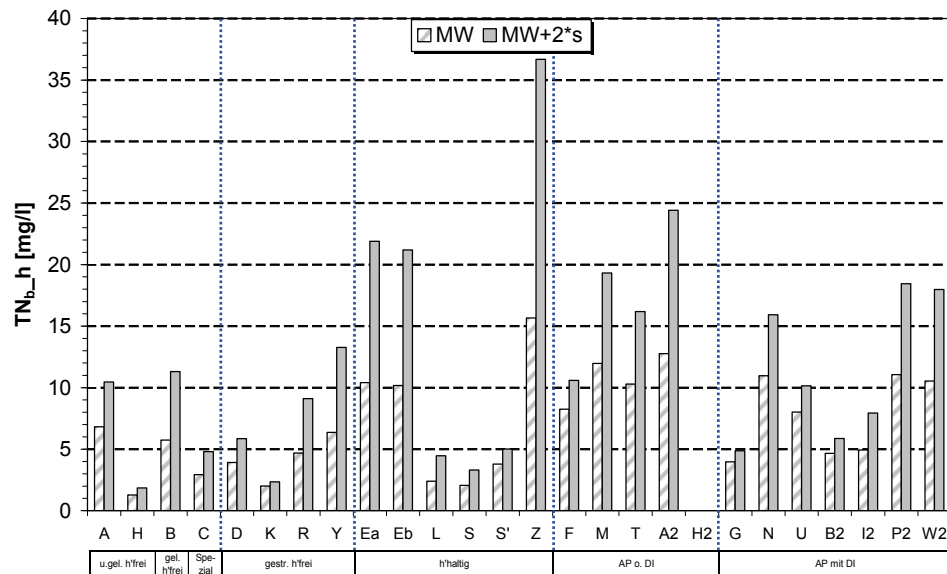


Abbildung 10: MW sowie MW+2*s von TN_b aller Papierfabriken

Diskussion

Die mittleren TN_b -Ablaufwerte liegen in einem Bereich von 1,3 (Werk H) bis 15,7 mg/l (Werk Z). Einzelne Proben weisen aber noch höhere Werte von zum Teil deutlich über 20 mg/l auf. Ausgehend von der Überlegung und den vor Projektbeginn vorliegenden Erkenntnissen, dass der Anteil organischer N-Verbindungen am TN_b bei 50 % und mehr liegt, wurden jedoch erheblich mehr Analyseergebnisse von über 20 mg/l erwartet. Im Umkehrschluss bedeutet dies für die untersuchten Papierfabriken, dass die aktuellen Anforderungen zum N_{ges} von kleiner gleich 10 mg/l weitgehend problemlos eingehalten werden können.

Die für die Ableitung von Anforderungen herangezogene statistische Kenngröße $MW+2*s$ liegt in folgenden Bereichen:

- holzfrei & Spezial: 1,9 ... 11,3
- gestrichen holzfrei: 2,3 ... 13,3
- holzhaltig: 3,3 ... 21,9 (36,7; Anm. s. u.)
- AP ohne DI: 10,6 ... 24,4
- AP mit DI: 4,9 ... 18,4

In der Gruppe der holzhaltigen Papiere fällt das Werk Z auf. Von diesem wurden 6 Analysenwerte zur Verfügung gestellt, die sich in zwei Bereiche von 5 ... 10 und von 20 ... 30 mg/l zusammenfassen lassen. Aus dieser Verteilung der wenigen Werte ergibt sich ein sehr hoher $MW+2s$ -Wert von knapp 36 mg/l, der mehr als doppelt so hoch liegt wie der Mittelwert.

Die Vermutung, dass es sich hierbei um Abwasserproben aus zwei deutlich voneinander verschiedenen Produktionszuständen handelt, konnte vom Werk Z nicht bestätigt werden. Sowohl Holzstoffanteil als auch Komplexbildner- und Peroxideinsatz waren bei allen sechs Abwasserproben vergleichbar und können die großen Unterschiede in den TN_b -Ablaufkonzentrationen nicht erklären. Zwar schwankte auch die spezifische Abwassermenge, aber nicht systematisch in der Art, dass mit geringer spezifischer Abwassermenge ein hoher TN_b -Ablaufwert korrespondiert und umgekehrt.

9.2 TN_b-Online-Messungen

TN_b-Ganglinien

Exemplarisch für die zwei Werke B und F sind in der Abbildung 7 die TN_b-Ganglinien und die zugehörigen Laborwerte der unfiltrierten Proben dargestellt.

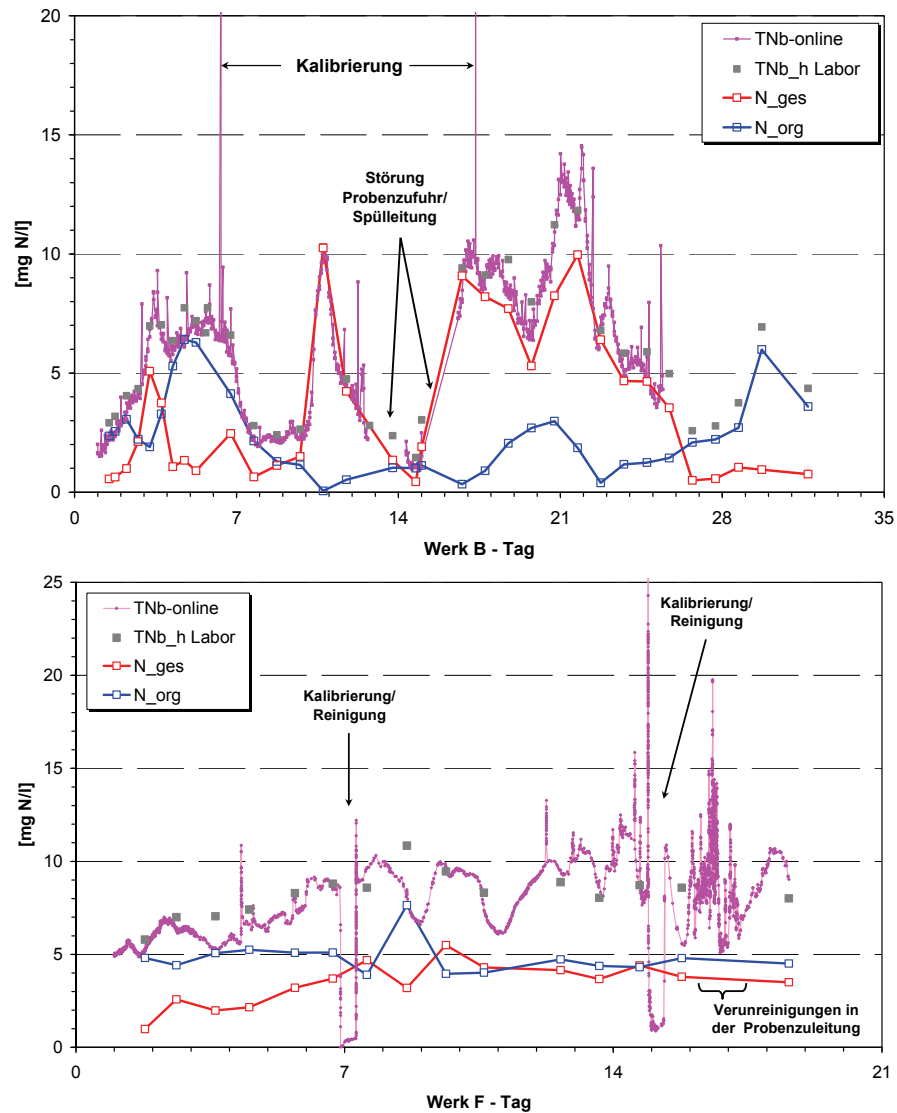


Abbildung 11: TN_b-Online- und Labor-Werte der Werke B und F

Diskussion

Vergleichbar den TOC-Online-Daten kann auch hier zu den Werken B und F ausgesagt werden, dass die TN_b-Online-Werte gut bis sehr gut mit den im Labor analysierten Werten übereinstimmen. Nur in wenigen Fällen liegen die korrespondierenden Online-Werte um mehr als $\pm 10\%$ von den Laborwerten entfernt.

Die Online-Messung zeigt auch hier ihre Stärke beim Erfassen von Konzentrationsspitzen. So liegt z. B. im Werk B der Mittelwert der TN_b-Laborwerte bei 5,7 und die Min- und Max-Werte bei 1,5 bzw. 11,8 mg/l, die Online-Werte hingegen liegen an den Tagen 21 bis 23 nahe an 15 mg/l. Ein ähnlicher Umstand zeigt sich beim Werk F zwischen Tag 12 und 15. Derartige Schwankungen müssen bei der Ableitung von TN_b-Anforderungen berücksichtigt werden.

Beim Werk F fallen ferner enorme Schwankungen der Online-Werte um die Tage 16 und 17 auf, die ihre Ursache in Verunreinigungen in der Probenzuleitung haben und deshalb von der weiteren Betrachtung/Bewertung ausgeklammert werden müssen.

Der Verlauf der berechneten N_{ges} - und N_{org} -Werte erbringt zum einen schon die ersten Hinweise zur Zusammensetzung des TN_b aus anorganischen und organischen Komponenten und zeigt zum anderen, dass TN_b -Spitzen sowohl von N_{ges} als auch von N_{org} verursacht sein können.

9.3 Anteile N_{org} am TN_b

Überblick

Abbildung 12 veranschaulicht die durchschnittlichen Anteile von N_{org} am TN_b inklusive der ermittelten Schwankungsbreiten. Beim Werk K wurden die NO_3 -Werte durch die starke Eigenfärbung derart verfälscht, dass N_{ges} und demzufolge N_{org} nicht ermittelt werden konnte, bzgl. Werk H2 wird auf die Ausführung zur Abbildung 10 verwiesen.

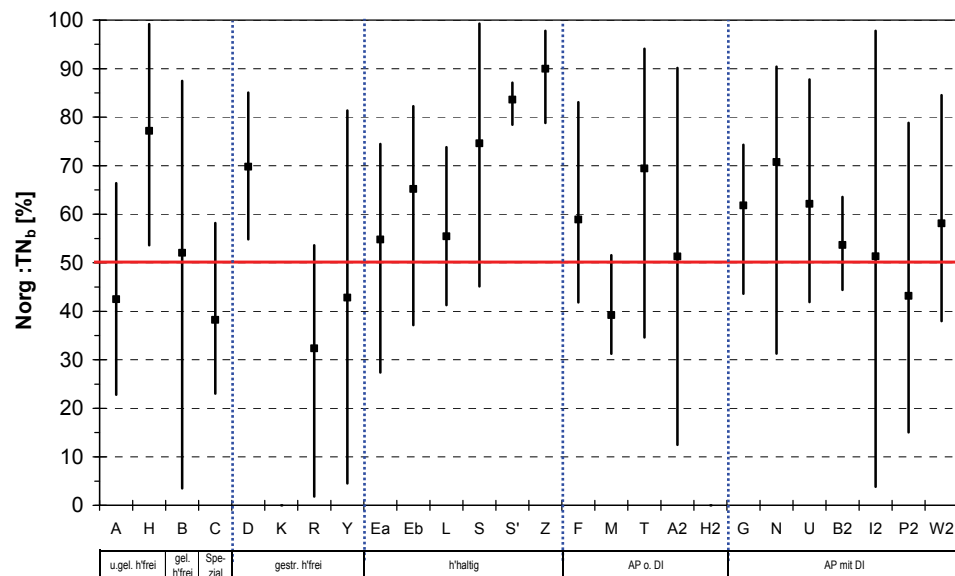


Abbildung 12: MW und Spannweiten (Min- und Max-Werte) der Anteile N_{org} am TN_b

Diskussion

Von den verbleibenden 24 Papierfabriken/Auswertungen liegen die N_{org} -Anteile in 6 Fällen unter 50 %, in 8 Fällen zwischen 50 und 60 % und in 10 Fällen teilweise deutlich über 60 %. In drei Viertel aller Fälle dominieren also organische Stickstoffverbindungen die TN_b -Konzentration.

Die schon länger zurückliegenden Untersuchungen der FST im Rahmen eines von der Industrie unterstützten Vorhabens (s. Kap. 3.2.4, [18]) wurden durch die Ergebnisse dieses Vorhabens in vollem Umfang bestätigt und nun durch eine Vielzahl von weiteren Untersuchungen untermauert.

Die ermittelten Spannweiten (= Min- und Max-Werte der N_{org} -Anteile) sind zum Teil enorm. Sie reichen von absoluten $\pm 5\%$ (Werk S') bis hin zu absoluten ± 30 bis 45% in den Werken B, Y A2 und I2. Eine systematische Zuordnung der ermittelten N_{org} -Anteile oder auch deren Schwankungsbreiten zu den verschiedenen Herkunftsbereichen ist mit den vorliegenden Daten nicht möglich.

Um dies zu klären, sind weitere Untersuchungen erforderlich, wie sie aktuell von der PTS im Rahmen des IGF-Projektes 16408N „TN_b-Verlauf Frischfaser“ für die Werke mit ausschließlichem Frischfasereinsatz durchgeführt werden.

Die wichtigste Erkenntnis aus der Betrachtung der N_{org} -Anteile am TN_b ist jedoch, dass TN_b-Spitzen nicht nur ausschließlich von anorganischen N-Komponenten hervorgerufen werden, sondern eben auch von den organischen N-Komponenten in den biologisch gereinigten Abwässern.

9.4 Vorschlag zu TN_b-Anforderungen

Variante A – differenzierte Anforderungen

In Anlehnung an den aktuellen Anhang 28 und die darin enthaltene Anforderung an N_{ges} als Konzentrationswert werden hier ebenfalls Konzentrationswerte für den TN_b vorgeschlagen. Da ein einheitlich hoher Konzentrationswert sicherlich nicht die Zustimmung aller beteiligten Kreise in der eAG Anhang 28 erfährt, müsste im Tabellenteil des Abschnittes C nach Herkunftsbereichen differenziert werden. Die folgenden Werte können nach den vorliegenden Untersuchungsergebnissen als einhaltbar angesehen werden.

- holzfrei & Spezial, holzfrei gestrichen: 15 mg/l
- holzhaltig: 30 mg/l
- AP ohne DI, AP mit DI: 25 mg/l

Zum Werk Z ist anzumerken, dass aufgrund der wenigen Werte und deren Streuung der Wert $MW+2s = 36,7$ mg/l erheblich über dem maximal gemessenen Konzentrationswert = $29,0$ mg/l liegt. Die Einhaltung der oben formulierten Anforderung von bis zu 30 mg/l für den Herkunftsbereich „holzhaltig“ sollte dennoch für das Werk Z möglich sein.

Variante B – einheitliche Anforderung mit Ausnahmen

Verfährt man im Sinne eines einfachen Aufbaus des Anhangs 28, könnte im Tabellenteil eine strengere Anforderung formuliert werden und in den nachfolgenden Nummern dann die entsprechenden Ausnahmen zu bestimmten Herkunftsbereichen. Denkbar wäre Folgendes:

- einheitliche Anforderung: 20 mg/l

mit folgender Ausnahme:

- Stammt das Abwasser aus der Herstellung von Papier, bei dem mehr als 50% des Faserstoffs deinkt oder gebleicht werden oder bei dem mehr als 90% Altpapier eingesetzt werden, kann abweichend eine Konzentration von bis zu 30 mg/l zugelassen werden.

Von der Industrie ist zu klären, ob weitere Ausnahmen mit aufgenommen werden müssen.

Offene Frage N_{ges} Zu prüfen und zu diskutieren ist noch, ob bei der Festlegung von geringen Anforderungen an den TN_b von z. B. bis 25 oder bis 30 mg/l, die bisherige Anforderung an $N_{ges} \leq 10$ mg/l beibehalten werden sollte, um das bisher erreichte ausgezeichnete Niveau hinsichtlich der anorganischen Komponenten zu erhalten.

9.5 Einfluss der abfiltrierbaren Stoffe auf den TN_b

Ziel und Randbedingungen der Betrachtung
AFS \leftrightarrow TN_b

Entsprechend dem CSB und N_{ges} werden zukünftig sicherlich die Parameter TOC und TN_b als abgabepflichtige Parameter definiert sein. Zwar spielen der N_{ges} derzeit bei der Abwasserabgabe und der TN_b vermutlich zukünftig nicht die dominierende Rolle, dennoch ist es wert zu prüfen, ob mit einer Reduzierung des AFS-Gehaltes auch eine Reduzierung des TN_b -Wertes einhergeht.

Hinsichtlich der Randbedingungen zur Auswahl der Wertepaare TN_{b_h} und TN_{b_f} gelten die entsprechenden Ausführungen wie bei der Betrachtung der Wechselwirkung „AFS \leftrightarrow TOC“ (s. Kap. 8.4).

Überblick

Abbildung 13 zeigt die verwertbaren Analyseergebnisse für alle von der PTS untersuchten Papierfabriken.

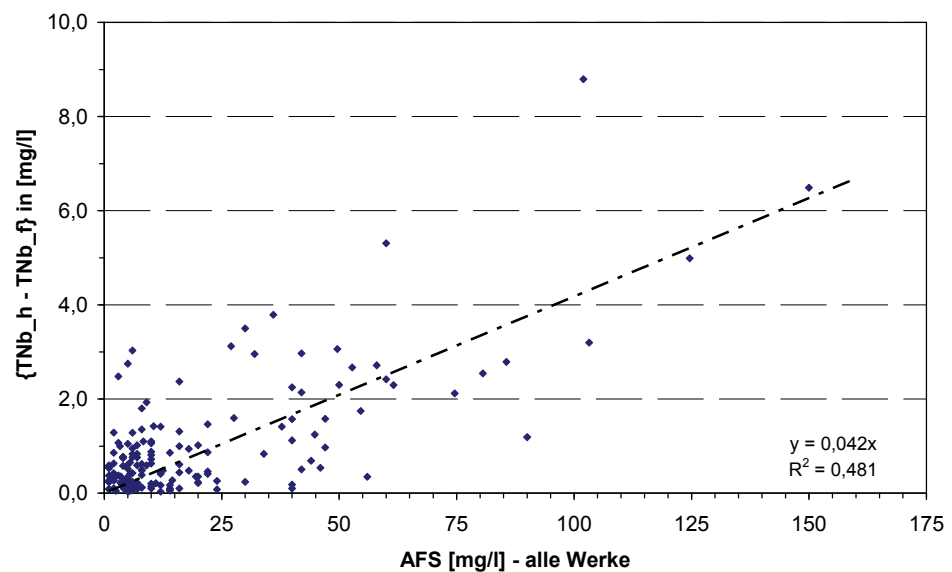


Abbildung 13: Differenz $\{TN_{b_h} - TN_{b_f}\}$ in Abhängigkeit von dem AFS-Gehalt

Diskussion

Die Betrachtung aller Werte zeigt, dass die abfiltrierbaren Stoffe den TN_b nur geringfügig erhöhen. Im Vergleich zu den TOC-Werten (s. **Abbildung 9**) verläuft die Regressionsgerade erwartungsgemäß deutlich flacher, das Bestimmtheitsmaß R^2 ist mit einem Wert knapp unter 0,5 schlechter als beim TOC.

Aufgrund der großen Streuung der Wertepaare in **Abbildung 13** konnten bei der differenzierten Betrachtung der Herkunftsbereiche bzw. einzelner Werke keine signifikant besseren Zusammenhänge erwartet werden. Für die noch akzeptab-

len Regressionsgeraden in den Herkunftsbereichen sind die Ergebnisse in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Erhöhung der TN_b-Werte durch AFS

	PF-Abw. allgemein	„holzfrei“	AP ohne DI
1 mg AFS/l \approx x mg TN _b /l	0,042	0,037	0,051
y mg AFS/l \approx 1 mg TN _b /l	24	27	20

Nur für die Werke D und T konnten die o. g. Zusammenhänge im Einzelfall bestätigt werden, in den Herkunftsbereichen „holzhaltig“ und „AP mit DI“ wurden aufgrund der wenigen Werte und deren großer Streuung keine darstellbaren Zusammenhänge gefunden.

Etwa 20 ... 30 mg/l AFS erhöhen den TN_b um 1 mg/l, daher ist der Einfluss der abfiltrierbaren Feststoffe eher als gering zu bewerten. Bei gut funktionierenden Nachklärungen mit AFS-Gehalten von ≤ 25 mg/l kann deshalb kein Potenzial zur Verringerung der TN_b-Ablaufwerte daraus abgeleitet werden. Liegen die AFS-Gehalte jedoch über 50 mg/l, so muss den Betreibern bewusst sein, dass die TN_b-Ablaufwerte doch um rund 2 mg/l oder entsprechend mehr erhöht werden.

10 Bewertung der Küvettentestergebnisse

Vorbemerkung Sämtliche in der PTS eingegangenen Proben wurden sowohl mittels TOC-TN_b-Laboranalysator als auch mit Küvettentest vermessen. Ziel war es zu ermitteln, ob und unter welchen Randbedingungen der TOC- und der TN_b-Küvettentest als zuverlässige Verfahren zur TOC- und TN_b-Analytik eingesetzt werden können und somit als kostengünstige Alternative zur Normmethode oder zu Online-Analysatoren zur Verfügung stehen.

Durchgeführte Auswertungen Zu diesem Zweck wurden die TOC_{HK}- den TOC_h-Werten in einem x-y-Diagramm gegenübergestellt und die Steigungen b der Regressionsgeraden sowie deren Bestimmtheitsmaß R² ermittelt. Die Auswertungen wurden für folgende Randbedingungen durchgeführt:

- in Abhängigkeit von dem AFS-Gehalt gestaffelt nach ≤ 10 , $< 10 \leq 25$ und > 25 mg/l
- in Abhängigkeit von dem Herkunftsbereich bzw. der jeweiligen Papierfabrik

Bewertungskriterien Um die Eignung der Küvettentests zur Abwasserüberwachung zu bewerten, wurden folgende, strenge Kriterien für die Regressionsgeraden definiert:

Tabelle 10: Strenge Kriterien zur Bewertung der Eignung der Küvettentests

Bewertung	Steigung b	Bestimmtheitsmaß R ²
„+“ = gut	$0,95 \leq b \leq 1,05$	$1 > R^2 \geq 0,90$
„o“ = mittel	$0,90 \leq b < 0,95$ od. $1,05 < b \leq 1,10$	$0,90 > R^2 \geq 0,80$
„-“ = mäßig	$0,90 > b > 1,10$	$R^2 < 0,80$

10.1 TOC-Bestimmung

Betrachtung nach AFS-Gehalten Sowohl bei niedrigen (AFS ≤ 10 mg/l) als auch bei mittleren (10 mg/l $<$ AFS ≤ 25 mg/l) AFS-Gehalten lag die Steigung nahe 1 und auch das jeweilige Bestimmtheitsmaß R² war mit einem Wert von $\approx 0,98$ sehr gut. Dennoch lagen eine Vielzahl von Wertepaaren deutlich ober- bzw. unterhalb der Winkelhalbierenden mit der Steigung b = 1. Es ist davon auszugehen, dass sich diese Werte gegenseitig „neutralisiert“ haben und so das o. g. gute Ergebnis erhalten wurde. Bei höheren AFS-Gehalten fiel auf, dass die Küvettenmethode zu niedrige Werte lieferte und auch das Bestimmtheitsmaß mit einem Wert von 0,92 niedriger lag als bei geringeren AFS-Gehalten

Die Auswertung allein nach AFS-Gehalten war also nur bedingt aussagekräftig. Bei höheren AFS-Gehalten und bei höheren TOC-Werten resultierten im Küvettentest tendenziell zu niedrige Werte.

Betrachtung der Papierfabriken/ Herkunftsbereiche

Die Steigungen b der Regressionsgeraden reichen von 0,91 (Werk L, Bereich „holzhaltige Papiere“) bis 1,18 (Werk B, Bereich „holzfrem & Spezial“). Daraus folgt, dass die TOC_{hK}-Werte von den Analysator-Werten um -10% ... +20% nach unten bzw. oben abweichen. Sofern diese Abweichung systematisch und mit einem hohen Bestimmtheitsmaß R^2 verbunden ist, können die TOC_{hK}-Werte mittels b korrigiert werden, um so den „wahren“ TOC-Wert zu berechnen. Diese Kombination ist jedoch nicht in allen Fällen vorhanden, s. Tabelle 11.

Tabelle 11: Bewertung der TOC_{hK}-Werte anhand der ermittelten Steigungen b und der Bestimmtheitsmaße R^2 der Regressionsgeraden

Herkunftsbereich	holzfrem & Spezial				holzfrem gestrichen			holzhaltig		
	A	H	C	B	D	K	R	E	L	S'
Werk	A	H	C	B	D	K	R	E	L	S'
b	+	+	+	-	○	○	+	○	○	+
R^2	+	○	-	+	-	-	○	+	+	○
Herkunftsbereich	AP ohne DI				AP mit DI					
	F	M	T	A2	G	U	B2			
Werk	F	M	T	A2	G	U	B2			
b	+	+	○	○	+	○	○			
R^2	+	+	+	-	○	-	-			

Die besten Resultate lieferte der TOC-Küvettest in den Gruppen „holzfrem & Spezial“, „holzhaltig“ sowie „AP ohne DI“. Allerdings zeigen die Ergebnisse, dass seine Anwendung in den Werken C und A2 nicht zu empfehlen ist. Unter Umständen könnte durch Hinzunahme weiterer Analysen ein verbesserter Zusammenhang herausgearbeitet werden. Mittel bis mäßige Ergebnisse wurden in den Herkunftsbereichen „holzfrem gestrichen“ und „AP mit DI“ gefunden. Diese beiden Herkunftsbereiche beinhalten auch die Werke, in denen im Mittel die höchsten TOC-Konzentrationen gemessen worden sind. Insofern decken sich die hier ermittelten Ergebnisse mit denen aus der Betrachtung nach den AFS-Gehalten.

Schlussfolgerung

Beide Betrachtungen – nach AFS-Gehalten und nach Herkunftsbereichen – lassen keine eindeutige Aussage über die Anwendbarkeit des TOC-Küvettestes zu. Über alle untersuchten Werke hinweg wurden sowohl gute Übereinstimmungen mit den TOC-Analysatorwerten gefunden als auch mittlere bis mäßige.

Die Untersuchung weiterer Proben könnte u. U. in Einzelfällen die Zusammenhänge verbessern. Ideal wäre z. B. die Analyse von 50 oder mehr Proben, um so eine ausreichende statistische Grundgesamtheit zu erhalten. Den vom Trend her schlechter werdenden Ergebnissen bei höheren AFS-Gehalten und TOC-Konzentrationen könnte durch Verdünnungsreihen entgegengewirkt werden.

Die hier gefundenen uneinheitlichen Ergebnisse decken sich auch mit den Aussagen aus der Industrie, dass manche Werke mit dem TOC-Küvettest recht zufrieden sind, andere Werke wiederum nicht und seine Anwendung eingestellt haben.

10.2 TN_b-Bestimmung

Betrachtung nach AFS-Gehalten Der eingesetzte Küvettentest hatte einen Messbereich von 1 ... 16 mg/l, d.h. bei höheren Werten wurden die Proben verdünnt. Im Vergleich zu den Analysator-Werten resultieren im Küvettentest i. M. durchgängig niedrigere Werte im Bereich von -3 ... -7 %. Ein systematischer Einfluss des AFS-Gehalts liegt nicht vor. Die Bestimmtheitsmaße R² sind mit Werten von 0,90 ... 0,95 recht gut, so dass anhand der Steigungen auf den „wahren“ TN_b-Wert umgerechnet werden könnte. Wie schon beim TOC-Küvettentest, liegen auch hier viele Wertepaare deutlich ober- bzw. unterhalb der Geraden mit der Steigung b = 1. Die in einzelnen Proben doch recht große Abweichung nach unten kann nicht mit einem unzureichenden Aufschluss der Feststoffe erklärt werden, da deren Beitrag zum TN_b vergleichsweise gering ist (s. Kap. 9.5), insbesondere in den Proben mit einem AFS-Gehalt bis 25 mg/l.

Betrachtung der Papierfabriken/ Herkunftsbereiche Im Unterschied zum TOC-Küvettentest fielen hier einige Werke auf, bei denen b zwar nahe bei 1 lag, das korrespondierende R² aber z. T. deutlich schlechter als 0,80 war. Die Anwendung des TN_b-Küvettentests ist hier sehr kritisch zu sehen. Darunter sind Werke, deren mittlerer AFS-Gehalt bei < 10 mg/l lag. In diesen kann also eine Störung durch Feststoffpartikel ausgeschlossen werden. Einzig im Herkunftsbereich „AP ohne DI“ (s. Tabelle 12) stimmen die Küvetten- mit den Analysator-Werten recht gut überein. Hier wurden im Mittel auch die höchsten TN_b-Konzentrationen gemessen, d. h. viele Proben müssten verdünnt werden, was offensichtlich den Einfluss von Störfaktoren zurückgedrängt hat.

Tabelle 12: Bewertung der TN_b_hK-Werte anhand der ermittelten Steigungen b und der Bestimmtheitsmaße R² der Regressionsgeraden

Herkunfts- bereich	holzfrei & Spezial				holzfrei gestrichen			holzhaltig		
	A	H	C	B	D	K	R	E	L	S'
b	+	-	o	-	+	o	-	-	o	+
R ²	o	-	-	-	-	-	+	+	+	-
Herkunfts- bereich	AP ohne DI				AP mit DI					
	F	M	T	A2	G	U	B2			
b	+	+	+	o	-	+	-			
R ²	+	+	o	+	-	-	-			

Schlussfolgerung Wie schon beim TOC, war auch beim TN_b-Küvettentest die Betrachtung allein nach den AFS-Gehalten nur bedingt aussagekräftig. Die Untersuchung der einzelnen Werke zeigte, dass bei 10 der 17 Werke die Anwendung des TN_b-Küvettentests kritisch zu sehen ist. Dies betrifft auch Werke mit geringen AFS-Gehalten und, mit Ausnahme von „AP ohne DI“, alle Herkunftsbereiche. Zur Verbesserung der Zusammenhänge wird auf die Aussagen beim TOC verwiesen.

10.3 Kostenabschätzung Küvettentest vs. Online-Analysatoren

Vorbemerkung Mit der Einführung der Parameter TOC und TN_b muss auch die Analytik bei der Eigenüberwachung angepasst werden. Eine Vergabe an externe Labors dürfte wegen des großen Aufwandes (z. B. Probenversand) und wegen der zeitlichen Verzögerung der Ergebnisübermittlung in den meisten Fällen ausscheiden. Für beide Parameter stehen Küvettentests zur Verfügung, als Alternativen Labor- oder Online-Analysatoren. Zwar sind Online-Geräte um 5 ... 10 T€ teurer als Laborgeräte, doch rechtfertigen die damit verbundenen Vorteile (kontinuierliches Monitoring der Ablaufwerte, Einbindung in des PLS, etc.) diese Mehrausgaben.

Für die Alternativen „Küvettentest“ und „TOC/TN_b-Online-Analysator“ wird im Folgenden eine Kostenbetrachtung durchgeführt, um vor allem den kleinen und mittleren Unternehmen eine Entscheidungshilfe zu geben.

Überblick

Es wird von einer arbeitstäglichen TOC- und TN_b-Bestimmung ausgegangen. Der wöchentliche Aufwand für Probenahme und Analytik beträgt etwa 3,5 Mann-Stunden. Sofern noch nicht vorhanden, sind geringe Investitionen für Photometer, Heizblock und Kleinteile erforderlich. Gemäß den Erfahrungen der PTS kostet eine TOC-Messung knapp 5 € und eine TN_b-Bestimmung knapp 4 €. Die jährlichen Aufwendungen summieren sich auf knapp 8 T€. Ist das Equipment (Photometer, Heizblock etc.) schon vorhanden, fallen immer noch rund 7 T€ an.

Tabelle 13: Kostenbetrachtung „Küvettentest“ (oben) und „TOC/TN_b-Online-Analysator“ (unten)

TOC- und TNb-Küvettentests									
	IK	Nutzungsdauer, Abschreibung		VM ²⁾	Personalaufwand ³⁾		-	Gesamtkosten	
	T€	a	T€/a	€/Wo.	h/Wo.	T€/a	-	T€/a	
Photometer	3,3	6,0	0,55				-	0,6	
Heizblock, Rüttler	1,5	6,0	0,24				-	0,2	
Sonstiges ¹⁾	0,6	3,0	0,19	62,4			-	3,4	
					3,50	3,64	-	3,6	
1) Küvettenständer, Pipetten, Timer									7,9
2) Küvetten, Pipettenspitzen, Prüflösungen: 1 TOC-/TNb-Bestimmung = 4,94 / 3,98 €									
3) 3,5 h für je 7 TOC-/TNb-Messungen; 20 €/h inkl. AG-Anteil; 52 Wo. bzw. je 364 Analysen/a									
TOC-TNb-Online-Messgeräte									
	IK	Nutzungsdauer, Abschreibung		BK	Personalaufwand		Option: 2-Kanal	Gesamtkosten	
	T€	a	T€/a ¹⁾	T€	h/Woche	T€/a ²⁾	T€	T€/a ³⁾	
MW	35	9	4,0	1,8	1,5	1,6	3,3	7,5	
von	30	6	3,1	1,0	0,5	0,5	2,5	5,3	
bis	42	12	5,8	3,8	3,0	3,1	4,5	9,7	
1) um den maximalen Bereich der Abschreibungskosten zu ermitteln, wurden die niedrigsten IK mit der längsten Nutzungsdauer verrechnet und umgekehrt									
2) 52 Wo./a, 20 €/h inkl. AG-Anteil									
3) ohne Option "2-Kanal"									

Der untere Teil der Tabelle 13 ist mit Unterstützung der vier Messgerätehersteller MGH I bis IV (vgl. Tabelle 6) entstanden, die die Teststellungen in den Werken durchgeführt haben. Folgende Positionen wurden schriftlich abgefragt:

1. **Investitionskosten IK:** anschlussfertiger Budgetpreis inkl. Aufstellung und Einweisung; eine Anbindung ans Prozessleitsystem der Kläranlage sollte vorgesehen sein
2. **Personalaufwand:** Betreuungsaufwand durch Mitarbeiter der Papierfabrik in Mannstunden pro Woche oder pro Monat für Sichtkontrolle, Kalibrierung, Nachfüllen der Chemikalien, Reinigung etc.
3. **Betriebskosten** pro Jahr, d. h. Stromverbrauch, ggf. Luftaufbereitung, Chemikalienverbrauch, als einzelne Positionen oder in Summe
4. **Nutzungsdauer:** Ca.-Betriebsdauer in Jahren bis zum Ersatz des Gerätes als Grundlage für die **Abschreibung**
5. **Reparatur-/Wartungs-/Instandhaltungskosten** pro Jahr; ggf. als Wartungsvertrag durch Messgerätehersteller pro Jahr
6. **OPTION 2-Kanal-Ausführung:** Kosten für eine Anbindung einer 2. Probenahmestelle, z. B. Zulauf biologische Klärstufe

Nicht jeder Hersteller beantwortete alle Positionen im Einzelnen, weshalb die Angaben zur Nr. 5 in der **Tabelle 13** in die Spalte BK integriert wurden. Mehrfach wurden zu den einzelnen Positionen Bereiche „von .../bis ...“ genannt. Die Zeile „MW“ enthält den Durchschnittswert aller Angaben, die Zeile „von“ die niedrigste Angabe, die Zeile „bis“ die höchste Angabe.

Im Mittel ergeben sich jährliche Gesamtaufwendungen von 7,5 T€, bei einer Spanne von 5,3 ... 9,7 T€. Sowohl die Angaben zum Personalaufwand als auch zu den Betriebskosten variieren stark von 0,5 ... 3,5 h/Woche bzw. von 1 ... 3,8 T€/a. Hintergrund sind die Randbedingungen der jeweiligen Applikation. So führen „problematische“ Abwässer (höhere AFS-Gehalte, hohes Kalkabscheidepotenzial, etc.) naturgemäß zu höheren Gesamtaufwendungen.

Für eine 2-Kanal-Ausführung sind zusätzliche Ausgaben i. H. v. ca. 3,5 T€ erforderlich. Durch Anbindung an das Prozessleitsystem sind aber dann die Voraussetzungen geschaffen, den Betrieb einer ARA weiter zu automatisieren, z. B. Nährstoffdosierung, frühzeitige Steuerung des Sauerstoffeintrages etc.

Bewertung/ Diskussion

Die jährlichen Gesamtaufwendungen für den Küvettentest bzw. für TOC-TN_b-Online-Analysatoren liegen in einer identischen Größenordnung um 7,5 T€.

Ein Online-Analysator erfordert eine im Vergleich zu den Küvettentests deutlich höhere Primärinvestition. Als erheblicher Vorteil kann aber der geringere Personaleinsatz gewertet werden. Dies kann vor allem für kleine und mittlere Unternehmen entscheidend sein, da dort die Personaldecke im Kläranlagenbereich dünner ist als bei größeren Unternehmen oder die Aufgaben der Abwasserüberwachung von anderen Bereichen mit übernommen werden müssen.

Vorteil des Küvettentests ist, dass er einfach in der Durchführung und schnell von mehreren Mitarbeitern zu erlernen ist. Hierdurch wird eine gewisse Flexibilität gewährleistet. Zur Betreuung eines Online-Gerätes sind eine Schulung und eine gewisse Erfahrung erforderlich, der ordnungsgemäße Betrieb eines Online-Gerätes hängt ganz wesentlich von der Sorgfalt des Verantwortlichen ab.

11 Wirtschaftliche Bedeutung der Vorhabensergebnisse

Vorbemerkung	Die Bedeutung der Vorhabensergebnisse sollte nicht im Aufzeigen von Einsparpotenzialen für die kmU der Papierindustrie liegen, sondern der Beitrag bestand primär darin, dass die bestehende Wettbewerbsfähigkeit durch die Vorhabensergebnisse erhalten bleibt und durch die Überarbeitung des Anhangs 28 und durch den Parameterersatz Mehrbelastungen vermieden werden. Es wurden vier mögliche Risiken identifiziert, von denen die ersten beiden u. g. ohne die Vorhabensergebnisse zu teilweise fatalen Mehrbelastungen geführt hätten.
Risiko 1 - Verschärfung der Anforderungen	Die Anwendung eines einheitlichen Faktors von gleich 3,33 oder auch sortenspezifischer Faktoren hätte unweigerlich für eine Vielzahl von Papierfabriken zu einer Verschärfung der Anforderungen geführt. Dies würde die Probleme mit der Einhaltung von CSB- bzw. zukünftig TOC-Grenzwerten drastisch vervielfältigen. Bereits im Jahr 2007 hatte fast jede vierte Papierfabrik Probleme damit, im Jahr 2004 war es nur jede fünfte. Die dann unter Umständen erforderlichen Maßnahmen zur weitergehenden Abwasserreinigung wären für die deutsche Papierindustrie finanziell nicht tragbar. Ein ähnliches Bild ergibt sich bei den Stickstoffwerten: im Jahr 2004 gaben 8 %, im Jahr 2007 bereits 11 % der Papierfabriken Probleme bei der Einhaltung von Stickstoffgrenzwerten an
Risiko 2 – Einsparungen bei der Abwasserabgabe entfallen	Strengere Überwachungswerte würden in vielen Fällen dazu führen, dass die von den Betreibern erklärten niedrigeren Überwachungswerte zurückgenommen werden müssten. Die Einsparungen an Abwasserabgabegebühren würden sich reduzieren. Können die Anforderungen nicht mehr eingehalten werden, würde sich die zu zahlende Abwasserabgabe verdoppeln und im schlimmsten Fall durch Strafabgaben noch weiter erhöhen. Bei Überschreitung der Überwachungswerte könnten ferner die gezahlten Abgaben nicht mehr mit den Investitionen zur Verbesserung der Abwasserqualität verrechnet werden.
Risiko 3 – Höhe der Schadeinheiten für TOC und TN_b unklar	Derzeit völlig unklar ist die Höhe der Schadeinheiten [25] für den TOC und TN _b . Je nach Festlegung sind Einsparungen oder Mehrbelastungen denkbar. Da Gebührenreduzierungen eher als unwahrscheinlich einzustufen sind, wird es wohl zu Mehrbelastungen kommen, falls die Schadeinheiten für alle Branchen – wie derzeit – gleich sein werden. Diesem Risiko könnte durch die Definition branchenspezifischer Schadeinheiten entgegengewirkt werden.
Risiko 4 - Mehrbelastung bei der Abwasseranalytik	Trotz des Parameterersatzes wird man die Parameter CSB und N _{ges} für einen geschätzten Zeitraum von wenigstens 2 bis 5 Jahren weiterhin messen müssen, denn die gesamten Erfahrungen zum Betrieb einer ARA beruhen seit Jahrzehnten auf diesen Parametern. Dies führt zu jährlichen Kosten von im Mittel 7,5 T€. Diese Mehrbelastung ist im Vergleich zu den Risiken 1 und 2 moderat und kann als tragbar eingestuft werden.

Überprüfungsfrist Trotz der umfangreichen Erkenntnisse aus der Untersuchung/Auswertung von insgesamt 24 Papierfabriken ist nach Ansicht der PTS dringend anzuraten, für den revidierten Anhang 28 eine Art „Überprüfungsfrist“ von wenigstens drei Jahren einzuräumen, sofern dies rechtlich machbar ist.

Hintergrund sind in erster Linie die noch nicht abzuschätzenden Unwägbarkeiten und Unsicherheiten, die mit der Einführung der neuen Parameter TOC und TN_b verbunden sind. In diesem Zeitraum müssen sowohl die Betriebe als auch die Behörden weitere Erfahrungen zu den neuen Parametern sammeln und zusammenstellen. Eine Überprüfung der neu formulierten Anforderungen und ggf. eine Anpassung könnte dann im Rahmen weniger Sitzungen der eAG Anhang 28 durchgeführt werden.

Resümee Ohne die Vorhabensergebnisse wäre die Revision des Anhangs 28 im Abschnitt C „Anforderungen an das Abwasser für die Einleitungsstelle“ nicht möglich gewesen. Das übergeordnete Forschungsziel des Vorhabens, die Ableitung einhaltbarer Anforderungen für die neuen Parameter TOC und TN_b, wurde erreicht

Ansprechpartner für weitere Informationen:

Dr. Hans-Jürgen Öller
Tel. 089/12146-465
hans-juergen.oeller@ptspaper.de

Papiertechnische Stiftung PTS
Heißstraße 134
80797 München
Tel. (089) 1 21 46-0
Fax (089) 1 21 46-36
e-Mail: info@ptspaper.de
www.ptspaper.de

Glossar

Abkürzung	Bedeutung	Dim.
Abw	Abwasser	-
AbwAG	Abwasserabgabengesetz	-
AbwV	Abwasserverordnung	-
AFS	abfiltrierbare Feststoffe	mgTS/l
AiF	Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen	-
AP	Altpapier	-
AOX	Adsorbierbare organische Halogenverbindungen	mg Cl/l
ARA	Abwasserreinigungsanlage	-
BayLfU	Bayerisches Landesamt für Umwelt	-
BDI	Bundesverband der Deutschen Industrie	-
B/L	Bund/Länder	-
BMK	Bruttomaschinenkapazität	t/d, t/a
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit	-
BVT	Beste verfügbare Techniken	-
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf	mg O ₂ /l
DIP	Deinked Pulp (deinktes Altpapier)	-
DOC	Dissolved Organic Carbon (gelöster organischer Kohlenstoffgehalt)	mg C/l
eAG	erweiterte Arbeitsgruppe	-
FAS	Formamidinsulfinsäure	-
FB	Forschungsbericht	-
FST	Forschungsstelle	-
HS	Holzstoff	-
IVU	Integrierte Verminderung und Vermeidung der Umweltverschmutzung	-
Kj	Kjehldahl-Stickstoff (s. a. TKN)	mg N/l
kmU	klein und mittelständisches Unternehmen	-
Lato-N	mittels Küvettentest bestimmter TN _b	mg N/l
MA	Mindestanforderungen	-
MGH	Messgerätehersteller	-
N	Stickstoff	-
N _{ges}	N _{gesamt} = Summe aus NH ₄ ⁺ -N, NO ₂ ⁻ -N und NO ₃ ⁻ -N	mg N/l
NH ₄ ⁺ -N	Ammonium-Stickstoff	mg N/l
NO ₂ ⁻ -N	Nitrit-Stickstoff	mg N/l
NO ₃ ⁻ -N	Nitrat-Stickstoff	mg N/l
PA	Projekt begleitender Ausschuss	-
PF	Papierfabrik	-
Prod	Produktionsmenge	t/d, t/a
PTS	Papiertechnische Stiftung	-

Fortsetzung Glossar

RL	Richtlinie	-
SdT	Stand der Technik	-
SE	Schadeinheit	kg „Parameter“/a
TKN	Total Kjehldahl Nitrogen	mg N/l
TN _b	Total Nitrogen bound	mg N/l
TOC	Total Organic Carbon	mg C/l
TS	Trockensubstanz	-
UBA	Umweltbundesamt	
VDP	Verband Deutscher Papierfabriken e. V.	
WHG	Wasserhaushaltsgesetz	-

Statistische Größen

Max	Maximalwert
Median	Medianwert; gibt den Wert an, unterhalb bzw. oberhalb dessen 50 % der Messwerte liegen
Min	Minimalwert
MW	arithmetrischer Mittelwert
MW+2s	MW plus zweifache Standardabweichung
n	Anzahl der Messwerte
Q95, Q80	95% bzw. 80%-Quantil bzw. -Perzentil; geben den Wert an, unterhalb dessen 95 bzw. 80 % der Messwerte liegen
s	Standardabweichung als Maß für die absolute Schwankungsbreite der Messwerte
Var.koeff.	Variationskoeffizient; berechnet durch s/MW, ist ein Maß für die relative Schwankungsbreite der Messwerte

Indizes

_b	Brutto
_f	filtriert
_h	homogenisiert
_K	Küvette
_o	Online-Analysator
_sp	produktionsspezifischer (Fracht-)Wert bezogen auf reale Bruttoproduktionsmenge, z.B. Abw_sp = spezifische Abwassermenge in l/kg

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Bindungsarten des Stickstoffs und zugehörige Bestimmungsmethoden	8
Abbildung 2: Ableitung der spezifischen TOC-Frachtenforderung aus der CSB-Mindestanforderung mittels verschiedener CSB:TOC-Faktoren	10
Abbildung 3: Realisierter Untersuchungsumfang - blauer/gelber Hintergrund: von PTS untersucht/ausgewertet	12
Abbildung 4: Schematische Darstellung der untersuchten Zusammenhänge/ Abhängigkeiten bei den neuen Parametern TOC und TN_b	16
Abbildung 5: CSB:TOC-Faktoren der untersuchten Herkunftsbereiche	19
Abbildung 6: MW sowie MW+2*s von TOCsp aller Papierfabriken	21
Abbildung 7: TOC-Online- und Labor-Werte der Werke B und U	23
Abbildung 8: TOCsp-Ganglinie des Werkes M	24
Abbildung 9: Differenz $\{CSB_h - CSB_f\}$ (oben) und $\{TOC_h - TOC_f\}$ (unten) in Abhängigkeit von dem AFS-Gehalt	27
Abbildung 10: MW sowie MW+2*s von TN_b aller Papierfabriken	28
Abbildung 11: TN_b -Online- und Labor-Werte der Werke B und F	30
Abbildung 12: MW und Spannweiten (Min- und Max-Werte) der Anteile N_{org} am TN_b	31
Abbildung 13: Differenz $\{TN_b_h - TN_b_f\}$ in Abhängigkeit von dem AFS-Gehalt	33

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: TOC- und CSB-Gehalte sowie deren Verhältnis bei definierten Einzelstoffen und bekannter Konzentration	7
Tabelle 2: Erste Erkenntnisse zu TN_b -Werten und deren N_{org} -Anteil aus 2001	9
Tabelle 3: Anzahl (n) und Art (Probe) der untersuchten Proben	13
Tabelle 4: Angewendete Messmethoden bei der Wasseranalytik im Labor	14
Tabelle 5: Anzahl der zur Verfügung gestellten TN_b - und TOC-Daten	14
Tabelle 6: Überblick zu den durchgeführten Teststellungen	15
Tabelle 7: Kurzcharakterisierung der untersuchten/ausgewerteten Werke	17
Tabelle 8: Erhöhung der TOC-Werte durch AFS	27
Tabelle 9: Erhöhung der TN_b -Werte durch AFS	34
Tabelle 10: Strenge Kriterien zur Bewertung der Eignung der Küvettentests	35
Tabelle 11: Bewertung der TOC _{hK} -Werte anhand der ermittelten Steigungen b und der Bestimmtheitsmaße R^2 der Regressionsgeraden	36
Tabelle 12: Bewertung der TN_b _{hK} -Werte anhand der ermittelten Steigungen b und der Bestimmtheitsmaße R^2 der Regressionsgeraden	37
Tabelle 13: Kostenbetrachtung „Küvettentest“ (oben) und „TOC/ TN_b -Online-Analysator“ (unten)	38

Literaturverzeichnis

- 1 N.N.
Richtlinie 96/61 EG des Rates vom 24. September 1996 über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung, Abl. EG v. 10.10.1996 Nr. L 257/26; zuletzt geändert durch Richtlinie 2003/87/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 13. Oktober 2003 (ABl. L 275 S. 32 vom 25. 10.2003)
- 2 N.N.
Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (Wasserrahmenrichtlinie, WRRL) 2000/60/EG vom 23. Oktober 2000 (2000/60/EG) Abl. L 327/1; geändert durch Entscheidung Nr. 2455/2001/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. November 2001 (ABl. L 331 vom 15.12.2001)
- 3 N. N.
Verordnung über Anforderungen für das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung AbwV) vom 21.03.1997 (BGBl. I 566), in der Neufassung vom 17.06.2004 (BGBl. I S.1108, 2625)
- 4 N.N.
Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts (Wasserhaushaltsgesetz – WHG) in der Fassung der Bekanntmachung vom 19.08.2002 (BGBl. I S. 3245), zuletzt geändert durch Art. 2 G v. 25.06.2005 (BGBl. I S. 1746)
- 5 N.N.
Workshop „Neue Anforderungen an Abwassereinleitung unter Berücksichtigung integrierter medienübergreifender Aspekte“, 28.-29.09.2004, BMU – Bonn, im Rahmen des UBA-Forschungsvorhabens „Studie und Workshop zum Stand der Technik der Abwasservermeidung und -behandlung“ Auftraggeber: Umweltbundesamt, 2004 -2005, FKZ: 204 26 321
Quelle: <http://www.koeppke.com/de/workshop.htm>
- 6 THIEL R. (VDP e.V.), persönliche Mitteilung, 07.03.2007
Entwurf „Leitfaden für branchenspezifische Arbeitsgruppen zur Überprüfung und Anpassung des Standes der Technik unter Berücksichtigung des integrierten, medienübergreifenden Ansatzes des § 7a WHG“ Überarbeitung vom 16.01 .2006
- 7 SUHR M. (Umweltbundesamt), persönliche Mitteilung, 20.03.2007
- 8 JUNG. H., DEMEL I. und B. GÖTZ
Wasser- und Abwassersituation in der deutschen Papierindustrie – Ergebnisse der Wasserumfrage 2007
Wochenblatt für Papierfabrikation **137**, 280 - 283 (2009) Nr. 6/7
- 9 SPÖRL R., WAGENKNECHT A. und H.-J. ÖLLER
Neue Erkenntnisse zum stofflichen Charakter der organischen Restbelastung
PTS-Forschungsbericht zum Vorhaben AiF 13279 BR
Quelle: http://www.ptspaper.de/live/dokukategorien/dokumanagement/psfile/file/6/AiF_1327941fde932d4083.pdf
- 10 HAMM U., KERSTEN A. und H.-J. ÖLLER
Entwicklung von Analysenverfahren zur Aufschlüsselung des Rest-CSB in biologisch gereinigten Abwässern; Abschlussbericht zum INFOR-Projekt 58
Darmstadt/München 2005, 95 S.
- 11 KERSTEN A., HAMM U., SCHABEL S. und H.-J. ÖLLER
Analyse von Papierfabrikationsabwässern vor dem Hintergrund verschärfter EU-Anforderungen ipw – Das Papier, 90 – 99 (2006) Nr. 6

- 12 N.N.
Positionspapier zu den Entwürfen zur Änderung des Abwasserabgabengesetzes und der Abwasserverordnung, BDI (Hrsgb), 18. November 2003
Quelle: <http://www.bdi-online.de/dokumente/umweltpolitik/abw1.doc>
- 13 MÖBIUS C. H.
Abwasser der Papier- und Zellstoffindustrie, 3. Aufl., November 2002, Revision Dezember 2009
Quelle: <http://www.cm-consult.de>, Datei „AbwasserCM_309.pdf“
- 14 WEINBERGER G. und I. DEMEL
Qualitätskontrolle von Kreislauf- und Restabwässern der Papiererzeugung durch gekoppelte Online-Messung von CSB, Färbung und Salzfracht, PTS-Forschungsbericht 05/2002 zum Vorhaben AiF 12297
- 15 ÖLLER H.-J. und S. BIERBAUM
Erhöhung der Wirtschaftlichkeit oxidativer Verfahrensstufen zur Qualitätsverbesserung von Abwässern der Papierindustrie, PTS-Forschungsbericht (Mai 2002) zum Vorhaben AiF 12168
Quelle:
http://www.ptspaper.de/live/dokukategorien/dokumanagement//30/AiF_121683cf1ea6b8a738.pdf
- 16 BIERBAUM S.
Verringerung des Frischwasserbedarfs durch Wiederverwendung biologisch gereinigter und ozonbehandelter Wässer, PTS-Forschungsbericht (Mai 2006) zum Vorhaben AiF 13912
Quelle:
http://www.ptspaper.de/live/dokukategorien/dokumanagement//psfile/file/56/AiF_139124462ec27321aa.pdf
- 17 ÖLLER H.-J. und S. BIERBAUM
Verbesserung der Wirtschaftlichkeit der Ozonbehandlung von Abwässern der Papierindustrie durch Auswahl geeigneter Regelparameter, PTS-Forschungsbericht (Mai 2003) zum Vorhaben AiF13095, Quelle:
http://www.ptspaper.de/live/dokukategorien/dokumanagement/psfile/file/48/AiF_1309541459dfd5601e.pdf
- 18 DEMEL I. und G: WEINBERGER
Bericht an den VDP e. V. zum INFOR-Projekt „TOC und TN_b im Ablauf Vorfluter von ARA der Papierindustrie“, September 2001, 17 S., (unveröffentlicht)
- 19 ÖLLER H.-J.
Stand der Überarbeitung des Anhangs 28 der AbwV im Hinblick auf die neu zu berücksichtigenden Summenparameter TOC und TN_b
IN: PTS-Seminar MT 1015, Membrantechnik in der Papierindustrie, 04.-05.05.2010, PTS München, B. Simstich und H.-J. Öller (Hrsg.)
- 20 N.N.
Allgemeine Rahmen-Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Rahmen-AbwVwV), Anhang 19 B, Teil B, 4. März 1992 (GMBI. 1992, Nr. 10, s. 180 – 181)
- 21 N.N.
Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) – Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry (BREF – Pulp and Paper) (Dec. 2001), World Trade Center Seville / Spain; Quelle:
<http://eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm>

- 22 N.N.
Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU) – Referenzdokument über die Besten Verfügbaren Techniken (BVT) in der Zellstoff- und Papierindustrie; mit ausgewählten Kapiteln in deutscher Übersetzung; Berlin: Umweltbundesamt (ohne Jahresangabe); Quelle:
<http://www.bvt.umweltbundesamt.de/archiv/zellstoffundpapierindustrie.pdf>
- 23 DEMEL I., SCHMID F. und U. HAMM
Einsatz von nachgeschalteten Filtrationsanlagen zur Verbesserung der Ablaufqualität in biologischen Abwasserreinigungsanlagen
Abschlussbericht zum INFOR-Projekt Nr. 14, 60 S., München/Darmstadt 2001
- 24 SCHMID F., HAMM U., NAHRATH CH. und I. DEMEL
Filtrationsanlagen zur Verbesserung der Ablaufqualität in biologischen Abwasserreinigungsanlagen
Wochenblatt für Papierfabrikation **130**, 309 – 311 (2002) Nr. 5
- 25 N. N.
Gesetz über Abgaben für das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserabgabengesetz – AbwAG) 4. Novelle vom 06.07.1994, in der Fassung der Bekanntmachung vom 18.01.2005 (BGBl I Nr. 5 vom 25.01.2005 s. 117; geändert am 31.07.2009 BGBl. I S. 2585)