



INFOß-Projekt Nr. 47

Prognose und Vermeidung von anaerober Geruchsbildung in Wasser- und Stoffsystemen

SCHLUSSBERICHT

März 2004

PTS - Papiertechnische Stiftung

Technische Universität Darmstadt
Fachgebiet Papierfabrikation und
Mechanische Verfahrenstechnik

Dr. Wolfram Dietz
Stephan Schreckenbach

Dr.-Ing. Udo Hamm



INFOR-Projekt Nr. 47

**Prognose und Vermeidung anaerober
Geruchsbildung
in Stoff- und Wassersystemen**

INFOR-Projekt Nr. 47

**Prognose und Vermeidung anaerober
Geruchsbildung
in Stoff- und Wassersystemen**

Forschungsstellen

PTS München

Dr. Wolfram Dietz
Stephan Schreckenbach

TU Darmstadt

Fachbereich Papierfabrikation und Mechanische Verfahrenstechnik
Dr.-Ing. Udo Hamm

Laufzeit: 01.01. - 31.12.2003

München/Darmstadt, März 2004

Zusammenfassung.....	5
1 Ausgangssituation	6
1.1 Problemstellung.....	6
1.2 Stand der Technik.....	6
1.3 Forschungsziel.....	7
2 Vorgehensweise	7
3 Mikrobiologie der Geruchsentstehung.....	8
3.1 Bildung von flüchtigen organischen Säuren	8
3.1.1 Unvollständige Oxidation.....	8
3.1.2 Gärung	8
3.2 Schwefelwasserstoff.....	9
3.3 Inhibitoren	9
4 Geruchsanalytik.....	10
4.1 Bestimmung der mikrobiellen Milieubedingungen	10
4.2 Bestimmung von Stoffwechselprodukten.....	11
4.2.1 Schwefelwasserstoff.....	11
4.2.2 Organische Säuren	11
4.2.3 Wasserstoff	12
4.3 Erfassung der geruchsbildenden Mikroorganismen	12
4.3.1 Säurebildende Mikroorganismen.....	12
4.3.2 Sulfatreduzierende Mikroorganismen.....	12
4.3.3 Bewertung der mikrobiologischen Nachweise.....	13
4.4 Geruchsanalytik in der betrieblichen Praxis	13
5 Beeinflussung der Geruchsbildung.....	14
5.1 Versuchsmethodik	14
5.1.1 Entwicklung der Versuchsmethodik	14
5.1.2 Aufbau und Vorgehen	15
5.1.3 Proben und Probenansätze.....	15
5.1.4 Variierte Parameter	16
5.1.5 Analytik.....	16
5.1.6 Auswertemethoden	17
5.2 Interpretation der Parameter und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.....	17
5.2.1 Verweilzeit.....	17
5.2.2 Schwefelwasserstoffbildung.....	18
5.2.3 Säurebildung, pH-Wert und Leitfähigkeit.....	18
5.2.4 Redoxpotenzial und Sauerstoffgehalt.....	19
5.2.5 Nährstoffe.....	19
5.2.6 Reproduzierbarkeit.....	20
5.3 Einfluss einzelner Parameter.....	20
5.3.1 Temperatur.....	20
5.3.2 pH-Wert.....	23
5.3.3 Feststoffgehalt.....	25

5.3.4	Biofilm.....	28
5.3.5	Sulfatkonzentration.....	31
5.3.6	Stoffherkunft.....	34
5.3.7	Nitratzugabe.....	37
5.3.8	Wasserstoffperoxid-Zugabe	42
5.3.9	Rühren und Belüften	45
5.4	Vergleich der Ergebnisse.....	47
5.5	Schlussfolgerungen für die betriebliche Praxis – Maßnahmen zur Geruchsminimierung.....	49
6	Schlussfolgerungen.....	51
	Literatur	52

Zusammenfassung

Geruchsstoffe bei der Papierproduktion beeinträchtigen die Produktqualität, führen zu Geruchsemissionen, Anwohnerbeschwerden und behördlichen Beanstandungen. Die mit Abstand häufigste Ursache für die Geruchsemissionen sind mikrobielle Stoffwechselprozesse, durch die Schwefelwasserstoff und flüchtige organische Säuren gebildet werden. Das Forschungsprojekt setzt an der Geruchsbildung in Wasser- und Stoffsystemen an. Ziel ist es, wirtschaftlich sinnvolle Vorgehensweisen zu entwickeln, um die Geruchsentwicklung im Wasserkreislauf zu vermeiden.

Möglichkeiten zur analytischen Erfassung von Geruchsbildnern werden recherchiert. Mit den Messgrößen Redoxpotenzial, strippbarer Schwefelwasserstoff und organische Säuren ist bereits eine aussagekräftige Bestandsaufnahme möglich. Mehrere Messmethoden sollten sich stets ergänzen.

In umfangreichen Inkubationsversuchen mit Stoffproben aus drei Altpapier verarbeitenden Papierfabriken wurde bestimmt, welche zentralen Faktoren auf die mikrobiologische Geruchsbildung Einfluss nehmen. Mit steigenden Verweilzeiten werden, zum Teil exponentiell, zunehmend Schwefelwasserstoff und organische Säuren gebildet. Schwefelwasserstoff produzierende Mikroorganismen sind gegenüber Milieuveränderungen dabei empfindlicher als solche, die organische Säuren bilden. Die Schwefelwasserstoffbildung ist stark temperaturabhängig. Bei 50 °C wurde Schwefelwasserstoff in extremem Ausmaß gebildet. Eine pH-Absenkung von 6,9 auf 6,4 reduzierte den gebildeten Schwefelwasserstoff. Effektives Rühren und Belüften unterbinden die Schwefelwasserstoffbildung vollständig und schränken die Säurebildung ein. Durch die Zugabe von Nitrat oder Wasserstoffperoxid wird die Schwefelwasserstoffbildung deutlich verzögert. Bei hohen Zugabemengen von Nitrat und Wasserstoffperoxid ist auch die Säurebildung eingeschränkt. Biofilme und Totzonen steigern dagegen deutlich die Schwefelwasserstoffbildung. Im betrachteten Bereich von 250 bis 2400 mg/l hat die Sulfatkonzentration keinen Einfluss auf die Geruchsbildung. Prozesswasser neigt nicht so stark zur Geruchsbildung wie Stoffsuspensionen.

Die Aussagen beziehen sich auf die untersuchten Stoffe zweier Werke. Von einer Übertragbarkeit der Empfindlichkeiten und Richtungen der Einflüsse auf die Geruchsbildung in anderen Papierfabriken ist auszugehen. Eine exakte quantitative Prognose ist nicht möglich.

Maßnahmen bei Geruchsproblemen werden abgeleitet. Sie sollten zuerst an Verweilzeiten und Totzonen ansetzen. Dies bedeutet oft nur einmalige Umstellungen ohne dauerhafte Kosten. Die nächsten Schritte sind effektive Rührwerke und gegebenenfalls Belüftungseinrichtungen an kritischen Bütten. Reicht dies nicht aus, kommen als Alternativen zu Bioziden Nitratsalze und Wasserstoffperoxid in Frage. Weitere Maßnahmen müssen im Einzelfall diskutiert werden. Zur Bewertung der Wirksamkeit von Maßnahmen ist eine systematische Kontrollanalytik notwendig.

1 Ausgangssituation

1.1 Problemstellung

Geruchsstoffe beeinträchtigen bei der Papierherstellung die Produktqualität und können zu Reklamationen und Mindereinnahmen führen. Geruchsemissionen führen zu Beschwerden aus der Nachbarschaft und zu behördlichen Beanstandungen bis hin zur Infragestellung des Standortes. In einzelnen Extremfällen ist die Arbeitssicherheit gefährdet. Das Problem ist drängend. Ein Viertel der Papierwerke führte in der VDP-PTS Umfrage 2001 Geruchsprobleme an, ein tatsächlich höherer Anteil betroffener Werke ist anzunehmen. Der Einsatz von Bioziden und Geruchsbekämpfungskemikalien verursacht zugleich erhebliche Kosten.

Mit Abstand die häufigste Ursache der Geruchsstoffemissionen sind anaerobe Stoffwechselprozesse im Wasserkreislauf, im Abwasser und in Schlämmen. Durch sie werden organische Säuren, Schwefelwasserstoff (H_2S) und weitere Geruch verursachende Substanzen gebildet.

Die Geruchsbildung setzt bestimmte Bedingungen voraus:

- (Vor-)Verkeimung mit geruchsbildenden Mikroorganismen
- sauerstoffarmes oder sauerstofffreies Milieu
- ausreichendes Nährstoffangebot
- weitere unterstützende Milieubedingungen wie bestimmte pH-Bereiche und Temperaturen
- ausreichende Verweilzeit

Die Geruchssubstanzen reichern sich im Wasserkreislauf an. Es kommt zu einer Versäuerung, die die Flüchtigkeit der genannten Substanzen noch erhöht. Die Emission der Geruchssubstanzen erfolgt an anderer Stelle als ihre Entstehung. Die Geruchsstoffe werden nur unter Sauerstoffarmut gebildet, die Emission erfordert dagegen Luftkontakt. Emittiert werden gebildete Geruchssubstanzen daher zumeist nach Weitertransport und Milieuwechsel, an Stellen mit hoher Turbulenz, durch Strippung oder an großen Grenzflächen zwischen Wasser und Luft.

Eine Vielzahl von sich gegenseitig beeinflussenden Mikroorganismen und Mikroorganismengruppen prägen die biologische Lebensgemeinschaft (Biozönose) in Stoff- und Wassersystemen. Die mikrobiellen Grundlagen der Stoffwechselprozesse sind zwar bekannt, für die Einflussgrößen speziell in Wasser- und Stoffsystemen der Papierproduktion gilt dies bisher jedoch nur ansatzweise. Es fehlen ebenso Untersuchungsergebnisse, aus denen wirksame Abhilfemaßnahmen im spezifischen Einzelfall abgeleitet werden können.

Geruchsprobleme stehen bekanntermaßen in Zusammenhang mit der Einengung der Wasserkreisläufe und mit dem Einsatz von Altpapier als Rohstoff. Inwieweit neben dem hierbei erhöhten Nährstoffangebot, wiedergegeben durch den CSB-Wert, auch Verweilzeiten, geringe Systemdurchspülung, Vorverkeimung des Rohstoffs und andere Aspekte Einfluss nehmen, ist nicht bekannt.

1.2 Stand der Technik

Zur Bekämpfung der Geruchsbildung werden in den Papierfabriken Maßnahmen eingesetzt, die die Geruchsbildung verhindern oder verringern und solche, die als nachgeschaltete Maßnahmen zu bezeichnen sind. Zu den ersteren zählen Stilllegen von alten Bütten oder das Ersetzen durch moderne Schrägboden-Stahlbehälter, Rühren und Belüften von Bütten, der Einsatz von Magneten, die teilweise Öffnung des Wasserkreislaufs sowie die Zugabe von Additi-

ven, in erster Linie Biozide. Der Einsatz von Additiven ist stets mit Kosten verbunden. Die Verfügbarkeit von Bioziden wird aufgrund der EU-Biozidrichtlinie und ihrer Umsetzung in nationales Recht als Biozidgesetz [1] zukünftig erheblich eingeschränkt.

Nitratsalze werden bislang nur vereinzelt eingesetzt. Nitrat ist für sulfatreduzierende Bakterien ein kompetitives Substrat gegenüber Sulfat, wird also bevorzugt verstoffwechselt. Anstelle von Schwefelwasserstoff wird so Stickstoff gebildet [2]. Nitrat wird auch als Nährstoff sulfidoxidierender Bakterien diskutiert [19]. Nitrat kommt in Wasserkreisläufen nur in geringen Konzentrationen vor und muss entsprechend zudosiert werden. Publiziert sind Erfahrungen mit Aluminiumnitrat-Verbindungen im Siebwasserkreislauf [3, 4, 5]. Auch zur Schlammbehandlung und in Abwasserkanälen werden Nitrate eingesetzt. Diese Verbindungen wirken als Fixiermittel, wirken auf die Mikrobiologie und reduzieren den Chlorideintrag, wenn sie Polyaluminiumchlorid ersetzen.

Wasserstoffperoxid ist ein starkes Oxidationsmittel. Es wandelt Schwefelwasserstoff in geruchloses Sulfat um. Da Wasserstoffperoxid auch die Bakterien selbst angreift, hat es Biozidwirkung. Wasserstoffperoxid wird in der Papierindustrie in einzelnen Fällen zur Geruchsbekämpfung eingesetzt [6].

Des Weiteren werden Maßnahmen angewandt, die nach der Bildung der Geruchsstoffe ansetzen und deshalb nachgeschaltete Maßnahmen genannt werden. Dazu zählen die Maskierung der gebildeten Geruchsstoffe durch das Besprühen der geruchsbelasteten Luft mit chemischen und enzymatischen Reagenzien und die Geruchsüberdeckung mit Duftsubstanzen. Außerdem werden geruchsbildende Aggregate gekapselt, die belastete Luft wird abgesaugt und mittels Biofilter oder Gaswäscher behandelt.

In Schlämmen kann Eisen(III)chlorid zudosiert werden, um das gebildete Sulfid auszufällen und die Ausstrippung des flüchtigen Schwefelwasserstoffs zu verhindern. Die Zugabe von Kalkmilch verhindert durch die Erhöhung des pH-Werts ebenfalls das Ausstrippen des Schwefelwasserstoffs.

Zu den genannten Maßnahmen fehlen zumeist belegbare Wirkungsnachweise. Zum Teil liegen widersprüchliche Erfahrungen vor.

1.3 Forschungsziel

Ziele des Projektes sind die Untersuchung der Einflussfaktoren und die Prognose der anaeroben Bildung Geruch verursachender Substanzen in Wasser- und Stoffsystemen. Anhand von simulierenden Laborversuchen soll der Einfluss verfahrenstechnischer und chemischer Parameter quantifiziert werden. Anhand der Ergebnisse wird ein Vorgehen zur technisch machbaren und wirtschaftlich sinnvollen Verringerung oder Lösung der Geruchsproblematik entwickelt.

2 Vorgehensweise

Ausgangspunkt der Untersuchungen ist eine Literaturrecherche zur Identifikation der geruchsstoffbildenden Mikroorganismen, der relevanten Stoffwechselprozesse und der benötigten Lebensbedingungen. Möglichkeiten der messtechnischen Erfassung der Geruchsbildner werden recherchiert. Es folgen Vorschläge für eine auch vor Ort einsetzbare Geruchsanalytik.

Zur Ermittlung quantifizierbarer Zusammenhänge zwischen Verfahrenstechnik und Geruchsbildung werden umfangreiche Laborversuche durchgeführt. Dazu wird eine Versuchsmethodik entwickelt. Mit ihr wird der Einfluss ausgewählter chemischer und verfahrenstechnischer Parameter auf die Geruchsbildung untersucht.

Die Ergebnisse der Versuche werden umfassend in Abbildungen dokumentiert. Dies ermöglicht dem Leser detaillierte Einblicke in die Vorgänge und gegebenenfalls zu einem späteren Zeitpunkt anhand eines weiteren entwickelten Wissens eine tiefer reichende Interpretation.

Anhand der Ergebnisse werden Schlussfolgerungen für die betriebliche Praxis hinsichtlich der analytischen Methodik zur Geruchsmessung sowie der Maßnahmen zur Geruchsminimierung gezogen.

3 Mikrobiologie der Geruchsentstehung

3.1 Bildung von flüchtigen organischen Säuren

Unter flüchtigen organischen Säuren versteht man kurzkettige organische Säuren, die zur Ausgasung aus der wässrigen Lösung neigen und deshalb geruchlich wahrgenommen werden. Die Flüchtigkeit sinkt mit steigender Kettenlänge (C-Zahl) von Ameisensäure (C1) über Essigsäure (C2), Propionsäure (C3), n- und iso-Buttersäure (C4) und n- und iso-Valeriansäure (C5). Die Geruchsnoten reichen von stechend (Ameisensäure) bis ranzig (Buttersäure, Valeriansäure).

3.1.1 Unvollständige Oxidation

Die unvollständige Oxidation ist ein sauerstoffzehrender Prozess. Er dient der Bakteriengruppe der Gluconobacter und Acetobacter zur Energiegewinnung. Langkettige organische Stoffe werden gespalten und partiell oxidiert. Dabei entstehen organische Säuren wie Milchsäure, Zitronensäure und Gluconsäure. Das Bakterium Acetobacter, das in eingegengten Wasserkreisläufen nachgewiesen wird, produziert Essigsäure [7, 8]. Es ist obligat aerob, kann also nur unter Anwesenheit von Sauerstoff existieren. Die Säurekonzentrationen bleiben meist niedrig, da die Säuren weiter abgebaut werden.

3.1.2 Gärung

Bei der Gärung werden ebenfalls organische Verbindungen oxidiert. Hierbei werden anfallende Protonen im Gegensatz zum biochemischen Prozess der Atmung nicht auf Sauerstoff, sondern auf organische Akzeptoren übertragen. Die Gärung verläuft daher unter Sauerstoffausschluss im anaeroben Milieu. Beteiligte Gärer sind sowohl strikt als auch fakultativ anaerob. Fakultativ anaerobe Mikroorganismen können sowohl mit als auch ohne Sauerstoff überleben. Als Endprodukte entstehen flüchtige organische Säuren und Alkohole sowie Kohlendioxid und Wasserstoff. Die meisten Gärer bevorzugen einen leicht sauren pH-Bereich.

Tabelle 1: Gärungsarten

Art der durchgeführten Gärung	Typische Mikroorganismen	Organische Hauptprodukte
Buttersäure-Butanol-Gärung	Clostridium	Buttersäure, Butanol, Essigsäure
Ameisensäuregärung	Enterobacter, Escherichia	Ameisensäure
Propionsäuregärung	Propionibakterien, Clostridium propionicum	Propionsäure, Essigsäure
Milchsäuregärung	Streptococcus, Lactobacillus	Milchsäure

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Arten der Gärung, bei denen geruchsintensive Produkte gebildet werden [7, 9, 10, 11]. Die gebildeten Säuren werden unter anaeroben Bedingungen nur teilweise und sehr langsam weiter abgebaut. Im Falle von Papierfabriken können sie sich im Wasserkreislauf anreichern und werden geruchlich wahrgenommen.

3.2 Schwefelwasserstoff

Schwefelwasserstoff wird von sulfatreduzierenden Bakterien gebildet. Er steht für den typischen Geruch fauler Eier. Der Stoffwechselvorgang heißt Desulfurikation und ist eine Art der anaeroben Atmung. Bei der anaeroben Atmung werden organische Substrate zur Energiegewinnung gespalten und die freigesetzten Protonen auf Verbindungen übertragen, die bereits Sauerstoff enthalten.

Typische Nährstoffe für sulfatreduzierende Bakterien sind niedermolekulare organische Verbindungen. Dazu zählen neben Lactat und Ethanol auch die Salze von kurzkettigen organischen Säuren mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen. Sulfat und organische Verbindungen werden etwa im Verhältnis 2:1 benötigt [12, 13]. Von den unvollständig oxidierenden Spezies (*Desulfovibrio desulfuricans*, *Desulfotomaculum nigrificans*, *Desulfovibrio vulgaris* u.a.) wird Acetat ausgeschieden und damit zusätzlich zum Schwefelwasserstoff Essigsäure produziert. Dadurch wird die Konzentration von längerkettigen Säuren verringert, während die Essigsäurekonzentration steigt. *Desulfovibrio desulfuricans* ist häufig in Papierstoffkreisläufen nachweisbar [14]. Sulfatreduzierende Bakterien sind strikt anaerob und können Schwefelwasserstoff zudem nur in Abwesenheit von Nitrat produzieren.

Es gibt einige Arten von sulfatreduzierenden Bakterien, die Acetat als Substrat verwenden können. Dazu gehören beispielsweise die ebenfalls in Papierfabriken anzutreffenden *Desulfotomaculum acetoxidans*, *Desulfobacter*, *Desulfococcus* und *Desulfosarcina*. Einige Spezies können auch chemo-autotroph, d. h. ohne Verwendung von organischen Substraten, überleben, indem sie lediglich Wasserstoff und Sulfat verstoffwechseln.

Die Schwefelwasserstoff-Produktion findet überwiegend im pH-neutralen Milieu statt. Im schwach sauren Bereich sind die sulfatreduzierenden Bakterien weniger aktiv. Bei einem pH kleiner 5 und größer 9 findet gewöhnlich keine Schwefelwasserstoff-Produktion statt [9, 13, 15]. Der Großteil der sulfatreduzierenden Bakterien ist mesophil, bevorzugt also einen mittleren Temperaturbereich von 24 bis 45 °C. Es gibt jedoch auch thermophile Gattungen, die bei Temperaturen bis zu 70 °C existieren [12].

3.3 Inhibitoren

Inhibitoren sind Stoffe, die in den Stoffwechsel der geruchsstoffproduzierenden Mikroorganismen eingreifen und so die Bildung der Geruchsstoffe verhindern. Die Mikroorganismen werden im Gegensatz zur Wirkweise von Bioziden nicht abgetötet, sondern lediglich daran gehindert, Geruchsstoffe zu produzieren.

In verschiedenen Patenten sind Verfahren der Zugabe von Anthrachinonen zu Abwasserströmen beschrieben, um die Schwefelwasserstoffbildung zu unterdrücken [16, 17, 18]. Sie wirken derart, dass die ATP-Bildung der sulfatreduzierenden Bakterien gehemmt wird. ATP (Adenosintriphosphat) ist ein zentraler Bestandteil des Energiestoffwechsels. Entsprechende Handelsprodukte waren auf dem deutschen Markt nicht recherchierbar. Molybdat inhibiert ebenfalls spezifisch die Schwefelwasserstoffbildung [19].

4 Geruchsanalytik

Vorraussetzung für die Erfassung und Beeinflussung der mikrobiologischen Geruchsbildung ist die analytische Bestimmung der mikrobiellen Milieubedingungen, der entstehenden Stoffwechselprodukte und der aktiven Mikroorganismen. Dieses Kapitel gibt einen Überblick über verfügbare Verfahren und eine Bewertung anhand der Erkenntnisse der Forschungsarbeiten sowie der Erfahrung der Forschungsinstitute.

4.1 Bestimmung der mikrobiellen Milieubedingungen

Redoxpotenzial

Das Redoxpotenzial ist als Spannungspotenzial zwischen Wasserstoffnormalelektrode und Elektrolytlösung definiert. Die Redoxelektrode misst in wässrigen Medien die Spannung, die durch gelöste oxidierende oder reduzierende Stoffe verursacht wird und ist damit ein wichtiger Parameter zur Beurteilung der Milieubedingungen für Mikroorganismen.

Negative Redoxpotenziale belegen anaerobe Zustände. Geruchsarme Produktionen weisen im Allgemeinen Werte im Bereich +80 bis +200 mV auf. Orientierung für einen unteren Eckwert geben Messungen mit Anaerobreaktoren -200 bis -300 mV.

Redoxelektroden lassen sich an übliche pH-Meter anschließen. Die Probenahme muss ohne Turbulenzen (Lufteintrag) erfolgen, die Messung unmittelbar nach Probenahme. Die Elektroden neigen zur Drift und bedürfen regelmäßiger Reinigung und Kontrolle. Die Reproduzierbarkeit bei zeitnaher Mehrfachprobenahme liegt bei etwa ± 25 mV, die Tag-zu-Tag-Reproduzierbarkeit kann jedoch weitaus schlechter sein, abhängig von Elektrodenqualität, -alter und -behandlung.

pH-Wert

Der pH-Wert ist Indikator für eine anaerobe Versäuerung durch mikrobiell gebildete organische Säuren, kann aber durch andere Einflüsse überlagert werden. Insbesondere senken diverse Additive den pH-Wert ab (allen voran Alaun). Fischwasserverdünnung hebt den pH-Wert im Allgemeinen an. Die Messung erfolgt mittels laborüblicher Glaselektrode.

Sauerstoffgehalt

Die Sauerstoffmessung beruht auf einer elektrochemischen Zelle, in der Sauerstoff reduziert wird. Der dadurch erzeugte Strom ist der Sauerstoffkonzentration proportional. Sauerstoffelektroden werden verbreitet zur Überwachung von Belebungsanlagen eingesetzt.

Der Sauerstoffgehalt ist ein weiteres Kriterium zur Charakterisierung des mikrobiologischen Milieus. Er geht im Wesentlichen einher mit dem Redoxpotenzial. Bei der Probenahme im Werk ist zu beachten, dass Turbulenzen den Sauerstoffwert unbeabsichtigt anheben können. Niedrige Sauerstoffwerte (kleiner 0,5 mg/l) sind daher zusammen mit negativen Redoxpotenzialen eindeutige Indikatoren für anaerobes Milieu. Höhere Sauerstoffwerte sind als alleiniger Indikator und ohne Kenntnis der Probenahmebedingungen nicht aussagekräftig.

Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit ist mittels Messelektrode einfach zu bestimmen, lässt jedoch nur wenig Aussage über mikrobiologische Aktivität zu, da es keine absolute Bewertungsskala gibt und sich zahlreiche Einflüsse überlagern. Im Falle erheblicher Umsetzungen lassen sich ein Ansteigen der Leitfähigkeit durch höhere Konzentrationen organischer Säuren und tiefere pH-Werte beobachten.

Nährstoffangebot

Das Nährstoffangebot wird durch den CSB-Wert sowie die Nitrat-, Phosphat- und Sulfat-Konzentration charakterisiert. Es stehen als Schnellmethoden Küvettentests zur Verfügung. Das Nährstoffangebot bestimmt die Stoffwechselgeschwindigkeit der Mikroorganismen und damit die Menge der gebildeten Geruchsstoffe. Die Parameter dienen zur Charakterisierung der mikrobiellen Randbedingungen. Der Nachweis von örtlichen oder zeitlichen Veränderungen in der Geruchsbildung ist jedoch kaum möglich.

4.2 Bestimmung von Stoffwechselprodukten

4.2.1 Schwefelwasserstoff

Stripbarer Schwefelwasserstoff

Mit einem einfachen halbquantitativen Schnellverfahren lässt sich stripbarer Schwefelwasserstoff bestimmen. Schwefelwasserstoff wird durch definiertes Schütteln aus der Probe ausgetrieben und der Spitzenwert der Konzentration im Luftstrom als Volumen-ppm (ppmv) mit einem Gasmessgerät bestimmt. Der Sensor ist eine elektrochemische Zelle. Als Gerät wird ein handelsübliches Arbeitsschutz-Warngerät eingesetzt und zusätzlich mit einer Ansaugpumpe bestückt.

Der ermittelte Wert spiegelt praxisnah die Geruchsemission durch Turbulenzen im untersuchten Medium wieder. Wenn aus der gemessenen Schwefelwasserstoffkonzentration in der Gasphase auf die in der Probe vorliegende Sulfidkonzentration geschlossen werden soll, muss der pH-Wert berücksichtigt werden, bei dem gemessen wurde.

Schwefelwasserstoff in der Flüssigphase

Zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff in der Flüssigphase kommen elektrochemische Sonden und Küvettentests in Frage.

Geprüft wurde ein amperometrischer Schwefelwasserstoff-Sensor der Firma AMT Analysenmesstechnik. Das getestete Gerät hat enge Einsatzgrenzen (Temperatur, maximaler Schwefelwasserstoffgehalt) und erwies sich in der Matrix von Prozesswasser und Stoffsuspensionen als störanfällig. Nach diesen Erkenntnissen ist es ungeeignet für die vorliegende Messaufgabe. Recherchen zu ionenselektiven Elektroden ergeben, dass auch dieses Messprinzip für die Matrix ungeeignet ist.

4.2.2 Organische Säuren

Zur Bestimmung der Konzentration an organischen Säuren stehen Küvettentests und chromatographische Methoden zur Verfügung. Als Summenparameter wird häufig der Gehalt an Essigsäureäquivalenten verwendet. Er wird als Summe der molaren Konzentrationen der Einzelsäuren berechnet und dann als Massekonzentration in mg/l Essigsäure angegeben. Diese Summenangabe ist üblich, spiegelt jedoch die olfaktorischen Einflüsse der einzelnen Säuren nicht wider.

Küvettentest

Der Küvettentest für organische Säuren weist diese als roten Farbkomplex mittels photometrischer Auswertung nach. Das Ergebnis wird in Essigsäureäquivalenten angegeben.

Ein Testkit der Firma Dr. Lange wurde geprüft. Aufgrund wiederholter Ausreißerwerte nach unten in verschiedenen Messsituationen – im Vergleich zu den ionenchromatographischen

Ergebnissen – wurde der Test nicht weiter eingesetzt. Von einer Ursacheneingrenzung wurde im Rahmen des Forschungsprojekts abgesehen.

Es sind auch enzymatische Küvettentests erhältlich, die selektiv einzelne Säuren wie z. B. Essigsäure nachweisen. Diese Tests erfordern mehrere Pipettier- und Photometrierschritte. Der Essigsäuretest wurde geprüft, er erfüllte gut seine Messaufgabe. Für eine umfassendere Bewertung einer Geruchsproblematik ist zumindest noch ein Propionsäure-Nachweis notwendig.

Chromatographische Bestimmung

Mittels Ionen- der Gaschromatograph werden die Säuren getrennt und detektiert. Die Verfahren sind selektiv und genau und können Zusatzinformationen über weitere Geruchskomponenten liefern. Sie sind jedoch zeitaufwändig und an eine entsprechende analytische Ausstattung gebunden.

4.2.3 Wasserstoff

Da bei anaeroben Versäuerungsprozessen immer auch Wasserstoff gebildet wird (siehe Kap. 3.1.2), kann dieser als ein Indikator für Säurebildung herangezogen werden [10].

Eine Erfassung über ein Gaswarngerät analog der Schwefelwasserstoff-Methode wurde getestet. Dies war mit den verfügbaren Sensoren jedoch nicht möglich. Die Geräte sind auf den Explosionsschutz ausgerichtet und können mit einer Nachweisgrenze von 0,01 Vol-% (100 ppmv) die auftretenden geringen Konzentrationen bei der Geruchsbildung nicht detektieren.

4.3 Erfassung der geruchsbildenden Mikroorganismen

4.3.1 Säurebildende Mikroorganismen

Mittels der anaeroben Gesamtkeimzahl kann die Anzahl der Säurebildner bestimmt werden. Ein Nährboden wird mit der entsprechenden Probe beimpft und unter anaeroben Bedingungen bebrütet. Anschließend erfolgt die Zählung der entstandenen Kolonien. Die so ermittelte Zahl ist ein Maß für die Kontamination der Probe mit Säurebildnern [20].

Ein selektiverer Nachweis ist durch Fluoreszenz-in-situ-Hybridisierung (FISH) möglich. Der Test basiert auf der Fluoreszenz-Markierung einer für die nachzuweisende Bakteriengruppe charakteristischen DNA-Sequenz. Sowohl Gruppen von Bakterien als auch Einzelspezies können damit qualitativ wie quantitativ nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu Kultiviermethoden werden auch nicht-kultivierbare Mikroorganismen erfasst. Ein FISH-Test für anaerobe Säurebildner ist verfügbar. Die Analyse ist derzeit nur beim Test-Hersteller Vermicon möglich.

4.3.2 Sulfatreduzierende Mikroorganismen

Ein qualitativer Nachweis für Sulfatreduzierer ist erhältlich. Der Nachweis basiert auf der Bildung von schwarzem Eisensulfid. Der Nachweis ist schnell und einfach durchführbar.

Es sind Nährböden im Handel erhältlich, mit denen Sulfatreduzierer-Keimzahlen bestimmt werden können. Allerdings können nur bestimmte Sulfatreduzierer überhaupt auf künstlichen Nährböden kultiviert werden. Andere Gattungen haben eine so große Adaptionszeit, dass sie im Rahmen der Keimzahlbestimmung ebenfalls nicht nachgewiesen werden können. Diese Tests sind entsprechend nur bedingt aussagefähig.

Ein FISH-Test für sulfatreduzierende Bakterien ist ebenfalls verfügbar. Auch hier werden die Proben zur Bestimmung zum Hersteller des Tests eingeschickt.

4.3.3 Bewertung der mikrobiologischen Nachweise

Die Nachweismethoden für Säurebildner und Sulfatreduzierer sind im Vergleich zu den oben genannten Methoden aufwändig. Die Ergebnisse liegen erst nach Tagen vor. Keimzahlen müssen nicht zwangsläufig mit der geruchsbildenden Aktivität der Mikroorganismen korrelieren. Weiterhin ist nach jetzigem Wissensstand unklar, wie Mikroorganismen in Biofilmen oder Sedimenten in eine Bewertung einzubeziehen sind.

Im Gegensatz zu dem anderen großen mikrobiologischen Problem der Papierfabrikation, der Schleimbildung, sind im Falle von Geruch die Problemstoffe, organische Säuren und Schwefelwasserstoff, gut messtechnisch zugänglich. Es ist daher naheliegend, zum jetzigen Stand auf mikrobiologische Nachweise zu verzichten. Sobald Leitorganismen einer Geruchsbildung spezifisch identifiziert werden können, z. B. über FISH, und selektive Einflussmöglichkeiten verfügbar sind, kann sich diese Einschätzung ändern.

4.4 Geruchsanalytik in der betrieblichen Praxis

In der betrieblichen Praxis dienen Messungen von geruchsrelevanten Parametern dazu,

- Orte der Geruchsbildung zu lokalisieren,
- Maßnahmen auf die Art der gebildeten Geruchsstoffe abzustimmen und
- die Effizienz von Maßnahmen zu beurteilen.

Die folgende Tabelle 2 bewertet die relevanten analytischen Methoden zusammenfassend. Mit den Messgrößen Redoxpotenzial, Schwefelwasserstoff und organische Säuren ist bereits eine aussagekräftige Bestandsaufnahme möglich. Mehrere Messmethoden sollten sich stets ergänzen. Weitere Sondenparameter sichern Ergebnisse ab und helfen, die Messungen zu interpretieren.

Tabelle 2: Bewertung analytischer Methoden

Messgröße	Messmethode	Zeitaufwand	Kosten	Genauigkeit	Aussagekraft
Redoxpotenzial	Redoxelektrode	?	?		
pH-Wert	pH-Elektrode	?	?		
Sauerstoffgehalt	Sauerstoffelektrode	?	?		
Leitfähigkeit	Konduktometrische Sonde	?	?		
Schwefelwasserstoff	strippbarer Schwefelwasserstoff mittels Gasmessgerät	?	?		
Essigsäure	Enzymatischer Küvettentest	???	?		
Organische Säuren	Chromatographische Einzelbestimmung	???	???		
CSB	Küvettentest	?	?		
mikrobiologische Nachweise		???	?? - ???		
		? niedrig ?? mittel ??? hoch		niedrig mittel hoch	

Zur rechtlichen Bewertung von Geruchsemissionen im Rahmen des Immissionsschutzes müssen mitunter aufwändige Katastermessungen und olfaktrometrische Bewertungen durchgeführt werden. Für eine Ursachenforschung sind diese Messungen wenig hilfreich. Angesichts der Abweichung von Bildungs- und Emissionsorten, der komplexen Verschaltung von Wasserkreisläufen und den Verschiebungen durch Luftströmungen können die Entstehungsorte der Geruchssubstanzen damit meist nicht identifiziert werden.

5 Beeinflussung der Geruchsbildung

Der Einfluss ausgewählter Parameter auf die anaerobe Geruchsstoffbildung wurde untersucht. Hierzu wurde ein Versuchsaufbau entwickelt. Da bereits in der Entwicklungsphase wertvolle Erkenntnisse über die Charakteristika der Geruchsbildung gewonnen wurden, werden folgend das schrittweise Vorgehen zunächst vorgestellt und die Erkenntnisse qualitativ benannt. Anschließend werden die darauf hin entwickelte standardisierte Methodik sowie die betrachteten Einflussgrößen beschrieben.

5.1 Versuchsmethodik

5.1.1 Entwicklung der Versuchsmethodik

Eine Versuchsmethodik wurde entwickelt, die es ermöglicht, die anaerobe Geruchsbildung in Papierfabriken nachzustellen. Folgende Anforderungen an die Methodik wurden gestellt:

1. Repräsentativ für die Stoff- und Wasserzusammensetzung Altpapier verarbeitender Papierfabriken
2. Reproduzierbarkeit der Stoffeigenschaften und des Versuchsablaufs
3. Kontrolle der Einflussgrößen
4. Intensive analytische Überwachung
5. Messbare anaerobe Umsetzungen innerhalb von 2 Stunden

Aufgrund der Anforderungen 3 und 4 wurde ein Herangehen im Labor-Batchversuch gewählt. Bei Durchfluss-Versuchen in einer Papierfabrik sind konstante Zuflusseigenschaften nicht sichergestellt. Auch sind in einem solchen Aufbau Additiv-Zugaben nur im Versuchsbehälter wirksam, nicht aber in vorgelagerten Bütten des Betriebs, die die Biozönose jedoch beeinflussen können.

Im Hinblick auf hohe Reproduzierbarkeit wurden zunächst Inkubationsversuche mit selbst aufgeschlagenem Altpapierstoff, dann mit Mischungen aus solchem Altpapierstoff und Fertigstoff aus einem Werk mit geschlossenem Wasserkreislauf durchgeführt (Werk 1, vgl. Tabelle 3). Auch nach mehreren Tagen bildeten sich mit diesen Ansätzen kein Schwefelwasserstoff und keine zusätzlichen organischen Säuren.

Damit die beim Ansetzen eingetragene Luft die Geruchsbildung nicht verzögert, wurden teilweise die Ansätze anfangs mittels Vakuum entgast. Die erwünschte Beschleunigung trat jedoch nicht ein. Als Ursache ist anzunehmen, dass die zeitkritischen Vorgänge der anaeroben Geruchsbildung die Ausbildung der Biozönose und die Adaption der Mikroorganismen sind. Dadurch beträgt die Zeit bis zum Beginn der Geruchsbildung ein Vielfaches der Zeit, die in Papierfabriken in einzelnen Bütten bereits kritisch sein kann.

Um den Mikroorganismen ein Milieu anzubieten, an das sie bereits adaptiert sind, wurden Versuche direkt mit Stoff aus Werk 1 durchgeführt. Zwar sank das Redoxpotenzial, weiterhin bildete sich jedoch kein Schwefelwasserstoff. Die Konzentration an organischen Säuren blieb gleich. Auch im Werk tritt keine Schwefelwasserstoffbildung auf. Es muss angenommen wer-

den, dass ausgehend von der äußerst hohen Konzentration an organischen Säuren von ca. 8 g/l Essigsäureäquivalente im Versuch keine weitere Steigerung mehr möglich ist.

Folgend wurde daher Stoff aus Werk 2 verwendet. Werk 2 verfügt über einen Wasserkreislauf, in dem keine Geruchsbildung auftritt. Der Ausgangsgehalt an organischen Säuren betrug unter 200 mg/l.

Dieser Stoff bildete nach wenigen Stunden Schwefelwasserstoff und organische Säuren. Ein Zeitraum von 2 Stunden, der als mittlere Verweilzeit in Bütten – so Vorerfahrungen – bereits zu messbaren Umsetzungen führen kann, reichte in den Versuchen nicht aus, um signifikante Veränderungen zu bewirken. Dies weist darauf hin, dass Bereiche wie Totzonen oder Biofilme starken Einfluss nehmen. In ihnen können sich Mikroorganismen unabhängig von den umgebenden Bedingungen entwickeln.

5.1.2 Aufbau und Vorgehen

Für jeden Versuchsansatz wurden 2 Liter der zu untersuchenden Probe in Polyethylen-Flaschen abgefüllt, verschlossen und im Wasserbad auf der jeweiligen Solltemperatur gehalten. Die Dauer der Inkubation betrug ca. vier Tage. Pro Versuchsreihe wurden bis zu sieben Ansätze parallel inkubiert. Die Ansätze wurden am ersten Tag häufiger, dann zweimal täglich beprobt. Für die durchzuführenden Küvettentests und ionenchromatographischen Messungen wurden unmittelbar nach der Ansatzbeprobung jeweils 40 ml Filtrat eingefroren.

Tabelle 3: Probenherkunft und -charakterisierung

Papierfabrik	Produkt	Fertigstoff Maschinenbütte	
		Temperatur in °C	CSB in mg/l
Werk 1	Graukarton, ungestrichen	40	20.000
Werk 2	Karton, geklebt, ungeklebt	35	2.000
Werk 3	Weißgedecktes Wellpappen-rohpapier	35	6.000

5.1.3 Proben und Probenansätze

Das Probenmaterial war Fertigstoff Altpapier verarbeitender Papierfabriken (siehe Tabelle 3), der an verschiedenen Tagen bei vergleichbaren Produktionsbedingungen der Einlage-Maschinenbütte entnommen wurde. Soweit nicht anders erwähnt, wurde Stoff aus Werk 2 verwendet. Die Inkubationen starteten 2 bis 3 h nach Probenahme. Die zu variierenden Parameter wurden vorher in den Ansätzen eingestellt. In jeder Versuchsreihe wurden zwei Vergleichsansätze (Standards) mit unverändertem Stoff mitgeführt. Die Standardtemperatur war 35 °C, entsprechend der Wasserkreislauf-Temperatur in Werk 2.

5.1.4 Variierte Parameter

In den Versuchsreihen wurden die folgenden Parameter variiert:

Temperatur 30 °C, 35 °C (Standard), 50 °C

pH-Wert 6,9 (Standard), 6,4 (Einstellung mit Salzsäure)

Feststoffgehalt

Fertigstoff aus Werk 3 wurde über ein 225 mesh-Sieb filtriert. Die Filtrate wurden im Vergleich zum unfiltrierten Stoff untersucht.

Biofilme

Biofilme wurden zum einen an der Innenwandung der eingesetzten Kunststoffflaschen erzeugt, zum anderen zusätzlich auch an zugesetzten Füllkörpern. Die Flaschen der Ansätze wurden befüllt, eine Woche bei 35 °C gelagert und der Stoff ausgetauscht, ohne die Flaschen innen zu reinigen. Anschließend wurden sie 2 Monate auf Standardtemperatur temperiert. Vor Versuchsbeginn wurde der alte Stoff entfernt.

Die Füllkörper-Ansätze wurden mit jeweils 35 Polyethylen-Füllkörpern bestückt, wie sie in Schwebelbett-Belebungsanlagen zur Abwasserreinigung eingesetzt werden. Anschließend wurde verfahren wie oben beschrieben, nur dass bei jedem Stoffaustausch auch die Füllkörper von altem Probenmaterial befreit und erneut in die Flaschen gegeben wurden.

Sulfatzugabe 350 mg/l (Standard); Zugabe bis 700; 1100; 1400; 2400 mg/l

Stoffherkunft Stoff aus Werk 3

Nitratzugabe

1. Versuch: Standard; 130 mg/l Nitrat
2. Versuch: Standard; 40 mg/l; 70 mg/l Nitrat
3. Versuch: Standard mit Stoff aus Werk 3; 40 mg/l; 70 mg/l Nitrat

Wasserstoffperoxid

1. Versuch: Standard; 27 mg/l; 65 mg/l; 212 mg/l H₂O₂
2. Versuch: Standard mit Stoff aus Werk 3; 15 mg/l; 27 mg/l H₂O₂

Belüftung, Rühren

Der Ansatz wurde mit einem Flügelrotor am Gefäßboden langsam (40 Upm) gerührt. An der Stoffoberfläche kam es zu geringen Verwirbelungen und nicht zum sichtbaren Eintrag von Luftblasen.

Die Belüftung erfolgte im offenen Gefäß durch einen perforierten Kunststoffschlauch, der in den Ansatz tauchte und mit Druckluft beaufschlagt wurde.

5.1.5 Analytik

Bei den Ansatzbeprobungen wurden jeweils Redoxpotenzial, pH-Wert, Temperatur und Leitfähigkeit mit Messelektroden erfasst. Da der Sauerstoffgehalt zumeist unterhalb 0,2 mg/l lag, wurde dieser jeweils nur einmal am Versuchsbeginn zur Kontrolle erfasst (Ausnahme: Versuch Rühren und Belüften).

Zur Schwefelwasserstoffbestimmung wurden 100 ml Probe in einen 300 ml-Erlenmeyerkolben gegeben, ein Stopfen mit zwei Durchführungen aufgesetzt und eine Durchführung an das elektrochemische Gasmessgerät mit Pumpe angeschlossen. Durch definiertes Schütteln wurde Schwefelwasserstoff ausgetrieben. Der Spitzen-Ablesewert in Volumen-ppm (ppmv) wurde verwendet.

Die organischen Säuren wurden nach Auftauen der Filtrate ionenchromatographisch bestimmt. CSB, Sulfat, Nitrat und Phosphat wurden mit Küvettentests bestimmt.

5.1.6 Auswertemethoden

Die gemessenen Größen werden im zeitlichen Verlauf dargestellt und die variierten Ansätze mit den Standards verglichen. Ergebnisse aus unterschiedlichen Versuchsreihen werden normiert, indem der Wert der zu vergleichenden Größe auf 5 h bzw. 35 h Versuchsdauer interpoliert und auf den Wert des Standards bezogen wird:

$$c_{\text{rel}} = \frac{c_{\text{Ansatz}}}{\bar{c}_{\text{Standard}}} \quad (1)$$

c_{rel} Messwert bezogen auf den Mittelwert der Standards, in %

c_{Ansatz} Messwert

$\bar{c}_{\text{Standard}}$ Mittelwert der Standards einer Versuchsreihe

Die Reproduzierbarkeit der Werte innerhalb der Versuchsreihen wurde auf Basis der Standard-Doppelansätze bestimmt, nach Gleichung 2 [21]:

$$CV_D = \frac{SD_D}{\bar{c}} = \frac{1}{\bar{c}} \cdot \sqrt{\frac{\sum (c_{i1} - c_{i2})^2}{2 \cdot n}} \quad (2)$$

CV_D Variationskoeffizient für Doppelbestimmung in begrenztem Wertbereich

SD_D Standardabweichung für Doppelbestimmung in begrenztem Wertbereich

$\bar{c}$ Mittelwert aller Standard-Doppelbestimmungen

n Anzahl der Doppelanalysen

Die Reproduzierbarkeit von Versuchsreihe zu Versuchsreihe wurde auf Basis der Standards als üblicher Variationskoeffizient bestimmt (Gleichung 3).

$$CV = \frac{SD}{\bar{c}} = \frac{1}{\bar{c}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \quad (3)$$

CV Variationskoeffizient der Standards

SD Standardabweichung der Standards

$\bar{c}$ Mittelwert aller Analysenergebnisse der Standards

n Anzahl der Standards

5.2 Interpretation der Parameter und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

Bevor in Kapitel 5.3 der Einfluss der variierten Parameter ausgewertet wird, sollen anhand der Standardansätze der Versuchsreihen die Trends der Messparameter charakterisiert und die Reproduzierbarkeit bewertet werden.

5.2.1 Verweilzeit

In sämtlichen Ansätzen ändern sich die geruchsrelevanten Messgrößen mit der Zeit. Die Gehalte an Geruchsstoffen steigen in allen Standards an (Abbildung 1 und Abbildung 2). Signifikante Anstiege lassen sich nach 8 bis 20 h verzeichnen. Zum Teil ist ein exponentielles Wachstum zu beobachten, insbesondere bei Schwefelwasserstoff.

Mikroorganismen benötigen Zeit, um Stoffwechsel zu betreiben. Die theoretische Aktivitätskurve nach Einbringen in ein stationäres nährstoffreiches Milieu beginnt mit einer Lag-(Verzögerungs-)Phase, in der sich die Mikroorganismen an das Milieu adaptieren, folgt dann einem exponentiellen Wachstum und flacht nach Verbrauch der Nährstoffe oder aufgrund von Hemmung durch die eigenen Stoffwechselprodukte ab.

Die Papierfabrikation ist dem gegenüber weniger durch stationäre Situationen als durch Fließgleichgewichte geprägt. Am einzelnen Systemort sind stets bereits adaptierte Mikroorganismen vorhanden. Zugleich werden neue Nährstoffe zu- und Stoffwechselprodukte abgeführt. Mit steigender Verweilzeit an einem Systemort nähert sich das betrachtete System jedoch der stationären Betrachtung mit ihrem exponentiellen Aktivitätszuwachs, gleichzeitig können Nährstoff- und Stoffwechselproduktlimitierungen zum Tragen kommen.

5.2.2 Schwefelwasserstoffbildung

In Abbildung 1 ist die Schwefelwasserstoffbildung aller Standards dargestellt. Trotz vergleichbarer Produktionsbedingungen bei den Probenahmen unterscheiden sich die Trends des Stoffs aus Werk 2 von Versuchsreihe zu Versuchsreihe.

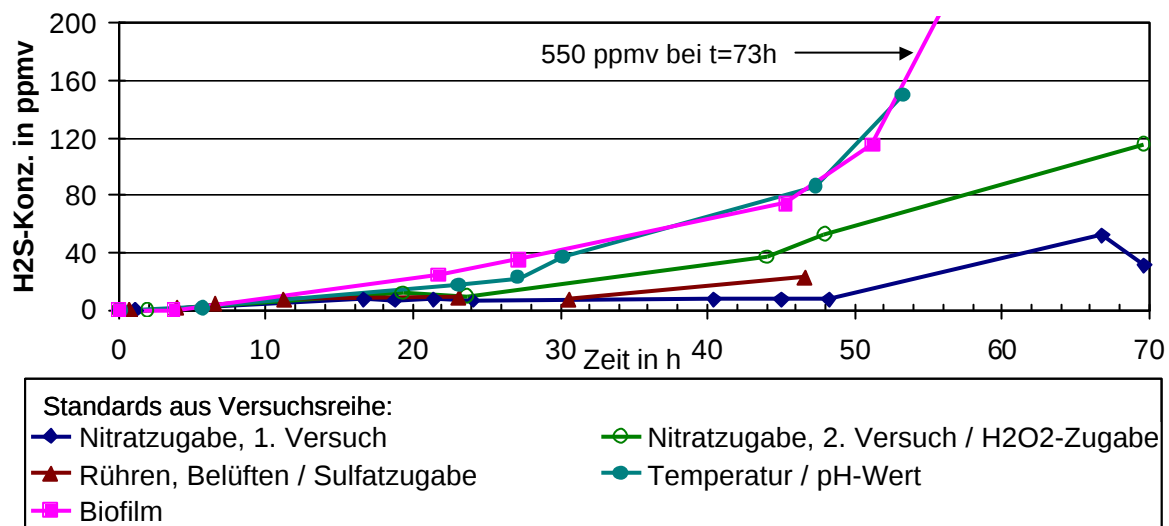


Abbildung 1: Verlauf der Schwefelwasserstoffkonzentrationen der Standards (Mittelwerte) aller Versuchsreihen mit Stoff aus Werk 2

5.2.3 Säurebildung, pH-Wert und Leitfähigkeit

Die pH-Werte fallen bei allen Standards zunächst steil ab und nähern sich dann asymptotisch einem pH-Wert zwischen 5,8 und 6,2 (Abbildung 2). Der pH-Wert ist direkt abhängig von der Konzentration der organischen Säuren. Diese Aussage wurde in einem Zusatzversuch überprüft: Die Zugabe von Essigsäure zum Ausgangsstoff in den Mengen, die in den Versuchen mit der Zeit mikrobiologisch gebildet wurden, führte zu vergleichbaren pH-Absenkungen.

Da die organischen Säuren einem Maximalwert von 1000 bis 1400 mg/l zustreben, ist der minimale pH-Wert mit maximaler Säurekonzentration erreicht. Die Leitfähigkeiten steigen während der Inkubation stetig an (Abbildung bei den Einzelversuchsergebnissen). Dies ist auf den pH-Einfluss vermehrter Säurebildung zurückzuführen.

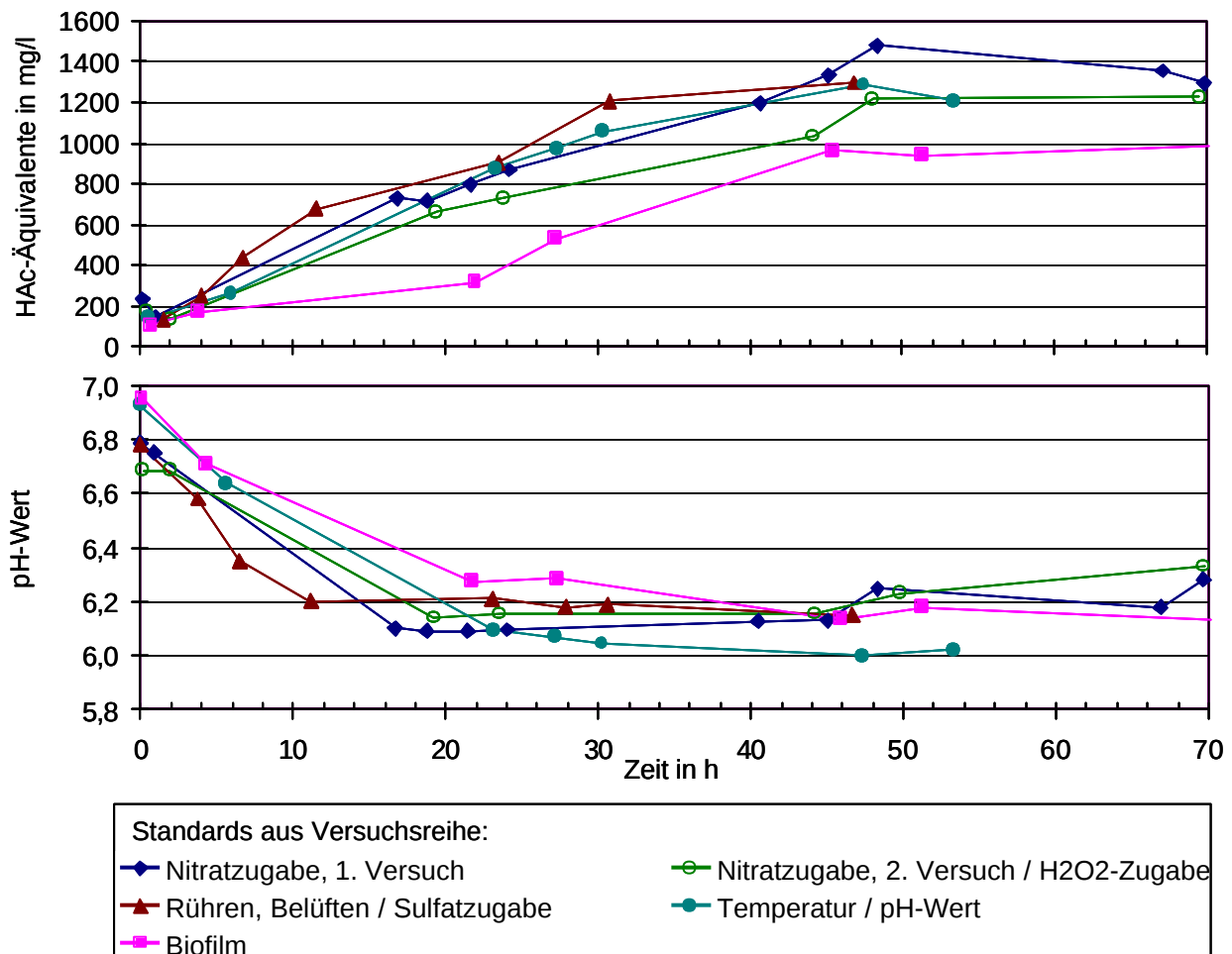


Abbildung 2: Verlauf der Essigsäureäquivalente und der pH-Werte der Standards (Mittelwerte) aller Versuchsreihen mit Stoff aus Werk 2

5.2.4 Redoxpotenzial und Sauerstoffgehalt

Die Redoxpotenziale weisen bei Beginn der Messungen Werte zwischen +50 mV und -100 mV auf und fallen im Verlauf der Inkubation auf -50 mV bis -150 mV (Abbildung bei den Einzelergebnissen). Der Sauerstoffgehalt lag in fast allen Ansätzen unter 0,2 mg/l und wird damit als Null interpretiert (Ausnahme: Rühren/Belüften; ohne Abbildungen).

5.2.5 Nährstoffe

Im Verlauf der Versuche wurden keine signifikanten Änderungen des CSB-Werts und der Sulfatgehalte der Ansätze beobachtet. Als Ursache ist anzunehmen, dass unter den Versuchsbedingungen weder aerob abbauende Mikroorganismen noch anaerobe CSB-abbauende Methanbildner in relevantem Ausmaß aktiv sind. Die Schwefelwasserstoffbildung erfolgte ebenso in einem Umfang, der im Rahmen der Messgenauigkeit nicht durch Sulfatabnahme nachweisbar ist.

Phosphat war nicht nachweisbar (Nachweisgrenze: 0,05 mg/l). Die gemessene Nitrat-Grundkonzentration von 13 mg/l wurde nie unterschritten und muss als analytischer Blindwert interpretiert werden (Nachweisgrenze aufgrund Querempfindlichkeiten des Küvettentests).

5.2.6 Reproduzierbarkeit

In Tabelle 4 sind die Reproduzierbarkeiten der Standards innerhalb der Versuchsreihen (s. Gleichung 1, Kap. 5.1.6) und im Vergleich der Versuchsreihen (Gleichung 2) aufgeführt. Ausgewertet sind die interpolierten Messwerte nach 5 h und nach 35 h Versuchsdauer.

Tabelle 4: Reproduzierbarkeiten der Standardansätze

		Schwefelwasserstoff (Variationskoeffizient)	Essigsäureäquivalente (Variationskoeffizient)
Innerhalb der Versuchsreihen	5 h-Werte	34 %	11 %
	35 h-Werte	6 %	6 %
Versuchsreihe zu Versuchsreihe	5 h-Werte	35 %	51 %
	35 h-Werte	47 %	37 %

Die Reproduzierbarkeit innerhalb der Versuchsreihen ist für die 35 h-Werte sowohl für Schwefelwasserstoff als auch für die Essigsäureäquivalente mit einem Variationskoeffizienten von 6 % Abweichung sehr gut. Die 5 h-Werte weisen eine deutlich höhere Streuung auf. Für statistisch signifikante Aussagen wurden daher die 35 h-Auswertungen herangezogen.

Von Versuchsreihe zu Versuchsreihe sind die Messwerte der Standards dagegen weniger reproduzierbar (47 % bzw. 37 %). Zum Vergleich zwischen Versuchsreihen werden die variierten Ansätze daher auf den jeweiligen Standard bezogen (vgl. Kap. 5.1.6).

5.3 Einfluss einzelner Parameter

Die Messwerte der Inkubationsversuche sind in den folgenden Abbildungen dargestellt. Wichtige Ergebnisse werden im Text diskutiert. Für einen vollständigen Überblick sind alle relevanten Messwerte als Abbildungen wiedergegeben. Die erste Abbildung eines Versuchs zeigt jeweils die Trends der Versuchsansätze, geordnet nach Parameter, die zweite Abbildung die Trends der einzelnen organischen Säuren, geordnet nach Versuchsansatz.

5.3.1 Temperatur

Die Ergebnisse bei variierten Ansatztemperaturen sind in Abbildung 3 und Abbildung 4 dargestellt. Folgende Einstellungen wurden gewählt:

- Standard (Doppelansatz, 35 °C)
- T=30 °C
- T=50 °C

Die Schwefelwasserstoffbildung zeigt eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Bei 30 °C wurde weniger Schwefelwasserstoff gebildet als bei 35 °C. Bei 50 °C wurde Schwefelwasserstoff in sehr hohem Maße gebildet. Da die in der Stoffprobe ursprünglich vorhandenen Mikroorganismen einem mesophilen Milieu (Kreislauftemperatur von Werk 2: 35 °C) entstammen, ist dies ungewöhnlich. In kurzer Zeit entwickelten sich thermophile sulfatreduzierende Bakterien. Das Ergebnis stellt die verbreitete Annahme in Frage, dass oberhalb von etwa 48-50 °C keine für die Papierfabrikation relevanten mikrobiologischen Umsetzungen mehr auftreten.

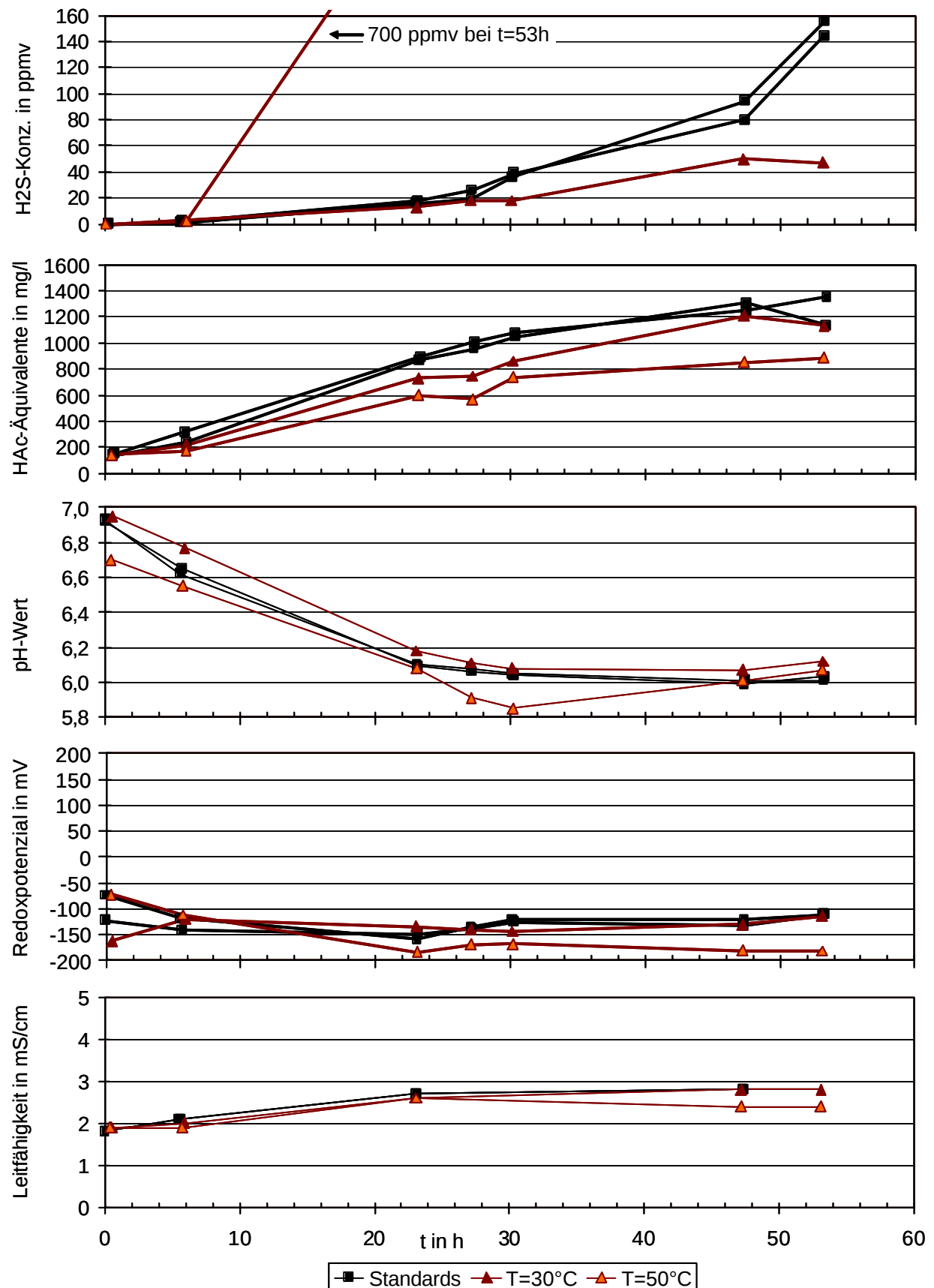


Abbildung 3: Entwicklung von Schwefelwasserstoffkonzentration, Essigsäureäquivalente, pH-Wert, Redoxpotenzial und Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen

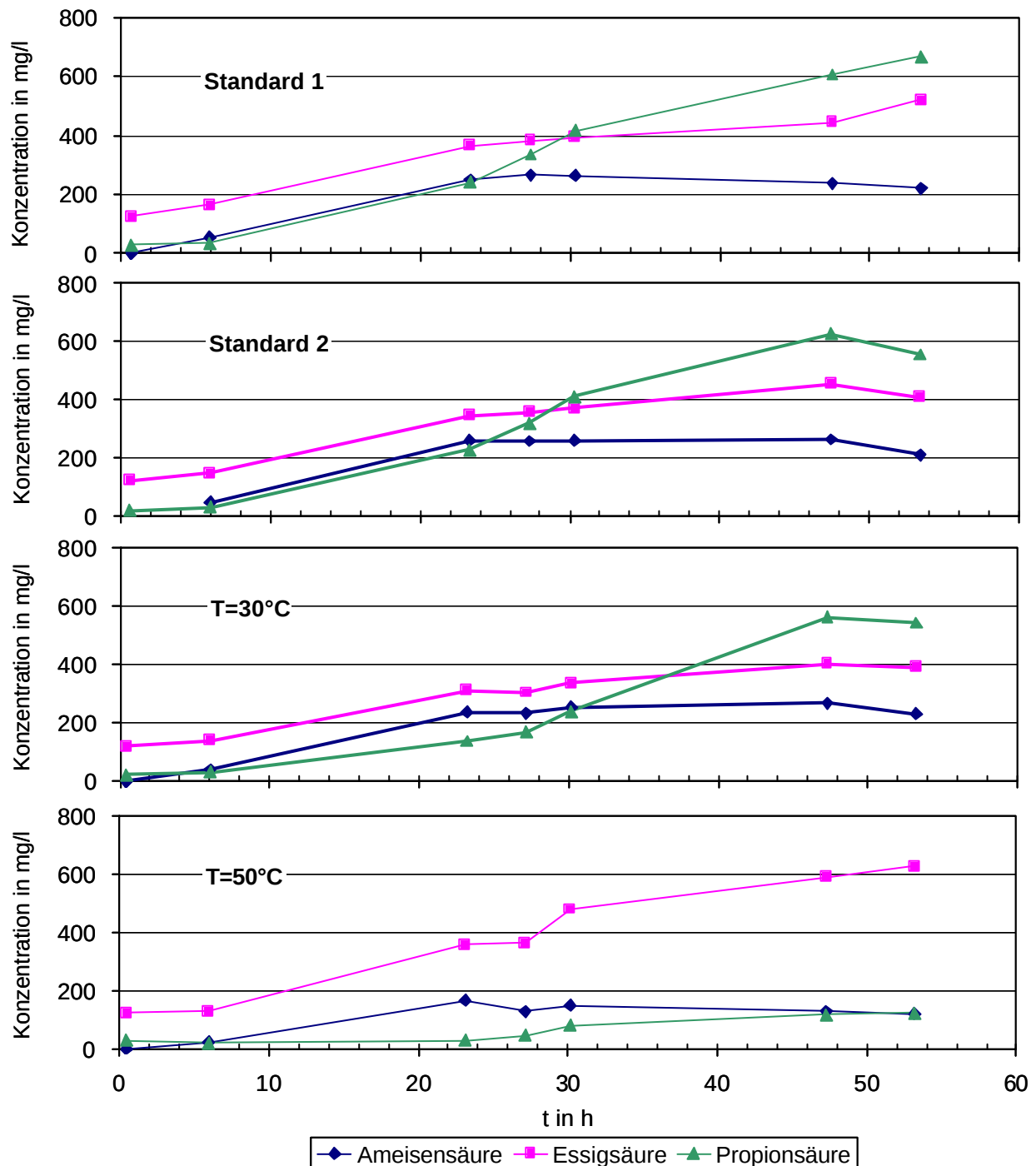


Abbildung 4: Entwicklung der organischen Säuren bei verschiedenen Temperaturen

Auch bei den anderen Parametern weicht der 50 °C-Ansatz von den anderen Ansätzen ab. Organische Säuren werden in geringerem Ausmaß gebildet. Im Spektrum der organischen Säuren (Abbildung 4) überwiegt die Essigsäure. Zwischen 30 °C und 35° C treten mit Ausnahme der Schwefelwasserstoffbildung dagegen keine signifikanten Unterschiede in den Messwerten auf.

5.3.2 pH-Wert

Der pH-Wert wurde mit Salzsäure eingestellt. Folgende Ansätze wurden untersucht:

- Standard (Doppelansatz)
- pH-Einstellung 6,4 (Doppelansatz)

Die angesäuerten Ansätze bildeten deutlich weniger Schwefelwasserstoff als die Standards. Das entspricht den Erwartungen, da die meisten sulfatreduzierenden Bakterien ein neutrales bis schwach saures Milieu bevorzugen (siehe Kap. 3.2). Zu beachten ist, dass im sauren Milieu zwar weniger Schwefelwasserstoff gebildet wird, dieser bei sinkenden pH-Werten aber schneller ausstript, da sich das Gleichgewicht zwischen im Wasser gelösten Hydrogensulfid und gasförmigem Schwefelwasserstoff auf die Seite des Schwefelwasserstoffs verschiebt.

Auch die Säurebildung ist bei niedrigerem pH-Wert etwas geringer.

Bei allen Interpretationen ist zu beachten, dass in den Standardansätzen das Milieu den Bedingungen von Werk 2 am nächsten kommt, an das die Biozönose ursprünglich adaptiert war. Bei Änderungen des Milieus ist die mikrobielle Aktivität während einer Zeit der Adaption eingeschränkt.

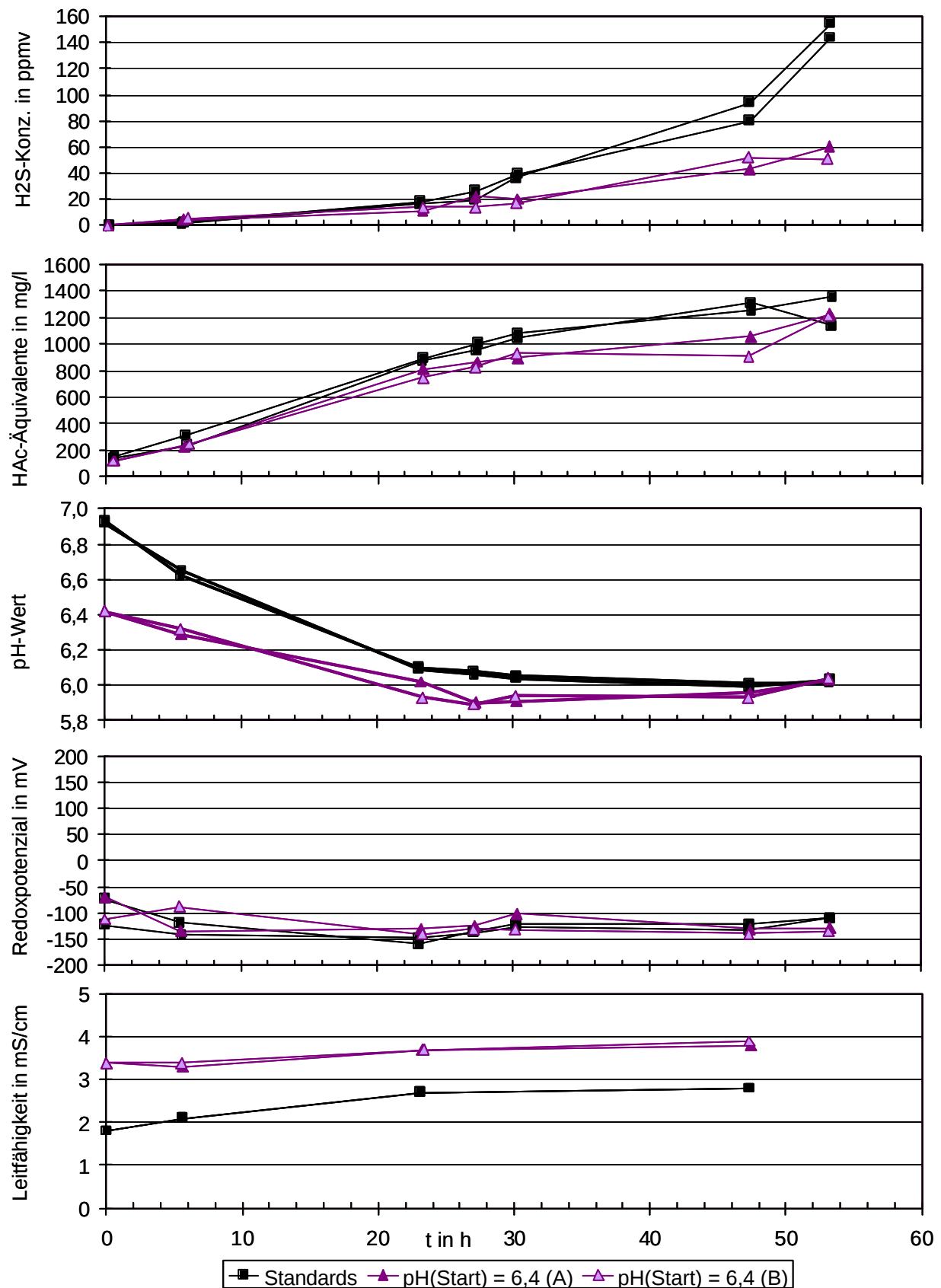


Abbildung 5: Entwicklung der Schwefelwasserstoffkonzentration, Essigsäureäquivalente, pH-Wert, Redoxpotenzial und Leitfähigkeit bei unterschiedlichen pH-Werten

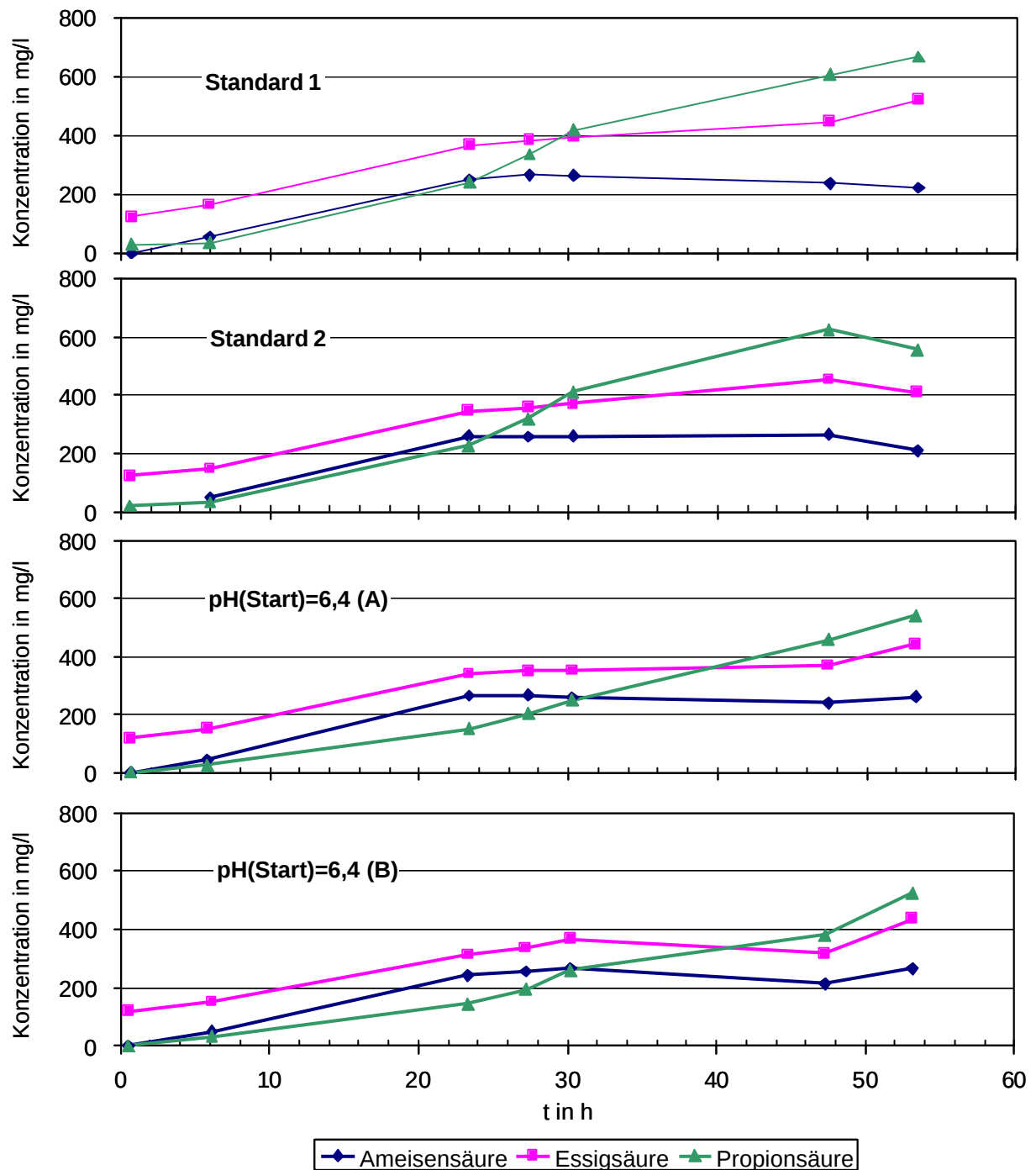


Abbildung 6: Entwicklung der organischen Säuren bei unterschiedlichen pH-Werten

5.3.3 Feststoffgehalt

Der Einfluss des Feststoffgehaltes wurde mit Ansätzen aus Stoff von Werk 3 untersucht:

- Standard (Doppelansatz)
- Filtrat (Doppelansatz)

Alle gemessenen Parameter belegen übereinstimmend geringere anaerobe Umsetzungen in den Filtraten (Abbildung 7 und Abbildung 8). Einzig der pH-Wert der Filtrate fällt stärker ab als bei den Standards, da im Filtrat kein pufferndes Calciumcarbonat vorhanden ist.

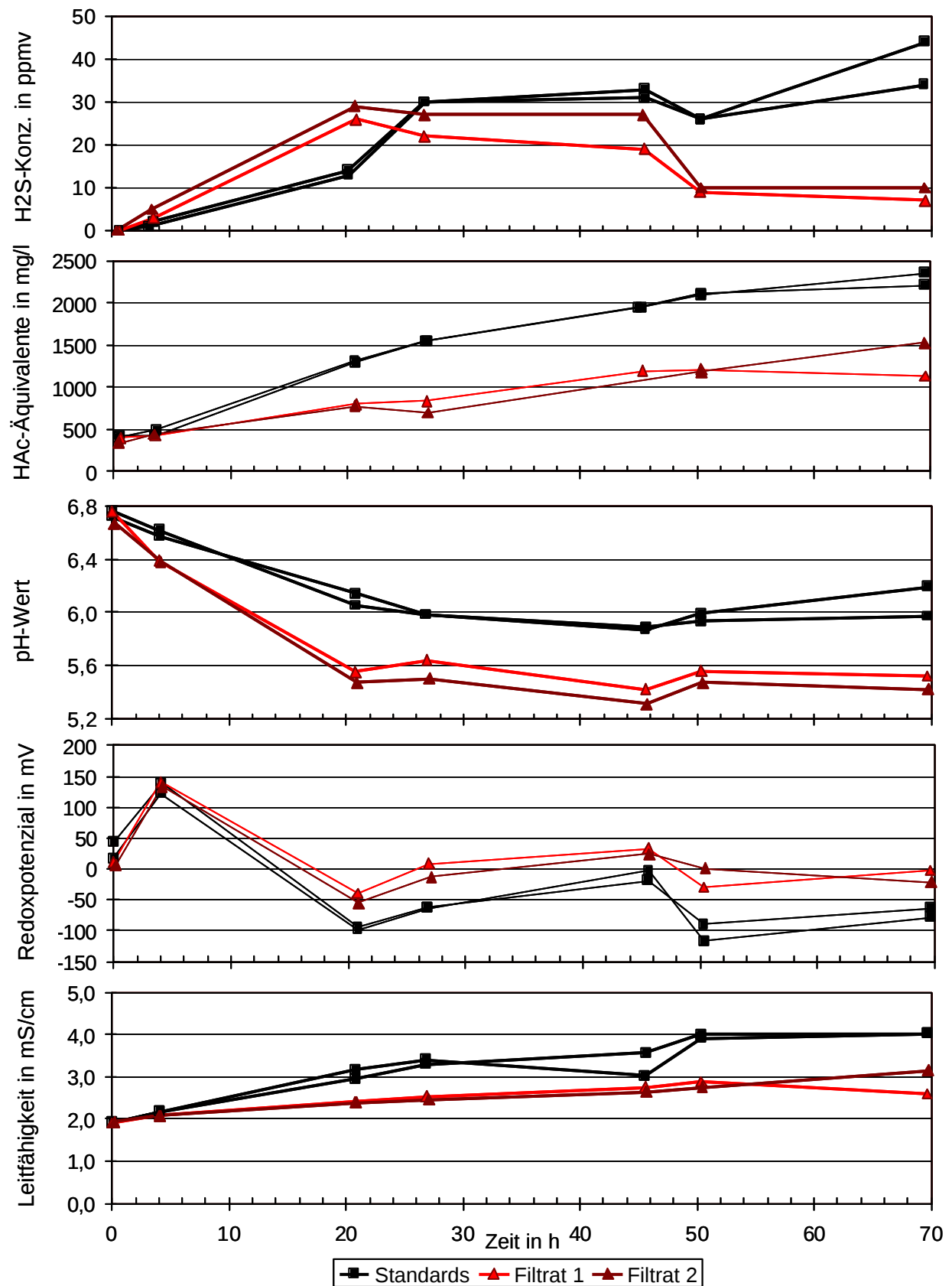


Abbildung 7: Entwicklung von Schwefelwasserstoffkonzentration, Essigsäureäquivalente, pH-Wert, Redoxpotenzial und Leitfähigkeit bei Filtrat gegenüber Stoff, mit Stoff aus Werk 3

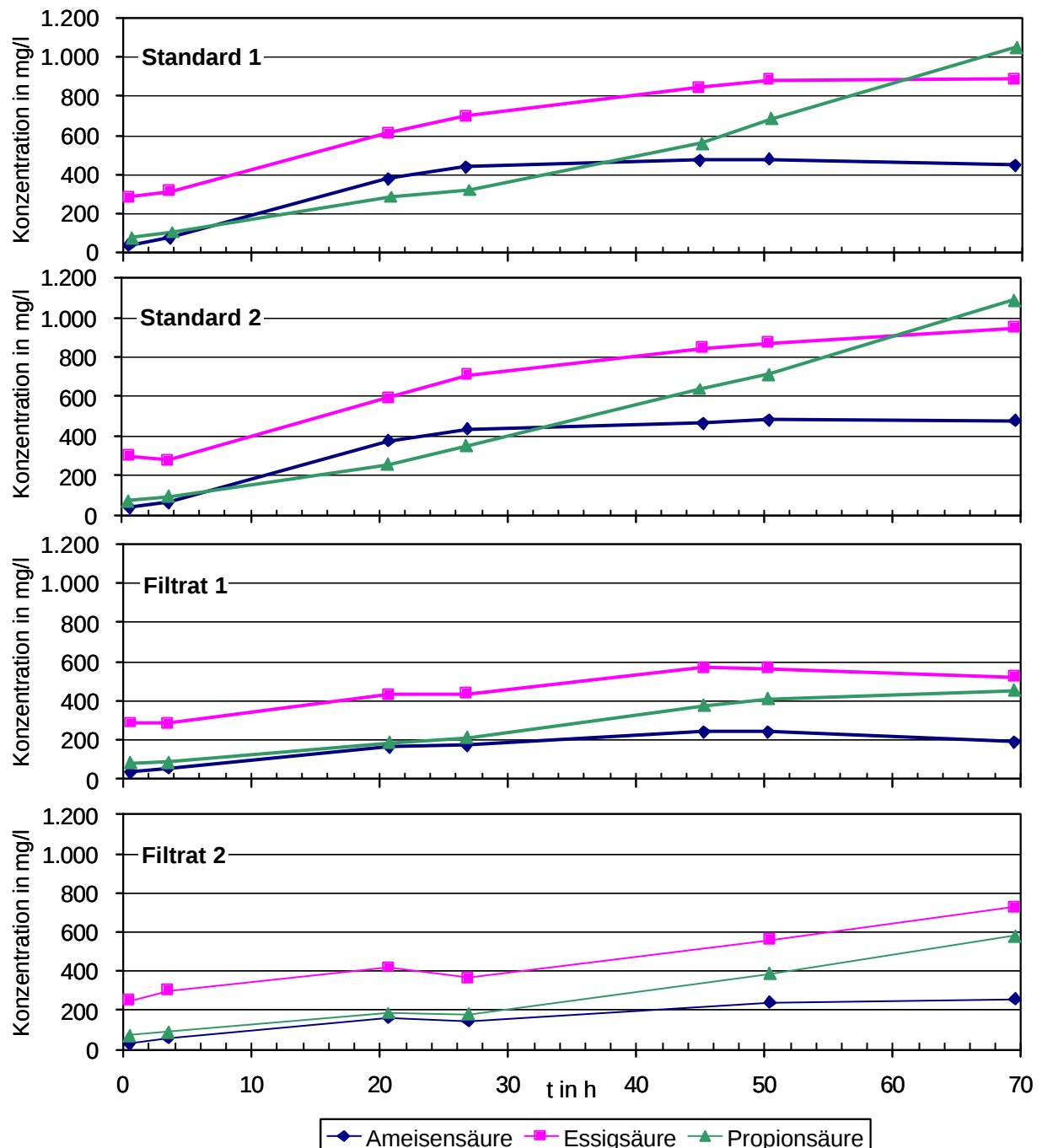


Abbildung 8: Entwicklung der organischen Säuren bei Filtrat gegenüber Stoff, mit Stoff aus Werk 3

Als Ursache der geringeren mikrobiellen Aktivität ist anzunehmen, dass ein erheblicher Anteil der Bakterien an den Feststoffen haftet und damit durch Filtration abgetrennt wird. Der Effekt kann jedoch zum Teil auch durch eine Minderung der Schwefelwasserstoff- und Säurebildung aufgrund des niedrigeren pH-Werts erklärt werden (vgl. pH-Wert-Versuch Kap. 5.2.3).

5.3.4 Biofilm

Es werden folgende Ansätze verglichen:

- Standard (Doppelansatz)
- Biofilm (Biofilm an Innenwandung, Doppelansatz)
- Füllkörper (Biofilm an Innenwandung und Füllkörpern, Doppelansatz)

Die durch mehrwöchiges Inkubieren hervorgerufenen Biofilme waren sehr dünn. Die Biofilm-Ansätze bilden bis 52 h Versuchszeit dennoch deutlich mehr Schwefelwasserstoff als die Standards (Abbildung 9). Einer der zwei Ansätze "Biofilm" (unterer Graph im Schwefelwasserstoff-Trend) wird als Ausreißer gewertet, da die Flasche in Abweichung zu den anderen Ansätzen vor der Befüllung für den Versuch ca. 10 min ohne Befüllung dem Luftsauerstoff ausgesetzt war. Bei den Messpunkten nach 60 h verschieben sich die Relationen; eventuell bildeten sich bei allen Ansätzen dann neue Biofilme oder Totzonen aus.

Biofilme begünstigen im Versuch tendenziell die Schwefelwasserstoffbildung. Das lässt den Schluss zu, dass sulfatreduzierenden Bakterien in Biofilmen in höherem Ausmaß aktiv sind als in der Flüssigphase. Als strikt anaerobe Mikroorganismen finden sie in den Biofilmen ideale Lebensbedingungen. Die Säurebildung wird durch das Vorhandensein von Biofilmen nicht beschleunigt.

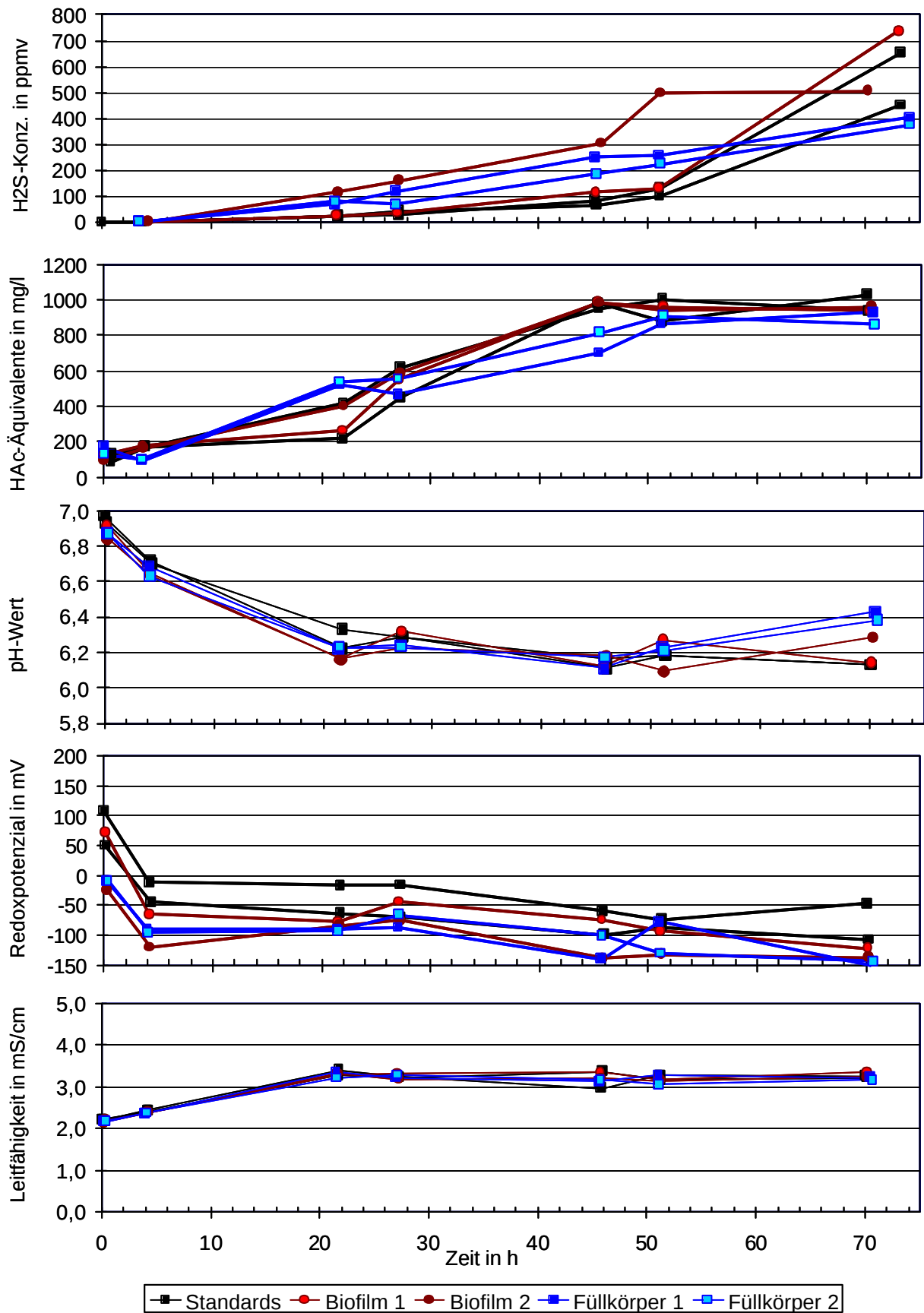


Abbildung 9: Entwicklung von Schwefelwasserstoffkonzentration, Essigsäureäquivalenten, pH-Wert, Redoxpotenzial und Leitfähigkeit mit und ohne Biofilm

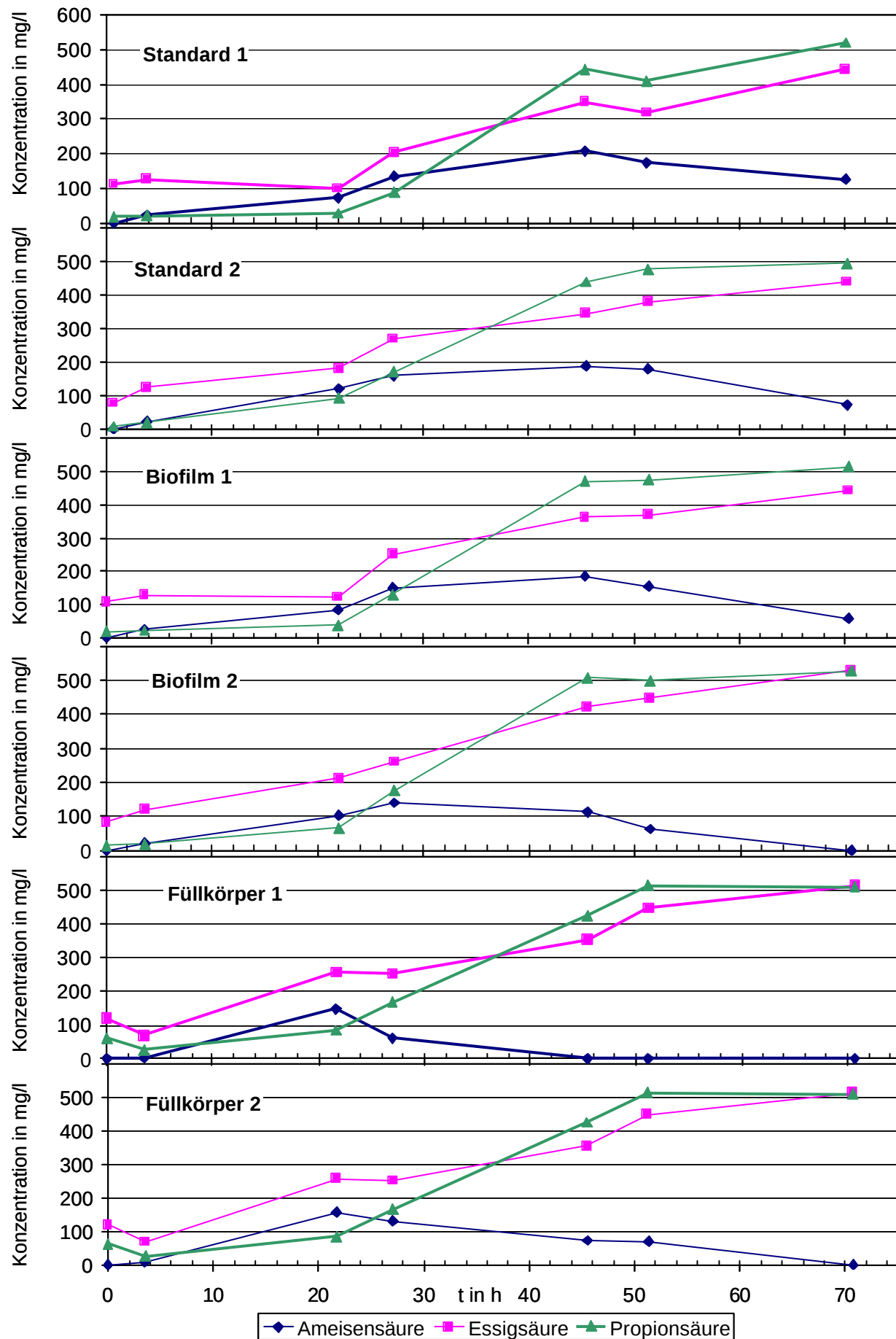


Abbildung 10: Entwicklung der organischen Säuren mit und ohne Biofilm

5.3.5 Sulfatkonzentration

Folgende Sulfatkonzentrationen wurden eingestellt:

- Standard
Die unveränderte Probe enthielt 350 mg/l Sulfat.
- 700 mg/l Sulfat
- 1100 mg/l Sulfat
- 1400 mg/l Sulfat
- 2400 mg/l Sulfat

Die Ergebnisse in Abbildung 11 sowie Abbildung 12 belegen, dass die Sulfatkonzentration im untersuchten Bereich keinen Einfluss auf die Geruchsbildung hat. Die Sulfatkonzentration ist hier offenbar nicht geschwindigkeitsbestimmend für den Stoffwechselweg der Sulfatreduktion.

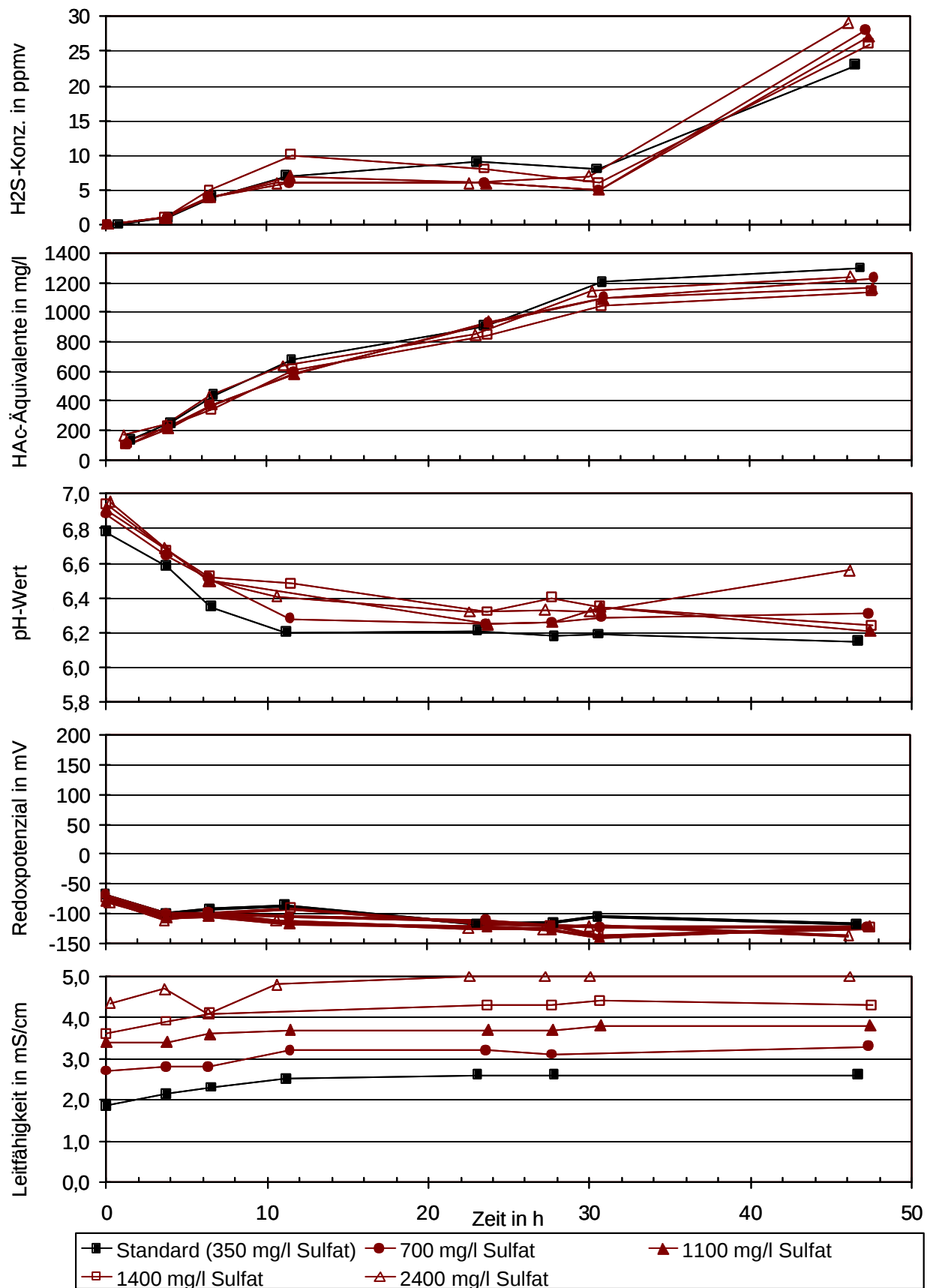


Abbildung 11: Entwicklung von Schwefelwasserstoffkonzentration, Essigsäureäquivalenten, pH-Wert, Redoxpotenzial und Leitfähigkeit bei unterschiedlichen Sulfatkonzentrationen

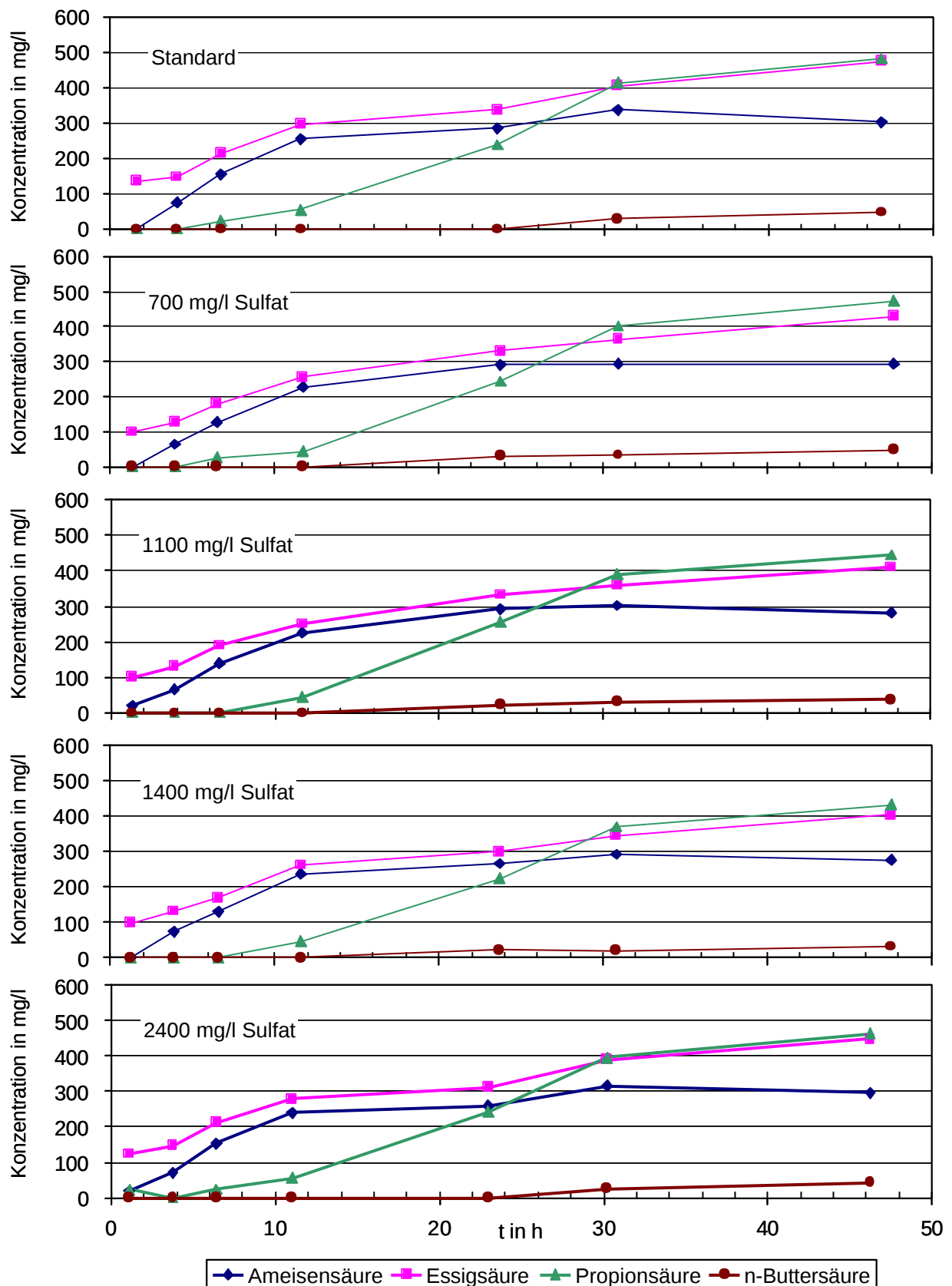


Abbildung 12: Konzentrationen der organischen Säuren bei verschiedenen Sulfatkonzentrationen

5.3.6 Stoffherkunft

Im Hinblick auf die Übertragbarkeit der Versuchsergebnisse auf verschiedene Papierfabriken wurde Stoff aus einem anderen Werk (Werk 3) im Versuch eingesetzt. Dieser wurde als Ansatz ohne weitere Behandlung untersucht sowie nach Zugabe von Nitrat und Wasserstoffperoxid:

- Standards Werk 3 (Doppelansatz)
- 40 mg/l Nitrat
- 70 mg/l Nitrat
- 15 mg/l H_2O_2
- 27 mg/l H_2O_2

Die Ergebnisse sind in Abbildung 13 und Abbildung 14 dargestellt. Der Stoff aus Werk 3 bildet deutlich mehr organische Säuren (35 h-Wert: 1720 mg/l) als der Stoff aus Werk 2 (über alle Versuche 970 ± 400 mg/l). Er weist dabei mit 6000 mg/l einen wesentlich höheren CSB auf als der Stoff aus Werk 2 mit 2000 mg/l. Die Schwefelwasserstoffproduktion bei Werk 3 (35 h-Wert: 30 ppmv) liegt dagegen im Schwankungsbereich der Versuchsreihen mit Stoff aus Werk 2 (über alle Versuche 34 ± 14 ppmv).

Der Einfluss der Nitrat- und H_2O_2 -Zugaben wird folgend in Kap. 5.3.7 und 5.3.8 diskutiert.

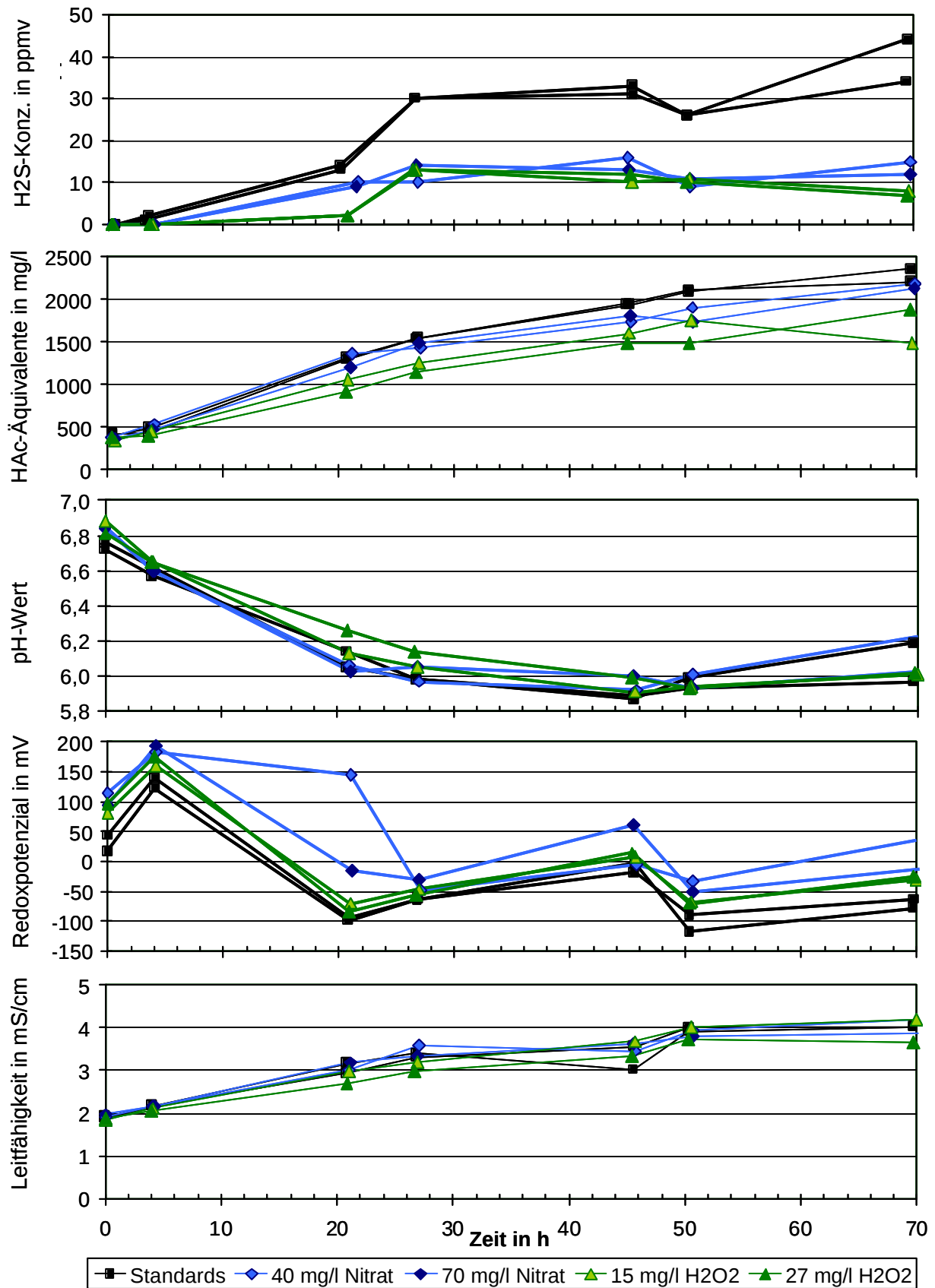


Abbildung 13: Entwicklung von Schwefelwasserstoffkonzentration, Essigsäureäquivalenten, pH-Wert, Redoxpotenzial und Leitfähigkeit des unveränderten Stoffs aus Werk 3 sowie bei Nitrat- und Wasserstoffperoxid-Zugabe

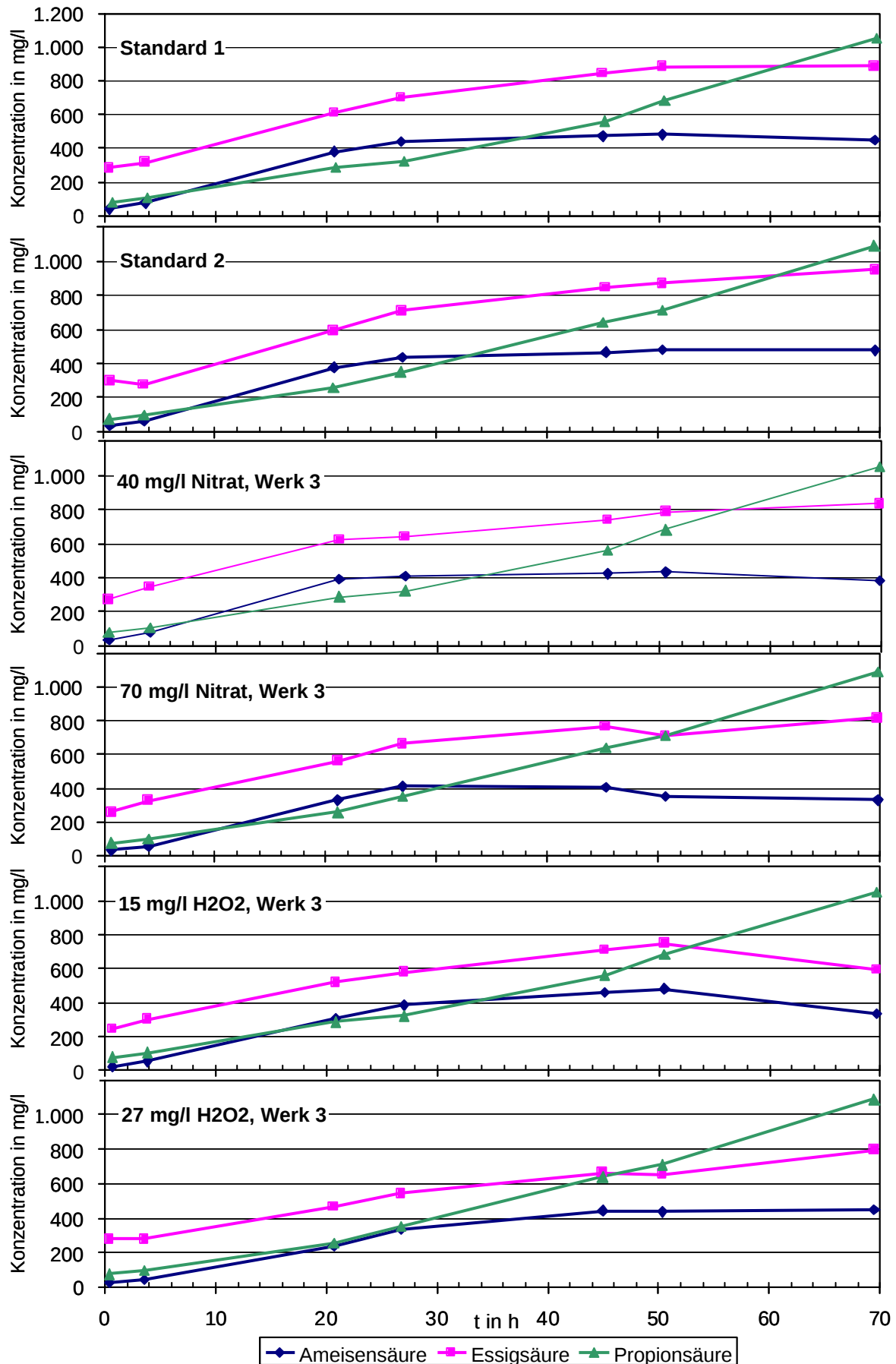


Abbildung 14: Entwicklung der organischen Säuren im unveränderten Stoff aus Werk 3 sowie bei Nitrat- und Wasserstoffperoxid-Zugabe

5.3.7 Nitratzugabe

Um die Wirkung von Nitratzugaben zu prüfen, wurden verschiedene Nitratkonzentrationen mit Kaliumnitrat eingestellt:

1. Versuch, Stoff von Werk 2 (Abbildung 15 und Abbildung 16):

- Standard mit ursprünglicher Nitrat-Konzentration von 13 mg/l (Dreifachansatz)
- 130 mg/l Nitrat (Dreifachansatz)

2. Versuch, Stoff von Werk 2 (Abbildung 17 und Abbildung 18):

- Standard mit ursprünglicher Nitrat-Konzentration von 13 mg/l (Doppelansatz)
- 40 mg/l Nitrat
- 70 mg/l Nitrat

Versuch mit Stoff von Werk 3 (Abbildung 13 und Abbildung 14, s. voriges Kapitel)

Deutlich ist in Abbildung 15 zu erkennen: Die Nitratansätze bilden erst Schwefelwasserstoff, nachdem das Nitrat aufgebraucht ist. Die sulfatreduzierenden Bakterien verstoffwechseln so lange vorrangig Nitrat, wie dieses verfügbar ist. Erst dann beginnen sie mit der Sulfatreduktion und Schwefelwasserstoffbildung.

Bei einer hohen Nitratkonzentration von 130 mg/l werden zudem weniger organische Säuren gebildet als im Standard. Ursache kann das durch die Nitratzugabe erhöhte Redoxpotenzial sein.

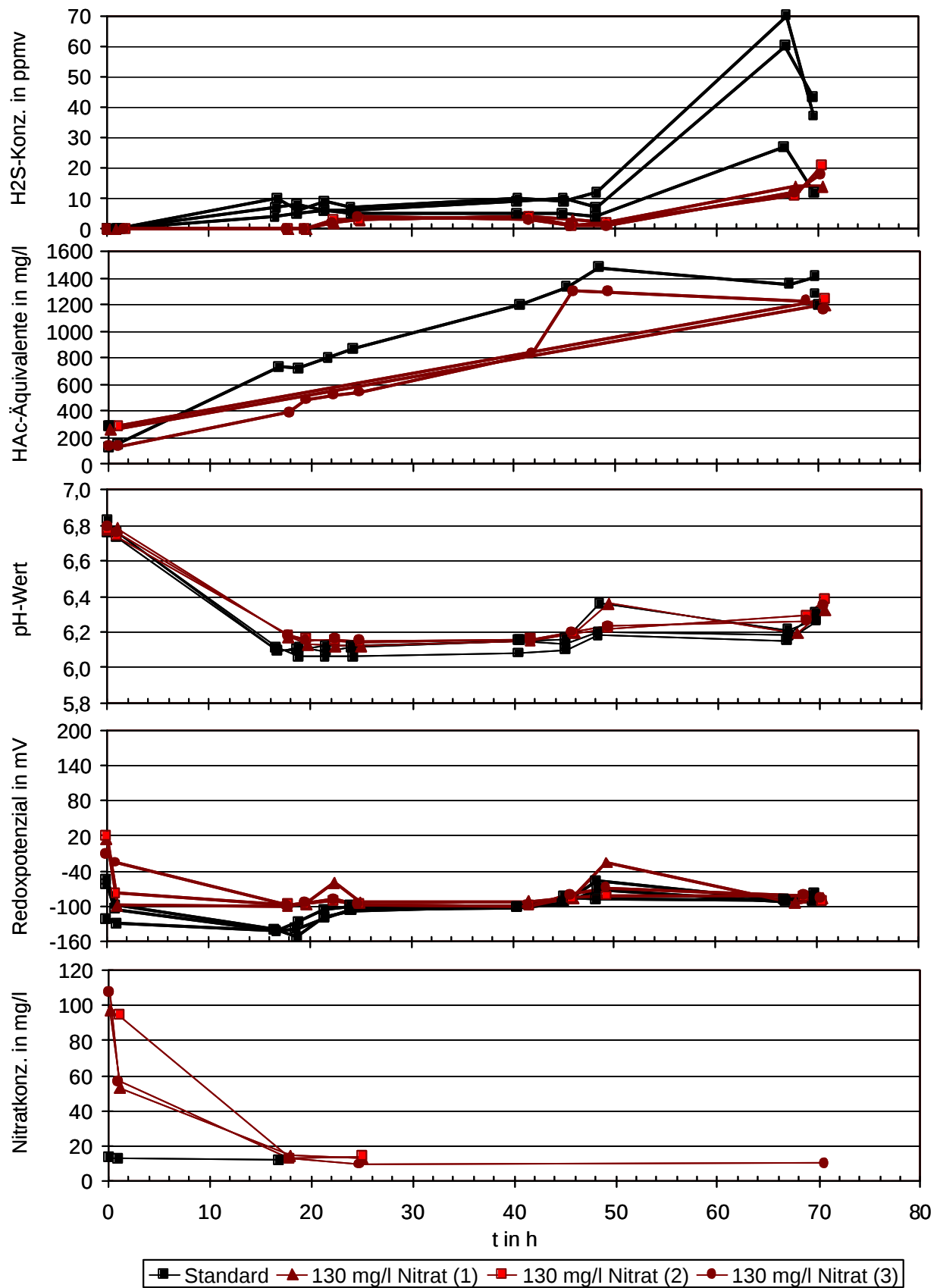


Abbildung 15: Entwicklung von Schwefelwasserstoffkonzentration, Essigsäureäquivalenten, pH-Wert, Redoxpotenzial und Nitratkonzentration bei Standards und Nitratzusatz von 130 mg/l

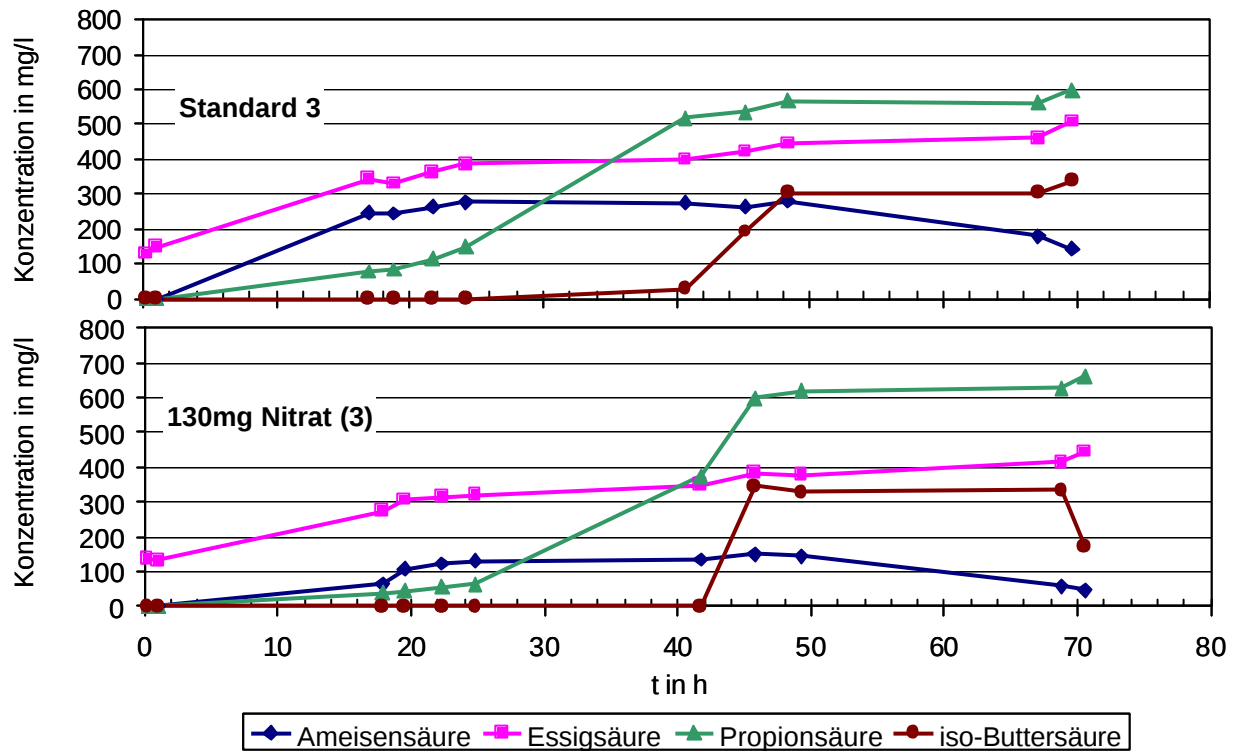


Abbildung 16: Beispiele der Entwicklung von organischen Säuren bei einem Standard und Nitratzusatz von 130 mg/l

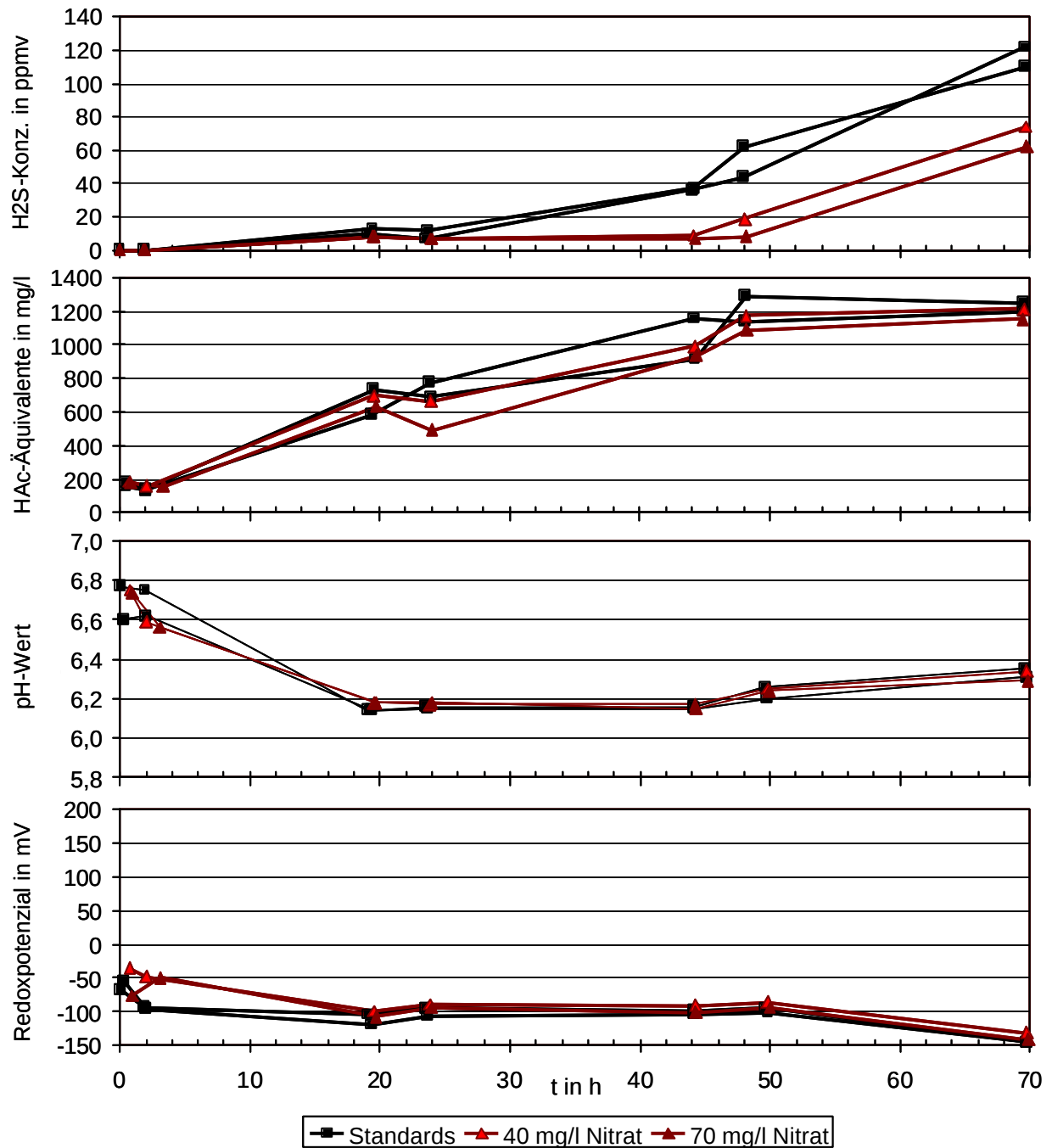


Abbildung 17: Entwicklung von Schwefelwasserstoffkonzentration, Essigsäureäquivalenten, pH-Wert und Redoxpotenzial bei Standards und Nitratzusatz von 40 und 70 mg/l

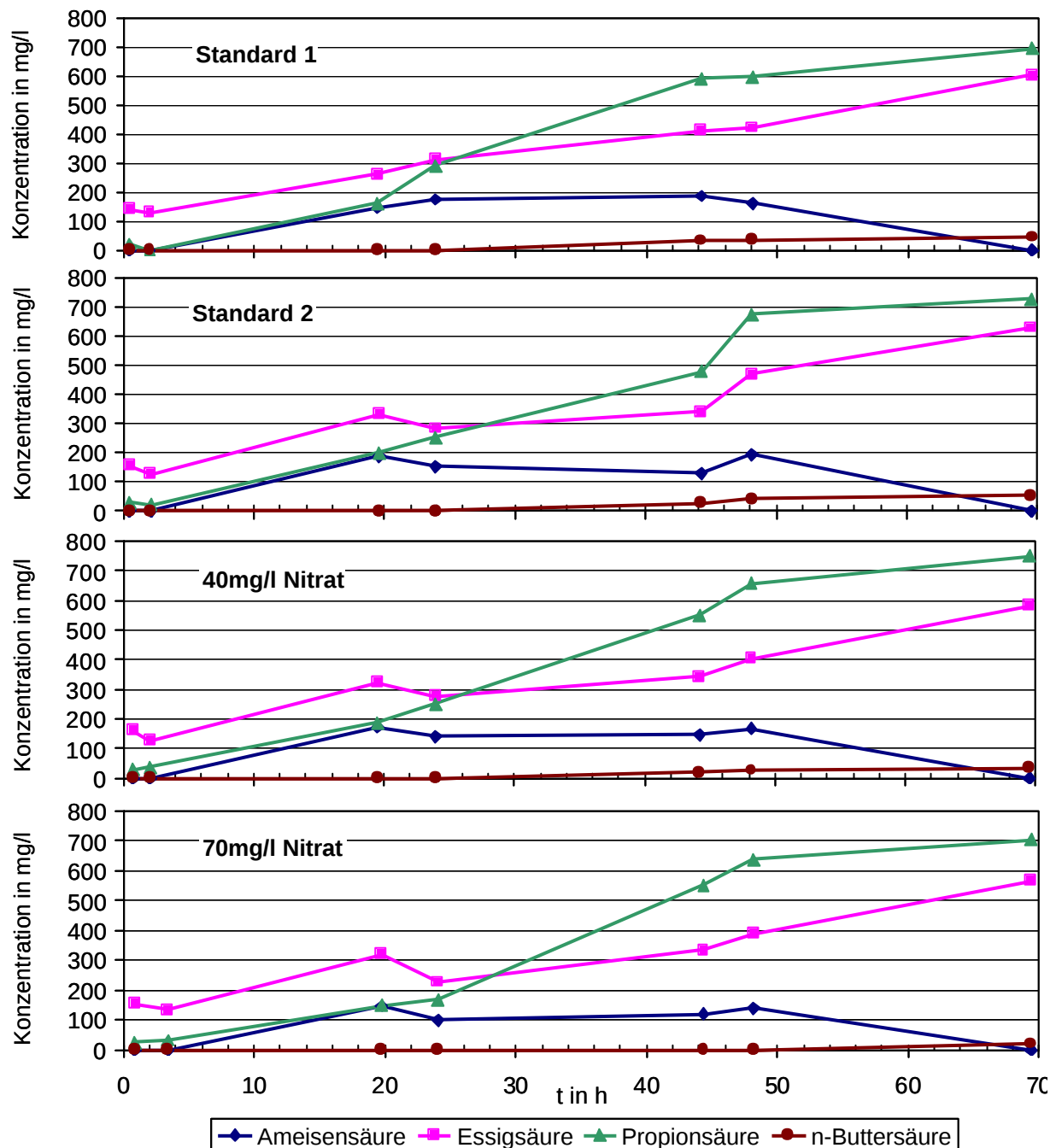


Abbildung 18: Entwicklung der organischen Säuren bei Standards und Nitratzusatz von 40 und 70 mg/l

Abbildung 19 zeigt den Einfluss der Nitrat-Konzentration auf Stoff aus Werk 2 und Werk 3, normiert auf die Standards. Die Stoffe reagieren in der gleichen Weise auf die Nitratzugabe. Bei dieser Betrachtung der 35 h-Werte weisen Nitratzugaben über 40 mg/l keine weitere Hemmung der Schwefelwasserstoffproduktion auf. Die Trends zeigen jedoch, dass die hemmende Wirkung bei höheren Zugaben etwas länger anhält.

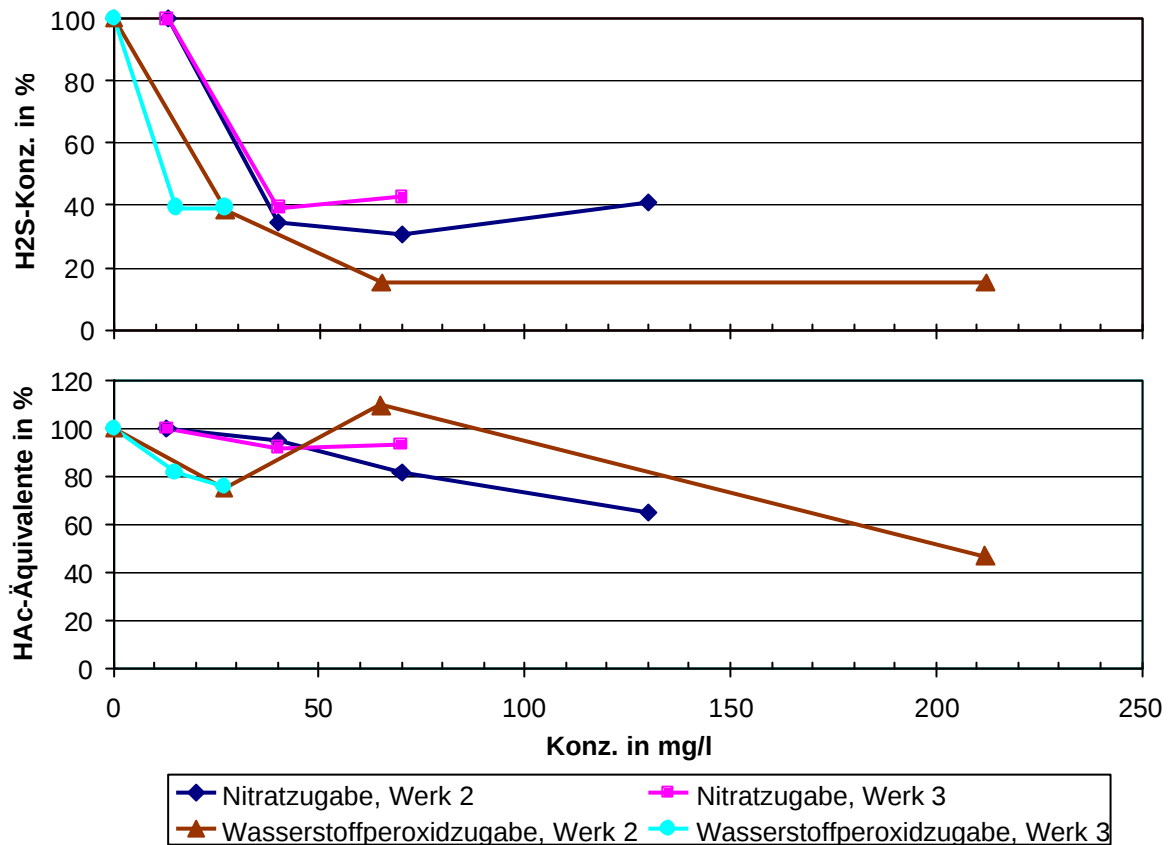


Abbildung 19: Einfluss der Nitrat- und Wasserstoffperoxid-Zugabe auf Stoff aus Werk 2 und Werk 3, Angabe der Konzentrationen relativ zu den jeweiligen Standards

5.3.8 Wasserstoffperoxid-Zugabe

Als Ansätze wurden untersucht:

Versuch mit Stoff von Werk 2 (Abbildung 20 und Abbildung 21):

- Standard (Doppelansatz)
- 27 mg/l H_2O_2
- 65 mg/l H_2O_2
- 212 mg/l H_2O_2

Versuch mit Stoff von Werk 3 (Abbildung 13 und Abbildung 14, s. Kap. 5.3.6)

Die Wasserstoffperoxid-Ansätze bilden signifikant weniger Schwefelwasserstoff als die Standards. Durch die Wasserstoffperoxid-Zugabe sind die Redoxpotenziale erwartungsgemäß anfangs stark erhöht. Nach etwa 25 Stunden, nachdem das Wasserstoffperoxid abgebaut ist, wird in allen Ansätzen ein einheitliches Niveau erreicht

Nur im Ansatz mit 212 mg/l Wasserstoffperoxid werden signifikant weniger Säuren als in den Standards gebildet. Bei niedrigeren Wasserstoffperoxid-Dosierungen ist keine Minderung der Säurebildung insgesamt und kein einheitliches Bild bei den einzelnen Säuren zu erkennen (Abbildung 21).

Die Auftragung der Zugabemengen gegen die 35 h-Werte (Abbildung 19) macht dies deutlicher. Mit steigender Peroxidzugabe wird die Schwefelwasserstoffbildung zunehmend unter-

bunden. Die Stoffe aus Werk 2 und 3 reagieren vergleichbar. Für die Säurebildung ergibt sich dagegen nur eine schwache Minderung.

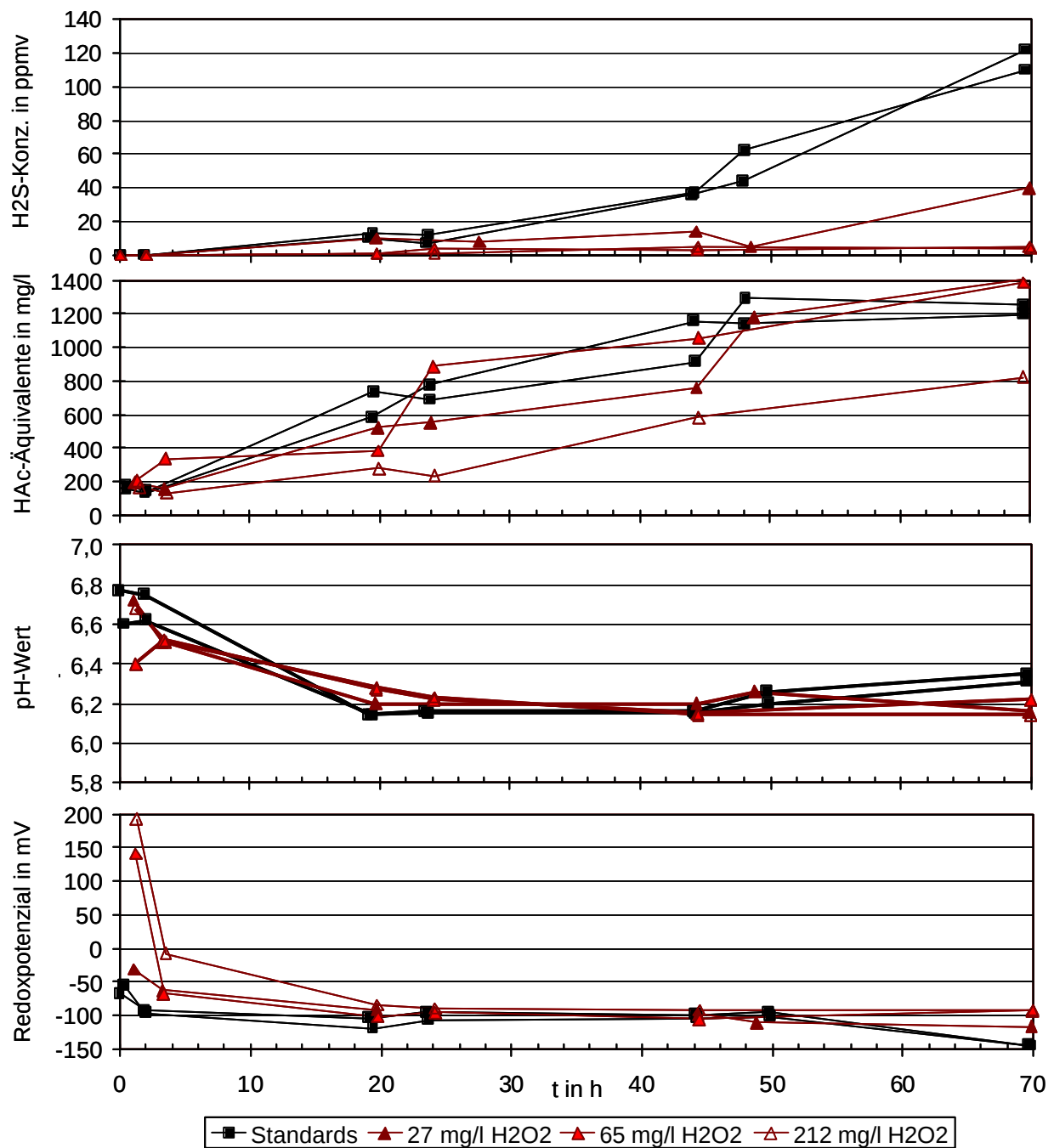


Abbildung 20: Entwicklung von Schwefelwasserstoffkonzentration, Essigsäureäquivalenten, pH-Wert und Redoxpotenzial bei unterschiedlichen Wasserstoffperoxid-Zugaben

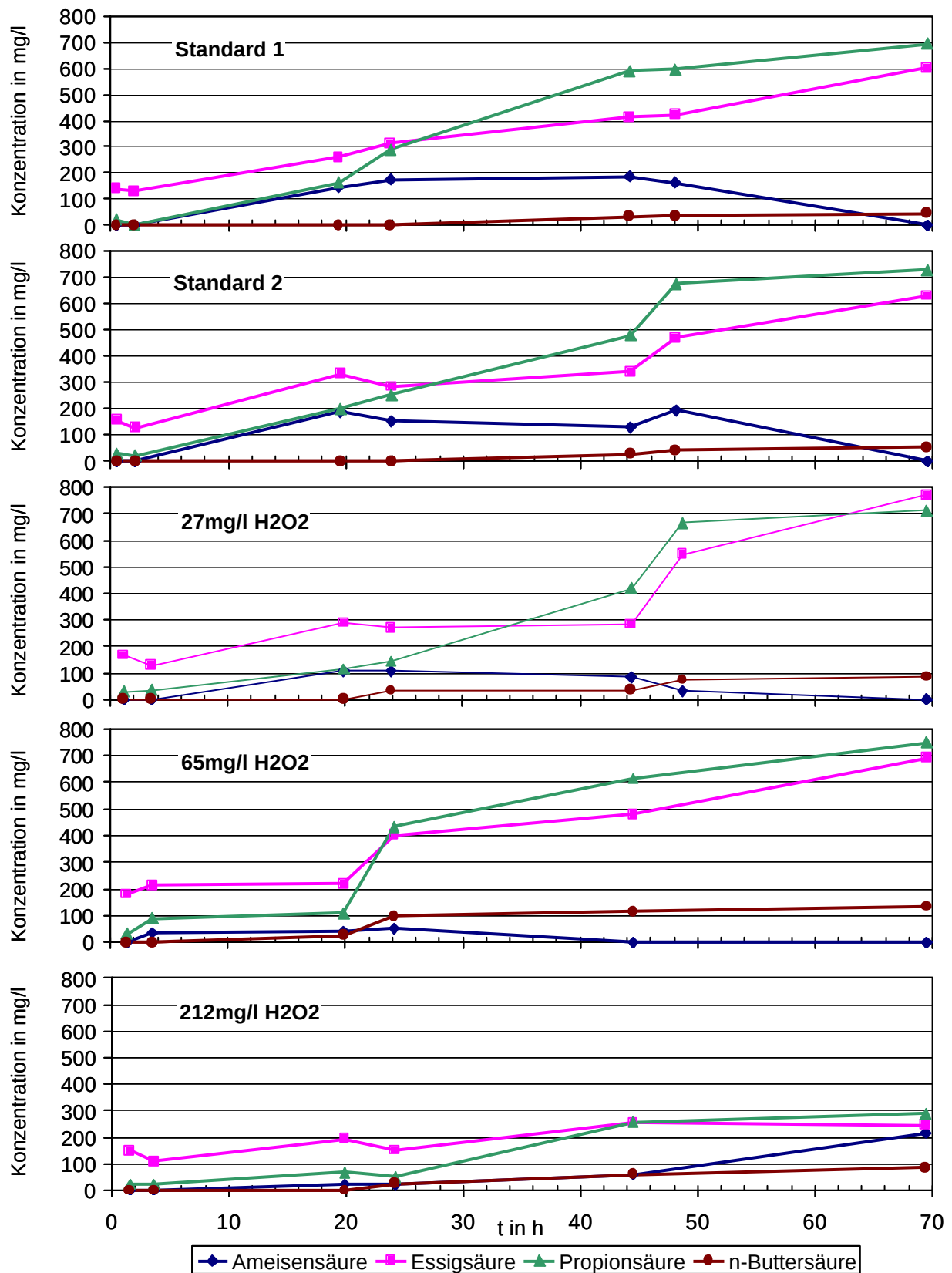


Abbildung 21: Entwicklung der organischen Säuren bei unterschiedlichen Wasserstoffperoxid-Zugaben

5.3.9 Rühren und Belüften

Zum Einfluss von Rühren und Belüften wurden folgende Ansätze untersucht:

- Standard
- Rühren
- Belüften

Abbildung 22 und Abbildung 23 geben die Messergebnisse wieder. Sowohl beim gerührten wie auch beim belüfteten Ansatz war kein Schwefelwasserstoff nachweisbar. Organische Säuren werden jeweils in geringerem Ausmaß gebildet als beim Standardansatz.

Durch Belüften steigt erwartungsgemäß das Redoxpotenzial bis auf ein deutlich aerobes Milieu an. Die Sauerstoffkonzentration beträgt nach der Anreicherungsphase 4 mg/l (ohne Abbildung). Die Werte des gerührten Ansatzes liegen zwischen dem Standardansatz und dem belüfteten Ansatz.

Die pH-Werte sinken beim Standard aufgrund der Säurebildung. Beim belüfteten und gerührten Ansatz steigen sie trotz zunehmender Säurekonzentration. Dieser Effekt ist auf das Ausstrippen von Kohlendioxid zurückzuführen und vollzieht sich entsprechend beim Belüften weit aus schneller als beim Rühren.

Inwieweit die Strippung von organischen Säuren und Schwefelwasserstoff beim gerührten und beim belüfteten Ansatz zu den niedrigen Messwerten beiträgt, wurde im Rahmen des Versuchs nicht erfasst.

Bei allen Ansätzen wird Essigsäure in vergleichbarem Ausmaß gebildet, bei Endwerten von 400-500 mg/l (Abbildung 23). Die Ameisensäure- und Propionsäurekonzentrationen sind im belüfteten und gerührten Ansatz dagegen wesentlich geringer als im Standard. Die unerwartet hohe Essigsäurekonzentration im gerührten und belüfteten Ansatz kann nur mit aeroben Stoffwechselprozessen begründet werden, deren Endprodukt Essigsäure ist. Eine Möglichkeit hierfür ist die unvollständige Oxidation durch das Bakterium *Acetobacter* (siehe Kap. 3.1.1). Offensichtlich wird die Essigsäure schneller gebildet als ausgestrippt, da ihre Konzentration im belüfteten und gerührten Ansatz stetig zunimmt.

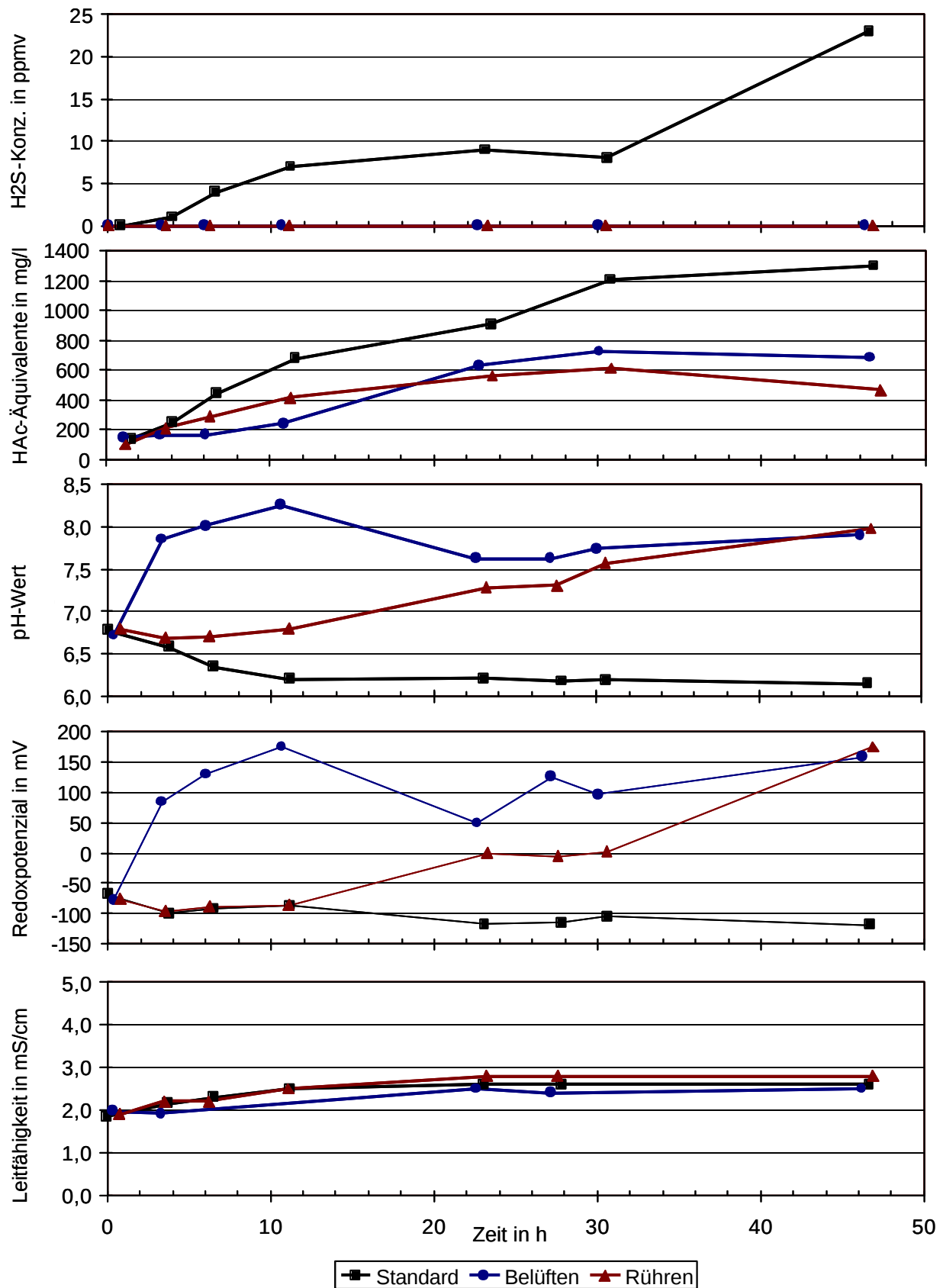


Abbildung 22: Entwicklung von Schwefelwasserstoffkonzentration, Essigsäureäquivalente, pH-Wert, Redoxpotenzial und Leitfähigkeit bei gerührten und belüfteten Ansätzen

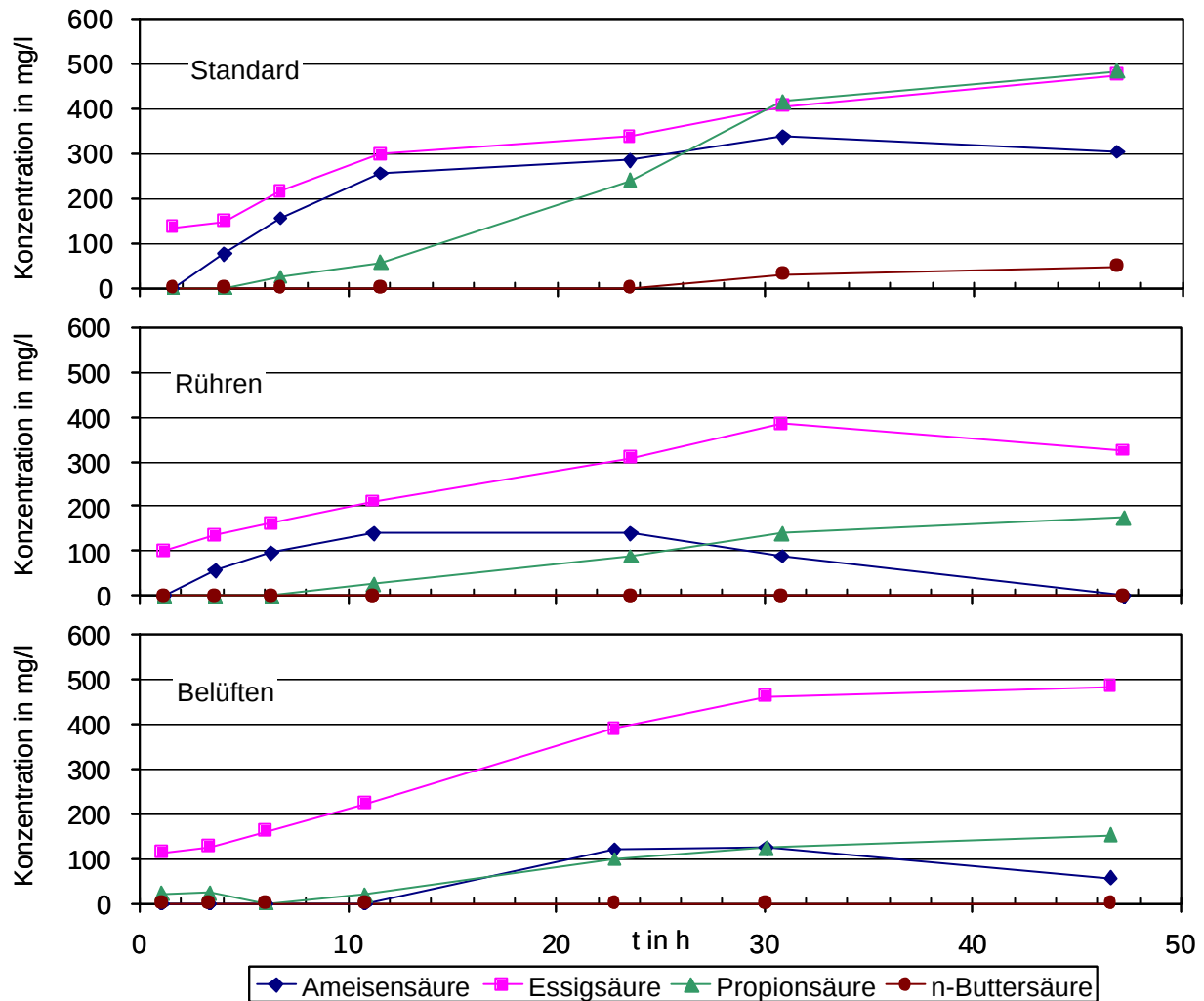


Abbildung 23: Entwicklung der organischen Säuren bei gelüfteten und gerührten Ansätzen

5.4 Vergleich der Ergebnisse

In Abbildung 24 sind alle in den Versuchen variierten Größen mit ihrem Einfluss auf Schwefelwasserstoff- und Säurebildung anhand der 35 h-Werte dargestellt.

Die Schwefelwasserstoffbildung ist temperaturabhängig. Bei 50 °C wurde Schwefelwasserstoff in extremem Ausmaß gebildet. Die Säurebildung war bei 50 °C dagegen niedriger.

Eine pH-Absenkung reduzierte in erster Linie die Schwefelwasserstoffbildung. Verallgemeinert deutet dies darauf hin, dass Schwefelwasserstoff-Geruch für Papierfabriken mit saurer Fahrweise ein geringeres Risiko darstellt als für Papierfabriken mit Neutralfahrweise.

Durch die Zugabe von Nitrat und Wasserstoffperoxid wurde die Schwefelwasserstoffbildung deutlich verzögert. Bei hohen Zugabemengen von Nitrat und Wasserstoffperoxid wurde auch die Säurebildung eingeschränkt. Die Erhöhung der Sulfatkonzentration wirkt sich nicht auf die Geruchsbildung aus.

Beim Belüften und Rühren war keinerlei Schwefelwasserstoff mehr nachweisbar, die Säuregehalte waren reduziert. Die Gehalte sinken dabei teils durch Ausstrippung, teils durch Verringerung der Bildung.

Prozesswasser (Filtrat) neigte nicht so stark zur Bildung von Schwefelwasserstoff und organischen Säuren wie Stoffsuspensionen. Biofilme steigern dagegen deutlich die Schwefelwasserstoffbildung.

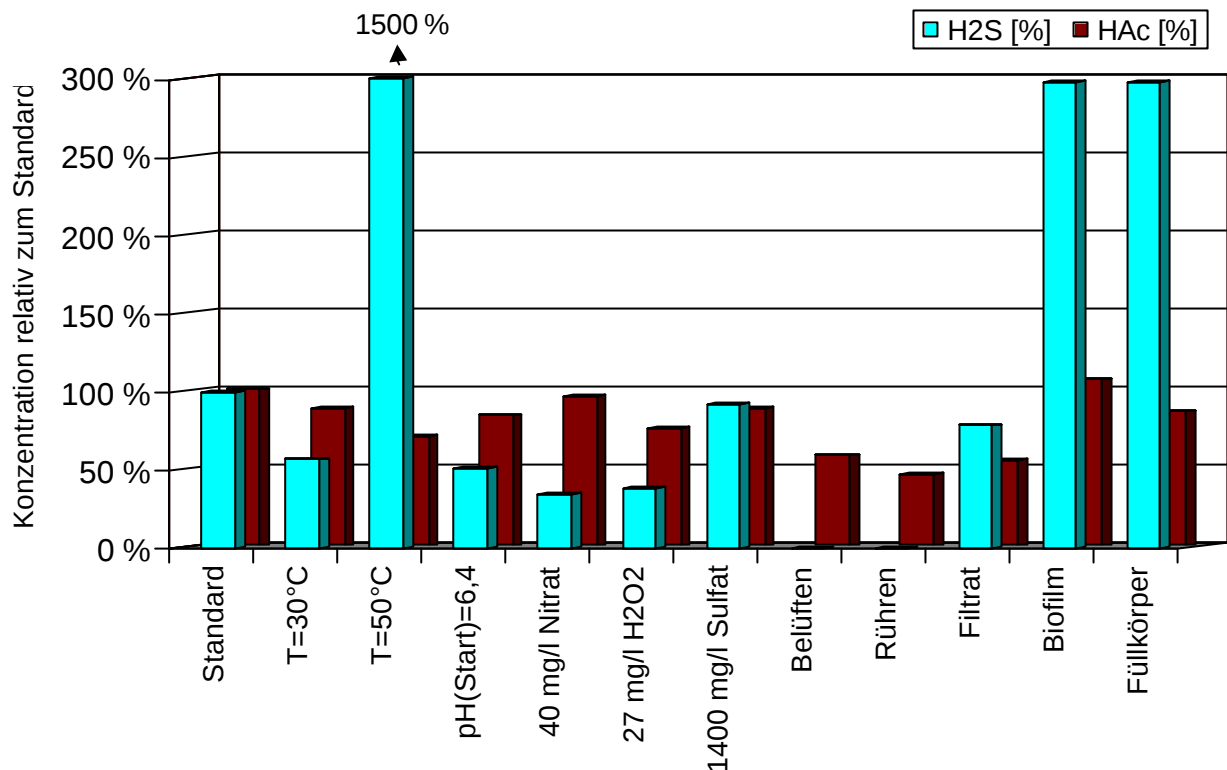


Abbildung 24: Einfluss der untersuchten Parameter auf die Bildung von Schwefelwasserstoff und organischen Säuren nach 35 h
Die Konzentrationen sind relativ zu den jeweiligen Standards (Wert ohne Behandlung) angegeben. Die organischen Säuren sind summarisch als Essigsäureäquivalente berechnet.

Zudem belegt der Vergleich der untersuchten Stoffe aus verschiedenen Papierfabriken einen starken Einfluss des CSB-Werts auf die Geruchsbildungsaktivität (ohne Abbildung).

Die Ergebnisse zeigen, dass sich eine Schwefelwasserstoffbildung durch Veränderungen des Milieus wirkungsvoll unterbinden lässt. Die Bildung von organischen Säuren ist schwieriger zu beeinflussen, da hier eine Vielzahl von Mikroorganismen beteiligt sind, die hinsichtlich der Milieubedingungen variabel sind.

5.5 Schlussfolgerungen für die betriebliche Praxis – Maßnahmen zur Geruchsminimierung

Verringerung von Verweilzeiten

Mit steigenden Verweilzeiten werden – zum Teil exponentiell – vermehrt Schwefelwasserstoff und organische Säuren gebildet. Typische Behälter mit hohen Verweilzeiten sind Stoffstapelbütten, Ausschussbütten, Sedimentationsbehälter, Rückwasserpuffer und Kanalgruben. Stoffbütten neigen nach den Versuchsergebnissen stärker zur Geruchsbildung als Wasserbütten.

Grundsätzlich dienen Volumina in der Papierherstellung

- zur Pufferung von Stoff und Wasser an der Schnittstelle zwischen diskontinuierlichen Prozessen,
- in Stoffbütten zur Vergleichmäßigung durch Vermischung und
- in Sedimentationsbehältern zum Erzielen einer ausreichenden Absetzzeit.

Beständig bevorratete oder zeitweise gestapelte Stoff- und Wassermengen, die nicht diesen Zwecken dienen, sind daher in ihrer Funktion zu hinterfragen. Bei Bütten, die für die vorgenannten Zwecke eingesetzt sind, ist ein Kompromiss zwischen Geruchsbildung und produktionstechnischen Anforderungen zu suchen.

Vermeiden von Biofilmen und Totzonen

Zur Ausbildung von Sedimenten und Totzonen kommt es vor allem im Kanalnetz, an Blindstutzen, in ungerührten Bütten sowie Behältern und Rohren mit geringem Durchsatz. Biofilme können sich an fast allen wasserberührten Oberflächen ausbilden.

Da Biofilme, Sedimente und Totzonen die Geruchsbildung fördern, sollte ihre Ausbildung durch zweckmäßige Ausgestaltungen, bewusste Nutzung und regelmäßige Reinigung verhindert werden. Insbesondere sind mehr als etwa zwei Stunden stehende gefüllte Bütten oder Leitungen zu vermeiden. Beständiger Durchfluss in Kanälen kann durch U-Profile gefördert werden. Für Bütten sind Stahlwände und Schrägböden zu empfehlen. Eine allgemeingültige Abschätzung des Kosten-Nutzen-Verhältnisses für diese Maßnahmen ist schwierig.

Rühren und Belüften

Die Versuchsergebnisse belegen, dass durch Belüften und Rühren von Bütten die Schwefelwasserstoffbildung verhindert werden kann. Die Bildung von organischen Säuren wird eingeschränkt. Die Versuchsergebnisse bieten keinen Nachweis, welche der beiden Maßnahmen effizienter ist. Aus Kostensicht ist die Installation eines effektiven Rührwerks vorzuziehen. Ist dies nicht ausreichend, muss für die Belüftung z. B. eines 200 m³-Rückwassertanks mit Investitionskosten in der Größenordnung von 50.000 € und Betriebskosten von 2.500 €/a gerechnet werden.

Eine Belüftung ist dort durchzuführen, wo die Geruchsstoffe gebildet werden. Wenn Geruchsstoffe aus Vorstufen zugeführt werden, kann die Strippung zur Verstärkung der Geruchsemissionen führen.

Nitratzugabe

Nitrat verzögerte in den Versuchen die Schwefelwasserstoffbildung. Bereits eine Dosierung von 40 mg/l reduzierte die Bildung deutlich. Die Entstehung von organischen Säuren wurde weniger beeinflusst. Das zugesetzte Nitrat war innerhalb von 10 bis 20 h abgebaut. Eine kontinuierliche Dosierung im Wasserkreislauf kann entsprechend nur örtlich begrenzt wirksam sein.

Alle Nitratsalze, wie Natriumnitrat, Kaliumnitrat, Calciumnitrat oder Aluminiumnitrat, sind gut löslich. Daher ist für die Geruchswirkung unwichtig, welche Verbindung eingesetzt wird. Nitrate werden in deutschen Papierfabriken vereinzelt zur Geruchsbekämpfung eingesetzt, hauptsächlich in der Schlammbehandlung.

Bei einer angenommenen Dosierung von 30 mg/l Nitrat, entsprechend z. B. 49 mg/l Kaliumnitrat, und einem Produktpreis von etwa 1,0 €/kg entstehen Kosten von 0,05 €/m³. Zur Behandlung z. B. einer Rückwasserbütte mit einem Durchfluss von 100 m³/h fallen damit Chemikalienkosten von 41.000 €/a an.

Wasserstoffperoxid-Zugabe

Die Wirkung von Wasserstoffperoxid war in den Versuchen vergleichbar mit der Nitratwirkung. Auch Wasserstoffperoxid wird schnell abgebaut. Bei einem kontinuierlichen Einsatz muss damit gerechnet werden, dass die Mikroorganismen als Schutzreaktion das Enzym Katalase bilden, welches Peroxid zersetzt. Wasserstoffperoxid ist ein Gefahrstoff.

Wasserstoffperoxid dient in der Papierindustrie in erster Linie als Bleichchemikalie. Nur vereinzelt wird es gegen Mikroorganismen eingesetzt, zumeist als vorübergehende Abhilfe z. B. zum Anheben des Redoxpotenzials nach einem Stillstand.

Andere Maßnahmen

Zahlreiche weitere Maßnahmen werden zur Geruchsbekämpfung eingesetzt oder angeboten. Nach den Vorerfahrungen der Forschungsstellen kommen neben den aufgeführten Maßnahmen folgende weitere im Einzelfall in Frage:

- Biozide,
- Eisenchlorid, Kalkmilch,
- Wasserkreislauföffnung, Integration von biologischen Reinigungsstufen und
- Abluftfassung und -behandlung.

Kein verlässlicher Wirkungsnachweis gegen Geruchsbildung oder positive Aussagen nur aus Einzelfällen existieren dagegen bislang für

- Enzyme in Wasser- oder Gasphase, Citrusterpene,
- Maskier- und Neutralisierstoffe für die Gasphase,
- Magnete und
- Enzyminhibitoren (vgl. Kap. 3.3).

6 Schlussfolgerungen

Im Forschungsprojekt konnte dargestellt werden, welche zentralen Faktoren auf die mikrobiologische Geruchsbildung wirken und in welcher Richtung sie wirken. Das Ausmaß des Einflusses kann für den späteren einzelnen Anwendungsfall grob abgeschätzt werden. Eine übertragbare und quantitative Prognose der Geruchsbildung ist nicht möglich. Aufgrund der hohen Adaptivität von Mikroorganismen rufen werksspezifische Prozessbedingungen und deren Veränderungen über Prozessstufen und Zeit auch spezifische Biozönosen hervor, die individuell unterschiedlich Geruchsstoffe bilden. Um Einflüsse quantitativ enger erfassen zu können, sollten weitere Forschungsarbeiten auf Betriebsversuche fokussieren. Auch detaillierte mikrobiologische Untersuchungen könnten zukünftig ein vertieftes Verständnis eröffnen.

Als Ergebnis der Untersuchungen wurden sauerstoffarme Milieubedingungen und Verweilzeiten als wichtige und gleichzeitig beeinflussbare Vorbedingungen für eine mikrobielle Geruchsbildung in der Papiererzeugung herausgestellt. Schwefelwasserstoff als problematischster Geruchsträger wird nur unter streng anaeroben Bedingungen gebildet. Veränderungen dieses Milieus können die Bildung wirkungsvoll unterbinden. Die Bildung von organischen Säuren ist schwieriger zu beeinflussen.

Basis für eine Optimierung ist ein grundlegendes Verständnis dieser Zusammenhänge und eine detaillierte Kenntnis der vorliegenden Prozessbedingungen. Zur Identifikation und Bewertung der Geruchsbildung in einem Papierfabriks-Wasserkreislauf stehen vor Ort einsetzbare analytische Verfahren zur Verfügung.

Aus wirtschaftlicher Sicht sind vorrangig Gegenmaßnahmen zu ergreifen, die an Verweilzeiten und Totzonen ansetzen. Diese bedeuten oft nur einmalige Umstellungen ohne dauerhafte Kosten. Solche Abhilfemaßnahmen werden im Normalfall auch organisatorische und Personalbildungs-Aspekte einschließen. Die nächsten Schritte sind effektive Rührwerke und gegebenenfalls Belüftungseinrichtungen an kritischen Bütten. Reicht dies nicht aus, kommen als Alternativen zu Bioziden Nitratsalze und, soweit nur vorübergehend dosiert werden soll, Wasserstoffperoxid in Frage. Weitere Maßnahmen müssen im Einzelfall diskutiert werden. Zur Bewertung der Wirksamkeit der Maßnahmen ist eine systematische Kontrollanalytik notwendig.

Literatur

- [1] Gesetz zur Umsetzung der Richtlinie 98/8/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Februar 1998 über das Inverkehrbringen von Biozidprodukten (Biozid-Gesetz) vom 20. Juni 2002
- [2] Hage, C. E., Hartung R. W.
New chemical treatment method controls wastewater system odor
Pulp & Paper (USA); Jg. 71; Nr. 11; S. 81-89 (1997)
- [3] Künzel U., Le P.C.
Aluminiumverbindungen am Beispiel holzhaltiger Druckpapiere
Das Papier, Nr. 9, S. 37-41 (2003)
- [4] Capdepon A., Hilbert H., Künzel U., Scordialo A.
Betriebserfahrungen mit Aluminiumnitrat (AN)
Wochenblatt für Papierfabrikation; Jg. 130, Nr. 9; S. 553-556 (2002)
- [5] Merckens C., Faber W.
Erfolgreiche Optimierungen der Produktion einer Pappenfabrik mit Aluminiumnitratsulfat
Wochenblatt für Papierfabrikation 131:20, 1198-1199 (2003)
- [6] Robinson S.
Hydrogen peroxide finds increased use in solving mill environmental problems
Pulp & Paper (USA); Jg. 68; Nr. 11; S. 111-115 (1994)
- [7] Römpp Lexikon Biotechnologie
Dellweg H., Schmid R. D., Trommer W. E. (Hrsg.)
Georg Thieme Verlag, Stuttgart / New York (1992)
- [8] Geller A.
Mikrobiologie und Papierfabrikation
Verpackungs-Rundschau; Jg. 34; Nr. 1; S. 1-6 (1983)
- [9] Geller A.
Korrosion, Schleim- und Geruchsbildung bei der Verringerung des spezifischen Abwasseranfalls in Papierfabriken
Wochenblatt für Papierfabrikation; Jg. 112; Nr. 2; S. 49-58 (1984)
- [10] Davis C. K., Smith K. S.
A new strategy for controlling odors from VFAs combines unique monitoring and culturing methods with operational practices, biocides, and water system oxygenation
Pulp and paper Dec. 2001;
http://www.paperloop.com/db_area/archive/p_p_mag/2001/0012/recycling.htm,
Zugriffsdatum: 15.03.2004
- [11] <http://www.htl-chemie-informatik.ac.at/neumann/Mikrobiologie/MbaM-232-Gaerungen.pdf>, Zugriffsdatum: 15.01.2004
- [12] Hao O.J., Chen J.M., Huang L., Buglass R.L.
Sulfate-Reducing Bacteria
Critical Reviews in Environmental Science and Technology, S. 155-187 (1996)
- [13] Odor and Corrosion Control in Sanitary Sewerage Systems and Treatment Plant Design Manual, EPA/625/1-85/018, Office of Research and Development, Washington, D.C. (1985)

- [14] Schwab H., Kaschke W.
Schleim- und Geruchsbekämpfung von Fabrikationswässern in der Papierindustrie
Das Papier; Jg. 29; Nr. 10A; S. 43-51 (1975)
- [15] Möbius C. H., Demel I., Garhammer J., Lottes K.
Anwendung von Bioziden im Produktionswasserkreislauf von Papierfabriken
Das Papier; Jg. 40; Nr. 6; S. 242-248 (1986)
- [16] Tatnall R.E.
Finely divided anthraquinone formulations as inhibitors of sulfide production from sulfate-reducing bacteria
US Patent 5 500 368, 19.03.1996
- [17] Weimer P.J., Odom J.M., Cooling F.B. u.a.
Anthraquinones as inhibitors of sulfide production from sulfate-reducing bacteria
US Patent 5 385 842, 31.01.1995
- [18] Heller J., Heller D., Ballinger E.
Verfahren zur Verminderung des Schwefelwasserstoffgehalts in einem Abwassersystems
EU-Patent EP 0 981 499 B1, 18.04.2002
- [19] Okabe S, Satoh H., Itoh T., Watanabe Y.
Microbial Ecology of Sulfate-Reducing Bacteria in Wastewater Biofilms analyzed by Microelectrodes and Fish (Flourescent in situ Hybridization)
Water Science Technology, Vol.39, Nr.7, S. 41-47 (1999)
- [20] Standard Method 9215 C. Heterotrophic Plate Count – Spread Plate Method
American Public Health Association. 1995. Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th Edition. APHA, Washington D.C.
- [21] Miller J.C., Miller J.N.
Statistics for analytical chemistry
2. Auflage, Ellis Horwood Limited, Chichester, England (1988)