

# **Abwasserreinigung und Wasserkreislaufführung in der Papierindustrie – Weiterentwicklung deutscher Techniken für den chinesischen Markt –**

Dem Fachbereich Bauingenieurwesen und Geodäsie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)  
vorgelegte

**DISSERTATION**

von

**M.Eng. Guomin Zhang**  
aus Fujian, VR China

Darmstadt, im April 2013

<b>INHALTSVERZEICHNIS</b> .....	<b>VI</b>
<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b> .....	<b>X</b>
<b>TABELLENVERZEICHNIS</b> .....	<b>XVIII</b>
<b>1 EINFÜHRUNG</b> .....	<b>1</b>
1.1 HINTERGRUND UND MOTIVATION .....	1
1.2 ZIELE UND AUFGABENSTELLUNG .....	4
1.3 PLANUNG UND ABLAUF.....	5
<b>2 WISSENSCHAFTLICHER UND TECHNISCHER STAND</b> .....	<b>6</b>
2.1 PAPIERINDUSTRIE IN DEUTSCHLAND UND IN CHINA .....	6
2.1.1 Allgemeines .....	6
2.1.1.1 Rohstoffzusammensetzung zur Zellstoff- und Papierherstellung .....	6
2.1.1.2 Aufschlussverfahren .....	6
2.1.2 Papierindustrie in Deutschland .....	8
2.1.2.1 Produktion und Verbrauch von Papier, Karton und Pappe .....	9
2.1.2.2 Import und Export von Holzstoff, Zellstoff und Altpapier .....	10
2.1.2.3 Rohstoffverbrauch und -struktur der Papierindustrie.....	12
2.1.2.4 Herstellungsverfahren der Zellstoffherstellung .....	14
2.1.2.5 Kurzzusammenfassung.....	16
2.1.3 Papierindustrie in China .....	16
2.1.3.1 Produktion, Verbrauch und Außenhandel von Papier, Karton und Pappe .....	17
2.1.3.2 Import und Export von Holzstoff, Zellstoff und Altpapier .....	19
2.1.3.3 Rohstoffverbrauch und -struktur der Papierindustrie.....	20
2.1.3.4 Zellstoffherstellungsverfahren .....	22
2.1.3.5 Kurzzusammenfassung .....	23
2.2 PAPIERABWASSERBEHANDLUNG UND WASSERKREISLAUFFÜHRUNG IN DER PAPIERINDUSTRIE .....	24
2.2.1 Allgemeines .....	24
2.2.2 Abwasseranfall und Stand der Abwasserbehandlung sowie Wasserkreislaufführung der Papierindustrie in Deutschland .....	27
2.2.2.1 Gesetzliche Grundlagen zur Papierabwasserbehandlung in Deutschland .....	27
2.2.2.2 Abwasseranfall und Schmutzfracht .....	29
2.2.2.3 Stand der Abwasserbehandlung in der Papier- und Zellstoffindustrie in Deutschland .....	31
2.2.2.4 Stand der Wasserkreislaufführung in der Papier- und Zellstoffindustrie in Deutschland .....	33
2.2.2.5 Schlussfolgerungen hinsichtlich des bisherigen technischen Standes bei der Papierabwasserbehandlung in Deutschland .....	35
2.2.3 Abwasseranfall und Stand der Abwasserbehandlung und Wasserkreislaufführung der Papierindustrie in China .....	36
2.2.3.1 Gesetzliche Grundlagen zur Papierabwasserbehandlung in China .....	36

2.2.3.2	Abwasseranfall und Schmutzfracht .....	38
2.2.3.3	Laugerrückgewinnung bei der Zellstoffherstellung .....	44
2.2.3.4	Stand der Abwasserbehandlung in der Papier- und Zellstoffindustrie Chinas .....	46
2.2.3.5	Stand der Wasserkreislauführung in der Papier- und Zellstoffindustrie Chinas .....	53
2.2.3.6	Schlussfolgerungen bezüglich der Papierabwasserbehandlung in China.....	55
2.3	<b>ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>56</b>
<b>3</b>	<b>WASSER- UND STOFFFLUSSBILANZ DER PAPIERFABRIK IN QUFU.....</b>	<b>58</b>
3.1	EINLEITUNG .....	58
3.2	MATERIAL UND METHODEN.....	58
3.3	ERGEBNISSE.....	60
3.3.1	Messwerte aus verschiedenen Produktionsprozessen der Papierfabrik und verschiedener Behandlungsstufen der Kläranlage	60
3.3.2	Rohstoffaufbereitungsprozess und Kochung zur Zellstoffaufschlusslösung	62
3.3.3	Schwarzzellstoffwaschen, Schwarzlaugeabtrennung und Eindickung	65
3.3.4	Bleichen des Rohzellstoffs	67
3.3.5	Papierbildung	69
3.3.6	Laugerrückgewinnungsprozess	72
3.3.7	Kläranlage der Qufu-Papierfabrik	74
3.4	ZUSAMMENFASSUNG.....	76
<b>4</b>	<b>BIOLOGISCHE ABBAUBARKEIT VON PAPIERABWASSER (LABORMAßSTAB) 78</b>	
4.1	LIGNIN IM PAPIERABWASSER .....	78
4.2	MIKRO ELEKTROLYSEVERFAHREN (MEV) .....	79
4.2.1	Funktionsprinzipien des MEV	79
4.2.2	Einsatz des MEVs zur Papierabwasserbehandlung	81
4.3	MATERIAL UND METHODEN.....	81
4.3.1	Abwasser und Versuchsanlage	81
4.3.1.1	Abwasser .....	81
4.3.1.2	Laborversuchsanlage .....	81
4.3.2	Versuchungsprogramm und Versuchsdurchführung	82
4.3.2.1	Versuchsprogramm.....	82
4.3.2.2	Probenahme und Analyseprogramm.....	83
4.4	ERGEBNISSE.....	84
4.4.1	Einfluss der Reaktionszeit und des pH-Wertes	84
4.4.2	Einfluss der Gelöst- Sauerstoffkonzentration	87
4.4.3	Veränderung der biologischen Abbaubarkeit	88
4.4.4	Vergleich des MEV Verfahrens mit der chemischen Fällung	89
4.4.4.1	Material und Messgeräte zum Fällungstest.....	90
4.4.4.2	Durchführung der Fälltests .....	91
4.4.4.3	Versuchsergebnisse: .....	91
4.5	ZWISCHENZUSAMMENFASSUNG I UND SCHLUSSFOLGERUNG I.....	95

4.6	UNTERSUCHUNG DER ADSORPTIONSLEISTUNG DES MEVS (LABORMAßSTAB) .....	97
4.6.1	Allgemeines .....	97
4.6.2	Material und Methoden .....	98
4.6.3	Ergebnisse des Teil I .....	100
4.6.3.1	Veränderung der CSB-Konzentration.....	100
4.6.3.2	Einfluss der CSB-Konzentration des Abwassers .....	100
4.6.3.3	Einfluss der Dosiermenge des Adsorbens.....	101
4.6.4	Ergebnisse des Teil II .....	102
4.6.4.1	Adsorptionsisotherme nach der Freundlichen-Gleichung .....	102
4.6.5	Zwischenzusammenfassung II .....	103
4.7	ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNG .....	104
5	DURCHFÜHRUNG DER HALBTECHNISCHEN VERSUCHE IN QUFU .....	105
5.1	ALLGEMEINES .....	105
5.2	MATERIAL UND METHODEN .....	105
5.2.1	Versuchsanlage .....	105
5.2.2	Versuchsprogramm und Versuchsdurchführung .....	107
5.2.2.1	Versuchsplanung mittels Taguchi Methode.....	108
5.2.2.2	Betriebsphasen und Versuchsdurchführung .....	111
5.2.2.3	Probenahme und Analyseprogramm.....	116
5.3	VERSUCHSERGEBNISSE.....	121
5.3.1	Einfahrbetrieb bei den halbtechnischen Versuchen .....	121
5.3.2	Versuchsergebnisse der halbtechnischen Versuchsanlage .....	123
5.3.2.1	Vorbehandlungsstufe: Rechen + Vorklärung + Mikro-Elektrolyseverfahren .....	124
5.3.2.2	Aerob-aerobe Behandlungsstufe (Hochlastbelebung + Biofilter I) .....	134
5.3.2.3	Anaerob-aerobe Behandlungsstufe (UASB-Reaktor + Biofilter II) .....	144
5.3.2.4	Zwischenzusammenfassung I .....	155
5.3.3	Ermittlung der Bemessungsparameter der einzelnen Behandlungsstufen .....	156
5.3.3.1	Allgemeines.....	156
5.3.3.2	Taguchi-Methode zur Festlegung der Betriebsparameter .....	156
5.3.3.3	Vorbehandlungsstufe: Mikro-Elektrolyseverfahren .....	159
5.3.3.4	Hochlastbelebung .....	167
5.3.3.5	Biofilter I.....	171
5.3.3.6	UASB-Reaktor.....	177
5.3.3.7	Biofilter II.....	182
5.3.3.8	Zwischenzusammenfassung II.....	188
5.3.4	Molekulargewichtsverteilung der organischen Verschmutzungen und Veränderung des Ligningehaltes im Abwasser der verschiedenen Behandlungsstufen .....	189
5.3.4.1	Einleitung .....	189
5.3.4.2	Molekulargewichtsverteilung der organischen Verschmutzungen im Abwasser der verschiedenen Behandlungsstufen .....	190
5.3.4.3	Veränderung der Lignin-Konzentration im Abwasser der verschiedenen Behandlungsstufen .....	194

5.3.4.4	Zwischenzusammenfassung III.....	197
5.4	GESAMTZUSAMMENFASSUNG .....	198
<b>6</b>	<b>OPTIMIERUNG DER VERFAHRENSKOMBINATIONEN IM LABORMAßSTAB. 200</b>	
6.1	MATERIAL UND METHODEN.....	200
6.2	ERGEBNISSE.....	201
6.2.1	Einfahrphase .....	201
6.2.2	Versuchsergebnisse im Regelbetrieb .....	201
6.2.3	Leistungsvergleich der drei Belebungsverfahrensvarianten .....	204
6.2.4	Leistungsvergleich der nachgeschalteten Biofilter .....	206
6.3	ZUSAMMENFASSUNG.....	208
<b>7</b>	<b>BEMESSUNG DER GEWÄHLTEN VERFAHRENSKOMBINATION .....</b>	<b>209</b>
7.1	EINLEITUNG .....	209
7.2	BEMESSUNG DER KLÄRANLAGE.....	209
7.2.1	Randbedingungen der Bemessung .....	209
7.2.1.1	Abwasserzufluss .....	209
7.2.1.2	Schmutzkonzentration und -frachten / Ausbaugröße .....	209
7.2.2	Verfahrenstechnisches Konzept und Bemessung .....	210
7.2.2.1	Rechenanlage und Zulaufpumpwerk .....	213
7.2.2.2	Siebanlage (Siebtrommel) und Vorklärung .....	214
7.2.2.3	Vorbehandlungsstufe: Mikro-Elektrolyse Verfahren.....	215
7.2.2.4	UASB-Reaktor .....	216
7.2.2.5	Hochlastbelebung .....	217
7.2.2.6	Rücklaufschlammumpwerk .....	218
7.2.2.7	Nachklärung .....	218
7.2.2.8	Dosiereinrichtung .....	219
7.2.2.9	Schlammvorlagebehälter .....	220
7.2.2.10	Schlammwässerung .....	220
7.2.2.11	Biofilter .....	221
7.2.2.12	Gebälsestation .....	223
7.2.3	Zusammenfassung der Ergebnisse der verfahrenstechnischen Bemessung .....	223
<b>8</b>	<b>SCHLUSSFOLGERUNG .....</b>	<b>227</b>
8.1	WISSENSCHAFTLICHE SCHLUSSFOLGERUNG .....	227
8.2	SCHLUSSFOLGERUNG FÜR DIE PRAXIS.....	230
<b>9</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>232</b>
<b>10</b>	<b>LITERATUR .....</b>	<b>237</b>
<b>11</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>242</b>