

ÖKOBiT GmbH

**„Entwicklung einer Verfahrenstechnik zur Generierung
von Methan aus Stärkeschlichte in der textilen
Vorbehandlung von Baumwolle“**

Abschlussbericht

zum

Forschungsvorhaben AZ 26589

gefördert von der

Deutschen Bundesstiftung Umwelt
(Referat Verfahrenstechnik)

Verfasser:

Oliver Grün, Christoph Spurk¹

Klaus Opwis, Thomas Mayer-Gall, Eckhard Schollmeyer²

Tanja Titscher, Anna Nickisch-Hartfiel³

Christine Schloderer, Axel Köppe⁴

Christian Dörfler, Herbert Bachus⁵

¹ÖKOBiT GmbH, Föhren

²Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West e.V., Krefeld

³Hochschule Niederrhein, Krefeld

⁴Textilveredlung an der Wiese, Lörrach

⁵CHT R. Beitlich GmbH, Tübingen

Projektbeginn: 01.07.2008

Projektlaufzeit: 24 Monate

Föhren, 30.09.2010

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	26589	Referat	21/2	Fördersumme	238.000 €
Antragstitel		Entwicklung einer Verfahrenstechnik zur Generierung von Methan aus Stärkeschlichte in der textilen Vorbehandlung von Baumwolle			
Stichworte		Baumwolle, Entschlichtung, CSB, Methan, Biogas			
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
24 Monate	01.07.2008	30.06.2010			
Zwischenberichte	31.12.2008, 30.06.2009, 31.12.2009				
Bewilligungsempfänger	ÖKOBIT GmbH Jean-Monnet-Str. 12		Telefon:	06502/93859-21	
	54343 Föhren		Fax:	06502/93859-49	
			e-Mail:	christoph.spurk@oekobit.com	
			Projektleitung:	Dipl.-Ing. (FH) Christoph Spurk	
		Bearbeiter:	Dipl.-Ing. (FH) Oliver Grün		
Kooperationspartner	<ul style="list-style-type: none"> - Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West e.V., 47798 Krefeld - Hochschule Niederrhein, 47798 Krefeld - Textilveredlung an der Wiese GmbH, 79541 Lörrach - CHT R. Beitlich GmbH, 72072 Tübingen 				
Zielsetzung und Anlass des Vorhabens					
<p>In der Baumwollveredlung werden weltweit jährlich über eine Million Tonnen Stärkeschlichte eingesetzt, um den Kettfaden vor den mechanischen Belastungen beim Webprozess zu schützen. Nach der Weberei muss diese Schlichte wieder von der Rohbaumwolle entfernt werden, da sie nachfolgende Veredlungsstufen beeinträchtigen würde. Die klassische Entschlichtung von Baumwollgeweben wird seit vielen Jahrzehnten mit α-Amylasen durchgeführt, wobei die wasserunlösliche Stärkeschlichte enzymatisch zu wasserlöslichen Oligosacchariden hydrolysiert und ungenutzt mit dem Abwasser entsorgt wird. Die Entsorgung der entstehenden Kohlenhydrate führt wegen ihres außerordentlich hohen CSB-Wertes zu hohen Kosten für den Textilveredlungsbetrieb, und darüber hinaus gelten diese zuckerhaltigen Abwässer gerade wegen ihres CSB-Gehaltes als ökologisch bedenklich. Das Ziel des Projektes war die Entwicklung einer Verfahrenstechnik zur Weiterverwertung dieser zuckerhaltigen Abwässer aus der Baumwollentschlichtung. Dabei sollte die Stärke mit stärke-spaltenden Enzymen zu kurzkettigen Zuckern hydrolysiert werden, die in einem nachgeschalteten biotechnologischen Prozess in einer Biogasanlage zu Methan umgewandelt und im Weiteren zur Strom- und/oder Wärmeerzeugung genutzt werden können.</p>					
Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden					
<p>Die verschiedenen enzymatischen und biochemischen Prozesse sollten von den Projektpartnern zunächst im Labor- und dann im Technikumsmaßstab untersucht und für die industrielle Praxis optimiert werden. Begleitend sollte eine ökonomische und ökologische Bilanzierung des Gesamtprozess durchgeführt werden.</p>					
Ergebnisse und Diskussion					
<p>Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurde eine neue Strategie zur biologischen Umwandlung von zuckerhaltigen Abwässern aus der enzymatischen Entschlichtung von Rohbaumwolle mit Hilfe von methanbildenden Bakterien zu Biogas entwickelt. Die enzymatische Entschlichtung wurde dabei mit technisch verfügbaren α-Amylasen durchgeführt, wobei die wasserunlösliche Stärke in wasserlösliche Oligosaccharide überführt wurde. Der gleichzeitige Einsatz von Pektinasen führte zu einer Verbesserung der Benetzbarkeit der Baumwolle und zu höheren Weißgraden nach der folgenden Bleichstufe.</p>					
Deutsche Bundesstiftung Umwelt ● An der Bornau 2 ● 49090 Osnabrück ● Tel 0541/9633-0 ● Fax 0541/9633-190					

Die Entschlichtungsflotten wurden im Einlauf einer industriellen Waschmaschine durch Abquetschen separiert. Im Folgenden wurden sie intensiv charakterisiert. Die Flotten beinhalten einen hohen CSB-Gehalt von durchschnittlich 40 g/l, der sich für eine direkte Verwertung in einer anaeroben Biogasanlage ohne weitere Aufkonzentrierung als geeignet erwies. Darüber hinaus zeigte sich, dass die weiteren Inhaltsstoffe keine schädigende Wirkung auf die Langzeitstabilität der verwendeten Mikroorganismen haben. Sowohl eine bei der HSNR implementierte Biogasanlage im Labormaßstab als auch eine bei ÖKOBiT verwirklichte Technikumsanlage produzierten über mehrere Monate unter stabilen Bedingungen Biogase mit einem hohen Methangehalt von ca. 60 %. Gleichzeitig wurde der CSB-Gehalt im Ablauf der Anlagen gegenüber dem einlaufenden Substrat um 75 - 80 % reduziert. Darüber hinaus wurde anhand der erarbeiteten Daten die Planung einer Pilotanlage für die TV a.d.W. in Angriff genommen und für die gegebenen Bedingungen in Zusammenarbeit mit der TU Berlin eine ökonomische und ökologische Bilanzierung der neuen Verfahrenstechnik im Vergleich zum Istzustand durchgeführt. Die ökonomische Bilanzierung ergab ein Einsparpotential von etwa 0,4 ct/m² Rohbaumwolle, das sich aus der Verringerung der Abwasserentsorgungskosten und der generierbaren Wärmemenge zusammensetzt. Dem gegenüber stehen Investitionskosten von etwa 0,46 ct/m² Rohbaumwolle, so dass sich aus der veranschlagten Jahresproduktion der TV a.d.W. eine Amortisationszeit der Investition von etwa 11 Jahren ergibt. Die Ergebnisse der ökologischen Bilanzierung sind hingegen weniger eindeutig und hängen stark von den jeweils betrachteten Szenarien ab. Demnach ergaben sich Szenarien mit positiver aber auch solche mit negativer Ökobilanz.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Gemäß den Richtlinien der DBU wurden in regelmäßigen Abständen Statusseminare im Beisein eines Vertreters der DBU abgehalten. Die Erkenntnisse aus dem Forschungsvorhaben wurden durch Zwischenberichte sowie durch den vorliegenden Abschlussbericht dokumentiert. Des Weiteren wurden Teilergebnisse des Projektes im Rahmen einer internationalen Biotechnologie-Konferenz in Gent (Belgien) sowie auf einem Lebensmitteltechnischem Seminar an der Technischen Universität Dresden präsentiert:

Darüber hinaus wurde ein Beitrag in der Fachliteratur publiziert:

K. Opwis, T. Mayer-Gall, E. Schollmeyer, C. Dammer, T. Titscher, A. Nickisch-Hartfiel, O. Grün, C. Spürk, C. Schloderer, A. Köppe, C. Dörfler, H. Bachus, Generation of methane from textile desizing liquors, *Engineering in Life Sciences* **10** (2010) 4, 293-296.

Weitere Vorträge und Publikationen sind vorgesehen.

Fazit

Die Projektpartner bewerten das Gesamtvorhaben als gelungen. Alle wesentlichen Projektziele wurden erreicht. Die aus ökonomischer und ökologischer Sicht gleichermaßen vielversprechenden Ergebnisse können die Grundlage für eine Kommerzialisierung des Verfahrens und der entsprechenden Anlagen initiieren. Allerdings bedarf es dafür einem weiteren Forschungsaufwand. Die Projektpartner streben daher im Nachgang des vorliegenden Forschungsvorhabens ein Folgeprojekt an, das der DBU in Kürze zur Begutachtung vorgelegt werden soll. In einem entsprechend zu formulierenden Förderungsantrag werden die weiteren Projektziele neu definiert. Die Basis dafür bilden dabei die bisher vorliegenden Ergebnisse sowie insbesondere die Verfügbarkeit der bereits bei ÖKOBiT etablierten Technikumsanlage, aus der weitere wichtige Ergebnisse und Parameter hinsichtlich einer Anlagenoptimierung generiert werden können. Letztlich soll die weitere Projektierung in der Verwirklichung einer Pilotanlage bei der TV a.d.W. münden, sofern dieses aus ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten lohnend erscheint. Der Bau einer derartigen Anlage würde bei erfolgreicher Bearbeitung des Folgeprojektes in einem dritten Forschungsvorhaben angestrebt.

Inhalt

1	ZUSAMMENFASSUNG	5
2	EINLEITUNG	6
3	HAUPTTEIL	10
3.1	Darstellung der Arbeitsschritte	10
3.2	Darstellung der angewandten Methoden/Experimentelles	12
3.2.1	Untersuchungen zum Enzymatischen Stärkeabbau	12
3.2.2	Versuche zum Einfluss von Pektinasen auf das Vorbehandlungsergebnis	13
3.2.3	Reale Entschlichtung in der industriellen Praxis	14
3.2.4	Textilspezifische Analyseverfahren	14
3.2.5	Charakterisierung der industriellen Entschlichtungsflotten	15
3.2.5.1	Summenparameter	15
3.2.5.2	Elementbestimmung aus der Trockenmasse	16
3.2.5.3	Elementbestimmung aus der Lösung.....	16
3.2.5.4	Toxikologische Untersuchungen (TTC-Test)	16
3.2.6	Mikrobielle Verstoffwechslung der Entschlichtungsflotten zu Methan	16
3.2.6.1	Bioreaktor im Labormaßstab/verwendete Mikroorganismen.....	17
3.2.6.2	Inbetriebnahme des Bioreaktors im Batch Modus	18
3.2.6.3	Umstellung des Bioreaktors in den kontinuierlichen Modus.....	18
3.2.6.4	Charakterisierung der Stoffwechselprodukte/Methangewinnung.....	18
3.2.7	Aufbau und Inbetriebnahme einer Technikumsanlage	19
3.2.8	Bilanzierung (ökologisch/ökonomisch)	23
3.3	Ergebnisse	24
3.3.1	Untersuchungen zum Enzymatischen Stärkeabbau	24
3.3.2	Versuche zum Einfluss von Pektinasen auf das Vorbehandlungsergebnis	27
3.3.3	Industrielle Anlagen/Waschabteile/Flottengewinnung	28
3.3.4	Charakterisierung der industriellen Entschlichtungsflotten	31
3.3.5	Mikrobielle Verstoffwechslung der Entschlichtungsflotten zu Methan	33
3.3.6	Aufbau und Inbetriebnahme einer Technikumsanlage	37
3.3.7	Planung einer Pilotanlage	42
3.3.8	Ökologische und Ökonomische Bilanzierung	43
3.4	Ökologische, technologische und ökonomische Bewertung der Vorhabensergebnisse	48
3.5	Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse	50
4	FAZIT	51
5	LITERATURVERZEICHNIS	54
6	ANHANG	55

Abbildungsverzeichnis

Nr.	Titel	Seite
1	Enzymatisch-katalysierter Aufschluss von Stärke mit unterschiedlichen Amylasen	7
2	Schematische Darstellung des mehrstufigen anaeroben Abbaus organischer Biomasse bei der Biogasgewinnung	8
3	TEGEWA-Skala zur Beurteilung der Reststärkeauflage	15
4	Darstellung des zweistufigen Bioreaktors	17
5	Füllkörper in der Technikumsanlage bei ÖKOBIT in Föhren (Fotografien)	20
6	Glättung von Fasern und Fasersträngen mit Schlichtemitteln	24
7	Entschlichtungsgrad von Baumwollware 1 - 4 nach einer enzymatischen Entschlichtung im KKV-Verfahren mit unterschiedlichen stärkehydrolysierenden Enzymen und unterschiedlichen Verweilzeiten	26
8	Gesamtaufnahme der industriellen Waschmaschine mit Dämpfer und 4 Waschabteilen	29
9	Schematische Darstellung der industriellen Waschmaschine mit Volumenangabe und Waschttemperatur	29
10	Nahaufnahme vom Quetschwerk und Vornetztrog der Waschmaschine	30
11	Schematische Darstellung der industriellen Waschmaschine mit Probenentnahmestellen	30
12	CSB-Werte der Waschflotten in unterschiedlichen Bereichen der industriellen Waschmaschine	30
13	Reduktion des Tetrazolium-Kations zum Formazan	32
14	TTC-Test mit Bakterienstamm aus der Anlage Wassenberg	32
15	Fotografien von industriellen Entschlichtungsflotten	33
16	Zeitabhängiges Sedimentationsverhalten von Entschlichtungsflotten	33
17	Zeitabhängige Methanproduktion aus einer industriellen Entschlichtungsflotte im Batchmodus	34
18	Gassummenkurven des statischen Gärtestes	34
19	Zeitabhängige Korrelation zwischen Mediumgabe und FOS/TAC im kontinuierlichen Betrieb	35
20	Zeitabhängige CSB-Abnahme von industriellen Entschlichtungsflotten durch eine anaerobe Fermentation im kontinuierlichen Betrieb	36
21	Technikumsanlage bei ÖKOBIT in Föhren (Fotografie)	37
22	Schematischer Aufbau und Steuerung der Technikumsanlage bei ÖKOBIT	38
23	Schaden an der Fütterungspumpe (Fotografie)	38
24	Gasproduktion während der quasikontinuierlichen Handfütterung	39
25	pH-Werte von Substrat und Medium in der Technikumsanlage	40
26	CSB-Werte im Substrat und im Nachgärer der Technikumsanlage über einen Zeitraum von etwa vier Monaten	41
27	FOS/TAC-Werte in den unterschiedlichen Behältern der Technikumsanlage über einen Zeitraum von etwa drei Monaten	41
28	TS-Gehalte im Substrat und in den unterschiedlichen Behältern der Technikumsanlage über einen Zeitraum von etwa vier Monaten	42
29	Schema Ist-Zustand für die Bilanzierung	43
30	Schema Soll-Zustand für die Bilanzierung	43
31	Schalbild der Pilotanlage (geplant bei der TV a.d.W., Lörrach)	44
32	Variantenbaum A für CSB-Reduzierung von 40 g/l auf 10 g/l	45
33	Variantenbaum B für CSB-Reduzierung von 40 g/l auf 5 g/l	45
34	Ergebnis der ökologischen Bilanzierung, Szenario A123	46
35	Ergebnis der ökologischen Bilanzierung, Szenario B121	47
36	Ergebnis der ökonomischen Bilanzierung, Szenario A1113/1213	47

Tabellenverzeichnis

Nr.	Titel	Seite
1	Versuchsbedingungen für pektinaseunterstützte Entschlichtungen im Praxistest	13
2	Versuchsbedingungen für Pad Steam-Bleiche von entschlichteter Baumwolle	14
3	Standardrezeptur für enzymatische Entschlichtungsflotten im Kalt-Klotz-Verweil-Verfahren	14
4	Zusammensetzung der Spurenelementlösung	18
5	Eigenschaften von Amylose und Amylopektin	24
6	Korrelation zwischen Entschlichtungsgrad nach TEGEWA und Reststärkeauflage	25
7	Verwendete Gewebe und Stärkeschichten	25
8	Entschlichtungsversuche mit Amyloglucosidasen (allein) im Vergleich zum konventionellen Stärkeabbau mit α -Amylasen	26
9	Entschlichtungsversuche mit Amyloglucosidasen in Mischung mit α -Amylase	27
10	Ergebnisse zur pektinaseunterstützten Entschlichtung von Baumwollgewebe	27
11	Ergebnisse zur pektinaseunterstützten Entschlichtung von Baumwollgewebe nach einer zusätzlichen Pad Steam-Bleiche	28
12	Charakterisierung der verwendeten zuckerhaltigen Entschlichtungsflotte der TV a.d.W.	31
13	Parameter und Ergebnisse einer statischen Vergärung von Entschlichtungsflotten	35
14	Zusammensetzung des in der Technikumsanlage hergestellten Biogases	40
15	Parameter und Abmessungen der geplanten Pilotanlage	42
16	Gegenüberstellung der erwarteten und erzielten Projektergebnisse	52

Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen

AMG	Amyloglucosidase
ARA	Abwasserreinigungsanlage
BGA	Biogasanlage
BHKW	Blockheizkraftwerk
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
FOS	Freie organische Säuren
HPLC	Hochdruckflüssigkeitschromatographie
MW _{el}	Megawatt elektrisch
oTS	organischer Trockensubstanzgehalt
PFI	Prüf- und Forschungsinstitut Pirmasens e.V.
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
TAC	absoluter Gehalt an anorganischem Kohlenstoff
TEGEWA	Verband der Hersteller von Textil-, Papier-, Leder- und Pelzhilfs- und -farbmitteln, Tensiden, Komplexbildnern, Antimikrobiellen Mitteln, Polymeren Flockungsmitteln, Kosmetischen Rohstoffen und Pharmazeutischen Hilfsstoffen oder verwandten Produkten
TNb	absoluter Stickstoffgehalt
TOC	absoluter Kohlenstoffgehalt
TS	Trockensubstanzgehalt
TTC	Tetraphenyltetrazoliumchlorid

1 Zusammenfassung

In der Baumwollveredlung werden weltweit jährlich über eine Million Tonnen Stärkeschlichte eingesetzt, um den Kettfaden vor den mechanischen Belastungen beim Webprozess zu schützen. Nach der Weberei muss diese Schlichte wieder von der Rohbaumwolle entfernt werden, da sie nachfolgende Veredlungsstufen beeinträchtigt. Die klassische Entschlichtung wird seit vielen Jahrzehnten mit α -Amylasen durchgeführt, wobei die wasserunlösliche Stärkeschlichte enzymatisch zu wasserlöslichen Oligosacchariden hydrolysiert und ungenutzt mit dem Abwasser entsorgt wird. Die Entsorgung der entstehenden Kohlenhydrate führt wegen ihres außerordentlich hohen CSB-Wertes zu hohen Kosten für den Textilveredlungsbetrieb, und darüber hinaus gelten diese zuckerhaltigen Abwässer gerade wegen ihres CSB-Gehaltes als ökologisch bedenklich. Das Ziel des Forschungsvorhabens war die Entwicklung einer Verfahrenstechnik zur Weiterverwertung dieser zuckerhaltigen Abwässer aus der Baumwollentschlichtung. Dabei sollte die Stärke mit stärkespaltenden Enzymen zu kurzkettigen Zuckern hydrolysiert werden, die in einem nachgeschalteten biotechnologischen Prozess in einer Biogasanlage zu Methan umgewandelt und im Weiteren zur Strom- und/oder Wärmeerzeugung genutzt werden können. Die verschiedenen enzymatischen und biochemischen Prozesse sollten von den Projektpartnern zunächst im Labor- und dann im Technikumsmaßstab untersucht und für die industrielle Praxis optimiert werden. Abschließend sollte eine ökonomische und ökologische Bilanzierung des Gesamtprozess durchgeführt werden. Wie sich zeigte, konnte die enzymatische Entschlichtung in Kombination mit Pektinasen durchgeführt werden, was zu einer Verbesserung der Benetzbarkeit der Baumwolle und zu höheren Weißgraden nach der folgenden Bleichstufe führte. Die Entschlichtungsflotten wurden im Einlauf einer industriellen Waschmaschine durch Abquetschen separiert. Sie beinhalten einen hohen CSB-Gehalt von durchschnittlich 40 g/l, der sich für eine direkte Verwertung in einer anaeroben Biogasanlage ohne weitere Aufkonzentrierung als geeignet erwies. Darüber hinaus zeigte sich, dass die weiteren Inhaltsstoffe keine schädigende Wirkung auf die Langzeitstabilität der verwendeten Mikroorganismen haben. Sowohl eine bei der HSNR implementierte Biogasanlage im Labormaßstab als auch eine bei ÖKOBit verwirklichte Technikumsanlage produzierten über mehrere Monate unter stabilen Bedingungen Biogase mit einem hohen Methangehalt von ca. 60 %. Gleichzeitig wurde der CSB-Gehalt im Ablauf der Anlagen gegenüber dem einlaufenden Substrat um 75 - 80 % reduziert. Darüber hinaus wurde anhand der erarbeiteten Daten die Planung einer Pilotanlage für die TV a.d.W. in Angriff genommen und für die gegebenen Bedingungen in Zusammenarbeit mit der TU Berlin eine ökonomische und ökologische Bilanzierung der neuen Verfahrenstechnik ergab eine Amortisationszeit der Investitionskosten für die Biogasanlage von etwa 11 Jahren. Die Ergebnisse der ökologischen Bilanzierung führten je nach betrachteten Szenario zu einer positiver oder aber auch negativer Ökobilanz. Die Projektpartner bewerten das Gesamtvorhaben insgesamt als gelungen. Alle wesentlichen Projektziele wurden erreicht. Die aus ökonomischer und ökologischer Sicht gleichermaßen vielversprechenden Ergebnisse können die Grundlage für eine Kommerzialisierung des Verfahrens und der entsprechenden Anlagen initiieren. Allerdings bedarf es dafür einem weiteren Forschungsaufwand. Die Projektpartner streben daher im Nachgang des vorliegenden Forschungsvorhabens ein Folgeprojekt an, das der DBU in Kürze zur Begutachtung vorgelegt werden soll. In einem entsprechend zu formulierenden Förderungsantrag werden die weiteren Projektziele neu definiert. Die Basis dafür bilden dabei die bisher vorliegenden Ergebnisse sowie insbesondere die Verfügbarkeit der bereits bei ÖKOBit etablierten Technikumsanlage, aus der weitere wichtige Ergebnisse und Parameter hinsichtlich einer Anlagenoptimierung generiert werden können. Letztlich soll die weitere Projektierung in der Verwirklichung einer Pilotanlage bei der TV a.d.W. münden, sofern dieses aus ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten lohnend erscheint. Der Bau einer derartigen Anlage würde bei erfolgreicher Bearbeitung des Folgeprojektes in einem dritten Forschungsvorhaben angestrebt.

2 Einleitung

Eine effektive Vorbehandlung von Baumwolle soll alle Stoffe entfernen, die die nachfolgenden Veredlungsschritte beeinträchtigen könnten. Dies geschieht bis heute zumeist in drei Stufen, die alle mit einer mehr oder weniger großen Umweltbelastung einhergehen: Entschlichten, alkalisches Abkochen und Bleiche.

Bei der enzymatischen Entschlichtung wird die in der Weberei zum Schutz des Kettfadens applizierte wasserunlösliche Stärkeschlichte mit Hilfe von α -Amylasen zu wasserlöslichen Oligosacchariden hydrolysiert, die dann mit dem Waschwasser entsorgt werden. Anschließend werden beim sogenannten alkalischen Abkochen unter Einsatz hoher Energie-, Wasser- und Alkalimengen störende Baumwollbegleitsubstanzen wie Pektine, Hemicellulosen und Fette unspezifisch von der Baumwolle entfernt. Zurück bleibt eine gegenüber der Rohware deutlich hydrophilere Baumwolle, die wiederum in der abschließenden Bleichstufe in Gegenwart von starken Oxidationsmitteln (meist Wasserstoffperoxid) von farbgebenden Komponenten befreit wird.

In vielen Bereichen der Technik stellen enzymatische Prozesse eine Alternative gegenüber konventionellen meist nasschemischen Verfahren dar, die sich aus ökologischer Sicht, in vielen Fällen aber auch aus ökonomischer Sicht, als vorteilhaft erweisen [1]. In der Textilindustrie zählt die enzymatische Entschlichtung von Baumwolle mit α -Amylasen seit vielen Jahrzehnten zu den großtechnisch angewandten Verfahren [2]. Des Weiteren werden in der Baumwollveredlung u.a. Cellulasen, Pektinasen, Lipasen und Katalasen eingesetzt [3]. Auch bei anderen Naturfasern setzt man Enzyme zur Produktverbesserung ein. Beispiele sind das enzymatische Entbasten von Seide mit Sericinasen [4], die enzymatische Filzfrierausrüstung von Wolle mit Proteasen [5] oder die Weichgriffverbesserung von Jute mit Cellulasen und Xylanasen [6]. In Zukunft wird man sich vermehrt damit beschäftigen, auch Synthefasern aus z.B. Polyester [7,8] oder Polyacrylnitril [9] enzymatisch zu modifizieren. Die enzymatisch katalysierten Reaktionen zeichnen sich gegenüber konventionellen, chemischen Prozessen vor allem dadurch aus, dass sie zumeist bei moderaten Temperaturen in pH-Wert-Bereichen nahe dem Neutralpunkt ablaufen. Als Biokatalysatoren werden sie im Verlaufe der Reaktion nicht verbraucht, und durch ihre hohe Substratselektivität schonen sie das Bulkmaterial während des Reaktionsverlaufes. Des Weiteren sind sie biologisch abbaubar und zumeist gefahrlos und einfach zu handhaben [10,11].

Das **DTNW** hat es sich seit vielen Jahren zur Aufgabe gemacht, Teilprozesse der konventionellen Baumwollvorbehandlung durch innovative, ökologisch vorteilhafte enzymatische Stufen zu ersetzen. Nachdem in grundlegenden Arbeiten gezeigt werden konnte, dass sich Baumwollpektine durch eine enzymatische Behandlung mit Pektinasen von der Rohware entfernen lassen [12,13], wurde in einem von der **DBU** geförderten Projekt (AZ 13058) eindrucksvoll dargelegt, dass sich die enzymatische Entschlichtung um das sogenannte BioScouring in einem Schritt erweitern lässt, so dass auf das alkalische Abkochen gänzlich verzichtet werden kann - ohne Kompromisse beim Vorbehandlungsergebnis in Kauf nehmen zu müssen. Das zusammen mit den Projektpartnern **CHT** und **TV a.d.W.** entwickelte Verfahren ermöglicht somit einem textilveredelnden Betrieb den Verzicht auf einen kompletten ökologisch bedenklichen Arbeitsschritt, was eine erhebliche Einsparung von Zeit, Hilfschemikalien, Energie und vor allem von Brauchwasser zur Folge hat und somit letztlich auch erhebliche ökonomische Vorteile mit sich bringt [14]. Die Idee war u.a. auf der „Woche der Umwelt 2007“ unter Schirmherrschaft von Bundespräsident Horst Köhler vertreten [15].

Ein weiteres, von der AiF (Pro Inno II) gefördertes Projekt zielte auf eine Substitution der alkalischen, oxidativen Bleiche durch ein enzymatisches Verfahren ab, bei dem das Bleichagenz Wasserstoffperoxid vor Ort von Oxidoreduktasen gewonnen und sogleich verwertet wird. Dies ermöglicht eine Bleiche der Baumwolle bei Raumtemperatur und einem

neutralen pH-Wert, was vor allem mit einer erheblichen Energieeinsparung verbunden ist. Das Forschungsvorhaben zeigte, dass eine entsprechende enzymatische Bleiche prinzipiell durchführbar ist, dass sich aber wegen der derzeit noch sehr hohen Kosten für die spezifisch wirkenden Oxidoreduktasen eine wirtschaftliche Anwendung auf absehbare Zeit nicht realisieren lassen wird [16].

Mittel- und langfristig gehen die Bestrebungen dahin, die gesamte Baumwollvorbehandlung in einer Stufe mit Hilfe von Biokatalysatoren bei moderaten Temperaturen und einem pH-Wert nahe dem Neutralpunkt durchzuführen. Dabei beinhaltet die Anwendung ökologisch vorteilhafter, biologischer Verfahren nicht nur die direkte Behandlung des Substrats (also der Baumwolle), sondern schließt die Betrachtung der Abbauprodukte derartiger Verfahren mit ein.

So entstehen bei der enzymatischen Entschlichtung der Baumwolle mit α -Amylasen aus der Stärkeschlichte wasserlösliche Oligosaccharide, die derzeit ungenutzt mit dem Abwasser entsorgt werden. **Abbildung 1** verdeutlicht schematisch den enzymatischen Aufschluss von Stärke mit unterschiedlichen Amylasen. Wegen des hohen CSB-Werts dieser Kohlenhydrate gelten die Abwässer als ökologisch bedenklich und führen darüber hinaus für den Textilveredler zu hohen, durch die Abwasserverordnung geregelten Entsorgungskosten.

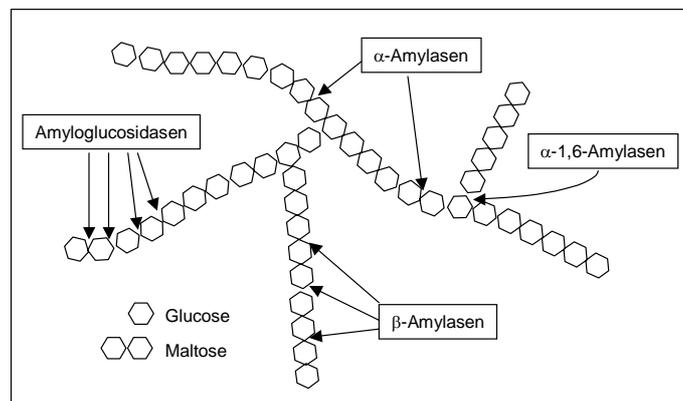


Abbildung 1: Enzymatisch-katalysierter Aufschluss von Stärke mit unterschiedlichen Amylasen [10].

Grundsätzlich sind Kohlenhydrate Energieträger, die für biotechnologische Prozesse genutzt werden können. Gerade im Zuge des Klimawandels spielen erneuerbare Energien eine immer größere Rolle für die globale Energieversorgung. In Deutschland trugen Solarenergie, Wind- und Wasserkraft, Bioenergie und Geothermie 2009 bereits 10,4 % zum Endenergieverbrauch und 16,3 % zur Stromerzeugung bei [17]. Neben Wind- und Wasserkraft ist die Erzeugung von Energie aus organischer Materie zum wichtigsten regenerativen Energieträger geworden. Dabei werden für die Herstellung von Biodieseln, Bioalkoholen und Biogasen vor allem pflanzliche Ressourcen und hier wiederum vor allem Kohlenhydrate genutzt. Ende des Jahres 2009 (vorläufige Schätzung) waren in Deutschland rund 4.984 Biogasanlagen mit einer installierten Leistung von ca. 1893 MW_{el} in Betrieb [18]. Diese produzieren Strom, ohne die Gefahr eines nuklearen Störfalls, ohne Verwendung fossiler Energieträger und ohne zusätzlichen Abfall zu erzeugen.

Während mittels Sonnenergie durch Photosynthese Biomasse produziert wird, werden beim aeroben und anaeroben Abbau organischer Substanzen Kohlendioxid, Methan, Wasserstoff, Wasser, anorganische N- und S-Verbindungen wie z.B. Schwefelwasserstoff, Ammoniak, elementarer Stickstoff, sowie Mineralien frei [19]. Biogas setzt sich aus ca. 60 % Methan (CH₄), 35 % Kohlendioxid (CO₂), sowie 5 % Spurengase (O₂, H₂S, NH₄, etc.) zusammen [20].

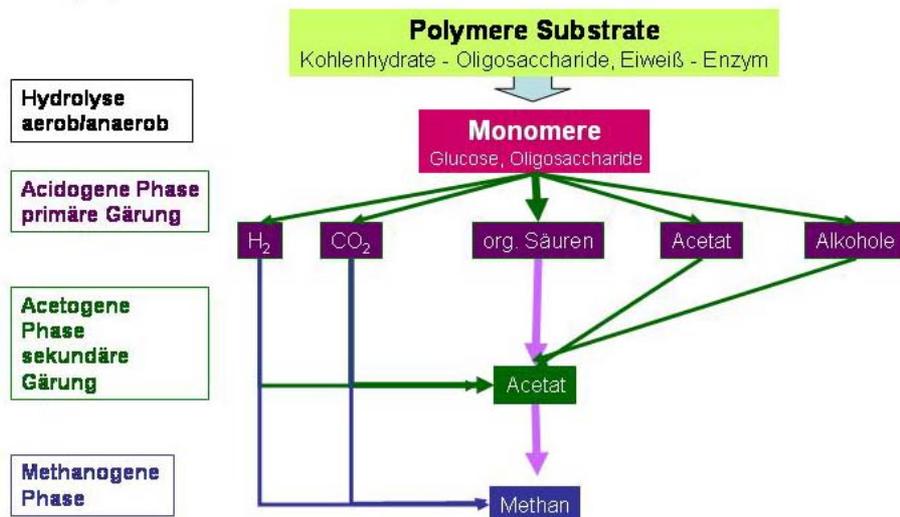


Abbildung 2: Schematische Darstellung des mehrstufigen anaeroben Abbaus organischer Biomasse bei der Biogasgewinnung.

Methanbakterien leben im Allgemeinen in einer syntrophen Assoziation mit gärenden Organismen. Der gesamte Prozess gliedert sich in vier Teilschritte, die in **Abbildung 2** schematisch dargestellt werden [20]:

- Hydrolyse,
- Acidogenese (Versäuerung),
- Acetogenese (Essigsäurebildung)
- und
- Methanogenese (Methanbildung).

Zunächst werden Polymere wie z. B. Kohlenhydrate, Fette und Eiweiß durch Bakterien in einer primären Gärung zu Monomeren hydrolysiert und anschließend in organische Säuren, Alkohole, Kohlendioxid und Wasserstoff überführt. In der folgenden Acetogenese werden diese weiter zu Acetat, Kohlendioxid und Wasserstoff umgewandelt. Die Stoffwechselprodukte dienen den methanogenen Bakterien als Elektronendonator bzw. -akzeptor. Die acetogenen und methanogenen Bakterien sind auf einen Interspecies-Wasserstofftransfer angewiesen und stellen die wichtigsten wasserstoffzehrenden Bakterien dar. Methanbakterien selbst gehören zwei Gruppen an. Die wasserstoffoxidierenden Mikroben nutzen H_2 , CO_2 und Formiat, während die zweite Gruppe Acetat verwertet und daraus Methan und Kohlendioxid bildet. Um den Interspezietransfer zu gewährleisten, sollte darauf geachtet werden, dass während des Gärungsprozess keine Turbulenzen durch zu starke Rührung entstehen. Des Weiteren sind für die Aktivierung und Stabilisierung des Biogasprozess folgende essentiellen Rahmenbedingungen einzuhalten:

feuchtes Milieu

- Ausschluss von Luftsauerstoff
- konstante Temperaturen,
- pH-Werte zwischen 7 und 8
- und
- ein Redoxpotenzial, das unter - 300 mV liegt.

Das gewonnene Biogas kann in einem Blockheizkraftwerk zur Erzeugung elektrischer Energie und Wärme genutzt werden. Dabei kommen Gas-Otto-Motoren, wie sie seit Langem im Bereich der Klärgasnutzung herangezogen wurden, zum Einsatz. Der elektrische Wirkungsgrad dieser Motoren liegt heutzutage zwischen 33 % und 40 % [20]. Der hohe Methangehalt im Biogas macht dieses zu einem wertvollen Energieträger, vergleichbar dem Erdgas.

In der Baumwollveredlung werden weltweit jährlich über eine Million Tonnen Stärkeschlichte eingesetzt, um den Kettfaden vor den mechanischen Belastungen beim Webprozess zu schützen. Nach der Weberei muss diese Schlichte wieder von der Rohbaumwolle entfernt werden, da sie nachfolgende Veredlungsstufen beeinträchtigen würde. Die klassische Entschlichtung von Baumwollgeweben wird seit vielen Jahrzehnten mit α -Amylasen durchgeführt, wobei die wasserunlösliche Stärkeschlichte enzymatisch zu wasserlöslichen Oligosacchariden hydrolysiert und ungenutzt mit dem Abwasser entsorgt wird. Die Entsorgung der entstehenden Kohlenhydrate führt wegen ihres außerordentlich hohen CSB-Wertes zu hohen Kosten für den Textilveredlungsbetrieb, und darüber hinaus gelten diese zuckerhaltigen Abwässer gerade wegen ihres CSB-Gehaltes als ökologisch bedenklich.

Grundsätzlich lassen sich auch die zuckerhaltigen Abwässer aus der textilen Entschlichtung zur Erzeugung von methanhaltigem Biogas nutzen, wobei die bereits hydrolysierten Saccharide ein nahezu ideales Substrat für die beteiligten Mikroorganismen darstellen.

Dementsprechend war das Ziel des Forschungsvorhabens die Entwicklung einer Verfahrenstechnik zur Generierung des Energieträgers Methan aus einem Abfallprodukt der Baumwollvorbehandlung, der Stärke. Dabei sollte die Stärke - bei gleichwertigem Entschlichtungsergebnis - mit unterschiedlichen stärke-spaltenden Enzymen hydrolysiert werden. Die Abbauprodukte sollten dann in einem nachgeschalteten biochemischen Prozess in einer modernen Biogasanlage zu Methan umgewandelt werden, welches wiederum in einem Blockheizkraftwerk oder einem Gasbrenner störungs- und wartungsarm zur Strom- und/oder Wärmeerzeugung genutzt werden könnte.

Die verschiedenen enzymatischen und biochemischen Prozesse sollten von den Projektpartnern zunächst im Labor- und dann im Technikumsmaßstab untersucht und für die industrielle Praxis optimiert werden. Die dazu nötigen Arbeiten und Methoden werden im Hauptteil detaillierter beschrieben (s. 3.1 und 3.2). Darüber hinaus sollte gegen Ende des Projektes eine aussagekräftige ökologische und ökonomische Bilanzierung vorgenommen werden. Anhand der von der TU Berlin erstellten Studie sollte schließlich eine Empfehlung ausgesprochen werden, ob ein Upscale technisch und wirtschaftlich als auch ökologisch sinnvoll erscheint.

3 Hauptteil

3.1 Darstellung der Arbeitsschritte

Das Ziel des Projektes war die Entwicklung einer effizienten Verfahrenstechnik zur mikrobiellen Generierung von Methan aus enzymatischen Abbauprodukten von Stärkeschichten aus textilen Abwässern. Dies beinhaltet zwei Teilprozesse, die in ihren zeitlichen und räumlichen Abläufen optimal aufeinander abgestimmt werden müssen: die Entschlichtung der Baumwolle mit Enzymen und Enzymmischungen, die als vorwiegende Abbauprodukte Oligosaccharide und Glucose generieren, und die Verstoffwechslung dieser Zucker zu Methan durch entsprechende Mikroorganismen.

In der ersten Phase des Projektzeitraumes wurde ein Screening verfügbarer, technischer stärke-spaltender Enzyme durchgeführt, wobei sich die verfügbaren Produkte (α -Amylasen und Amyloglucosidasen) des Projektpartners **CHT** für die weitere Bearbeitung des Forschungsvorhabens als geeignet erwiesen. Als Leitenzym wurde eine thermostabile technische α -Amylase verwendet, da sie in einem breiten pH- aber vor allem auch Temperaturspektrum hohe Aktivitäten bezüglich eines Stärkeaufschlusses zeigt, so dass auch das beim Projektpartner **TV a.d.W.** angewandte Kaltklotz-Verweilverfahren untersucht werden konnte. Neben diesen Leitenzymen sollten auch sogenannte Debranchingenzyme wie Pullulanasen und pektin- und hemicellulosespaltende Enzyme verwendet werden, da sie die Entschlichtung beschleunigen bzw. auch auf die weitere Baumwollvorbehandlung positiv einwirken können (BioScouring). Am **DTNW** und bei der **CHT** wurden die Enzyme auf ihre Tauglichkeit bezüglich ihrer Entschlichtungsleistung unter verschiedenen praxisnahen Bedingungen getestet. Das Entschlichtungsergebnis wurde anhand von Reststärkebestimmungen, gravimetrischen Messungen, Benetzungstests usw. bewertet. Über eine Optimierung der Enzymmischung bei gleichzeitiger Minimierung des nötigen Flottenverhältnisses sollte die Zuckerkonzentration bzw. der CSB-Gehalt im Abwasser maximiert werden. Der Einfluss von Netz- und anderen textilen Hilfsmitteln auf die verschiedenen Enzymaktivitäten wurde bei der **CHT** näher beleuchtet werden.

In der zweiten Projektphase wurden die bei der **TV a.d.W.** real erzeugten zuckerhaltigen Waschlotten beim Projektpartner **HSNR** einem kontinuierlichen Fermentationsprozess durch entsprechende Mikroorganismen zugeführt, nachdem der Laborreaktor mit biogasproduzierenden Bakterien einer nahegelegenen landwirtschaftlichen Biogasanlage konditioniert wurde. Die Bildung von Methan wurde beobachtet und quantifiziert. Zeitgleich wurden alle relevanten Inhaltstoffe und Summenparameter der realen Entschlichtungsflotten am **DTNW** bestimmt. Durch die Gabe essentieller Nährstoffe (z.B. N- und P-Quelle) sollte die mikrobielle Aktivität aufrechterhalten und optimiert werden. Im Anschluss wurde beim Projektpartner **ÖKOBIT** anhand der Ergebnisse der **HSNR** eine Technikumsanlage geplant und schließlich realisiert sowie in Betrieb genommen.

Auf der Grundlage der Versuche im Labor- (**HSNR**) und Technikumsmaßstab (**ÖKOBIT**) sowie unter Berücksichtigung der Rahmenbedingungen bei der **TV a.d.W.** begann **ÖKOBIT** schließlich mit der Konzeptionierung, Planung und Kalkulation einer an die Gegebenheiten der **TV a.d.W.** angepassten Anlage zur Gewinnung von Methan aus innerbetrieblich anfallenden Entschlichtungsflotten. Begleitend wurden alle behandelten Baumwollproben mittels textilchemischer und -physikalischer Prüfverfahren am **DTNW** und bei der **CHT** charakterisiert. Insbesondere war hier der Entschlichtungsgrad und die Saugfähigkeit der Ware von Interesse. Gleichwohl wurden Langzeituntersuchungen in den Labor- und Technikumsbiogasreaktoren durchgeführt, um die Robustheit der Systeme näher zu beleuchten.

Begleitend sollte von der **TU Berlin** (Institut für Technischen Umweltschutz) aus allen Erkenntnissen des Projektes eine ökonomische als auch ökologische Bilanzierung durchgeführt werden. Die ökonomische Betrachtung sollte u.a. die Kosten für die

Enzympräparate, Energiekosten für eine etwaige Flottenerwärmung, die Kosten für die Biogasanlage und deren Betrieb gegen die Einsparung bei den Abwasserkosten (CSB) und die gewonnene Energiemenge aufrechnen. Bei der ökologischen Betrachtung sollte die Güte des Abwassers ohne und mit Wiederverwertung der Stärkeabfälle quantifiziert werden und der Energiegewinn z.B. als Kohlendioxidäquivalent im Sinne der Diskussion um den Klimawandel berechnet werden. Erscheint das Upscaling technisch und wirtschaftlich sinnvoll und zeigt sich ein ausreichend großer Markt für diese Technologie, so würde die Pilotanlage in einem Nachfolgeprojekt bei der DBU beantragt werden.

Folgende konkrete Ergebnisse wurden vor Beginn des Forschungsvorhabens erwartet:

- Entwicklung von Enzymmischpräparaten zur Entschlichtung von stärkehaltiger Rohbaumwolle mit Glucose als überwiegendem Abbauprodukt
- Entschlichtete Baumwollware mit erhöhter Saugfähigkeit gegenüber herkömmlich entschlichteter Ware
- Generierung von hochkonzentrierten Glucoselösungen zur Weiterverwertung
- Erarbeitung einer Verfahrenstechnik zur Erzeugung von Biogas aus selbigen Glucoselösungen
- Konzeptionierung, Planung und Kalkulation einer entsprechenden Anlage vor Ort
- Auswahl von möglichen weiteren Märkten sowie Konzeptionierung von 2 Anlagentypen auf die entsprechende Hauptanwendungen
- Drastische Verminderung der Abwasserfrachten - insbesondere des CSB
- Generierung von Biogas zur Wärme- bzw. Elektrizitätsgewinnung
- Gegebenenfalls Möglichkeit der Übertragung der Ergebnisse auf weitere nicht zwangsläufig textile Einsatzgebiete (z.B. Biogasanlagen aber auch Enzymmischungen für die Papierindustrie)

3.2 Darstellung der angewandten Methoden/Experimentelles

3.2.1 Untersuchungen zum Enzymatischen Stärkeabbau

Die Versuche zur Optimierung der enzymatischen Entschlichtung im Labormaßstab wurden unter Verwendung unterschiedlicher stärkeabbauender Enzympräparate an mehreren mit unterschiedlichen Stärken geschichteten Baumwollgeweben und unter Einsatz diverser Hilfsmittel durchgeführt. Die Baumwolle wurde von der **TV a.d.W.** zur Verfügung gestellt. Alle Enzympräparate und Hilfsmittel sind Produkte der **CHT**.

Verwendete Baumwollgewebe für Versuche im Labormaßstab:

- Ware 1: Flächengewicht 127 g/m², Stärkeauflage: 11 Gew.-% (Kartoffelstärke)
- Ware 2: Flächengewicht 125 g/m², Stärkeauflage: 8 Gew.-% (Kartoffelstärke)
- Ware 3: Flächengewicht 129 g/m², Stärkeauflage: 10 Gew.-% (Kartoffelstärke)
- Ware 4: Flächengewicht 126 g/m², Stärkeauflage: 10 Gew.-% (Kartoffelstärke)

Verwendete Enzyme für Versuche im Labormaßstab:

1. Bakterien- α -Amylase 1
2. Bakterien- α -Amylase 2
3. Pilz- α -Amylase
4. Amyloglucosidase

Verwendete Hilfsmittel für Versuche im Labormaßstab:

1. Felosan NKB (nicht-ionisches Tensid), Einsatzmenge 4 ml/l
2. Kollasol OCE (Netzmittel, Entlüfter), Einsatzmenge 1 ml/l
3. Neutracid NVM 200 (Hilfsmittel zur pH-Wert-Einstellung), Einsatzmenge 0,5 ml/l

Versuchsbedingungen (Labormaßstab):

Flottenaufnahme: 100 %
Verweilzeit: 6 h bzw. 24 h
Temperatur: 37 °C
Einsatzmenge Enzym: 2 % bezogen auf das Textil bei identischer Enzymaktivität
Nachbehandlung: spülen heiß, heiß, warm, kalt

Weitere Versuche zum Einfluss verschiedener Amyloglucosidasen

Verwendetes Baumwollgewebe:

- Flächengewicht: 184 g/m²
- Polymerisationsgrad: 2700
- Benetzbarkeit: > 300 s (TEGEWA-Tropftest)
- Weißgrad (Berger): 16
- Entschlichtungsgrad: 1

Verwendete Enzyme:

Es wurden eine Standard- α -Amylase (Beisol T 2090) und 6 verschiedene Amyloglucosidasen (Bezeichnung AMG 1 - AMG 5 und AMG A 1) mit Temperaturoptima bis 70 °C und pH-Wertoptima im neutralen bis leicht sauren Bereich verwendet. Die Amyloglucosidase AMG A 1 verfügt zusätzlich über eine α -Amylase-Nebenaktivität. Die Enzyme wurden allein oder in Mischung eingesetzt.

Verwendete Hilfsmittel:

- Felosan NKB (nicht-ionisches Tensid), Einsatzmenge 4 ml/l
- Beixon NE (Komplexbildner), Einsatzmenge 4 ml/l
- Neutracid NVM 200 (Hilfsmittel zur pH-Wert-Einstellung), Einsatzmenge ~ 0,5 ml/l

Versuchsbedingungen (Labormaßstab):

Flottenaufnahme: 80 %
Verweilzeit: 6 h bzw. 16 h
Temperatur: 50 °C
Nachbehandlung: spülen heiß, heiß, warm, kalt

3.2.2 Versuche zum Einfluss von Pektinasen auf das Vorbehandlungsergebnis

Verwendetes Baumwollgewebe:

- Flächengewicht: 184 g/m²
- Polymerisationsgrad: 2700
- Benetzbarkeit: > 300 s (TEGEWA-Tropftest)
- Weißgrad (Berger): 16
- Entschlichtungsgrad: 1

Verwendete Enzyme:

Es wurden 5 unterschiedliche Pektinasen in Kombination mit einer Standard- α -Amylase (Beisol T 2090) verwendet.

Verwendete Hilfsmittel:

- Felosan NKB (nicht-ionisches Tensid), Einsatzmenge 4 ml/l
- Beixon NE (Komplexbildner), Einsatzmenge 4 ml/l
- Neutracid NVM 200 (Hilfsmittel zur pH-Wert-Einstellung), Einsatzmenge ~ 0,5 ml/l

Versuchsbedingungen (Labormaßstab):

Flottenverhältnis im Labomat:	1:10
α -Amylase:	4 g/l
Pektinase:	2 g/l
Felosan NKB:	2 g/l
Verweilzeit:	15 min bei 55 °C und 15 min bei 85 °C
Nachbehandlung:	spülen warm, 4 x kalt, schleudern, Lufttrocknung

Die vergleichenden Entschlichtungen (ohne und mit Pektinase) im industriellen Maßstab bei der **TV a.d.W.** wurden unter den in **Tabelle 1** dargestellten Bedingungen durchgeführt:

Tabelle 1: Versuchsbedingungen für pektinaseunterstützte Entschlichtungen im Praxistest (links: ohne Pektinase Beisol PRO, rechts mit Pektinase Beisol PRO).

Entschlichtung	ohne Pektinase	mit Pektinase
Felosan NKB	4,0 g/l	4,0 g/l
Cotoblanc ASN	2,0 g/l	2,0 g/l
Beisol T 2090 (α -Amylase)	4,0 g/l	4,0 g/l
Beixon NE	4,0 g/l	4,0 g/l
Beisol PRO (Pektinase)	-	4,0 g/l
Flottentemperatur	50 °C	50 °C
Flottenaufnahme	80 %	80 %
Verweilzeit	8 h	8 h
Verweiltemperatur	25 - 30 °C	25 - 30 °C
Auswaschen	95 °C	95 °C

Anschließend wurde die entschlichtete Baumwollware (ohne und mit Pektinase) einer Pad Steam-Bleiche unterzogen (Bedingungen: s. **Tabelle 2**).

Tabelle 2: Versuchsbedingungen für Pad Steam-Bleiche von entschlichteter Baumwolle.

Pad Steam-Bleiche	
Felosan NKB	3,0 ml/kg
Cotoblanc ASN	1,0 ml/kg
Heptol KEB	0,8 ml/kg
Contavan DSA	6,0 ml/kg
H ₂ O ₂ 50 %	36,0 ml/kg
NaOH 50 %	24,0 ml/kg
Flottentemperatur	40 °C
Flottenaufnahme	100 %
Dämpfzeit	20 min
Auswaschen	95 °C
Neutralisation & Spülen	pH 6

3.2.3 Reale Entschlichtung in der industriellen Praxis

Die realen enzymatischen Entschlichtungen in der industriellen Praxis (**TV a.d.W.**, Lörrach) wurden unter Verwendung von üblichen Standardrezepturen für stärkegeschlichtete Baumwollartikel durchgeführt, wobei ein α -amylasehaltiges Präparat und eine Pektinase sowie diverse Hilfsmittel der CHT zum Einsatz kamen. Die Standardrezeptur wird in **Tabelle 3** gezeigt.

Tabelle 3: Standardrezeptur für enzymatische Entschlichtungsflotten im Kalt-Klotz-Verweil-Verfahren.

CHT-Produkt	Hilfsmittel	Einsatzmenge
Beisol T 2090	α -Amylase	4 ml/l
Felosan NKB	Tensid	4 ml/l
Cotoblanc ASN	Netzmittel	1 ml/l
Beixon NE	Komplexbildner	3 ml/l
Beisol Pro	Pektinase	3 ml/l

Die Flottenaufnahme betrug bei einer Imprägniertemperatur von 60 °C dabei jeweils mehr als 80 %. Die Verweildauer bei Raumtemperatur war 16 h.

3.2.4 Textilspezifische Analyseverfahren

Restschlichtenachweis nach TEGEWA (Stärkenachweis mit Jod)

Die Güte der enzymatischen Entschlichtung wurde anhand des TEGEWA-Jodtests durchgeführt. Hierfür wurden die entschlichteten Proben für ca. 1 min in eine 0,005 mol/l Jodlösung getaucht. Anschließend wurden die Proben kurz in kaltem Wasser gespült, mit einem Filterpapier betupft und sofort mit der TEGEWA-Skala verglichen (s. **Abbildung 3**). Die zugehörige Note gibt den Grad der Stärkeentfernung/Entschlichtung an, wobei das Entschlichtungsergebnis umso besser ist, je höher die vergebene Note ist. Die Note 1 zeigt eine sehr schlechte Stärkeentfernung an, die Note 6 ist ausreichend für eine anschließende Reaktivfärbung, Note 9 entspricht einer vollständigen Stärkeentfernung.

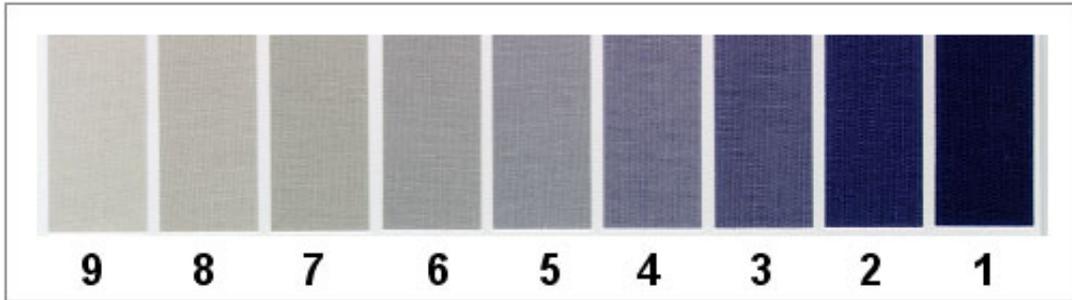


Abbildung 3: TEGEWA-Skala zur Beurteilung der Reststärkeauflage.

Benetzbarkeit nach TEGEWA (Tropfeneinsinkzeit)

Die Saugfähigkeit von textilen Proben wurde durch Messung der Einsinkzeit einer wässrigen Farbstofflösung nach TEGEWA-Vorschrift bestimmt. Bei diesem Test werden 0,05 ml (+/- 10 %) einer 2 %-igen Lösung des Farbstoffs Amidoblau V-PW aus einer Fallhöhe von 40 mm auf die Probe aufgebracht und die Zeit bis zum vollständigen Einsinken als „Einsinkzeit“ festgestellt.

Steighöhentest

Des Weiteren wurde die Saugfähigkeit textiler Proben anhand des Steighöhentests in Anlehnung an DIN 53924 bestimmt, bei dem man Streifen der Baumwollgewebe von 1 cm Breite in Wasser eintaucht und die Höhe misst, auf die das Wasser innerhalb von 30 bzw. 300 s in dem Gewebe aufsteigt. Je größer die Steighöhe desto größer ist die Saugfähigkeit bzw. die Hydrophilie des Gewebes.

3.2.5 Charakterisierung der industriellen Entschlichtungsflotten

Den übrigen Projektpartnern wurden enzymatische Entschlichtungsflotten aus unterschiedlichen Abteilen der industriellen Waschmaschine nach der **TV a.d.W.** zur Verfügung gestellt, die unter Einsatz der nachfolgenden Analysemethoden weitergehend charakterisiert wurden.

3.2.5.1 Summenparameter

Für die Bestimmung der CSB, TNb und TOC wurden die Entschlichtungsflotten durch starkes Rühren homogenisiert und im Verhältnis 1:10 (für CSB und TNb) bzw. 1:100 (für TOC). Für die Messungen wurden Küvetten-Tests von Hach-Lange (Düsseldorf) verwendet. Die Messung erfolgte mit dem Hach Lange Photometer DR 5000. Die Proben wurden im HT 200S (Hach Lange) aufgeschlossen.

Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Der CSB der Entschlichtungsflotten wurde in verschiedenen Abteilen der industriellen Waschmaschine mit Hilfe des HT-COD LCK 014 Test Kit (Hach-Lange, Düsseldorf) quantitativ bestimmt. Der Test beruht darauf, dass alle oxidierbaren Substanzen mit Kaliumdichromat oxidiert werden können, wobei das $K_2Cr_2O_7$ selbst zu Cr^{3+} reduziert wird, welches wiederum photometrisch bei einer Wellenlänge von 605 nm quantitativ gemessen werden kann.

Absoluter Kohlenstoffgehalt (TOC)

Der TOC der Entschlichtungsflotten wurde mit Hilfe des TOC LCK 387 Test Kit (Hach-Lange, Düsseldorf) quantitativ bestimmt. Der Test beruht auf der Oxidation des Kohlenstoffs zu Kohlendioxid, welches Thymolblau entfärbt. Die Abnahme der Farbintensität kann photometrisch quantitativ bei 440 nm bestimmt werden.

Absoluter Stickstoffgehalt (TNb)

Der TNb der Entschlichtungsflotten wurde mit Hilfe des LatoN LCK 338 Test Kit (Hach-Lange, Düsseldorf) quantitativ bestimmt. Der Test beruht auf der Oxidation aller in der Probe enthaltenen Stickstoffverbindungen zu Nitrat, welches die Nitrierung von 2,6-Dimethylphenol zu 2,6-Dimethyl-4-nitrophenol unterhält. Die Konzentration des Nitrophenols wird durch eine photometrische Messung bei 340 nm quantitativ bestimmt.

Bestimmung der Trockenmasse

Zur Bestimmung der Trockenmasse wurden 100 ml der Entschlichtungsflotte bei einer Temperatur von 80°C und einem Vakuum von 20 mbar eingeeengt. Anschließend wurde der Rückstand über 6 h bei 80 °C bis zur Gewichtskonstanz weiter getrocknet. Nach Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur wird das Gewicht des Rückstandes bestimmt.

3.2.5.2 Elementbestimmung aus der Trockenmasse

100 ml Entschlichtungsflotte wurden bis zur Trockne eingeeengt (am Rotationsverdampfer bei einer Temperatur von 80 °C und einem Vakuum von 20 mbar) und anschließend über 6 h bei 80 °C weiter getrocknet (bis zur Gewichtskonstanz). Der Aufschluss der Trockenmasse erfolgte in Anlehnung an DIN EN 13346. Dazu wurden 300 mg des wasserfreien Rückstands mit 6,0 ml konzentrierter Salpetersäure (65 %) und 2,0 ml konzentrierter Salzsäure (37 %) versetzt und bei 180 °C in einem Mikrowellenwellenaufschlussgerät (MarsXpress, CEM, Kamp-Lintfort) aufgeschlossen. Die klare Lösung wurde in einen 25 ml Messkolben überführt und mit destilliertem Wasser auf 25 ml aufgefüllt. Der Elementgehalt der derartig hergestellten Lösung wurde spektroskopisch mittels ICP/OES quantitativ bestimmt (Varian 720-ES, Darmstadt). Die Kalibrierung erfolgte für As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Ti, Tl, V und Zn durch den Mehrelementstandard XVI der Fa. Merck (Darmstadt). Die Elemente Ag, P, S, Ca, Na, Mg und K wurden durch Einzelementstandards von Ultra Scientific (North Kingstown, USA) kalibriert.

3.2.5.3 Elementbestimmung aus der Lösung

20 ml der Entschlichtungsflotte wurden mit 80 ml destilliertem Wasser verdünnt und über einen 0.2 µm Spritzenfilter filtriert. Das Filtrat wurde bis zur Trockne eingeeengt (am Rotationsverdampfer bei einer Temperatur von 80 °C und einem Vakuum von 20 mbar) und anschließend über 6 h bei 80 °C weiter getrocknet (bis zur Gewichtskonstanz). Der Aufschluss der Trockenmasse erfolgte in Anlehnung an DIN EN 13346 (s. 3.2.4.3).

3.2.5.4 Toxikologische Untersuchungen (TTC-Test)

4,5 ml der Entschlichtungsflotte (bzw. 4,5 ml 2 %-ige Glucoselösung als Blindtest) wurden mit jeweils 4,5 ml Bakteriensuspension aus dem Methanreaktor und 1,0 ml Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC, 1 g/l) versetzt. Nach 3 h werden jedem Reagenzglas 2 ml entnommen, in ein Eppendorfcup überführt und 2 min bei 13 000 UPM zentrifugiert. Der Überstand wird verworfen. Durch Zugabe von 2 mL Ethanol wird das gebildete rote Formazan aus den Zellen extrahiert. Nach einer weiteren Zentrifugation wird die Extinktion des gefärbten Ethanols bei 480 nm photometrisch bestimmt.

3.2.6 Mikrobielle Verstoffwechslung der Entschlichtungsflotten zu Methan

Die industriellen Entschlichtungsflotten wurden von der TV a.d.W. zur Verfügung gestellt. Sie wurden mit Hilfe eines Quetschwerks im Vornetztrug der industriellen Waschmaschine aus der benetzten Baumwolle ausgepresst, wo die höchste CSB-Konzentration zu erwarten war. Diese Flotten wurden ohne weitere Aufkonzentrierung oder Zusätze als Substrat für die mikrobielle Fermentation zu Biogas verwendet.

3.2.6.1 Bioreaktor im Labormaßstab/verwendete Mikroorganismen

Unter anaeroben Bedingungen wurden die Entschlichtungsflotten in einem zweistufigen, thermoisolierten Fermentationsprozess in Biogas überführt. Die Fermentationsapparatur (schematisch dargestellt in **Abbildung 4 links** und als Fotografie in **Abbildung 4 rechts**) besteht aus einer Mischkammer, in die die Entschlichtungsflotte dosiert wird, der pH-Wert mittels Elektrode gemessen und ggfs. mit NaOH auf pH 7,2 korrigiert werden kann.

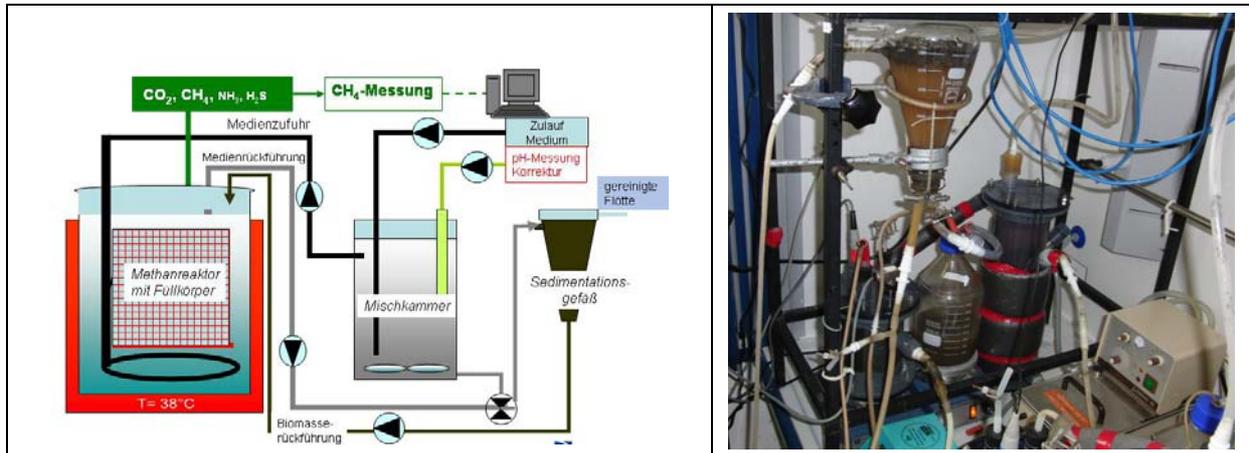


Abbildung 4: Darstellung des zweistufigen Bioreaktors mit Biomasserückführung und pH-Wert-Kontrolle (links: schematisch, rechts: Fotografie).

Folgende Aggregate und Geräte sind Bestandteile des Bioreaktors:

- 1) Mischkammer
- 2) Festbettreaktor
- 3) Magnetrührer (IKA® Labortechnik) mit Magnetstäbchen
- 4) Schlauchpumpe zur Umwälzung (WATSON MARLOW)
- 5) Schlauchpumpe für den Zulauf und Ablauf (WATSON MARLOW)
- 6) Wasserbad (Braun)
- 7) pH-Meter (Beckmann)
- 8) Temperaturmessfühler (Beckmann)
- 9) Sedimentationsgefäß

Gemischt wird mit einem Magnetrührer. Über Pumpen wird die vergorene Entschlichtungsflotte der Mischkammer in den Festbettreaktor gepumpt, der mit Kunststoffkörpern gefüllt ist, um ein Ansiedeln der langsam wachsenden Methanbakterien auf der Oberfläche zu ermöglichen. Der Ablauf des Festbettreaktors wird mit dem gleichen Volumenstrom wie die Entschlichtungsflotte in das Mischgefäß gepumpt und in ein Sedimentationsgefäß geleitet, in dem die Biomasse sedimentiert und in den Reaktor zurückgeführt werden kann, während der klare Ablauf das System verlässt. Das Volumen des Fermentationssystems beträgt 4,8 l. Festbettreaktor und Mischkammer sind zusätzlich miteinander durch ein Rohr verbunden, so dass aus dem Festbettreaktor nach Überschreitung eines bestimmten Volumens die Mischpopulation aus dem Festbettreaktor oben durch ein Verbindungsrohr in den kleinen Reaktor zurückfließen kann. Beimpft wurde das Fermentationssystem mit einer anaeroben Mischkultur, die aus der landwirtschaftlichen Biogasanlage in Wassenberg (NRW) entnommen wurde. Die Temperatur des Reaktors wird mit einem Messfühler gemessen und über ein Wasserbad bei konstant 38 °C gehalten. Der Festbettreaktor und das Sedimentationsgefäß verfügen über einen Ausgang für das entstandene Biogas, dessen prozentuale Zusammensetzung mit einem Messsystem erfasst wurde.

3.2.6.2 Inbetriebnahme des Bioreaktors im Batch Modus

Zunächst wurde der kleine Reaktor der Anlage mit einer Methanbakteriensuspension (Biogasanlage Wassenberg) und 50 ml eines Standard-Glucosemediums (2,0 g/l Glucose, 0,1 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und 0,05 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$, 0,4 ml Spurenelementlösung) befüllt. Die Zusammensetzung der Spurenelementlösung wird in **Tabelle 4** gezeigt. Im Folgenden wurde solange über jeweils 4 Stunden am Tag ein Standard-Glucosemedium (20 ml/h) in die Anlage gepumpt, bis das gesamte Fermentationssystem gefüllt war (Fedbatchverfahren).

Tabelle 4: Zusammensetzung der Spurenelementlösung
(zusätzlich 6,4 g/l Nitritotriessigsäure als Komplexbildner).

Metallsalz	Menge [g/l]	Menge vom Element [g/l]	Sollwert als Endkonzentration [$\mu\text{g/l}$]
$\text{FeCl}_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$	0,2	0,0561	5,61
$\text{MnCl}_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$	0,1	0,0278	2,78
$\text{CoCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$	0,9	0,223	22,3
$\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$	0,1	0,0272	2,72
ZnCl_2	0,1	0,048	4,8
$\text{CuCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$	0,02	0,0075	0,75
H_3BO_3	0,01	0,0017	0,17
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	0,01	0,004	0,4
$\text{NiCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$	0,026	0,0064	0,64
NaCl	1	0,3938	39,38
$\text{Na}_2\text{SeO}_3 \times 5 \text{H}_2\text{O}$	0,02	0,006	0,6

3.2.6.3 Umstellung des Bioreaktors in den kontinuierlichen Modus

Nach der Befüllung der Anlage wurde zunächst kontinuierlich das Standard-Glucosemedium dosiert. Nachdem sich die Methanfermentation im steady-state befand, wurde das Standard-Glucosemedium durch die industrielle Entschlichtungsflotte ausgetauscht. Die Zulaufgeschwindigkeit wurde allmählich gesteigert. Im weiteren Verlauf des kontinuierlichen Betriebes wurde die Zulaufgeschwindigkeit anhand des FOS/TAC- und des pH-Wertes reguliert, um jeweils einen optimalen Umsatz zu erzielen.

3.2.6.4 Charakterisierung der Stoffwechselprodukte/Methangewinnung

Methanbestimmung

Der relative Anteil des Methans im Biogasgemisch wurde mit einem Infrarot-Gassensor BCP-CH4 (BlueSens GbR Herten) gemessen.

FOS/TAC (Quotient der flüchtigen organischen Säuren zum totalen anorganische Kohlestoffgehalt)

Der Quotient aus flüchtigen organischen Säuren (FOS) zu totalem anorganisches Carbonat (TAC) beschreibt das Nahrungsangebot in biologischen Systemen. Der Titrationstest dient zur Früherkennung von Prozessstörungen einer Bioanlage. Dazu werden 20 ml der Fermentationssuspension mit 0,1 N H_2SO_4 bis zu einem pH-Wert von 5 titriert. Der Schwefelsäureverbrauch (in ml) mal dem Faktor 250 entspricht dem TAC-Wert. Die verbleibende Lösung wird anschließend in einem zweiten Schritt von pH 5 nach pH 4,4 titriert. Der FOS-Wert ist dabei $[(\text{Schwefelsäureverbrauch (in ml)} \times 1,66 - 0,15) \times 500]$. Der Quotient FOS/TAC berechnet sich dem entsprechend gemäß:

$$\frac{\text{FOS}}{\text{TAC}} = \frac{[V_{\text{pH5-pH4,4}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 1,66 - 0,15] \cdot 500}{V_{\text{pH5}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 250}$$

Nachweis gebildeter organischer Säuren mittels HPLC

Die Zusammensetzung der gebildeten Säuren (Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure) wurde quantitativ mit dem HPLC-System der Firma Knauer bestimmt. 2 ml Fermentationslösung werden zur Entfernung der Biomasse 2 min bei 5000 g zentrifugiert (Centrifuge 54150, Eppendorf), anschließend filtriert (0,2 µm) und die gebildeten Säuren mittels HPLC nachgewiesen. Das HPLC-System besteht aus den folgenden Einheiten:

- HPLC-System der Firma Knauer
- RI Detektor
- Säule Eurokat H (300 x 8 mm D) der Firma Knauer
- Probenschleife 20 µL
- Eluent 10 mM H₂SO₄
- Flussrate 0,8 mL/min
- Temperatur 30°C

Trockensubstanz (TS) und organische Trockensubstanz (oTS)

Eine leere Porzellanabdampfschale wird im Wärmeschrank für mindestens 30 min auf 105 °C erwärmt und nach dem Abkühlen im Exsikkator gewogen (+/- 1 mg). Wird dieselbe Abdampfschale für die Bestimmung des Glühverlustes verwendet, muss sie nochmals für 30 min im Glühofen bei 550 °C erhitzt werden. Es werden 20 ml Probe in die Porzellanschale abgewogen und über Nacht im Wärmeschrank bei 105 °C belassen bis der Rückstand trocken erscheint. Nach dem Abkühlen der Schale im Exsikkator wird die Masse des Trockenrückstandes gewogen. Die Trocknung wird für jeweils 1 h bis zur Massenkonstanz wiederholt (Abweichung < 2 mg gegenüber der vorherigen Wägung). Die Abdampfschale mit dem Trockenrückstand wird im Glühofen für 60 Minuten bei 550 °C geglüht (bei einem hohen organischen Gehalt der Probe, wird die Masse langsam zum Glühen erhitzt, um Verluste durch Entflammen zu vermeiden). Die heiße Porzellanschale wird nach dem Abkühlen im Exsikkator auf Raumtemperatur gewogen (+/- 1 mg). Die Massekonstanz ist erreicht, wenn nach weiterem halbstündigem Glühen die vorhergehende Masse nicht um 2 mg abweicht. Der Glühvorgang wird wiederholt, bis eine Gewichtskonstanz erreicht ist.

Auswertung:

TS	[g/l]	Trockensubstanz des Belebtschlamm
m _{T1}	[g]	Masse des Tiegels mit der Trockenmasse nach dem Trocknen (105°C)
m _{T2}	[g]	Masse des Tiegels mit der Trockenmasse nach dem Glühen (550°C)
m _F	[g]	Masse des Tiegels leer
V _P	[ml]	Volumen der Probe
k		Faktor zur Umrechnung von ml nach l

$$TS = \frac{m_{T1} - m_F}{V_P} \cdot k$$

$$oTS = \frac{m_{T1} - m_{T2}}{m_{T1} - m_F} \cdot k$$

3.2.7 Aufbau und Inbetriebnahme einer Technikumsanlage

Anhand aus der Laboranlage generierten Parameter (Umsatz, Verweilzeit, Temperatur, pH-Wert etc.) sowie Erfahrungswerten von landwirtschaftlichen und Abfall-Biogasanlagen wurde von **ÖKOBiT** eine Laboranlage konstruiert, realisiert und in Betrieb genommen. Der Hauptgärbehälter (Fermenter) wurde mit einem Volumen von 430 l (Maßstab ~ 1 : 80 gegenüber der Laboranlage) realisiert.

Behälterbau

Alle Behälter wurden aus Edelstahl gefertigt, um einerseits Korrosion durch Substrat- oder Gasbestandteile zu vermeiden und andererseits bei Bedarf am bestehenden Behälter noch Veränderungen durchführen zu können. Die Behälter sowie zentrale Pump- und Heizungsleitungen wurden mit einer Isolierung zur Vermeidung von Wärmeverlusten versehen.

Füllkörper

Da die Entschlichtungsflotten im Vergleich zu den Inputstoffen der landwirtschaftlichen Biogasanlagen einen relativ niedrigen TS-Gehalt aufweisen und kaum Strukturmaterialien beinhalten, musste bei der Technikumsanlage diesem Aspekt Rechnung getragen werden, indem die für die Bakterien notwendige Besiedlungsfläche in der Form von Füllkörpern zur Verfügung gestellt wurde (s. Foto **Abbildung 5, rechts**). Da für die geplanten Inputstoffe bei dem Füllkörperhersteller keine konkreten Erfahrungen vorlagen, wurden drei potenziell mögliche Füllkörpertypen in der Technikumsanlage eingesetzt (s. Foto **Abbildung 5, links**), um erste Erfahrungen im Hinblick auf Besiedlung, Bewuchs und Verblockung zu sammeln. Zur Beobachtung der Füllkörper im unteren Behälterbereich wurde ein entsprechendes Schauglas in den Behälter integriert.

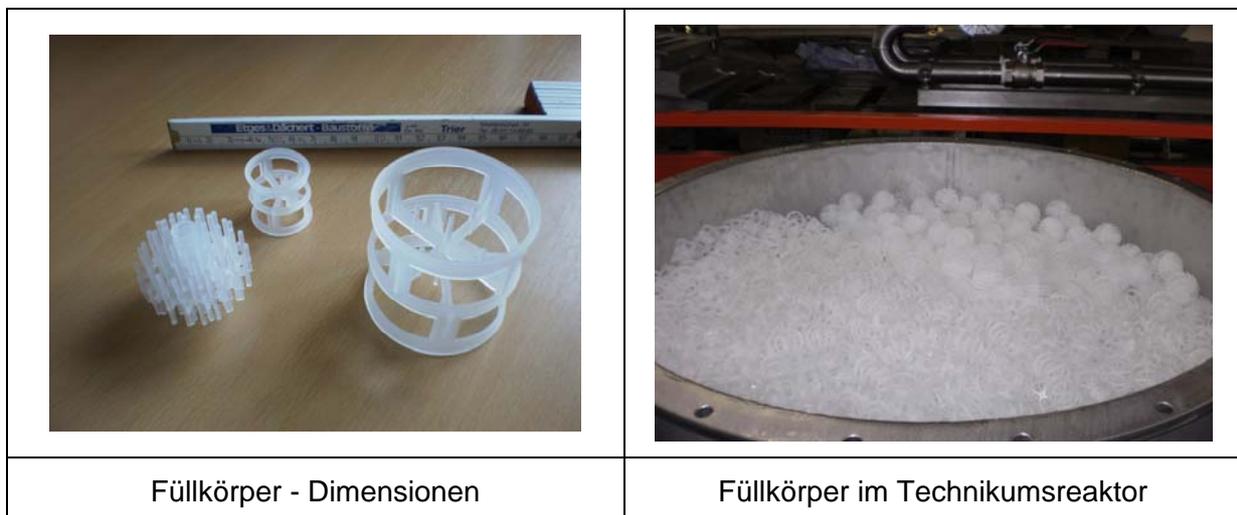


Abbildung 5: Füllkörper in der Technikumsanlage bei ÖKOBiT in Föhren (Fotografien).

Alle drei Prozessbehälter wurden auf der Oberseite mit einem Sichtglas mit integriertem Wischer zur Prozesskontrolle und zur Beobachtung von ggf. auftretenden Schwimmschichten oder Schaumbildung versehen.

Sicherheitseinrichtungen

Im Hinblick auf ein Upscaling für die Pilotanlage sowie um einen sicheren Betrieb der Technikumsanlage zu gewährleisten wurden schon die notwendigen Sicherheitseinrichtungen wie Über-/Unterdrucksicherungen, Grenzstandgeber, Temperaturfühler, Füllstandsonden etc. vorgesehen.

Pumpen und Armaturen

Zur Förderung der In- und Outputstoffe sowie zur Umwälzung innerhalb der Technikumsanlage wurden aufgrund der beinhalteten Störstoffe Zahnradpumpen mit vollständig gekapseltem Pumpkopf eingesetzt. Die weiteren Armaturen wie Verschraubungen, Kugelhähne, elektrische Kugelhähne wurden aus dem Bereich des normalen Biogasanlagenbaus übernommen.

Steuerung

Die Steuerung wurde auf Grundlage einer SPS mit der Möglichkeit von Datenspeicherung sowie einem Fernzugriff realisiert. Das Steuerkonzept wurde dabei schon im Hinblick auf die Pilotanlage aufgebaut. Somit ist einerseits die Übertragbarkeit auf die Pilotanlage gegeben und andererseits können weitere Erfahrungen in der Bedienung und der Fahrweise der Anlage gesammelt werden um entsprechende Rückschlüsse für den Betrieb der größeren Anlage zu sammeln.

On-Line-Messtechnik:

- Gaszähler

Die erzeugte Biogasmenge wird mittels eines Trommelzählers mit Impulsausgang realisiert. Zum Trennen der Messkammern untereinander ist das Gerät mit einer Sperrflüssigkeit gefüllt. Um ein Kondensieren von Wasser in dem Zählwerk zu vermeiden ist dem Gaszähler eine Kühlstrecke vorgeschaltet.

- Gasanalyse

Für die Zusammensetzung des erzeugten Biogases ist eine stationäre Gasanalyse von Union Apparatebau vorgesehen. Diese misst CH_4 , CO_2 , H_2S und O_2

- Substrat Volumenstrom

Der Durchfluss in den betreffenden Rohrleitungen hinter den drei Pumpen wird von je einem Magnetisch-induktiven Durchflussmesser (MID) erfasst. Diese Messmethode bietet sich an, da im Strömungskanal keine Verengung auftritt oder bewegliche Teile verbaut sind. So haben Störstoffe keinen Einfluss auf die Messgenauigkeit. Zusätzlich zu diesen MIDs sind in den beiden Leitungen hinter den Pumpen 2 und 3 Laufrädchen installiert. Diese dienen jedoch nur der optischen Erfassung des Volumenstroms, sie zeigen durch die Bewegung, dass das Medium durch die entsprechende Leitung strömt.

- Temperatur

Im Fermenter und der Vorkammer wird die Temperaturmessung mittels PT-100 Messsonden mit Tauchrohr zum Wechseln des Sensors ohne Betriebsunterbrechung realisiert.

- Druck

Der Druck im Gasbereich wird zur Kontrolle mittels Feinmanometer an Fermenter und Vorkammer gemessen.

- Füllstand

Der Füllstand in den Reaktoren wird über eine Druckmessdose am Fuß des jeweiligen Reaktors erfasst und von der SPS anschließend in das jeweilige Füllvolumen bzw. den Füllstand in Prozent umgerechnet. Daneben wird der maximale Füllstand über eine Stabsonde als Schalter zusätzlich messtechnisch erfasst.

- pH-Wert

Der pH-Wert wird in den maßgeblichen Reaktoren (Fermenter und Vorkammer) on-line über zwei pH-Elektroden im oberen Bereich des Füllstandes erfasst. Die Sonden sind in Tauchtassen eingebracht, um einen Tausch oder eine Kalibrierung ohne ein Ablassen des Behälters oder ein Entweichen von Biogas zu ermöglichen. Die pH-Elektroden müssen einmal wöchentlich ausgebaut und kalibriert werden, um die Messgenauigkeit sicherzustellen.

Ad-Line Messtechnik

- pH-Wert

Parallel zur On-line-Messung in der Anlage ist für die Bestimmung von Input- und Outputstoffen ein Handgerät zur Bestimmung des pH Wertes vorhanden.

- Photometer (CSB)

Die Bestimmung des CSB-Wertes wurde wie unter 3.2.5.1 beschrieben durchgeführt.

- FOS/TAC

Der FOS/TAC-Wert wird durch Titration der Probe mit Schwefelsäure ermittelt. Dazu wird der Titrator „Tim840“ der Firma Radio Analytical verwendet. Die weitere Auswertung wurde entsprechend 3.2.6.4 ausgeführt.

- Trockensubstanz-Gehalt

Zur Bestimmung des Trockensubstanzgehalts (TS) wurde das Gerät „ORImat 310“ der Firma ORi Abwassertechnik eingesetzt. Das Gerät arbeitet nach der Methode der Thermogravimetrie. Dabei wird die Probe mittels eines Halogenstrahlers erhitzt, Wasser und andere leicht flüchtige Medien verdampfen dabei. Übrig bleiben feste Stoffe, die als TS-Gehalt angegeben werden. Die Probe wird über die gesamte Messzeit hinweg durch eine interne Feinwaage gewogen. Ist die Feuchtigkeit vollständig verdampft (Gewichtskonstanz) gibt das Gerät den gewonnen Wert aus.

- Imhofftrichter

Das Absetzverhalten des Schlammanteils und anderer sedimentierbarer Stoffe im Abwasser wird mit so genannten Imhoff-Trichtern bestimmt. Imhoff-Trichter sind skalierte Trichter mit einem Volumen von einem Liter. Die Skala ist in der Trichterspitze in Millimetern geeicht, um ein möglichst genaues Ablesen zu ermöglichen. Die Erfassung des Messwertes erfolgt visuell durch den Anwender.

- Gasanalyse

Für die Zusammensetzung des erzeugten Biogases ist eine mobile Gasanalyse von GfG vorgesehen. Diese misst CH₄, CO₂, H₂S und O₂

Externe Untersuchungen:

Im Unterauftrag wurden an das PFI (Prüf- und Forschungsinstitut Primasens e.V.) folgende Untersuchungen vergeben:

- Statischer Gärtest

Zur Durchführung der Untersuchung wurden 100 g des Substrats mit 450 g Impfschlamm (Substrat aus PFI eigenen Pilotbiogasreaktoren) gemischt und anschließend mit Wasser auf ein Gesamtvolumen von 1600 ml aufgefüllt. Das Gemisch wurde in gasdicht verschließbare Reaktionsgefäße mit Magnetventil gesteuerten Gasauslässen überführt. Die Inkubation der Ansätze erfolgte in einem auf 40 °C temperiertem Wasserbad. Die Aufnahme der Gasproduktion erfolgte mit einem Trommelgaszähler, die Ermittlung des Methangehaltes im Biogas mittels MethanIRSensor. Die Untersuchung wurde im dreifachen Parallelansatz durchgeführt mit zusätzlich zwei Kontrollenansätzen (Impfschlamm ohne Substrat).

- Substratuntersuchung inkl. Spurenelementanalytik in Anlehnung an DIN EN ISO 11885
- Gaszusammensetzung per Gaschromatograph in Anlehnung an EN ISO 69746

3.2.8 Bilanzierung (ökologisch/ökonomisch)

Dieses Arbeitspaket wurde im Unterauftrag an die **TU Berlin**, Institut für Technischen Umweltschutz, Fachgebiet Sustainable Engineering, Dr. Ing. Ackermann und Katja Jung vergeben.

Die Bilanzierung des Gesamtprozess wurde anhand der gewonnenen Daten im Unterauftrag von der **TU Berlin** mit Hilfe der Mid-point Wirkungsabschätzungsmethode CML 2001 durchgeführt. Innerhalb der Berechnung werden die Wirkungsindikatorergebnisse zu geeigneten Referenzwerten ins Verhältnis gesetzt. Das Ziel ist dabei die Erleichterung des Verständnisses der Wirkungsindikatorergebnisse durch gleiche Dimension der Wirkungsindikatoren. Dafür werden Referenzwerte als Kenngrößen für Wirkungsindikatoren für ein bestimmtes Gebiet (z.B. globale jährliche Treibhausgas-Emission als GWP), pro Kopf der Bevölkerung eines Gebietes oder für ein Referenz-Szenario herangezogen. Dies hat den Vorteil, dass Ergebnisse in der gleichen Einheit und ggf. der gleichen Größenordnung dargestellt werden können. Die durchgeführte Normierung ist jedoch keine Gewichtung.

In Rücksprache mit den Projektteilnehmern wurde dabei sowohl das Referenzsystem als auch die geplante Pilotanlage mit den entsprechenden Schnittstellen sowie den vorhandenen In- und Outputströmen definiert.

Entsprechend der Zielstellung des Projektes wurde als funktionelle Einheit 1 m² Gewebe gewählt. Der Ist-Zustand beschreibt die Situation der Entschlichtung ohne die Aufbereitung der Entschlichtungsflotten in der vorgesehenen betriebsinternen Biogasanlage. Dieses Abwasser wird als in der kommunalen Abwasseranlage aufzubereitendes Material angenommen. Der Soll-Zustand wird als unter Aufbereitung der Entschlichtungsflotten in der zu errichtenden Pilotanlage sowie die Nutzung des produzierten Gases angenommen.

Im Bereich der ökonomischen Bilanzierung wurde als Verfahren die statische Investitionskostenrechnung ausgewählt. Neben den Invest- und Betriebskosten wurden dabei folgende Positionen mit Bezug auf die Investitionskosten hinzu addiert:

- Wagniszuschlag: 5%
- Instandhaltungskosten: 5%
- Rückstellungen: 3%

3.3 Ergebnisse

3.3.1 Untersuchungen zum Enzymatischen Stärkeabbau

Vor dem Weben der Baumwolle wird der sogenannte Kettfaden mit einem dünnen Polymerfilm versehen, der die Faseroberfläche glättet, um somit Fadenbrüche beim mechanisch hoch-anspruchsvollem Webprozess zu vermeiden. Diese Faserglättung wird als Schlichtung bezeichnet, wobei als Schlichtemittel zumeist ein Film aus nativer Stärke unterschiedlichen Ursprungs verwendet wird. **Abbildung 6** verdeutlicht den Glättungsprozess schematisch.

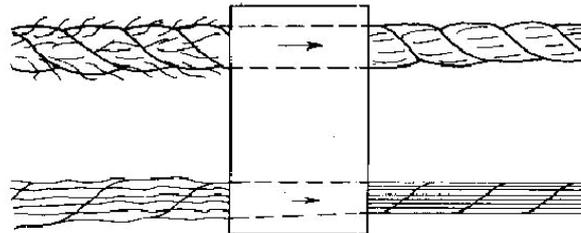


Abbildung 6: Glättung von Fasern und Fasersträngen mit Schlichtemitteln.

Die dabei verwendete Stärkeschlichte setzt sich in Abhängigkeit von der Herkunft der Stärke (Kartoffeln, Mais, Tapioka etc.) zu unterschiedlichen Anteilen aus der wasserlöslichen Amylose und dem wasserunlöslichen Amylopektin zusammen.

Tabelle 5 zeigt die wesentlichen Eigenschaften der beiden Stärkebestandteile.

Tabelle 5: Eigenschaften von Amylose und Amylopektin.

	Amylose	Amylopektin
Klasse	Polysaccharid	Polysaccharid
Monomer	Glucose	Glucose
Molekulargewicht	10.000 - 50.000 g/mol	50.000 - 100.000 g/mol
Struktur	unverzweigt	verzweigt
Bindungstyp	α -1,4-Bindungen	α -1,4-Bindungen und α -1,6-Bindungen
Löslichkeit in Wasser	löslich (kolloid-dispers)	unlöslich (nur quellbar)
enzymatische Abbaubarkeit	100 %	bis zu 60 %
Nachweis (Jodtest)	blaue Färbung	violette Färbung

Wegen seinem hohen Molekulargewicht und seinem hohen Verzweigungsgrad, die wiederum deren schlechte Wasserlöslichkeit bedingen, lässt sich das Amylopektin wesentlich schlechter mit stärke-spaltenden Enzymen hydrolysieren, was die enzymatische Entschlichtung, die in der Baumwollvorbehandlung dem Webprozess folgt, erheblich beeinträchtigen kann. Dem entsprechend können Stärketypen mit hohem Amylopektingehalt auch unter optimalen Entschlichtungsbedingungen zu Problemen in der Baumwollvorbehandlung führen.

In einer entsprechenden Versuchsreihe sollten unterschiedliche stärkehydrolysierende Enzyme (α -Amylasen und Amyloglucosidasen) unterschiedlicher Herkunft (Bakterien, Pilze) auf ihre Wirksamkeit bzgl. einer Entschlichtung von mit unterschiedlichen Stärken geschlichteter Baumwolle getestet werden. Eine etwaige Optimierung sollte vor allem Hinweise darauf liefern, ob eine Totalhydrolyse mit Amyloglucosidasen zum monomeren

Baustein Glucose (s. **Abbildung 1**), die sich für die weitere Fermentation bei der Methangewinnung als vorteilhaft erweisen könnte, auch bzgl. des Entschlichtungsergebnisses zufriedenstellende Ergebnisse liefert.

Das jeweilige Entschlichtungsergebnis wurde anhand der TEGEWA-Violettskala bewertet. **Tabelle 6** zeigt die empirische Korrelation zwischen der Entschlichtungsbenotung und der Reststärkeauflage. Für die weitere Verarbeitung der Baumwolle muss ein Entschlichtungsgrad von mindestens 6 erzielt werden.

Tabelle 6: Korrelation zwischen Entschlichtungsgrad nach TEGEWA und Reststärkeauflage.

Entschlichtungsgrad TEGEWA	Stärkeauflage Kettfaden [Gew.-%]	Stärkeauflage Gewebe [Gew.-%]
1	> 2,5	> 1,25
2	2,5 - 1,5	1,25 - 0,75
3	1,5 - 0,9	0,75 - 0,45
4	0,9 - 0,5	0,45 - 0,25
5	0,5 - 0,3	0,25 - 0,15
6	0,3 - 0,2	0,15 - 0,1
7	0,2 - 0,14	0,1 - 0,07
8	0,14 - 0,1	0,07 - 0,05
9	ca. 0,08	ca. 0,04

Für die Versuchsreihe wurden stärkegeschichtete Baumwollgewebe mit unterschiedlichem Amylopektingehalt in der Stärkeauflage herangezogen. **Tabelle 7** beschreibt die wesentlichen Merkmale der Gewebe bzw. der verwendeten Schlichtemittel.

Tabelle 7: Verwendete Gewebe und Stärkeschichten.

Gewebe	Flächengewicht [g/m ²]	Stärkeauflage [Gew.-%]	Amylopektinanteil [%]	Stärkeherkunft
Ware 1	127	11	4	Kartoffel
Ware 2	125	8	3	Kartoffel
Ware 3	129	10	6	Kartoffel
Ware 4	126	10	4	Kartoffel

Die Versuche zur enzymatischen Entschlichtung an den vier Rohbaumwollgeweben ergaben die in **Abbildung 7** dargestellten Entschlichtungsergebnisse. Daraus geht hervor, dass die gleichen Versuchsbedingungen auf unterschiedlichen Waren jeweils zu unterschiedlichen Entschlichtungsgraden führen, wobei kein direkter Zusammenhang zwischen der Stärkeauflage bzw. dem Amylopektingehalt und der Güte der Entschlichtung zu erkennen ist. Zum Beispiel führt der Einsatz der Pilzamyrase auf der Ware 1 zu guten, auf den Waren 2 - 4 allerdings nur zu mäßigen TEGEWA-Noten - auch nach einer 24-stündigen Einwirkzeit. Der alleinige Einsatz der Amyloglucosidase wiederum führt insbesondere auf der Ware 4 zu gar keiner Verbesserung des Entschlichtungsgrades. Aus Gründen der Verfahrenssicherheit in der Textilveredlung, bei der ein steter Wechsel von Rohware mit unterschiedlichen Schlichtetypen stattfindet, kann die Substitution von α -Amylasen durch Amyloglucosidasen demnach nicht empfohlen werden. Vielmehr zeigen die etablierten Bakterienamylasen die besten Ergebnisse hinsichtlich der enzymatischen Entschlichtung von Rohbaumwollgeweben.

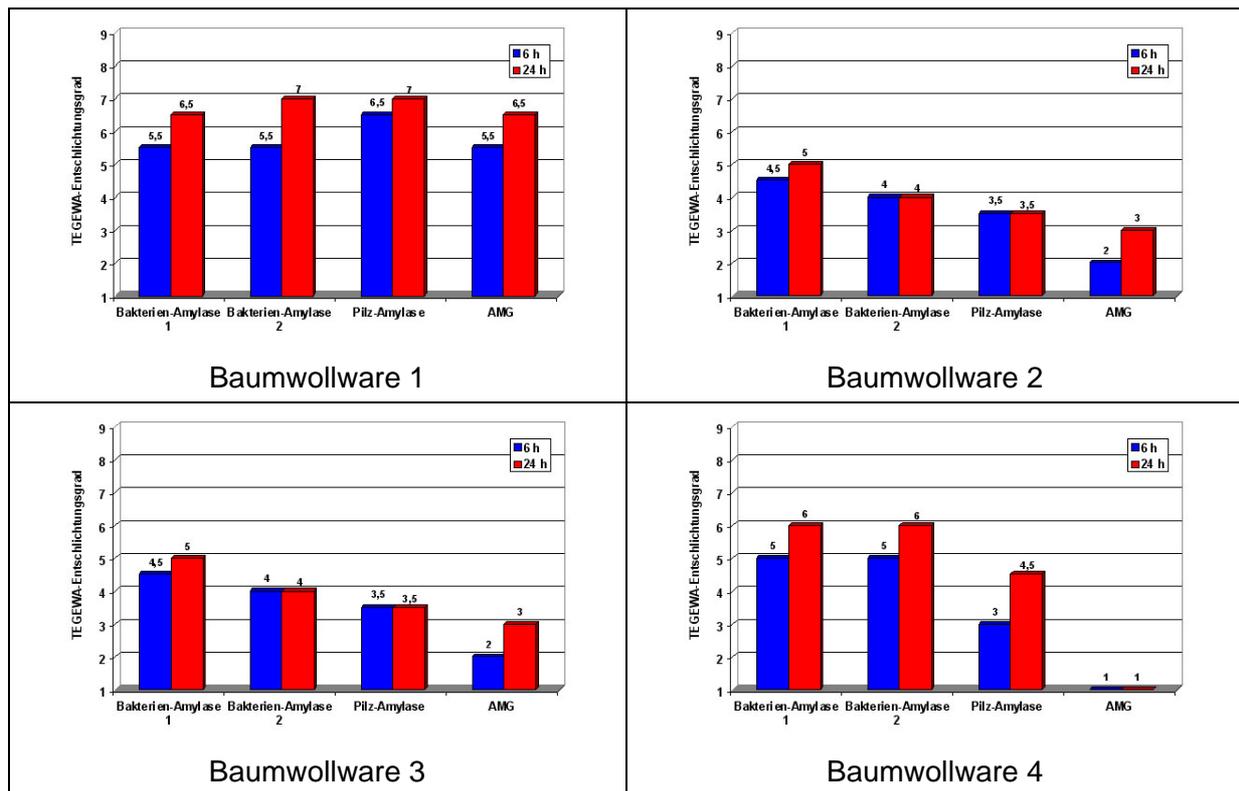


Abbildung 7: Entschlichungsgrad von Baumwollware 1 - 4 nach einer enzymatischen Entschlichtung im KKV-Verfahren mit unterschiedlichen stärkehydrolysierenden Enzymen und unterschiedlichen Verweilzeiten.

Darüber hinaus galt es nun zu klären, ob sich weitere Amyloglucosidasen der **CHT** zur enzymatischen Entschlichtung von Rohbaumwolle eignen. **Tabelle 8** zeigt die entsprechenden Entschlichtungsergebnisse nach einer 6- bzw. 16-stündigen Entschlichtung mit verschiedenen Amyloglucosidasen im Vergleich zur konventionellen Entschlichtung mit der technischen α -Amylase Beisol T2090.

Tabelle 8: Entschlichtungsversuche mit Amyloglucosidasen (allein) im Vergleich zum konventionellen Stärkeabbau mit α -Amylasen.

Enzym	Konzentration	Entschlichtungsgrad nach 6 h	Entschlichtungsgrad nach 16 h
AMG 1	0,5 ml/l	1	1
AMG 2	0,5 ml/l	1	1-2
AMG 3	0,5 ml/l	1	1-2
AMG 4	0,5 ml/l	1	2
AMG 5	0,5 ml/l	1	2
AMG A 1	0,5 ml/l	1	1-2
Beisol T2090	2,0 ml/l	2	4
Beisol T2090	4,0 ml/l	4	5

Deutlich erkennt man, dass der alleinige Einsatz von Amyloglucosidasen zu deutlich schlechteren Entschlichtungsergebnissen führt. Die TE GEWA-Note ist von einem Startwert von 1 (Rohware) lediglich auf maximal 2 gestiegen, was einer unbefriedigenden Entschlichtung mit einer Stärkerestaufgabe von ca. 1 Gew.-% entspricht.

Im Folgenden wurden daher Amyloglucosidasen in Kombination mit einer α -Amylase eingesetzt.

Tabelle 9: Entschlichtungsversuche mit Amyloglucosidasen in Mischung mit α -Amylase.

Enzym	Konzentration	Entschlichtungsgrad nach 6 h	Entschlichtungsgrad nach 16 h
Beisol T2090	2,0 ml/l	2	4
Beisol T2090 AMG 1	2,0 ml/l 0,5 ml/l	2	4
Beisol T2090 AMG 2	2,0 ml/l 0,5 ml/l	2	3 - 4
Beisol T2090 AMG 3	2,0 ml/l 0,5 ml/l	2	4
Beisol T2090 AMG 4	2,0 ml/l 0,5 ml/l	2	4
Beisol T2090 AMG 5	2,0 ml/l 0,5 ml/l	2	3 - 4
Beisol T2090 AMG A 1	2,0 ml/l 0,5 ml/l	2	4

Allerdings konnte auch hier keine Verbesserung des Entschlichtungsergebnis erzielt werden (s. **Tabelle 9**). Dem entsprechend wurde im weiteren Verlauf des Forschungsvorhabens auf den Einsatz von Amyloglucosidasen verzichtet.

3.3.2 Versuche zum Einfluss von Pektinasen auf das Vorbehandlungsergebnis

In dem von der DBU geförderten Forschungsvorhaben AZ 13058 konnte bereits erfolgreich gezeigt werden, dass der kombinierte Einsatz von α -Amylasen und Pektinasen in der Entschlichtungsstufe zu einer deutlichen Verbesserung des Vorbehandlungsergebnisses führt, wobei man auf das konventionell folgende alkalische Abkochen gänzlich verzichten kann, was wiederum mit erheblichen ökologischen und ökonomischen Vorteilen verbunden ist [14]. Daher wurden entsprechende Versuche durchgeführt, um auf der einen Seite die Ergebnisse des Projektes DB AZ 13058 zu bestätigen und auf der anderen Seite eine allgemeingültige Rezeptur für die Entschlichtung in der industriellen Praxis bei der **TV a.d.W.** zu gestalten.

Tabelle 10: Ergebnisse zur pektinaseunterstützten Entschlichtung von Baumwollgewebe.

Entschlichtung	ohne Pektinase	mit Pektinase
TEGEWA-Entschlichtungsgrad	3 - 4	4
TEGEWA-Tropfeneinsinkzeit [s]	> 300	117
Steighöhe cm/min	-	1,2

Tabelle 10 zeigt, dass der kombinierte Einsatz von α -Amylase und Pektinase bei vergleichbarem Entschlichtungsergebnis zu einer deutlich verbesserten Benetzbarkeit im Vergleich zur Behandlung ohne Pektinase führt. Dies äußert sich sowohl in einer wesentlich geringeren Tropfeneinsinkzeit als auch in einer signifikanten Verbesserung der Steighöhe.

Die verbesserte Benetzbarkeit beruht auf dem Abbau von Pektinen und Hemicellulosen der Primärwand der Baumwolle schon in der Entschlichtungsstufe, was sich wiederum positiv auf

die nachfolgende Bleiche der Ware auswirkt. **Tabelle 11** zeigt verschiedene textilrelevante Parameter der Baumwollgewebe nach einer anschließenden Pad Steam-Bleiche.

Tabelle 11: Ergebnisse zur pektinaseunterstützten Entschlichtung von Baumwollgewebe nach einer zusätzlichen Pad Steam-Bleiche.

Entschlichtung & Bleiche	ohne Pektinase	mit Pektinase
Weißgrad CIE	74	77
TEGEWA-Entschlichtungsgrad	6	7
TEGEWA-Tropfeneinsinkzeit [s]	4	2
Steighöhe cm/min	2,5	3,1

Alle betrachteten Parameter zeigen bei einem vorherigen Einsatz von Pektinasen bessere Werte als bei vergleichenden Versuchen ohne Verwendung von Pektinase. So wurden dabei ein höherer Weißgrad, ein höherer Entschlichtungsgrad und auch eine bessere Benetzbarkeit erzielt.

Zusammenfassend ergaben die Versuche zur Entschlichtung von Rohbaumwollgewebe die folgenden Ergebnisse:

1. Der Einsatz von Amyloglucosidasen - allein oder in Mischung mit α -Amylasen - führt zu keiner Verbesserung des Entschlichtungsergebnisses.
2. Pektinasen verbessern bei gleichwertigem Entschlichtungsergebnis die Benetzbarkeit der Ware und führen nach der Bleichstufe zu einem insgesamt besseren Vorbehandlungsergebnis.

Daher galt innerhalb des vorliegenden Projektes für die Entschlichtungsversuche im industriellen Maßstab:

1. Auf Amyloglucosidasen wurde verzichtet.
2. Pektinasen wurden in Kombination mit α -Amylasen eingesetzt.

Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die Güte der enzymatischen Entschlichtung im erheblichen Maße auch von den Trocknungsbedingungen bei der Schlichtung bzw. von dem verbleibenden Feuchtegehalt des Stärkefilms auf der Rohware abhängen. Entsprechende experimentelle Angaben und Ergebnisse zur Schlichtetrocknung und zur Verwendung weiterer nicht-technischer Pektinasen finden sich im Anhang.

3.3.3 Industrielle Anlagen/Waschabteile/Flottengewinnung

Der Projektpartner **TV a.d.W.** führt im Rahmen seiner Geschäftstätigkeit Lohnveredlung von Rohbaumwolle durch. Dazu zählen neben der Entschlichtung auch alle folgenden Vorbehandlungsschritte sowie weitere Veredlungen wie z.B. die Farbgebung. Die enzymatische Entschlichtung wird vorzugsweise im sogenannten Kalt-Klotz-Verweilverfahren durchgeführt, bei dem die Ware zunächst mit einer enzymhaltigen Flotte beaufschlagt (geklotzt) wird. Das benetzte Gewebe wird im Anschluss aufgewickelt und bei Raumtemperatur (kalt) über Nacht unter langsamem Drehen belassen (verweilen).

Am folgenden Tag wird die Ware in einer industriellen Waschanlage von den nun wasserlöslichen Schlichtebestandteilen (Oligosaccharide) und weiteren Spaltprodukten der Pektinasen befreit, wobei insbesondere die enthaltenen Zucker zu einer hohen CSB-Belastung des Abwassers führen.

Hierbei kommt die in der **Abbildung 8** (Fotografie) und **Abbildung 9** (schematisch) gezeigte industrielle Waschmaschine zum Einsatz.



Abbildung 8: Gesamtaufnahme der industriellen Waschmaschine mit Dämpfer und 4 Waschabteilen.

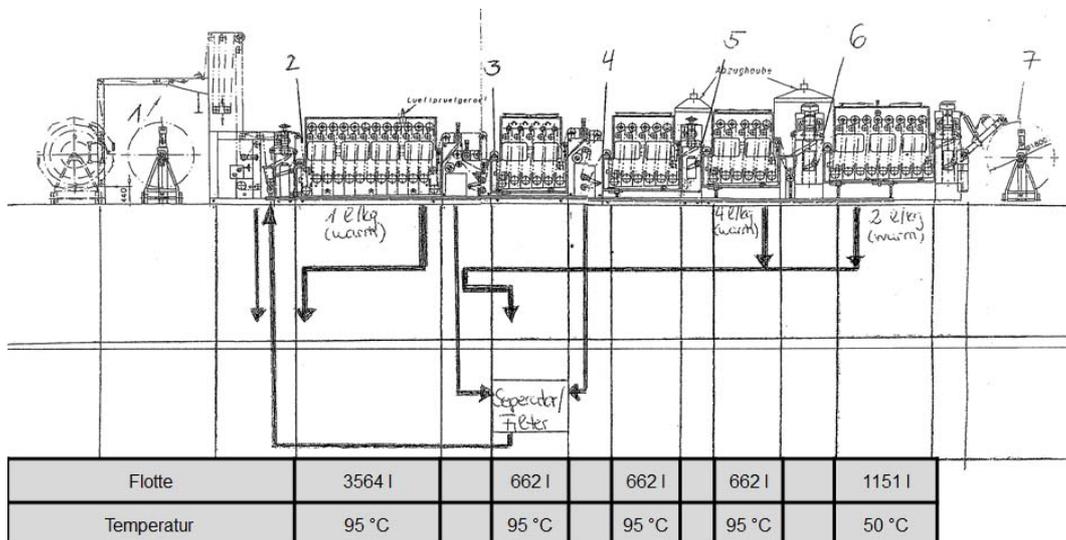


Abbildung 9: Schematische Darstellung der industriellen Waschmaschine mit Volumenangabe und Waschtemperatur.

Dabei wird die Baumwollware zunächst im Quetschwerk (**Abbildung 9, links**) abgequetscht und durchläuft danach einen Dämpfer und mehrere hintereinandergeschaltete Waschabteile. Dabei werden im letzten Waschabteil 2 l warmes Wasser/kg Ware und im vorletzten Abteil weitere 4 l/kg Ware zugeführt. Diese komplette Flotte wird im Gegenstrom bis zum 2. Waschabteil nach vorne gefahren und dort kanalisiert. Das erste große Waschabteil wird mit 1 l warmen Frischwasser/kg Ware separat bedient. Für die Wäsche der Baumwolle werden bei einem Füllvolumen der Anlage von etwa 7000 l insgesamt 7 l/kg Ware verwendet.

Das Abwasser mit der höchsten CSB-Konzentration befindet sich voraussichtlich nach dem Abquetschen im Vornetztrug (**Abbildung 9, rechts**) und kann hier vom übrigen Wasserstrom separiert werden.



Abbildung 10: Nahaufnahme vom Quetschwerk (links) und Vornetztrug (rechts) der Waschmaschine.

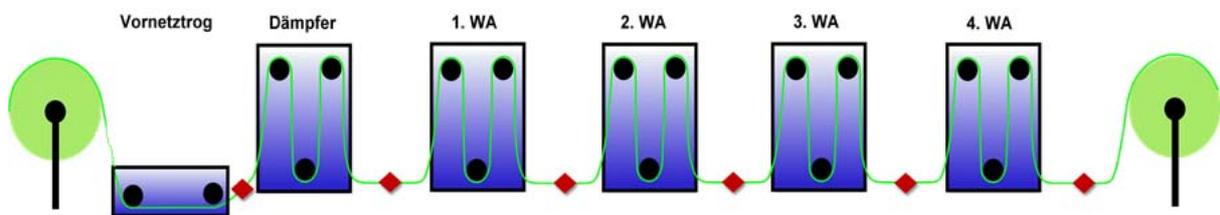


Abbildung 11: Schematische Darstellung der industriellen Waschmaschine mit Probenentnahmestellen (rote Karos).

Um den erwarteten höchsten CSB-Anteil im Vornetztrug zu bestätigen, wurden in Vorabuntersuchungen Flottenproben jeweils nach den unterschiedlichen Einheiten entnommen. Die Entnahmestellen werden im schematischen Aufbau der gesamten Waschmaschine (**Abbildung 11**) dargestellt. In **Abbildung 12** werden die CSB-Messungen nach den jeweiligen Einzelkomponenten der Waschanlage zusammengefasst.

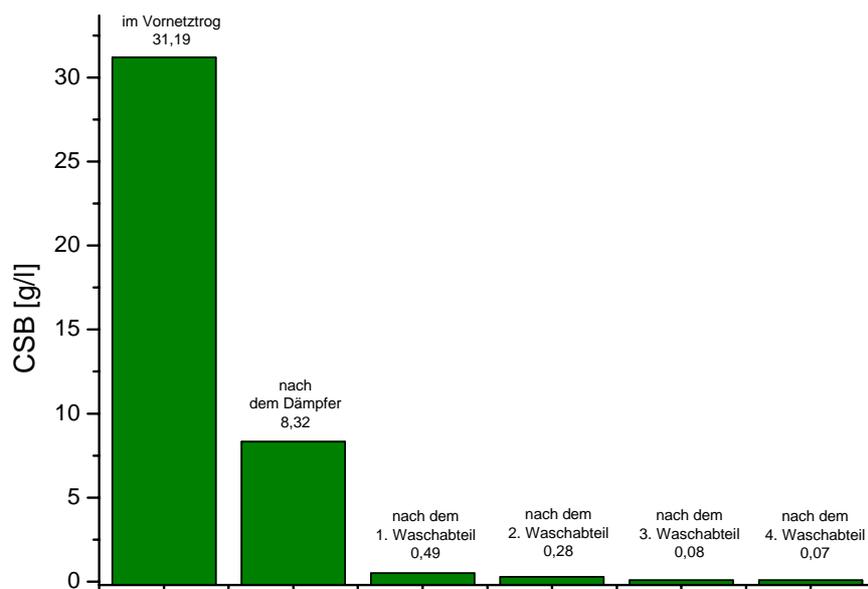


Abbildung 12: CSB-Werte der Waschflotten in unterschiedlichen Bereichen der industriellen Waschmaschine.

Wie zu erwarten war, findet man im Vornetztrug gleich nach dem Abquetschen mit 31,2 g/l den mit Abstand höchsten CSB-Wert. Bereits nach dem Dämpfer sinkt der Wert auf ca. 8,3 g/l, was einer Verdünnung von etwa 1 : 4 entspricht. In den weiteren Waschteilen sinkt der CSB-Wert dann rasch auf Werte von weniger als 0,5 g/l mit Verdünnungen von weit mehr als 1 : 100. Nach dem 4. Waschteil beträgt der CSB-Wert gegenüber dem Wert im Vornetztrug nur noch ca. 0,2 %.

Entsprechende Untersuchungen wurden auch anhand von weiteren Summen- (TOC, TNb) und Einzelparametern (Metallgehalt Eisen, Mangan, Zink) durchgeführt. Alle Messungen bestätigen den oben beschriebenen Verdünnungsverlauf innerhalb der industriellen Waschmaschine. Demnach war es naheliegend, das Abwasser für die mikrobielle Verstoffwechslung zu Methan - wie bereits im Vorfeld des Forschungsvorhabens vorgesehen - direkt nach dem Abquetschwerk aus der Waschanlage zu entfernen.

Entsprechende Flotten aus realen Entschlichtungsprozessen wurden bei der **TV a.d.W.** in genügend hohen Volumina entnommen und der **HSNR** sowie **ÖKOBIT** für Versuche zur mikrobiellen Verstoffwechslung zu Methan zur Verfügung gestellt. Da diese Flotten in Abhängigkeit von der vorliegenden Rohware bzgl. ihres CSB-Gehaltes (und anderer Inhaltsstoffe) Schwankungen unterliegen (gemessen wurden CSB-Gehalte zwischen 30 g/l und 72 g/l) wurde eine konkrete Entschlichtungsflotte als Standardflotte definiert und im Folgenden zunächst charakterisiert und für alle weiteren Versuche verwendet.

3.3.4 Charakterisierung der industriellen Entschlichtungsflotten

Eine reale Entschlichtungsflotte wurde bei der **TV a.d.W.** in genügend hohen Volumina entnommen und am **DTNW** zunächst hinsichtlich des CSB-Gehaltes und weiterer Inhaltsstoffe und Summenparameter charakterisiert. Die bestimmten Konzentrationen und Parameter werden in **Tabelle 12** zusammengefasst.

Tabelle 12: Charakterisierung der verwendeten zuckerhaltigen Entschlichtungsflotte der TV a.d.W.

Parameter/Konzentration	Messwert
CSB	40,0 g/l
TOC	13,2 g/l
TNb	0,3 g/l
pH-Wert	6,0
Ca	61,1 mg/l
Mg	98,4 mg/l
Fe	0,08 mg/l
Cu	0,08 mg/l
Mn	0,23 mg/l
P	64,8 mg/l

Die Entschlichtungsflotte enthält eine hohe Konzentration an verschiedenen Oligosacchariden aus der kombinierten enzymatischen Entschlichtung mit α -Amylasen und Pektinasen, die zu einem hohen CSB-Wert von 40 g/l führen, der eine weitere ökonomische Verwendung dieser Flotte für die mikrobielle Umsetzung zu Methan ohne eine Aufkonzentrierung und Gabe weiterer Zusätze ermöglicht. Aufgrund der Vorbehandlungsparameter, die auf eine Optimierung der enzymatischen Prozesse abgestimmt ist, hat die Entschlichtungsflotte einen pH-Wert von 6, der leicht durch die Gabe geringer Mengen Natronlauge auf den für die Fermentierung benötigten optimalen pH-Wert von 7,2 eingestellt werden kann. Darüber hinaus wurde in der Flotte Stickstoff und

Phosphor gefunden, die im Weiteren von den Mikroorganismen als Nährstoffe verwendet kann. Die Flotte enthält keine kritischen Metallkonzentrationen, so dass eine zusätzliche Fällung im Vorfeld der Verstoffwechslung nicht nötig ist. Zusätzlich zu den Analysen des DTNW wurden die Schwermetallkonzentrationen der Entschlichtungsflotten extern in Anlehnung an DIN EN 13346 und DIN EN ISO 11885 bestimmt. Hinsichtlich der Schwermetalle zeigten sich keine Auffälligkeiten, alle ermittelten Konzentrationen lagen deutlich unterhalb der Grenzwerte und sollten für das biologische System keine Gefahr darstellen.

Die Dehydrogenaseaktivität von lebenden Mikroorganismen reduziert den Redoxindikator wie das farblose Triphenyltetrazolchlorid (TTC) zu rotem Formazan (Absorptionsmaximum bei 480 nm). Dementsprechend kann die in **Abbildung 13** dargestellte Reaktion einen Hinweis darauf liefern, ob die Entschlichtungsflotte das Wachstum der verwendeten Mikroorganismen aus der Biogasanlage Wassenberg hemmt oder sie gar abtötet.

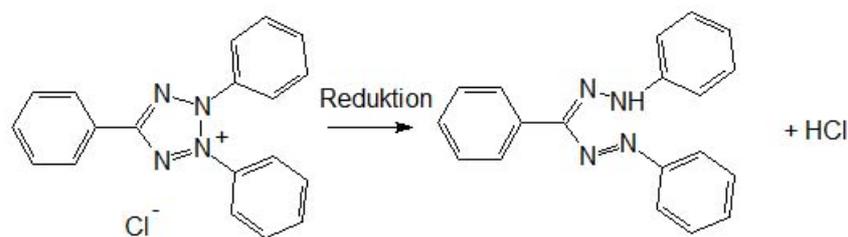


Abbildung 13: Reduktion des Tetrazolium-Kations zum Formazan.

Die TTC-Untersuchungen anhand der realen Entschlichtungsflotten ergaben, dass diese keinen negativen Einfluss auf das Wachstum der Mikroorganismen aufweisen. Vielmehr konnte die Langzeitstabilität des biologischen Systems über mehrere Monate bewiesen werden. **Abbildung 14** zeigt beispielhaft eine Fotografie der durchgeführten TTC-Tests. Deutlich erkennt man die Bildung des roten Formazans als Indikator für die Dehydrogenaseaktivität der lebenden Organismen.



Abbildung 14: TTC-Test mit Bakterienstamm aus der Anlage Wassenberg.

Neben den genannten Charakteristika der vorliegenden industriellen Entschlichtungsflotten konnte ein deutliches Absetzverhalten von nicht gelösten Schwebstoffen in den Flotten beobachtet werden. **Abbildung 15** zeigt Fotografien der Entschlichtungsflotten vor und nach der Sedimentation der festen Inhaltsstoffe.

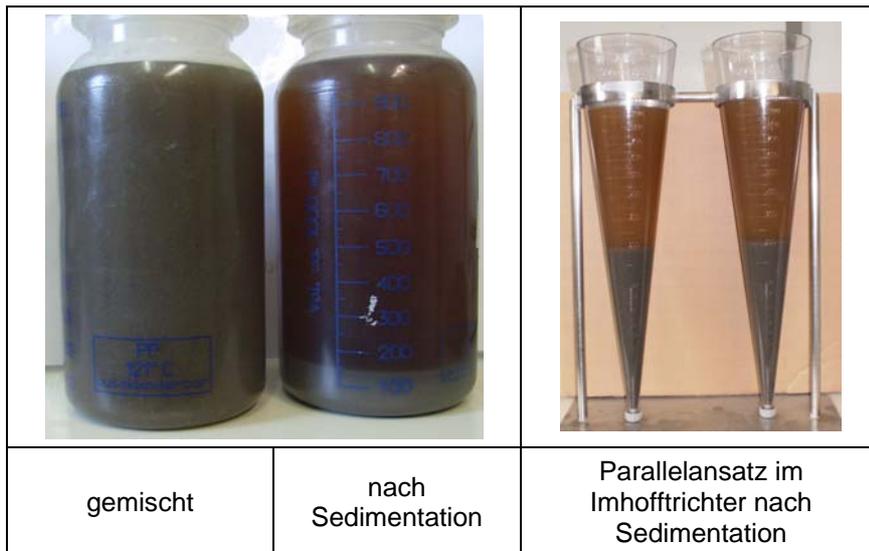


Abbildung 15: Fotografien von industriellen Entschlichtungsflotten.

Abbildung 16 zeigt das entsprechende Sedimentationsverhalten in den in **Abbildung 15** gezeigten Imhofftrichtern über einen Zeitraum von 2 h. Demnach wandert die Phasengrenze zwischen Lösung und Sediment immer tiefer. Nach ca. 2 h stehen ca. 630 ml Flotte über etwa 370 ml Sediment.

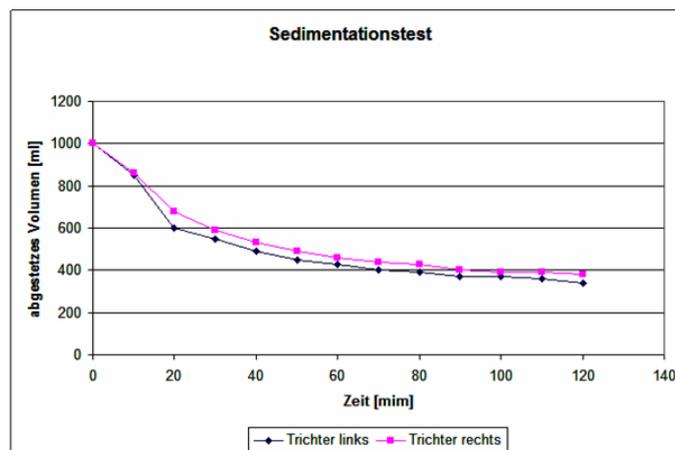


Abbildung 16: Zeitabhängiges Sedimentationsverhalten von Entschlichtungsflotten.

Das zügige Absetzen der nichtgelösten Flotteninhaltsstoffe zeigt die Notwendigkeit der Installation einer Umpump- bzw. Umwälzvorrückung in den Vorlagebehältern der Biogasreaktoren auf, um zum einen Verstopfungen vorzubeugen aber auch um eine möglichst hohe Homogenität der Futterquelle gewährleisten zu können.

3.3.5 Mikrobielle Verstoffwechslung der Entschlichtungsflotten zu Methan

Nachdem gezeigt werden konnte, dass sich die industriellen Entschlichtungsflotten grundsätzlich für den direkten Einsatz zur mikrobiellen, anaeroben Umsetzung der organischen Bestandteile zu Methan eignen, wurde bei der **HSNR** ein Bioreaktor im Labormaßstab mit einem Absolutvolumen von 4,8 l implementiert (s. **Abbildung 4**). Der Reaktor wurde mit einer Methanbakteriensuspension befüllt und zunächst mit einem Glucosemedium angefüllt bis eine erste Gasproduktion detektiert werden konnte (die genaue Vorgehensweise wird im experimentellen Teil näher erläutert). Anschließend wurde

das Glucosemedium im Batchmodus durch die verwendete Entschlichtungsflotte ersetzt. **Abbildung 17** zeigt die Methanproduktion im Batchmodus über einen Zeitraum von 50 h.

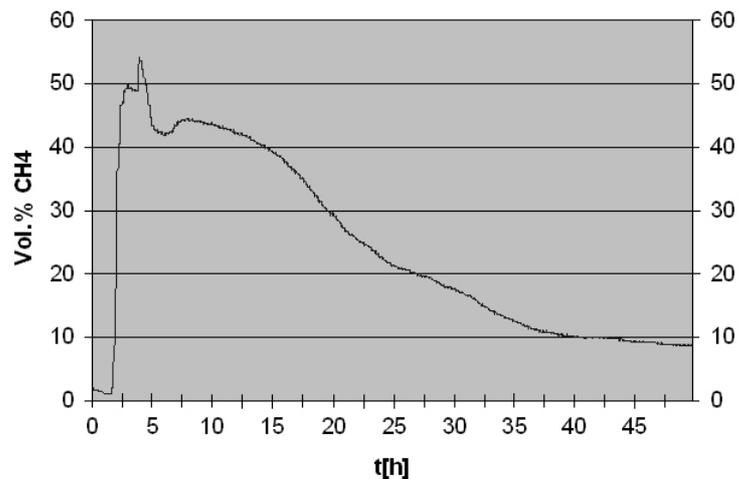


Abbildung 17: Zeitabhängige Methanproduktion aus einer industriellen Entschlichtungsflotte im Batchmodus.

Dabei wurde nach vier Stunden eine maximale Methanproduktion ermittelt. Anschließend sank die Gasproduktion langsam, was einen Hinweis auf ein allmählich sinkendes Nährstoffangebot für die Mikroorganismen liefert. Nach 27 h fiel der FOS/TAC-Wert des biologischen Systems unter einen Wert von 0,1, was für die Mikroorganismen einen Mangel an verwertbaren Substraten bedeutet. Zu diesem Zeitpunkt war der CSB-Wert auf 14,0 g/l gefallen, was einer Reduktion um 65 % entspricht.

Zusätzlich wurde anhand der Entschlichtungsflotte ein externer statischer Gärtest mit Impfschlamm durchgeführt. **Abbildung 18** zeigt die entsprechenden Gassummenkurven über einen Zeitraum von 524 h.

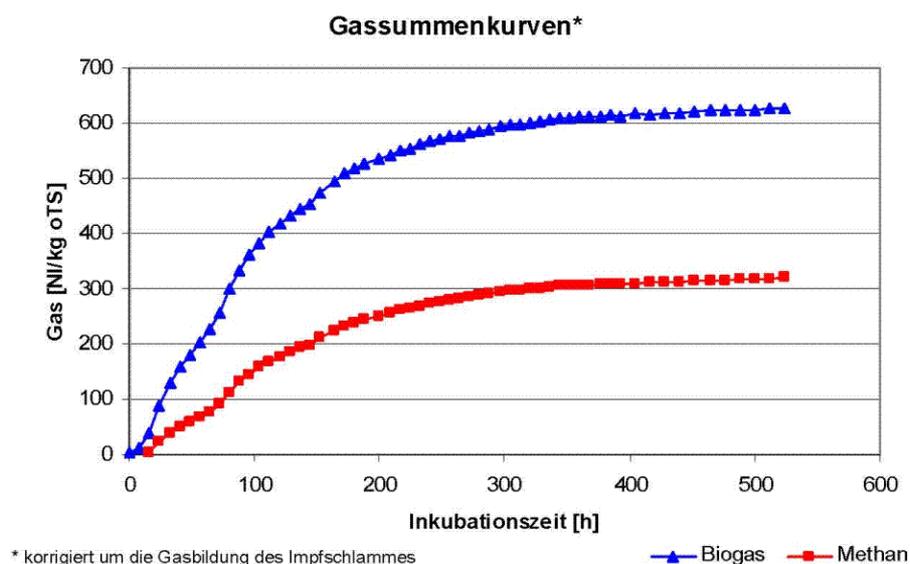


Abbildung 18: Gassummenkurven des statischen Gärtestes.

Dabei setzte die Ausgasung des Materials sehr schnell ein, die Anlaufphase dauerte hierbei weniger als 12h. Die Summenkurve des gebildeten Biogases zeigte in den ersten 120 h einen sehr steilen Verlauf, innerhalb dieses Zeitraumes wurden ca. 2/3 des gesamten

Biogases gebildet. Danach flachte die Kurve deutlich ab und nach ca. 400 h war die Ausgasung weitgehend abgeschlossen. Nach einer Inkubationsdauer von 524 h wurde die Untersuchung beendet, zu diesem Zeitpunkt hatte das Material ca. 630 NI/kg oTS Biogas gebildet. Der Methangehalt des in der Summe gebildeten Biogases lag bei 51,0 %. Die wesentlichen Parameter und Ergebnisse des statischen Gärtests werden in **Tabelle 13** zusammengefasst.

Tabelle 13: Parameter und Ergebnisse einer statischen Vergärung von Entschlichtungsflotten.

Parameter	Ergebnis
Temperatur	40 °C
Impfschlamm zugeführt	450 g
Substrat zugeführt	100 g
oTS zugeführt Impfschlamm	11,2 g
oTS zugeführt Substrat	4,28 g
oTS zugeführt Summe	15,48 g
Raumbelastung	Start 9,675 kg oTS b) / m ³
Biogausbeute a)	629 (± 7) NI / kg oTS b)
Biogausbeute	26,9 NI / kg FM c)
Methankonzentration	51,0 Vol. %
Methanausbeute a)	321 (± 3) NI / kg oTS b)
Methanausbeute	13,7 NI / kg FM c)

a) Mittelwert aus drei Parallelansätzen, b) oTS = organische Trockensubstanz, c) Frischmasse

Im weiteren Verlauf der Experimente wurde der Biogasreaktor in den kontinuierlichen Betrieb überführt. Dazu wurden anfangs 0,22 ml/min der industriellen Entschlichtungsflotte zugeführt, was bei einem Reaktorvolumen von 4,8 l einer Verweilzeit von etwa 15 Tagen entspricht. **Abbildung 19** zeigt den Zusammenhang zwischen Futtergabe und FOS/TAC-Wert über einen Zeitraum von 72 Tagen.

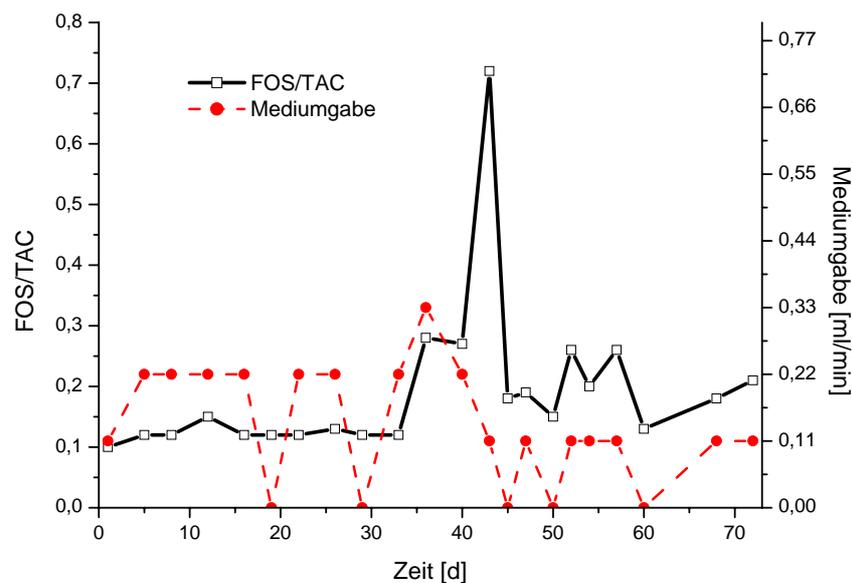


Abbildung 19: Zeitabhängige Korrelation zwischen Mediumgabe und FOS/TAC im kontinuierlichen Betrieb.

In der Übergangsphase in den kontinuierlichen Betrieb stellte sich der FOS/TAC-Wert auf ein weitestgehend konstantes Level von ca. 0,1 ein, der sich auch bei einem mehrtägigen Aussetzen der Futtergabe nicht signifikant änderte, was für die Robustheit des biologischen Systems spricht. Eine verstärkte Mediumzufuhr in der fünften Woche auf 0,33 ml/min führte hingegen zu einer zeitversetzten Steigerung des FOS/TAC-Wertes auf 0,72, was einer überfütterten Situation des Systems entspricht. Durch das Aussetzen der Futtergabe auf null (in den Tagen 35 bis 45) konnte der FOS/TAC-Wert allerdings leicht wieder auf einen Wert um 0,2 stabilisiert werden.

Während des gesamten betrachteten Zeitraums konnte eine kontinuierliche Biogasproduktion mit einem durchschnittlichen Methangehalt von ca. 60 Vol. % beobachtet werden. Gleichzeitig wurde der CSB-Wert im Reaktorein- und auslauf über 72 Tage gemessen. **Abbildung 20** zeigt die entsprechende CSB-Reduzierung mit Werten zwischen 50 und 76 %.

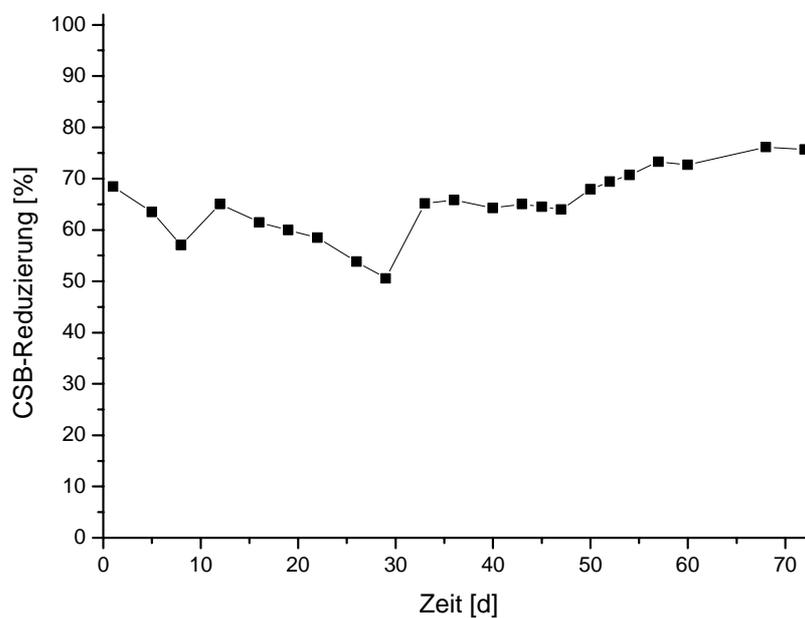


Abbildung 20: Zeitabhängige CSB-Abnahme von industriellen Entschlichtungsflotten durch eine anaerobe Fermentation im kontinuierlichen Betrieb.

3.3.6 Aufbau und Inbetriebnahme einer Technikumsanlage

Ein wesentlicher Bestandteil des Forschungsvorhabens war der Aufbau und die Inbetriebnahme einer Technikumsanlage anhand der Erfahrungen im Labormaßstab und anhand des statisch durchgeführten Gärtests.

Darauf beruhend wurde bei ÖKOBIT eine Technikumsanlage mit folgenden Nettovolumina gebaut (**Abbildung 21**):

- Fermenter: 430 Liter
- Vorkammer: 72 Liter
- Nachgärer: 52 Liter



Abbildung 21: Technikumsanlage bei ÖKOBIT in Föhren (Fotografie).

Bei der hydraulischen Auslegung wurde der Zielwert der hydraulischen Verweilzeit aufgrund der Ergebnisse des statischen Gärtests auf 24 Tage angesetzt. Bezogen auf einen Eingangs-CSB-Wert von 40 g/l und einem entsprechenden Gasertrag von 27 m³ Biogas pro m³ Substrat benötigt man dazu einen Substratinput von 18 Liter Entschlichtungsflotte pro Tag.

Abbildung 22 zeigt den schematischen Aufbau der Technikumsanlage mit allen Behältern, Pumpen, Leitungen und weiteren Elementen. Die Steuerung wurde beim Aufbau der Anlage entsprechend implementiert und diente auch zur Erfassung verschiedener Messwerte. Die Funktion des Fernzugriffs wurde ebenfalls getestet. Zum Betrieb der Anlage wurden unterschiedliche Benutzerprofile mit entsprechendem Login und dazugehörigen Zugriffs- und Änderungsmöglichkeiten hinterlegt. (Nur Lesen, Normaler Betrieb, Wartung, Administrator).

Alle Sicherheitseinrichtungen wie Grenzstandgeber und Über/Unterdrucksicherungen wurden vor der Inbetriebnahme entsprechend getestet.

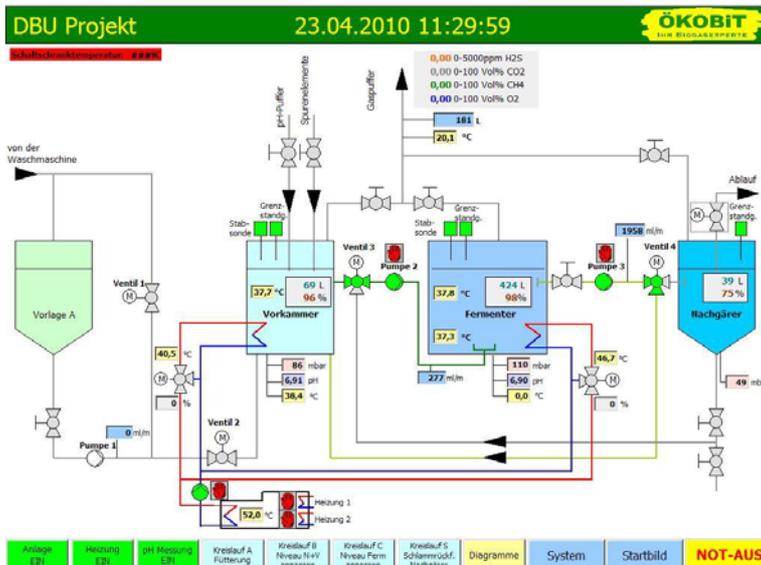


Abbildung 22: Schematischer Aufbau und Steuerung der Technikumsanlage bei ÖKOBiT in Föhren (Bildschirmansicht).

Das Animpfen der Anlage mit biologisch aktivem Material erfolgte in mehreren Schritten. Vor der Beschickung mit Mikroorganismen wurden die Reaktoren mit Leitungswasser gefüllt und die Heizung in Betrieb genommen. Die Heizung erwärmte das Wasser zunächst auf die spätere Betriebstemperatur. Damit dieser Vorgang nicht zu lange dauerte, wurde zudem der Inhalt von Vorkammer und Fermenter mit Hilfe der Pumpen 2 und 3 im Handbetrieb fortlaufend umgewälzt. Kurz vor der Überführung des aktiven Materials wurde die Temperatur etwas abgesenkt, damit der Biologie die Umstellung auf die neue Umgebung nicht zu schwer fällt, da das Animpfmaterail aus dem Laborbiogasreaktor der **HSNR** (insgesamt 80 l) wegen der Lagerung und des Transportes kühler als das Wasser der Technikumsanlage war. Der Animpfvorgang wurde mittels der Gasmessung kontrolliert. Bereits nach wenigen Stunden konnte Methan detektiert werden, so dass von einer erfolgreichen Übertragung der biologischen Aktivität auf den neuen Technikumsreaktor ausgegangen werden konnte.

Der Betrieb der Armaturen zeigte keine Auffälligkeiten. Die Umwälzpumpen des Substrates werden seit Inbetriebnahme sowohl im Einzelbetrieb als auch im parallelen Dauerbetrieb ohne Probleme eingesetzt. Eine Reinigung oder Wartung war seitdem nicht notwendig.



Abbildung 23: Schaden an der Fütterungspumpe (Fotografie).

Beim Betrieb der Fütterungspumpe kam es zu zwei Schäden, die durch Störstoffe im Input hervorgerufen wurden. Da sich die Rohrquerschnitte, Pumpen und Armaturen bei der

Technikumsanlage aufgrund der kleinen Durchsatzleistung in der Größenordnung der Störstoffe bewegen, führte dies zu dem in **Abbildung 23** gezeigten Schaden.

Beim Betrieb einer Pilotanlage ist mit solchen Schäden nicht zu rechnen, da die Rohrquerschnitte und Armaturen im Verhältnis größer werden und somit Störstoffe bei gleichbleibender Größe keinen entsprechenden Schäden verursachen können. Als Maßnahme wurde für den Fütterungszyklus eine Schlauchpumpe eingesetzt. Um bis zur Anlieferung der neuen Pumpe einen kontinuierlichen Betrieb gewährleisten zu können, wurde auf eine quasikontinuierliche Handfütterung während den normalen Arbeitszeiten umgestellt. Das Material wurde dabei mittels Trichter in den Zulauf der Vorkammer eindosiert. **Abbildung 24** zeigt die Gasproduktion der Technikumsanlage in einem Zeitraum von etwa einem Monat. Die Fütterung war in dieser Zeit im Verhältnis zu den geplanten Durchsatzmengen von 18l/d auf 6l/d reduziert. Daher zeigte sich in diesem Zeitraum eine höhere prozentuale Abbauleistung des CSB gegenüber der geplanten Reduzierung um 75 % (von 40 g/l CSB im Zulauf auf 10 g/l im Ablauf). Das sägezahnartige Muster liegt in den Fütterungspausen an Samstagen und Sonntagen begründet. In Summe ergab sich ein durchschnittlicher Gasertrag von 20l Biogas/Liter Input.

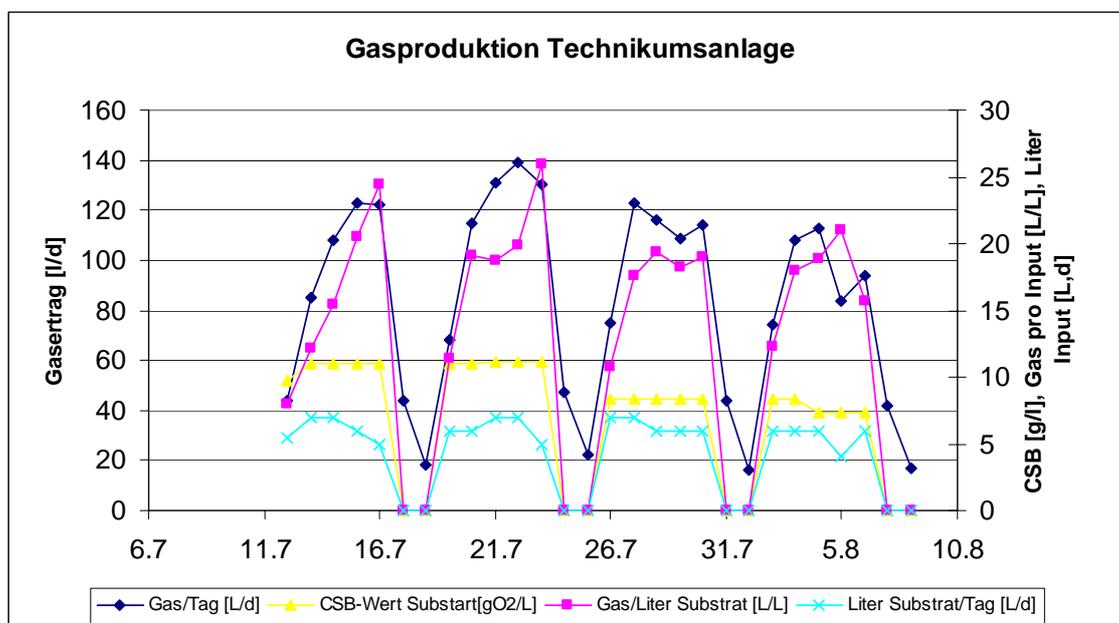


Abbildung 24: Gasproduktion während der quasikontinuierlichen Handfütterung.

Des Weiteren musste der Gaszähler aufgrund von Druckänderungen bei der Inbetriebnahme neu gefüllt werden. Daraufhin wurde der Rohrleitungsquerschnitt der Gasleitung erhöht, um bei Umpumpvorgängen einen Druckausgleich zwischen den Behältern zu erleichtern.

Beim Betrieb der Anlage zeigte sich, dass der Gasbedarf der stationären Gasanalyse für die Messung größer ist, als das Gaserzeugungspotenzial der Technikumsanlage. Daher wurde auf eine mobile Gasanalyse zurückgegriffen, die einen deutlich geringeren Gasbedarf hat. Dieses hat jedoch Beschränkungen in Bezug auf den H₂S-Wert, weswegen dieser nicht erfasst werden konnte. Daher wurde zusätzlich eine externe Messung der gesamten Gaszusammensetzung durchgeführt. **Tabelle 14** zeigt die Zusammensetzung des erzeugten Biogases mit einem Methangehalt von annähernd 60 Vol. %.

Tabelle 14: Zusammensetzung des in der Technikumsanlage hergestellten Biogases.

Parameter	Bestimmungsmethode	Ergebnis	Einheit
Methan	in Anlehnung an EN ISO 69746	58,5	Vol.%
Kohlendioxid	in Anlehnung an EN ISO 69746	37,6	Vol.%
Stickstoff	in Anlehnung an EN ISO 69746	3,33	Vol.%
Sauerstoff	in Anlehnung an EN ISO 69746	0,34	Vol.%
Wasserstoff	in Anlehnung an EN ISO 69746	60	ppm
Schwefelwasserstoff	in Anlehnung an DIN 518558	2597	ppm

Bezüglich des implementierten Volumenstroms, der Temperatur und des herrschenden Drucks wurden keine Auffälligkeiten beobachtet. Allerdings erzeugte der Betriebsgasdruck bei der Messung des Füllstandes über die Druckmessung einen Fehler, da dieser auch von den Sensoren erfasst wird. Da dieser aber konstant zwischen 0,6 und 0,8 mbar lag, konnte dieser Fehler von der SPS automatisch herausgerechnet werden.

Der pH-Wert in den Behälter pendelte sich nach dem Austausch des vorhandenen Wassers durch die realen industriellen Entschlichtungsflotten im Bereich von 7,3 ein. **Abbildung 25** zeigt den pH-Wert des Substrat sowie dessen Änderung in der Vorkammer, dem Fermenter und im Nachgärer über einen Zeitraum von etwa drei Monaten. Der initiale pH-Wert der Entschlichtungsflotte bewegt sich in der Größenordnung von pH 5. Dieser relativ niedrige Wert liegt im Transport und der Lagerung begründet. Schon kurz nach dem Anfallen der Flotte setzt eine Versäuerung ein, die sich im Bereich von pH 4,5 bis pH 5,5 bewegt. Um das biologische System im weiteren Betrieb zu stabilisieren, wurden die Flottenproben vor dem Einbringen in die Technikumsanlage mittels Natronlauge im pH-Wert angehoben. Da dieser Aspekt bei einer direkten Verarbeitung der Flotte nach deren Entstehung kaum zum Tragen kommt, kann in einer entsprechenden Pilotanlage auf eine externe pH-Werterhöhung verzichtet werden.

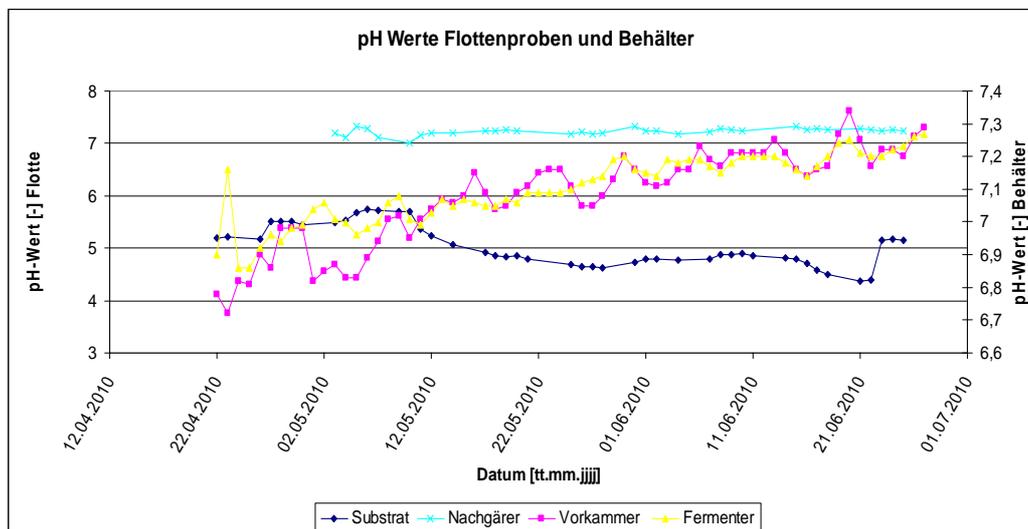


Abbildung 25: pH-Werte von Substrat und Medium in der Technikumsanlage.

Der CSB-Wert des Substrates bewegte sich aufgrund der unterschiedlichen Flottenchargen innerhalb des Betrachtungszeitraumes von etwa vier Monaten in einem Bereich von etwa 40 g/l bis 70 g/l (**Abbildung 26**). Im Ablauf des Nachgärers wurden Werte zwischen 3 g/l und 7 g/l erreicht. Das Ansteigen des CSB-Gehaltes im Nachgärer bis zu dem Sättigungspunkt bei 7 g/l liegt in dem hydraulischen Austausch des zuvor vorhandenen Wassers für die

Erstbefüllung begründet. Der Abbaugrad pendelte sich gegen Ende August bei rund 80% ein.

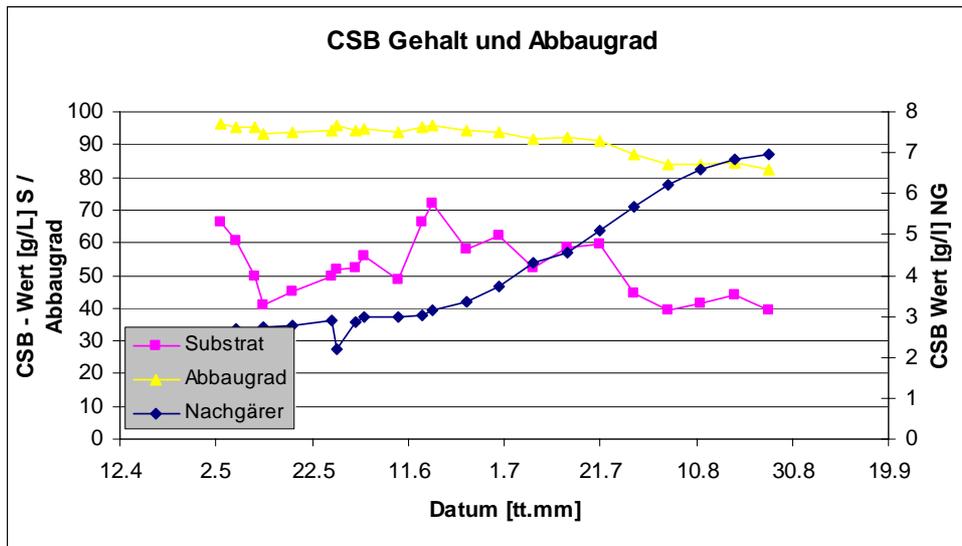


Abbildung 26: CSB-Werte im Substrat und im Nachgärer der Technikumsanlage über einen Zeitraum von etwa vier Monaten.

Gleichzeitig konnte ein stabiler Verlauf der FOS/TAC-Werte beobachtet werden (**Abbildung 27**).

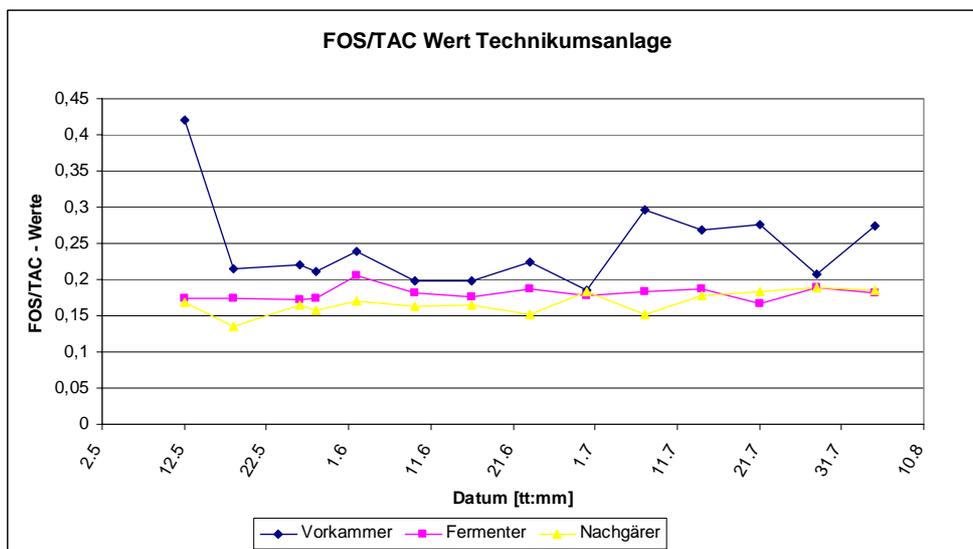


Abbildung 27: FOS/TAC-Werte in den unterschiedlichen Behältern der Technikumsanlage über einen Zeitraum von etwa drei Monaten.

Abbildung 28 zeigt den Verlauf der TS-Gehalte in der Technikumsanlage. Wie auch der CSB-Wert zeigte der TS-Gehalt der Entschlichtungsflotten Schwankungen im Inputbereich. Der Anstieg des TS-Gehaltes in der Anlage beruht auf dem Austausch des zuvor vorhandenen Wassers durch die kontinuierliche Fütterung. Gegen Ende August schien sich der TS-Wert in Vorkammer und Fermenter einer Sättigung im Bereich von 1,3 % sowie im Nachgärer von rund 1,1 % anzunähern. Insgesamt sind die TS-Gehalte somit im Vergleich zu landwirtschaftlichen Biogasanlagen mit rund 7,5 bis 8,5 % deutlich niedriger und somit der Einsatz der Füllkörper sinnvoll.

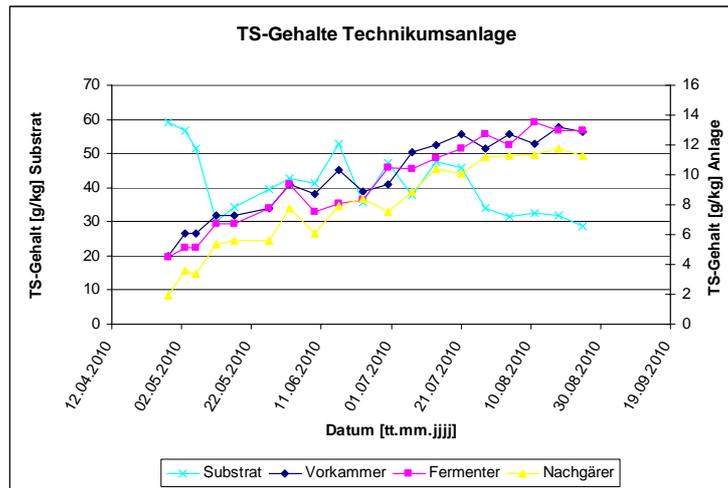


Abbildung 28: TS-Gehalte im Substrat und in den unterschiedlichen Behältern der Technikumsanlage über einen Zeitraum von etwa vier Monaten.

Zusammenfassend ergaben die Untersuchungen zur anaeroben Vergärung von textilen Entschlichtungsflotten aus der Baumwollvorbehandlung sowohl im Labor- als auch im Technikumsmaßstab einen deutlichen Abbau des CSB-Gehalts um bis zu 80 %. Gleichwohl konnten beide Anlagentypen problemlos über einen längeren Zeitraum im kontinuierlichen Betrieb geführt werden.

3.3.7 Planung einer Pilotanlage

Auf der Grundlage der Erfahrungen der Labor- sowie der Technikumsanlage wurde das Upscaling für eine Pilotanlage begonnen. Die entsprechenden Aggregate und Behälter wurden auf einen mit der **TV a.d.W.** abgestimmten Inputvolumenstrom und einen mittleren CSB Gehalt von 40 g/l bezogen. Für die zentralen Aggregate wurden Angebot eingeholt und die Aufwendungen und Kosten für die Fertigung, Montage und Inbetriebnahme abgeschätzt. Die Programmierung der SPS der Technikumsanlage kann problemlos auf die Pilotanlage übertragen werden. In **Tabelle 15** werden die wesentlichen Parameter und Abmessungen einer Pilotanlage zusammengefasst.

Tabelle 15: Parameter und Abmessungen der geplanten Pilotanlage.

Pilotanlage		Bemerkung
Hydraulische Auslegung		
Zielwert Verweilzeit	20 d	
Abwasser	7,2 m³/d	bezogen auf Arbeitstag
CSB Wert	40 g/l	Mittelwert
Gasertrag	27 m³/m³	
Mittlerer Zufluss	4,734 m/d	bezogen auf 365 Tage
Gasertrag	5,33 m³/h	
Behälterzusammenstellung		
Volumen Fermenter	100 m³	
Volumen Einzelbehälter Vorlage	25 m³	
Volumen Vorkammer	10 m³	
Volumen Nachgärer	50 m³	
Volumen Gasspeicher	300 m³	

3.3.8 Ökologische und Ökonomische Bilanzierung

Für die mittelfristige Etablierung der von den Projektpartnern vorgeschlagenen Verfahrenstechnik zur Generierung von Methan aus textilen Entschlichtungsflotten der Baumwollvorbehandlung in die industrielle Wirklichkeit ist eine ökonomische und ökologische Abschätzung des Gesamtprozesses unerlässlich. Dem entsprechend wurde im Unterauftrag von der **TU Berlin** (Institut für Technischen Umweltschutz, Fachgebiet Sustainable Engineering, Dr. Ing. Ackermann und Katja Jung) eine ökologische und ökonomische Bilanzierung durchgeführt.

Dafür wurden zunächst die Ist- und Sollzustände der betrachteten Systeme definiert. **Abbildung 29** beschreibt den Istzustand der enzymatischen Entschlichtung bei dem Projektpartner **TV a.d.W.**, der im Wesentlichen von den Energie- und Wasserströmen bestimmt wird.

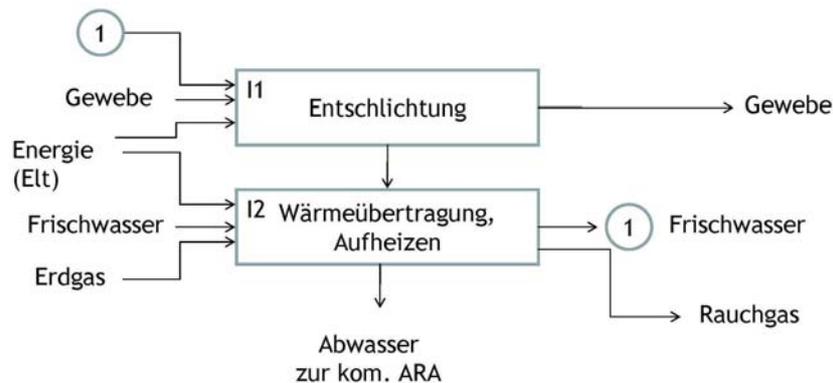


Abbildung 29: Schema Ist-Zustand für die Bilanzierung.

Abbildung 30 zeigt den angestrebten Sollzustand nach der Implementierung einer Biogasanlage zur Produktion von Methan aus den zuckerhaltigen Entschlichtungsflotten, wobei das Biogas zur Energieerzeugung genutzt werden kann und das Abwasser um einen definierten Anteil reduziert worden ist. Alle Berechnungen beziehen sich auf die Dimensionen und die zu erwartenden Ströme der geplanten Pilotanlage.

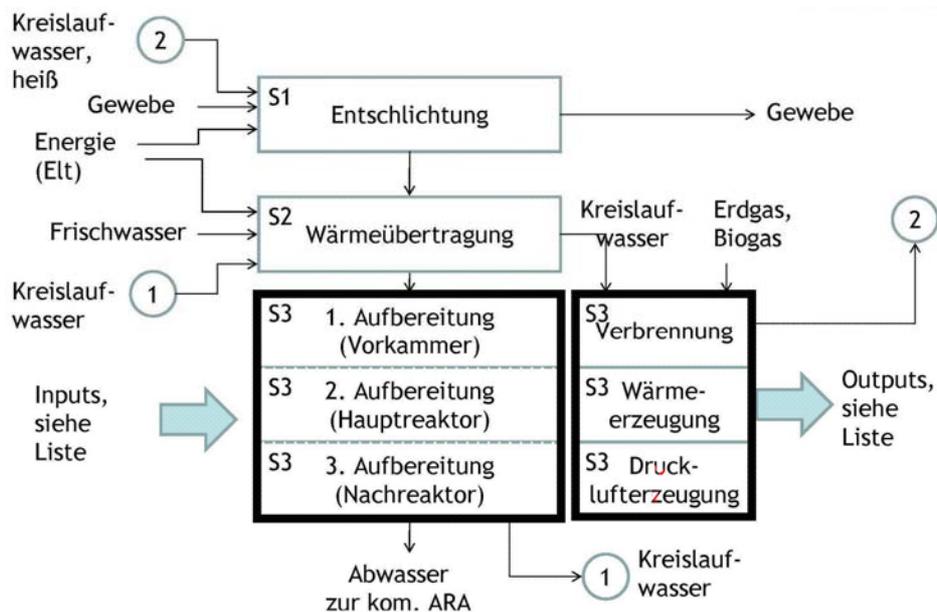


Abbildung 30: Schema Soll-Zustand für die Bilanzierung.

Für die weitere Bilanzierung des Sollzustandes gegenüber dem Istzustand wurde für eine zu erstellende Pilotanlage bei der **TV a.d.W.** das in **Abbildung 31** dargestellte Fließbild mit den folgenden Basiswerten pro Kalenderjahr angenommen, die sich wiederum aus den gegebenen Zahlen der **TV a.d.W.** und den experimentellen Ergebnissen des Forschungsvorhabens ergeben:

Masse Rohbaumwolle:	~ 1842 t/a
Durchschnittliches Flächengewicht:	138 g/m ²
Fläche Rohbaumwolle:	~ 13.35 Mio m ² /a
Durchschnittlicher Stärkeanteil:	8,0 Gew.-%
Masse Stärke:	~ 147 t/a
Biogasproduktion:	~ 127.000 m ³

Des Weiteren wurde für die Bilanzierung die Reduktion des CSB-Gehaltes im Abwasser als zentraler Parameter definiert, wobei zwei Hauptszenarien betrachtet wurden:

Variante A: Reduzierung von 40 g/l auf 10 g/l (75 %) und

Variante B: Reduzierung von 40 g/l auf 5 g/l (87,5 %).

Für die Berechnungen wurde 1 m² zu reinigendes Gewebe als funktionale Einheit definiert.

Darüber hinaus wurden noch folgende Parameter variiert:

- Entschwefelung in der Biogasanlage (wird aktiv im Prozess durch Eisenhydroxid entschwefelt oder nicht)
- Herkunft des Stromes für den Betrieb der Biogasanlage (Strommix Deutschland im Vergleich zu dem aktuellen Strommix bei der **TV a.d.W.**)
- Rezirkulationsrate zwischen Vorkammer und Fermenter: Dieser Parameter wirkt sich auf die Stabilität des biologischen Prozesses aus, hat aber über den veränderten Pumpbedarf auch einen Einfluss auf den Strombedarf
- Abschreibungszeitraum (nur für die ökonomische Betrachtung relevant)

Andere Parameter, wie etwa der Bedarf an Flockungshilfsmitteln, mussten hingegen aus der Berechnung herausgenommen werden, da sie den Rahmen der für die Bilanzierung zur Verfügung gestellten finanziellen Mittel gesprengt hätten.

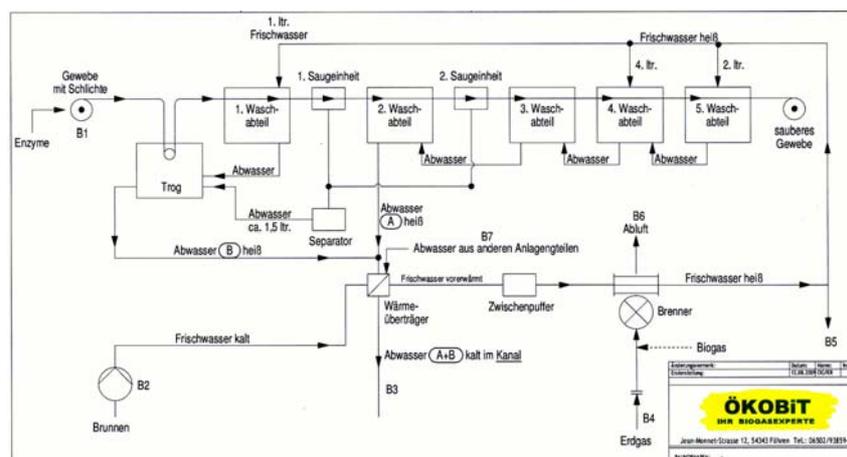


Abbildung 31: Schaltbild der Pilotanlage (geplant bei der TV a.d.W., Lörrach).

Aus den verbleibenden Parametern ergeben sich somit für die Varianten A und B unterschiedliche Szenarien, die in den **Abbildungen 32 und 33** dargestellt werden. Aufgrund der großen Vielzahl möglicher Szenarien wurden von der TU Berlin in Absprache mit den Projektpartnern einige wenige Szenarien ausgewählt (in den Abbildungen hellblau unterlegt) und entsprechend hinsichtlich ökologischer und ökonomischer Aspekte berechnet.

Im Folgenden werden verschiedene Szenarien näher beleuchtet und interpretiert. Weitere Szenarien finden sich im Anhang.

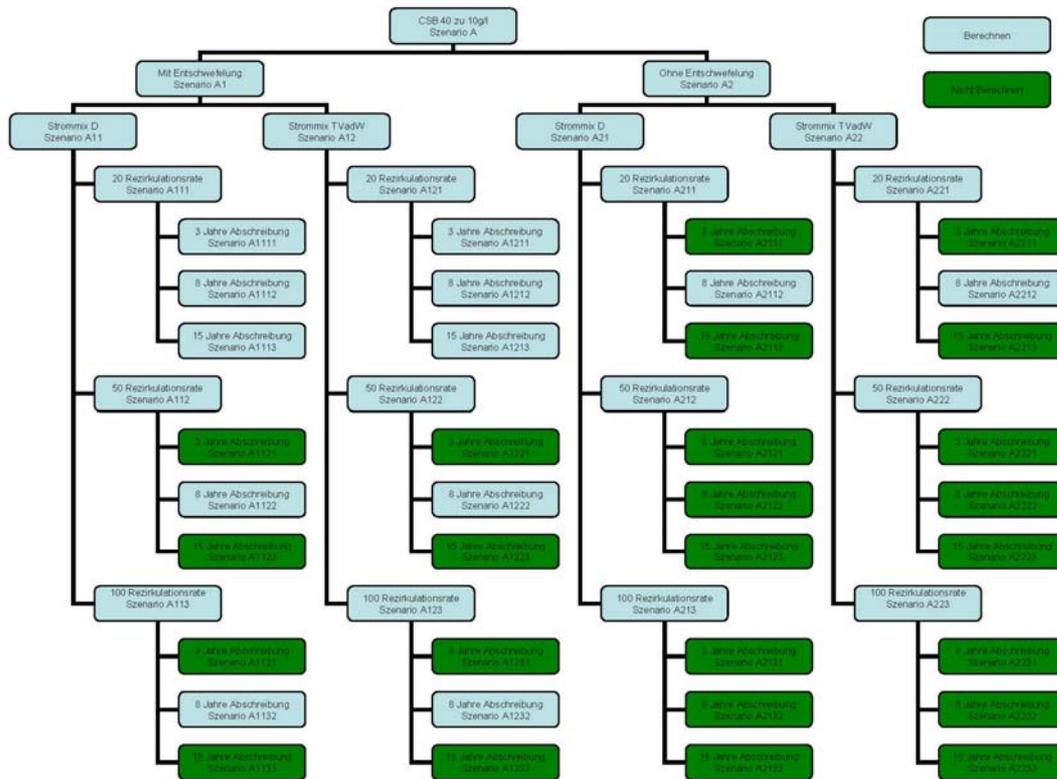


Abbildung 32: Variantenbaum A für CSB-Reduzierung von 40 g/l auf 10 g/l.

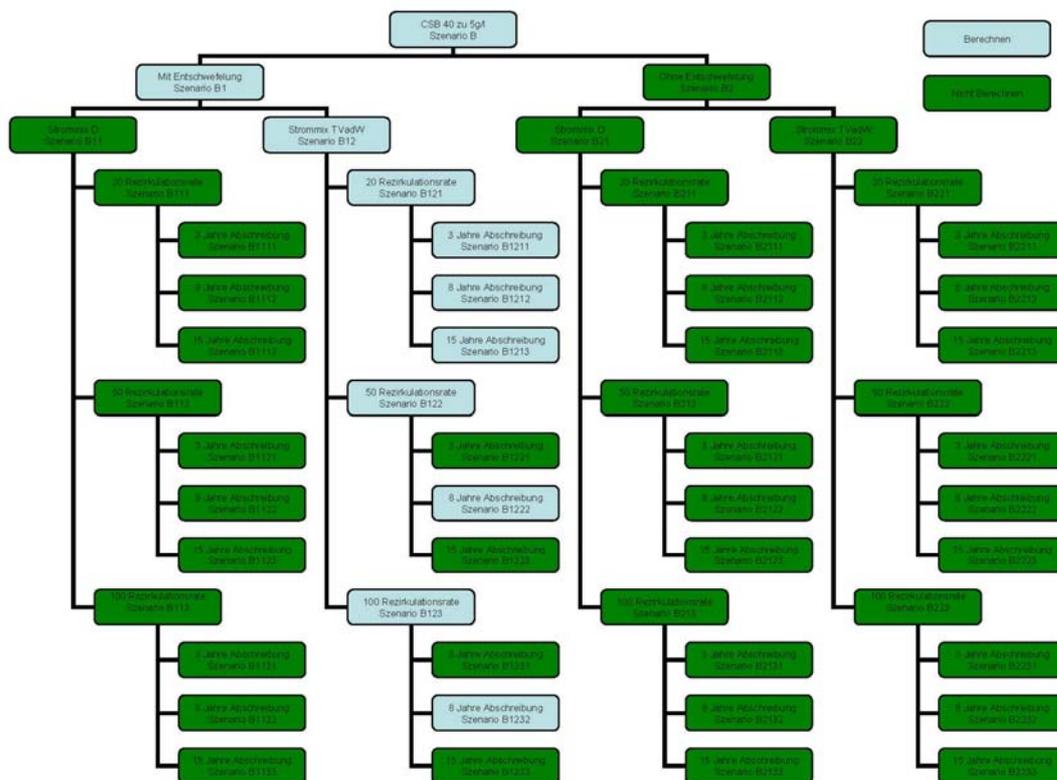


Abbildung 33: Variantenbaum B für CSB-Reduzierung von 40 g/l auf 5 g/l.

Ökologische Bilanzierung

Für die ökologische Bilanzierung wurden die für derartige Berechnungen maßgeblichen Parameter betrachtet. Dazu zählen beispielsweise der abiotische Ressourcenverbrauch, das Eutrophierungspotenzial und das Treibhauspotential. **Abbildung 34** zeigt die Ergebnisse für das Szenario A123 (CSB-Reduzierung auf 10 g/l, mit Entschwefelung, Strommix **TV a.d.W.**, Rezirkulationsrate 100). Das betrachtete Szenario führt bei allen Umweltparametern zu einer Verbesserung gegenüber dem Ist-Zustand. Aus ökologischer Sicht wäre der Betrieb einer Pilotanlage bei der **TV a.d.W.** demnach sinnvoll.

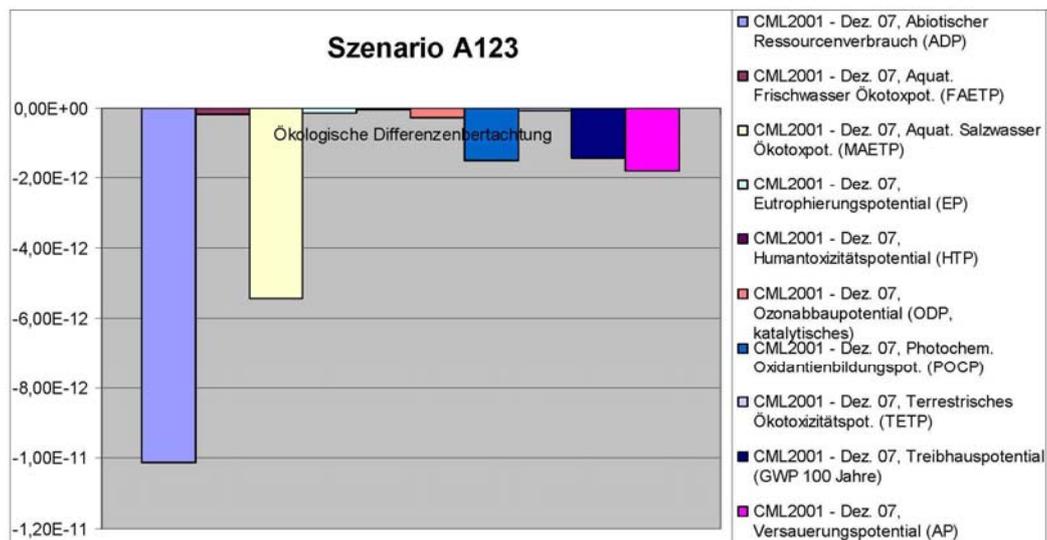


Abbildung 34: Ergebnis der ökologischen Bilanzierung, Szenario A123.

Allerdings können leichte Veränderungen innerhalb des betrachteten Szenarios zu einer Verschlechterung der ökologischen Bilanz führen. Beispielhaft wird dies in **Abbildung 35** für das Szenario B121. In diesem Fall wurden gegenüber dem Szenario A123 lediglich eine CSB-Reduzierung auf 5 g/l und eine Rezirkulationsrate von 20 angenommen. In diesem Fall kehren sich einige Bilanzierungspunkte ins Gegenteil. Insbesondere die aquatische Salzwasserökotrophologie wendet die ökologische Bilanz in ein äußerst ungünstiges Erscheinungsbild. Dies liegt vor allem darin begründet, dass dies durch den verminderten CSB-Zulauf in der kommunalen Abwasserreinigung (ARA) zu einer verminderten Gasbildung und daher auch zu einem höheren Energiebezug der ARA führt. Da die Gasnutzung in der ARA mit einem effizienteren BHKW durchgeführt wird, bei der das Koppelprodukt Wärme ebenfalls genutzt werden kann und dies in dem aktuellen Ausbauszenario der Pilotbiogasanlage (BGA) nicht vorgesehen ist, wirkt sich dies insgesamt gegenüber dem Istzustand als Malus aus. In der vorliegenden Betrachtung wurde für die Biogasnutzung der Ersatz von Erdgas beim Betrieb der Heizkessel der **TV a.d.W.** vorgesehen, da die im aktuellen Planungsstadium zu erwartende Biogasmenge für den Betrieb einer kombinierten Strom- und Wärmeerzeugung, wie in einem BHKW, nicht ausreichend wäre.

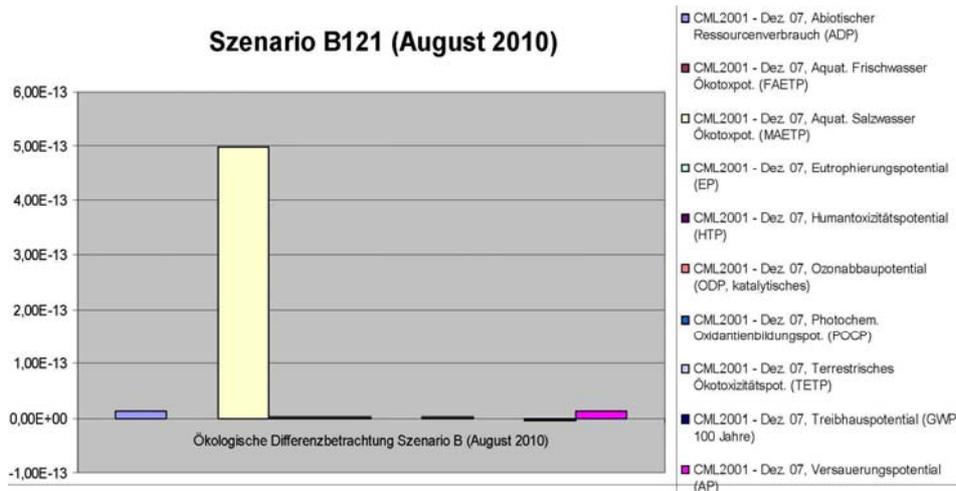
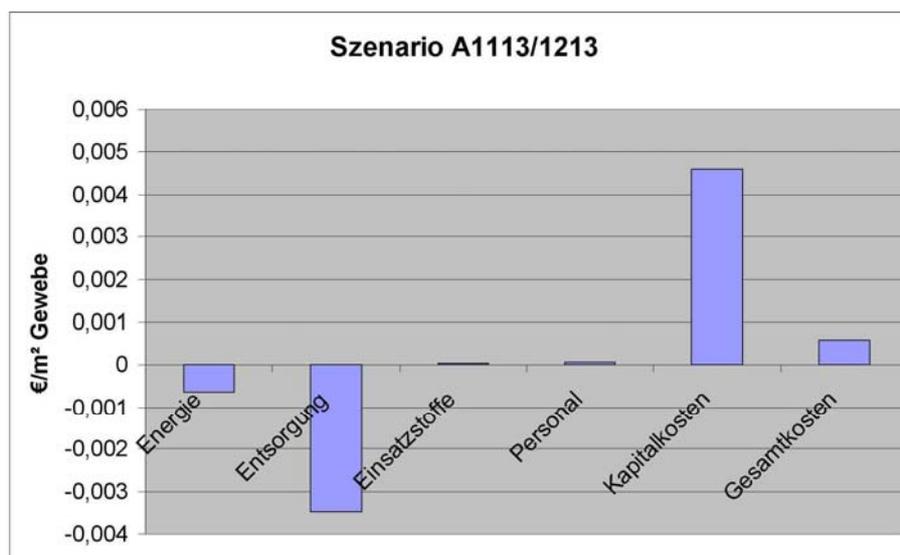


Abbildung 35: Ergebnis der ökologischen Bilanzierung, Szenario B121.

Die Ergebnisse zu weiteren betrachteten Szenarien befinden sich im Anhang.

Ökonomische Bilanzierung

Die Amortisationszeit einer Biogasanlage zur Generierung von Methan aus textilen Entschlichtungsflotten in der Baumwollvorbehandlung liegt bei den betrachteten Szenarien zwischen 10,24 (B1211) und 11,8 Jahren (A1132/1232). Wie eingangs erwähnt wurde die Bewertung der Szenarien in Bezug auf die funktionale Einheit von 1 m² zu reinigendem Gewebe durchgeführt. **Abbildung 36** zeigt beispielhaft die aufkommenden Investitionskosten gegenüber dem Einsparpotential für das Szenario A1113/1213. Demnach müssten rund 0,46 ct/m² als Kapitalkosten für die Biogasanlage einmalig investiert werden. Auf der Einsparungsseite schlagen insbesondere 0,35 ct/m² aufgrund der verminderten Entsorgungskosten für den reduzierten CSB-Wert des Abwassers zu Buche. Aus den errechneten Gesamtkosten ergibt sich demnach eine Amortisationszeit der Biogasanlage von 11,3 Jahren.



Amortisationszeit: 11,28 Jahre

Abbildung 36: Ergebnis der ökonomischen Bilanzierung, Szenario A1113/1213.

Die Ergebnisse zu weiteren betrachteten Szenarien befinden sich im Anhang.

3.4 Ökologische, technologische und ökonomische Bewertung der Vorhabensergebnisse

Zur Herstellung von textilen Flächengebilden sind Schlichtemittel unverzichtbare Hilfsmittel. Während der Schussfaden nur beim „Einschuss“ kurzzeitig stark beansprucht wird, erfährt der Kettfaden eine Langzeitbelastung, die hauptsächlich durch die Scheuerwirkung der Führungsorgane des Webautomaten erzeugt wird. Hinzu kommen periodisch wechselnde Dehnungen und Knickungen, so dass dieser enormen Beanspruchung einer industriellen Gewebeproduktion bis auf wenige Ausnahmen kein ungeschützter Kettfaden gewachsen ist. Er muss daher mit einem zähelastischen, abriebfesten, faserverklebenden Schutzfilm, der Schlichte, geschützt werden. Schlichtemittel haben die Aufgabe, den Kettgarnen Kompaktheit, Festigkeit, Glätte und Flexibilität bei möglichst hoher Dehnbarkeit zu verleihen. Nach der Herstellung der Rohware hat die Schlichte ihre Aufgabe erfüllt, sie stört meist bei weiteren Veredlungsstufen und muss daher vollständig, d.h. in der Praxis zu mehr als 90 %, ausgewaschen werden. Diese makromolekularen Stoffe gelangen dabei mit anderen Textilhilfsmitteln ins Abwasser. Mit einem Anteil von 50-80 % der gesamten CSB-Fracht im Abwasser eines Textilveredlungsbetriebes tragen Schlichtemittel erheblich zur Abwasserbelastung bei [21-25]. Trotz der größeren Leistungsfähigkeit der synthetischen Schlichten wie Polyvinylalkohol (PVA) und Polyacrylat (PAC) bestehen die heute weltweit eingesetzten Schlichtemittel zu etwa 75 % aus der preisgünstigeren Stärke und ihren Derivaten. Auch in nächster Zukunft wird - insbesondere aus Kostengründen - Stärke die dominierende Schlichte auf Baumwollwaren bleiben [26].

Zur Gestaltung einer ökonomisch und ökologisch verträglichen Textilveredlung gewinnen Technologien zunehmend an Bedeutung, die eine Rückführung von Produktionshilfsmitteln wie Prozesswasser und Textilhilfsmitteln ermöglichen. Die Schaffung von derartigen innerbetrieblichen Stoffkreisläufen führt zu einer Erhöhung der Wirtschaftlichkeit bestehender Technologien, verbunden mit einer Minimierung der Emissionen und einem sparsamen Umgang mit Ressourcen [27,28].

Zur Verwirklichung derartiger Anforderungen werden bereits erfolgreich Membrantechnologien (Ultrafiltration) und Aufkonzentrierungsverfahren eingesetzt, die eine Rückgewinnung und Wiederverwertung von synthetischen Schlichtemitteln (PVA, PAC) ermöglichen [29-31]. Obwohl Stärkeschlichten mit etwa 75 % den größten Anteil am Gesamtverbrauch der Schlichte ausmachen, ist eine Prozessrückführung von Stärkeschlichten mit Hilfe von Membrantechnologien nicht möglich.

Zur Minimierung der durch die Stärkeschlichte bedingten hohen CSB-Abwasserfracht sind in diesem Zusammenhang einfache und kostengünstige Strategien anzustreben, die eine gezielte Verwertung und Rückführung von stärkehaltigen Waschflotten ermöglichen. In diesem Zusammenhang war es das Ziel des vorliegenden Forschungsantrags, eine Verfahrenstechnik zu entwickeln, Zucker aus der Entschlichtung biochemisch in Methan umzuwandeln, um dieses innerhalb eines textilverarbeitenden Betriebes als Energieträger zu verwenden um somit wiederum die spezifische CO₂-Emission der Textilveredelung zu minimieren. Gleichzeitig sollte dem Abwasser der allergrößte Teil des CSB-Gehalts entzogen werden - wegen der drastisch verringerten CSB-Fracht spart der Betrieb Abwassergebühren.

In Deutschland wird Baumwolle zumeist in klein- und mittelständischen Unternehmen (KMU) veredelt. Exemplarisch sollten die umweltrelevanten Ziele am Beispiel eines typischen, deutschen KMU, der **TV a.d.W.** in Lörrach erarbeitet werden.

Die in Zusammenarbeit mit der **TU Berlin** generierte ökologische und ökonomische Bilanzierung bezieht sich dementsprechend weitestgehend auf die konkret anfallenden Stoff-, Energie- und Wasserströme der **TV a.d.W.** und können innerhalb bestimmter Grenzen auch als exemplarisch für andere textilveredelnde Betriebe angesehen werden.

Im Verlauf des Forschungsvorhabens konnte gezeigt werden, dass der CSB-Wert der Entschlichtungsflotten drastisch um bis zu 80 % reduziert werden kann. Dies führt zu einer deutlichen finanziellen Entlastung des textilveredelnden Betriebs von bis zu 0,35 ct/m² Rohbaumwolle durch die Verringerung der Abwasserentsorgungskosten. Die aus dem erzeugten Biogas produzierte Energie kann in Form von Wärme genutzt werden und führt zu einem Gewinn von etwa 0,06 ct/m². Sie ist somit im Vergleich zur Einsparung bei der Entsorgung des Abwassers der deutlich kleinere Posten. Dies liegt vor allem darin begründet, dass die absolut anfallenden vergärbaren Stoffe (im wesentlichen Oligosaccharide aus dem enzymatischen Stärkeabbau) in klein- und mittelständischen Textilveredlungsbetrieben relativ klein sind, zum Beispiel im Vergleich zu landwirtschaftlich genutzten Biogasanlagen. Hinzu kommt, dass gerade die relativ geringe Absolutgasmenge für den Betrieb einer kombinierten Strom- und Wärmeerzeugung, wie in einem BHKW, nicht ausreichend ist. Den finanziellen Einsparungen stehen auf der anderen Seite die hohen Investitionskosten für den Bau und die Inbetriebnahme einer entsprechenden Biogasanlage gegenüber. Sie wurden anhand der vorläufigen Pläne für die Pilotanlage mit 0,46 ct/m² Rohbaumwolle berechnet, so dass sich unter Einbeziehung von weiteren Personal- und Hilfsmittelkosten eine Amortisationszeit der Biogasanlage von etwa 11 Jahren ergibt. Dem entsprechend obliegt es dem textilveredelnden Betrieb selbst anhand der betriebspezifischen Kennzahlen (Kalkulation, Umsatzperspektive, nationale und lokale Förderung, Kreditkonditionen, zu erwartende Entwicklung der Abwasserentsorgungskosten und Preise für Energie etc.) eine derartige Investition zu tätigen.

Des Weiteren ergab die ökologische Bilanzierung der vorgeschlagenen Verfahrenstechnik zur Generierung von Methan aus Stärkeschlachte in der textilen Vorbehandlung von Baumwolle anhand der herangezogenen Kenngrößen ein nicht einheitliches Gesamtbild. So führten verschiedene Szenarien zu unterschiedlichen Ergebnissen, die einerseits als ökologisch vorteilhaft aber auch als ökologisch wenig sinnvoll interpretierbar sind. Sicher ist, dass sich aus den zuckerhaltigen Entschlichtungsflotten Biogas mit einem hohen Methangehalt generieren lässt, das als regenerative Energie genutzt werden kann. Gleichwohl führt die Biogaserzeugung zu einer drastischen CSB-Entlastung des Abwassers. Der Vergleich des Sollzustands mit dem Istzustand der kommunalen Abwasserentsorgung (ARA), in dem der CSB ebenfalls zur Biogaserzeugung genutzt wird, führt aus ökologischer Sicht zu einer Pattsituation, die sogar eher den Istzustand bevorzugt, da hier die Energie aufgrund der Anlagengröße effizienter genutzt werden kann (BHKW). Allerdings wurde die Berechnung der ökologischen Gesamtsituation (aufgrund der Begrenzung des hierfür zur Verfügung stehenden Budgets) lediglich anhand von wenigen Kenngrößen durchgeführt und stellt somit ein stark vereinfachtes Modell dar. Aus dem fortlaufenden Betrieb der Technikumsanlage bei **ÖKOBit** könnten hier wertvolle neue Erkenntnisse gewonnen werden und unter Einbeziehung weiterer Prozessparameter in die ökologische und ökonomische Bilanzierung von Seiten der **TU Berlin** zu einem detaillierteren Bewertungsbild der vorgeschlagenen Verfahrenstechnik führen, das für die Umsetzung derartiger Biogasanlagen in die industrielle Praxis unerlässlich ist. Die Projektpartner streben daher ein Folgeprojekt an, das ungeklärte Sachverhalte insbesondere hinsichtlich der ökologischen Bilanz näher beleuchten soll. Darüber hinaus gehen die Projektpartner davon aus, dass auf Basis der in dem vorliegenden Forschungsvorhaben erarbeiteten, vielversprechenden Ergebnisse ein Folgevorhaben auch richtungsweisend für andere Industriezweige mit zuckerhaltigen Abwässern (insbesondere in der Lebensmittel- und Getränkeproduktion) sein kann und hier zur branchenübergreifenden Etablierung einer neuen Technologie führen kann.

3.5 Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse

Die Erkenntnisse aus dem Forschungsvorhaben wurden durch Zwischenberichte sowie durch den vorliegenden Abschlussbericht dokumentiert.

Ein wissenschaftlicher Beitrag wurde in der Fachliteratur publiziert:

- K. Opwis, T. Mayer-Gall, E. Schollmeyer, C. Dammer, T. Titscher, A. Nickisch-Hartfiel, O. Grün, C. Spurk, C. Schloderer, A. Köppe, C. Dörfler, H. Bachus, Generation of methane from textile desizing liquors, *Engineering in Life Sciences* **10** (2010) 4, 293-296.

Des Weiteren wurden Teilergebnisse des Projektes im Rahmen einer internationalen Biotechnologie-Konferenz in Gent (Belgien) sowie auf einem Lebensmitteltechnischem Seminar an der Technischen Universität Dresden präsentiert:

- K. Opwis, E. Schollmeyer, C. Dammer, A. Nickisch-Hartfiel, O. Grün, C. Spurk, A. Köppe, C. Dörfler, H. Bachus, Production of methane from textile desizing liquors, Konferenz-Einzelbericht: 6th International Conference on Textile and Polymer Biotechnology, Gent, Belgien, 23.-25. September 2009, Proceedings 146-150.
- K. Opwis, Weiße Biotechnologie in der Textilveredlung, Einzelvortrag: 7. Lebensmittelwissenschaftliches Seminar von BLC und TUD, Dresden, 23./24. März 2010.

Weitere Publikationen und Vorträge sind vorgesehen. Ein Beitrag wurde bereits eingereicht:

K. Opwis, T. Mayer-Gall, E. Schollmeyer, C. Dammer, T. Titscher, A. Nickisch-Hartfiel, O. Grün, C. Spurk, C. Schloderer, A. Köppe, C. Dörfler, H. Bachus, Production of methane from textile desizing liquors - Part II, Konferenz-Einzelbericht: 7th International Conference on Textile and Polymer Biotechnology, Mailand, Italien, März 2011.

Darüber hinaus sollen die Ergebnisse der ökologischen und ökonomischen Bilanzierung von Seiten der **TU Berlin** beim ASIM-Workshop der GI (Gesellschaft für Informatik) und von Seiten des **DTNW** beim 8. Textilveredlertag 2011 in Münster vorgestellt werden. Des Weiteren streben die Projektpartner eine Präsentation auf der nächsten „Woche der Umwelt“ (vorgesehen 2012) an.

Zudem sollen interessierten in- und ausländischen Unternehmen und Forschungseinrichtungen öffentliche Teilergebnisse des Forschungsvorhabens zur Verfügung gestellt werden.

4 Fazit

Im Rahmen des von der **DBU** geförderten Forschungsvorhaben AZ 26589 „Entwicklung einer Verfahrenstechnik zur Generierung von Methan aus Stärkeschlachte in der textilen Vorbehandlung von Baumwolle“ wurde eine neue Strategie zur biologischen Umwandlung von zuckerhaltigen Abwässern aus der enzymatischen Entschlichtung von Rohbaumwolle mit Hilfe von methanbildenden Bakterien zu Biogas entwickelt.

Die enzymatische Entschlichtung wurde dabei mit technisch verfügbaren α -Amylasen der **CHT** durchgeführt, wobei die wasserunlösliche Stärke in wasserlösliche Oligosaccharide überführt wurde. Die Untersuchungen des **DTNW** und der **CHT** ergaben, dass eine Entschlichtung mit Amyloglucosidasen zwar zur Bildung von Glucose als einzigem Abbauprodukt führte, allerdings waren die Entschlichtungsergebnisse nicht zufriedenstellend, so dass im weiteren Verlauf des Forschungsvorhabens auf den Gebrauch von alternativen Amyloglucosidasen verzichtet wurden. Der gleichzeitige Einsatz von Pektinasen hingegen führt zu einer Verbesserung der Benetzbarkeit der Baumwolle und zu höheren Weißgraden nach der folgenden Bleichstufe, so dass sie bereits in den industriellen Entschlichtungsprozess integriert wurden.

Nach der Entschlichtung im Kalt-Klotz-Verweil-Verfahren bei der **TV a.d.W.** wurden die Entschlichtungsflotten im Einlauf einer industriellen Waschmaschine durch Abquetschen separiert. Im Folgenden wurden die realen Entschlichtungsflotten am **DTNW** hinsichtlich ihrer Inhaltsstoffe und Weiterverwendbarkeit intensiv charakterisiert. Die Flotten beinhalten einen hohen CSB-Gehalt von durchschnittlich 40 g/l, der sich für eine direkte Verwertung in einer anaeroben Biogasanlage ohne weitere Aufkonzentrierung als geeignet erwies. Darüber hinaus zeigte sich, dass die weiteren Inhaltsstoffe - insbesondere Schwermetalle - keine schädigende Wirkung auf die Langzeitstabilität der verwendeten Mikroorganismen haben. Sowohl eine bei der **HSNR** implementierte Biogasanlage im Labormaßstab (Volumen ~ 5 l) als auch eine bei **ÖKOBit** verwirklichte Technikumsanlage (Volumen ~ 430 l, Upscale ~ 1 : 80) produzierten über mehrere Monate unter stabilen Bedingungen Biogase mit einem hohen Methangehalt von ca. 60 %. Gleichzeitig wurde der CSB-Gehalt im Ablauf der Anlagen gegenüber dem einlaufenden Substrat um 75 - 80 % reduziert.

Darüber hinaus wurde anhand der erarbeiteten Daten die Planung einer Pilotanlage für die **TV a.d.W.** in Angriff genommen und für die gegebenen Bedingungen in Zusammenarbeit mit der **TU Berlin** eine ökonomische und ökologische Bilanzierung der neuen Verfahrenstechnik im Vergleich zum Istzustand durchgeführt. Dabei wurden als wesentliche Parameter die folgenden Größen berücksichtigt bzw. variiert:

- | | |
|--|----------------------------|
| 1. Reduzierung des CSB-Gehaltes: | um 75 % oder um 87,5 % |
| 2. Vorhandensein einer Entschwefelungseinheit: | ja oder nein |
| 3. Herkunft des Strommix: | Deutschland oder TV a.d.W. |
| 4. Rezirkulationsrate: | 25, 50 oder 100 |
| 5. Abschreibungszeitraum (nur für ökonomisch): | 3, 8 oder 15 Jahre |

Die ökonomische Bilanzierung ergab ein Einsparpotential von etwa 0,4 ct/m² Rohbaumwolle, das sich aus der Verringerung der Abwasserentsorgungskosten und der generierbaren Wärmemenge zusammensetzt. Dem gegenüber stehen Investitionskosten von etwa 0,46 ct/m² Rohbaumwolle, so dass sich aus der veranschlagten Jahresproduktion der **TV a.d.W.** eine Amortisationszeit der Investition von etwa 11 Jahren ergibt.

Die Ergebnisse der ökologischen Bilanzierung sind hingegen weniger eindeutig und hängen stark von den jeweils betrachteten Szenarien ab. Demnach ergaben sich Szenarien mit positiver aber auch solche mit negativer Ökobilanz. In diesem Zusammenhang sei nochmals darauf hingewiesen, dass die Berechnung der ökologischen Gesamtsituation (aufgrund der Begrenzung des hierfür zur Verfügung stehenden Budgets) lediglich anhand von nur vier

variierten Kenngrößen durchgeführt wurde. Die Berücksichtigung weiterer Parameter und eine Optimierung der biologischen Fermentierung in der Technikumsanlage könnten hier zu einem weit detaillierteren Gesamtbild auch der ökologischen Bilanzierung führen.

Über die wissenschaftlichen und technologischen Untersuchungen hinaus wurden verschiedene weitere potentielle Märkte für die innovative Verfahrenstechnik der mikrobiellen Verstoffwechslung textiler Entschlichtungsflotten aus der Baumwollvorbehandlung zu Methan identifiziert. So sehen die Projektpartner insbesondere im osteuropäischen Ausland, in Asien, Nordafrika (Ägypten) und Nordamerika (USA) einen potentiellen Bedarf für die entwickelte Biogasanlagentechnologie, da hier Baumwollveredlungsbetriebe mit weitaus größeren Jahresproduktionen existieren, bei denen aufgrund der zu erwartenden höheren Biogausausbeute auch gekoppelte Anlagen zur Wärme- und Stromerzeugung denkbar sind. Konkrete Berechnungen konnte allerdings wegen fehlender Kenngrößen und insbesondere wegen des hohen Aufwands und dem dafür fehlenden Budgets von Seiten der **TU Berlin** nicht durchgeführt werden. Gleiches gilt für die Übertragung der Vorhabensergebnisse auf andere, nichttextile Branchen, wie etwa der Lebensmittel- und Getränkeindustrie, bei denen ebenfalls zuckerhaltige Abwässer anfallen.

Zusammenfassend werden in der nachfolgenden **Tabelle 16** die vor dem Projekt angestrebten Ergebnisse den tatsächlich erzielten Ergebnissen gegenübergestellt.

Tabelle 16: Gegenüberstellung der erwarteten und erzielten Projektergebnisse.

Erwartetes Ergebnis	Erzieltes Ergebnis	Bewertung
Entwicklung von Enzymmischpräparaten zur Entschlichtung von stärkehaltiger Rohbaumwolle mit Glucose als überwiegendem Abbauprodukt	Einsatz von Mischungen aus α -Amylasen und Pektinasen mit einem hohen Oligosaccharid- und einem geringen Glucoseanteil	die generierten zuckerhaltigen, vorhydrolysierten Lösungen konnten von den verwendeten Mikroorganismen ohne Probleme zügig zu Biogas transformiert werden
entschlichtete Baumwollware mit erhöhter Saugfähigkeit gegenüber herkömmlich entschlichteter Ware	entschlichtete Baumwollware mit erhöhter Saugfähigkeit gegenüber herkömmlich entschlichteter Ware	Ziel erreicht die erhöhte Saugfähigkeit wurde durch den Einsatz von Pektinasen erzielt
Generierung von hochkonzentrierten Glucoselösungen zur Weiterverwertung	Generierung von hochkonzentrierten oligosaccharidhaltigen Lösungen zur Weiterverwertung	Ziel erreicht die generierten zuckerhaltigen, vorhydrolysierten Lösungen konnten von den verwendeten Mikroorganismen ohne Probleme zügig zu Biogas transformiert werden
Erarbeitung einer Verfahrenstechnik zur Erzeugung von Biogas aus selbigen Glucoselösungen	Erarbeitung einer Verfahrenstechnik zur Erzeugung von Biogas aus oligosaccharidhaltigen Lösungen	Ziel erreicht
Konzeptionierung, Planung und Kalkulation einer entsprechenden Anlage vor Ort	bei ÖKOBIT wurde eine Technikumsanlage in Betrieb genommen, die Planung einer Pilotanlage wurde begonnen	Ziel erreicht
drastische Verminderung der Abwasserfrachten - insbesondere des CSB	Verminderung des CSB-Gehalts um 75 - 80 %	Ziel erreicht
Generierung von Biogas zur Wärme- bzw. Elektrizitätsgewinnung	Generierung von Biogas zur Wärme- bzw. Elektrizitätsgewinnung	die Erzeugung von Elektrizität aus Biogas rechnet sich nur bei entsprechend hohen Biogasmengen

<p>Auswahl von möglichen weiteren Märkten sowie Konzeptionierung von 2 Anlagentypen auf die entsprechende Hauptanwendungen</p>	<p>es konnten weitere potentielle Märkte identifiziert werden, insbesondere im osteuropäischen Ausland, in Asien, Nordafrika und Nordamerika</p> <p>wegen der relativ geringen erzeugbaren Biogasmengen wurde lediglich ein Anlagentyp ohne Stromerzeugung konzipiert</p>	<p>in einem angestrebten Folgeprojekt soll die Übertragbarkeit auf andere Einsatzgebiete konkretisiert werden, bei entsprechender Biogasverfügbarkeit sollen auch Anlagen mit gekoppelter Stromerzeugung berücksichtigt werden</p>
<p>gegebenenfalls Möglichkeit der Übertragung der Ergebnisse auf weitere nicht zwangsläufig textile Einsatzgebiete (z.B. Biogasanlagen aber auch Enzymmischungen für die Papierindustrie)</p>	<p>es konnten weitere potentielle Industriezweige mit zuckerhaltigen Abwässern identifiziert werden (Fruchtsaftherstellung, Olivenölmühlen)</p>	<p>in einem angestrebten Folgeprojekt soll die Übertragbarkeit auf andere Einsatzgebiete konkretisiert werden</p>

Demnach bewerten die Projektpartner das Gesamtvorhaben als gelungen. Alle wesentlichen Projektziele wurden erreicht. Die aus ökonomischer und ökologischer Sicht gleichermaßen vielversprechenden Ergebnisse können die Grundlage für eine Kommerzialisierung des Verfahrens und der entsprechenden Anlagen initiieren. Allerdings bedarf es dafür einem weiteren Forschungsaufwand.

Die Projektpartner streben daher im Nachgang des vorliegenden Forschungsvorhabens ein Folgeprojekt an, das der **DBU** in Kürze zur Begutachtung vorgelegt werden soll. In einem entsprechend zu formulierenden Förderungsantrag werden die weiteren Projektziele neu definiert. Die Basis dafür bilden dabei die bisher vorliegenden Ergebnisse sowie insbesondere die Verfügbarkeit der bereits bei **ÖKOBIT** etablierten Technikumsanlage, aus der weitere wichtige Ergebnisse und Parameter hinsichtlich einer Anlagenoptimierung generiert werden können. Letztlich soll die weitere Projektierung in der Verwirklichung einer Pilotanlage bei der **TV a.d.W.** münden, sofern dieses aus ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten lohnend erscheint. Der Bau einer derartigen Anlage würde bei erfolgreicher Bearbeitung des Folgeprojektes in einem dritten Forschungsvorhaben angestrebt.

5 Literaturverzeichnis

- [1] N. N., Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry, European Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Bureau, European Commission, August 2002.
- [2] D. Marcher, H.A. Hagen, S. Castelli, Entschlichten mit Enzymen, ITB Veredlung **39** (1993) 3, 20-32.
- [3] L.S. Meyer-Stork, Enzymanwendungen in der Textilindustrie: Möglichkeiten,- Grenzen - Potenziale, Maschen-Industrie **52** (2002) 5, 32-35.
- [4] M.L. Gulrajani, Degumming of Silk, Rev. Prog. Coloration **22** (1992), 79-82.
- [5] S. Fornelli, Eine Art von IQ für Enzyme - Enzymatisches Behandeln von Proteinfasern, Melliand Textilber. **75** (1994) 120-125.
- [6] A.B. Kundu, B.S. Ghosh, S.K. Chakrabarti, B.L. Ghosh, Enhanced Bleaching and Softening of Jute by Pretreatment with Polysaccharide Degrading Enzymes, Textile Res. J. **61** (1991) 12, 720-723.
- [7] M.-Y. Yoon, J. Kellis, A.J. Poulouse, Enzymatic Modification of Polyester, AATCC Review **2** (2002) 6, 33-36.
- [8] K. Opwis, Aspekte zu enzymatischen Verfahren in der Textilveredlung, Konferenz-Einzelbericht: Avantex 2000, Internat. Symp. for High-Tech Apparel Textiles and Fashion, Frankfurt, Germany, 27.-29. Nov. 2000.
- [9] M. Tauber, G. Gübitz, A. Cavaco-Paulo, Enzymatic Treatment of Acrylic Fibers and Granulates, AATCC Review **1** (2001) 9, 17-19.
- [10] H. Uhlig, Enzyme arbeiten für uns, C. Hanser Verlag, München (1991).
- [11] H. Ruttloff, Industrielle Enzyme, Behr's Verlag, Hamburg (1994).
- [12] E. Bach, E. Schollmeyer, Kinetische Untersuchungen zum enzymatischen Abbau von Baumwollpektin, Textilveredlung **27** (1992) 2-6.
- [13] E. Bach, E. Schollmeyer, Vergleich des alkalischen Abkochprozesses mit der enzymatischen Entfernung der Begleitsubstanzen der Baumwolle, textil praxis int. **48** (1993) 223-226.
- [14] K. Opwis, D. Knittel, E. Schollmeyer, C. Dörfler, H. Bachus, A. Köppe, U. Köppe, Combined Use of Enzymes in the Pretreatment of Cotton, Melliand International **12** (2006) 130-135.
- [15] K. Opwis, Entwicklung einer innovativen und umweltentlastenden Verfahrenstechnik zur kombinierten enzymatischen Vorbehandlung von Baumwolle, Woche der Umwelt, Berlin, 05./06. Juni 2007.
- [16] K. Opwis, D. Knittel, E. Schollmeyer, P. Hoferichter, A. Cordes, Simultaneous Application of Glucose Oxidases and Peroxidases in Bleaching Processes, Engineering in Life Science, Engineering in Life Sciences **8** (2008) 175-178.
- [17] Pressemitteilung 122/10, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Berlin 21.08.
- [18] Pressemitteilung „Branchenzahlen Biogas Stand Ende 2009“, Bastian Olzem Fachverband Biogas, 07.11.2007, Freising, www.biogas.org
- [19] B. Eder, H. Schulz, Biogaspraxis, Ökobuchverlag, Staufen (2006).
- [20] N.N., Handout „Biogasgewinnung und -nutzung“, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., Gülzow (2006).
- [21] D. Frahne, Umweltschutz in der Textilveredlung, Textilveredlung **73** (1992) 384-388.
- [22] H. Dünser, Textilabwasser aus der Sicht des Klärwerkbetreibers, Melliand Textilber. **73** (1992) 280-284.
- [23] M. Seekamp, Neue Stärkeschlichtung - ihre Rückgewinnung bzw. klärtechnische Entsorgung, Textilveredlung **25** (1990) 125-129.
- [24] W. Schefer, K. Romanin, Gewässerbelastung durch Schlichtemittel der Textilindustrie, Z. Wasser-Abwasser-Forsch. **22** (1989) 157-164.
- [25] H. Schönberger, Reduktion der Abwasserbelastung in der Textilindustrie, Umweltbundesamt, Nr. 3 (1994).
- [26] H. Leitner, Recycling von synthetischen Schlichten - Polyacrylate, Melliand Textilber. **75** (1994) 807-814.
- [27] E. Schollmeyer, Technologische Neuorientierung der Textilveredlungsindustrie, Textilveredlung **29** (1994), 318-322.
- [28] P. Kunz, Umwelt-Bioverfahrenstechnik, Vieweg-Verlag, Braunschweig (1992).
- [29] J. Trauter, Anwendung der Ultrafiltration für das Schlichtemittel- und Indigo-Recycling, Melliand Textilber. **74** (1993) 559-562.
- [30] L.S. Meyer-Stork, Behandlung von Abwässern aus der Gewebeentschlichtung, Melliand Textilber. **75** (1994) 828-831.
- [31] J. Langer, Stand des Recyclings von Polyvinylalkohol-Schlichtemitteln, Melliand Textilber. **75** (1994) 804-806.

6 Anhang

Weitere Versuche zum Einfluss von Pektinasen auf das Vorbehandlungsergebnis

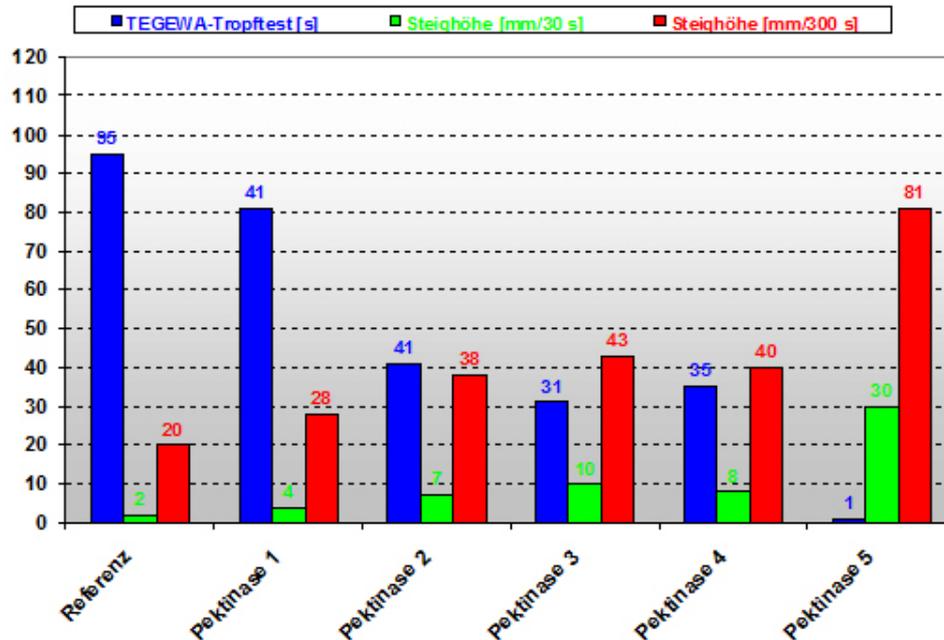


Abbildung A1: Ergebnisse zur pektinaseunterstützten Entschlichtung von Baumwollgewebe im Vergleich zur enzymatischen Entschlichtung ohne Pektinase (Referenz).

Versuche zum Einfluss der Stärkeschlichtetrocknungsbedingungen

Verwendete Stärken:

- zwei unterschiedliche Kartoffelstärken
- eine Maniokastärke

Verwendete Enzyme:

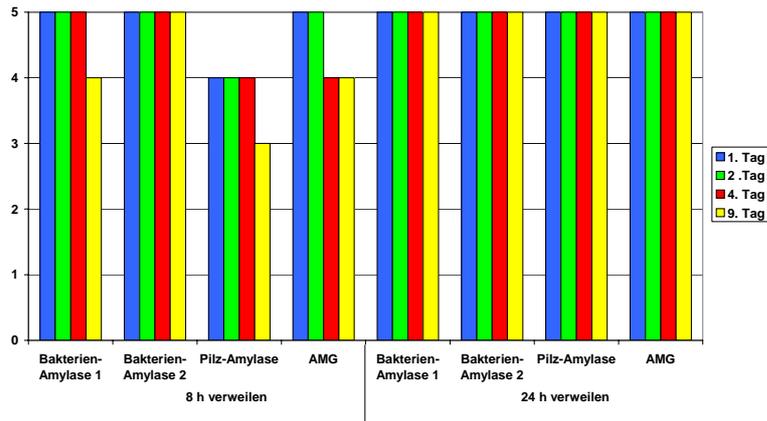
1. Bakterien- α -Amylase 1
2. Bakterien- α -Amylase 2
3. Pilz- α -Amylase
4. Amyloglucosidase

Versuchsdurchführung:

- Verkleisterung der Stärke in Wasser bei $> 80\text{ °C}$ (7,5 %-ige Lösung)
- Herstellung eines Stärkefilms
- Trocknungstemperatur: 60 °C bzw. 110 °C
- Trocknungsdauer: 1, 2, 4 bzw. 9 Tage
- Enzymatischer Abbau des Stärkefilms:
 - Stärkemenge: 2 g/100 ml
 - Enzymmenge: 2 % bezogen auf die Stärkemenge (bei vergleichbarer Enzymaktivität)
 - Verweilzeit: 8 h bzw. 24 h
 - Verweiltemperatur: 25 °C

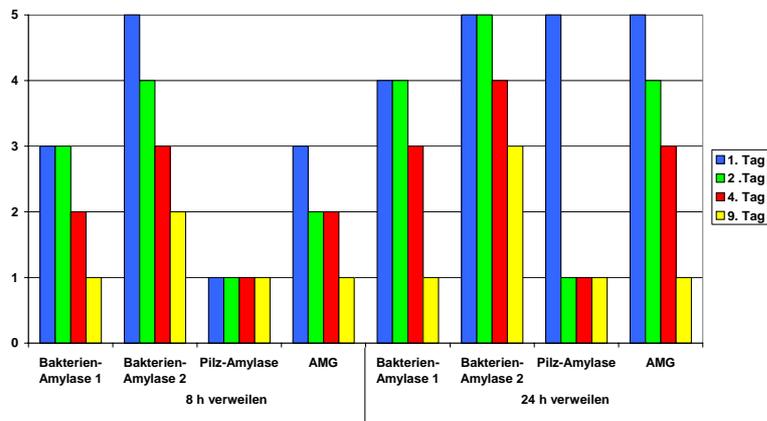
Abbauleistung
5 = gut / 1 = schlecht

Kartoffelstärke (1) 60°C Trockenschrank



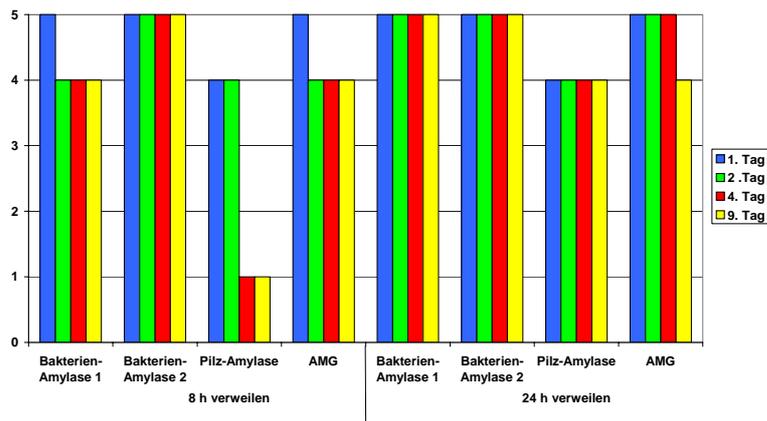
Abbauleistung
5 = gut / 1 = schlecht

Kartoffelstärke (2) 60°C Trockenschrank



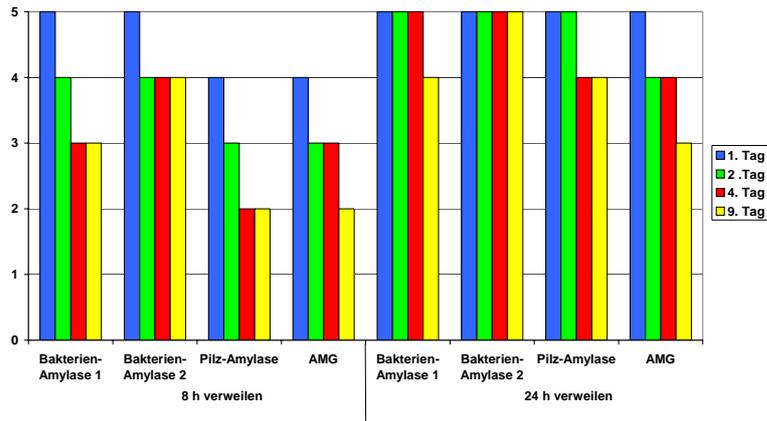
Abbauleistung
5 = gut / 1 = schlecht

Maniokstärke 60°C Trockenschrank



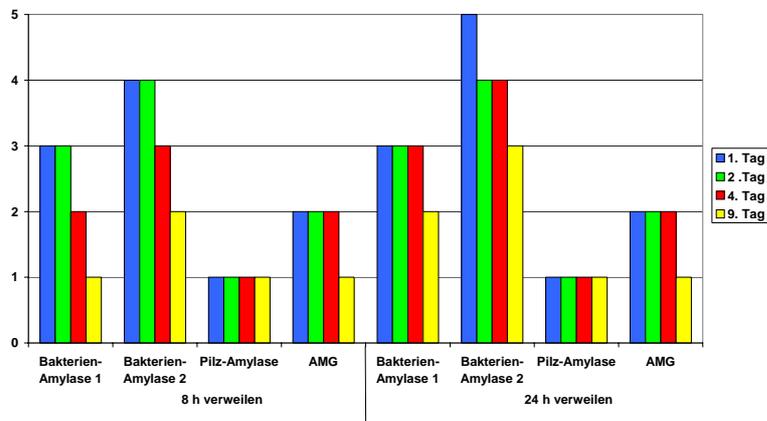
Abbauleistung
5 = gut / 1 = schlecht

Kartoffelstärke (1) 110°C Trockenschrank



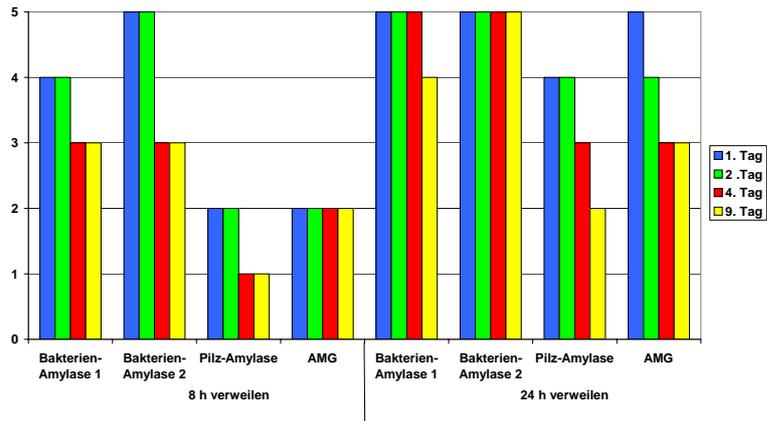
Abbauleistung
5 = gut / 1 = schlecht

Kartoffelstärke (2) 110°C Trockenschrank

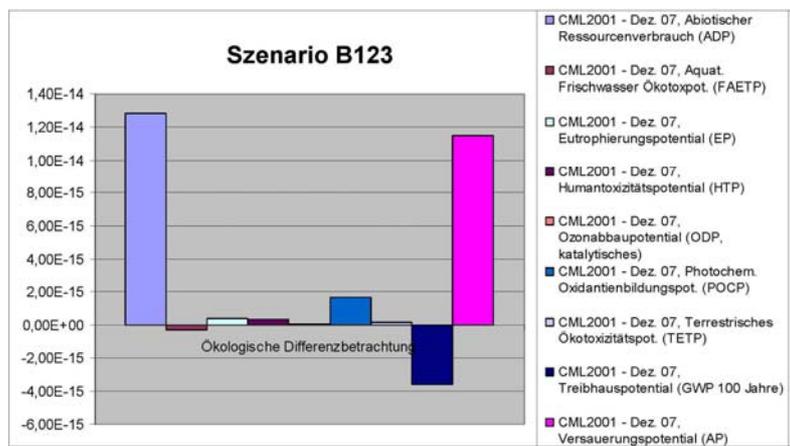
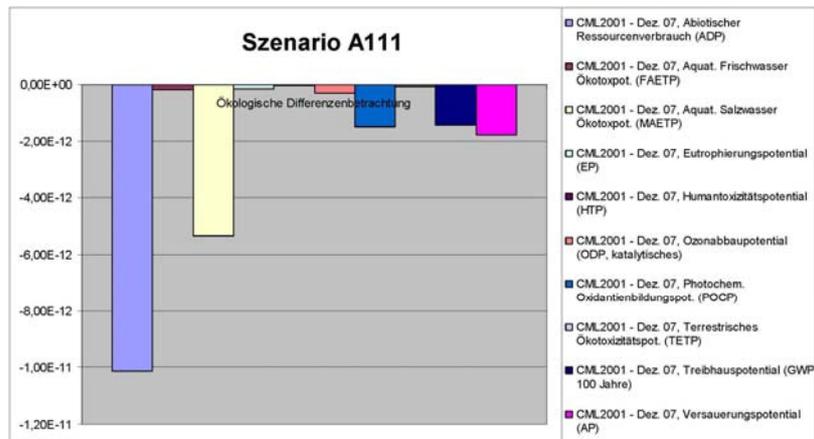


Abbauleistung
5 = gut / 1 = schlecht

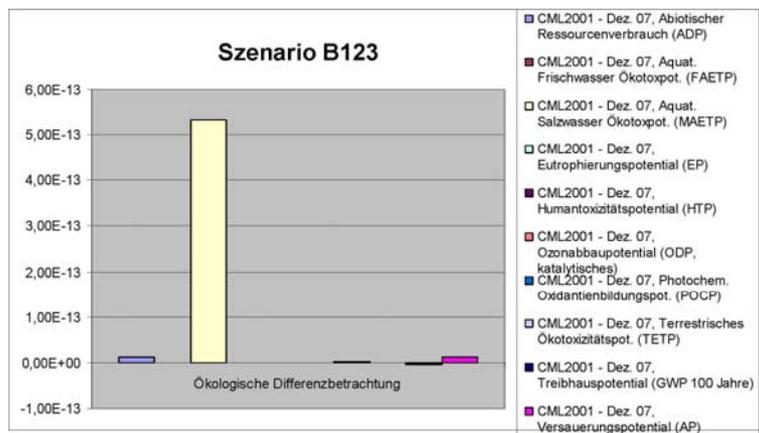
Maniokastärke 110°C Trockenschrank

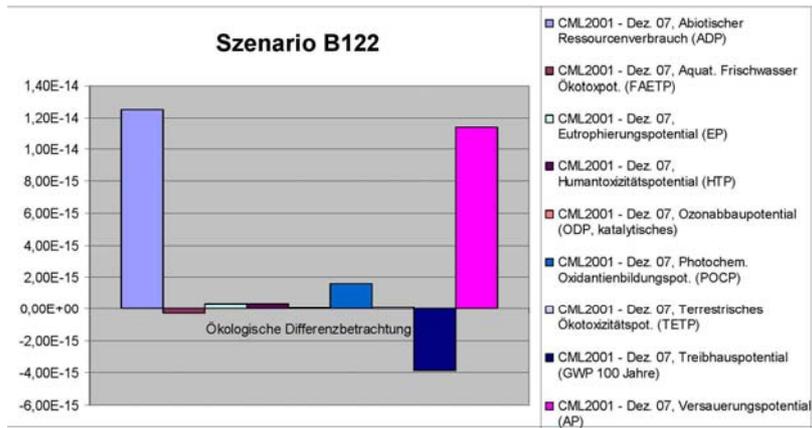


Varianten der ökologischen Bilanzierung

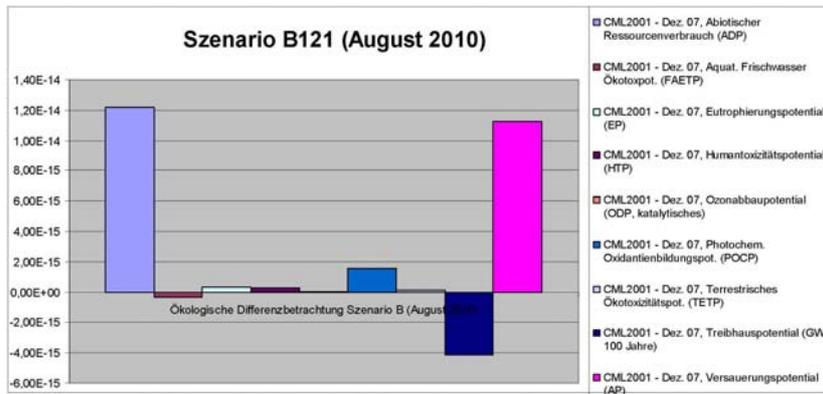
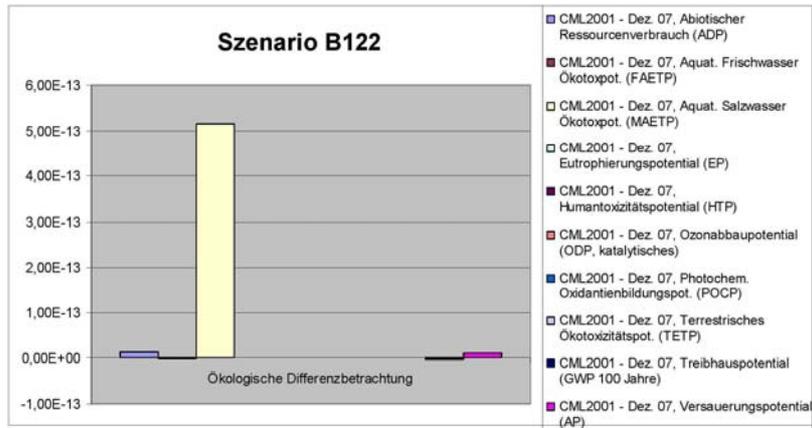


In dieser Darstellung wurde die Wirkungskategorie Aquatische Salzwasser Ökotoxpot. entfernt.

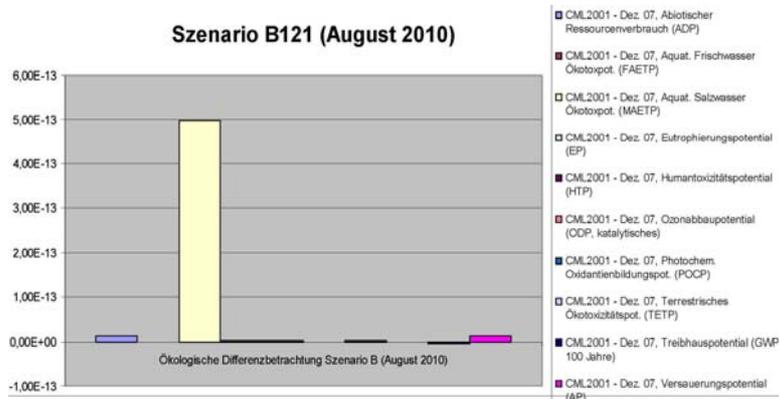


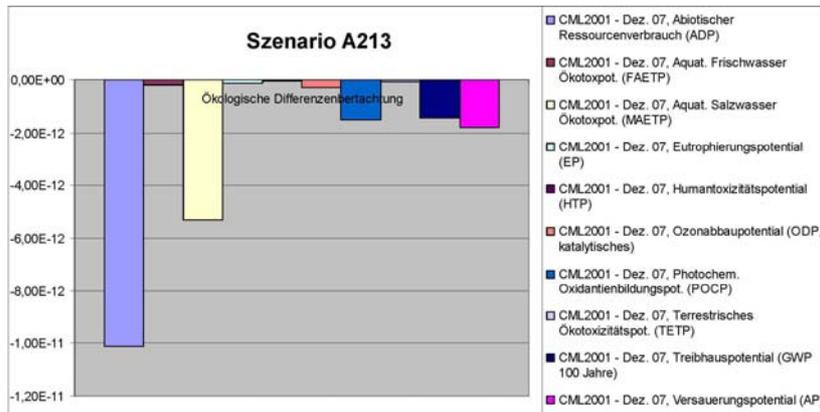
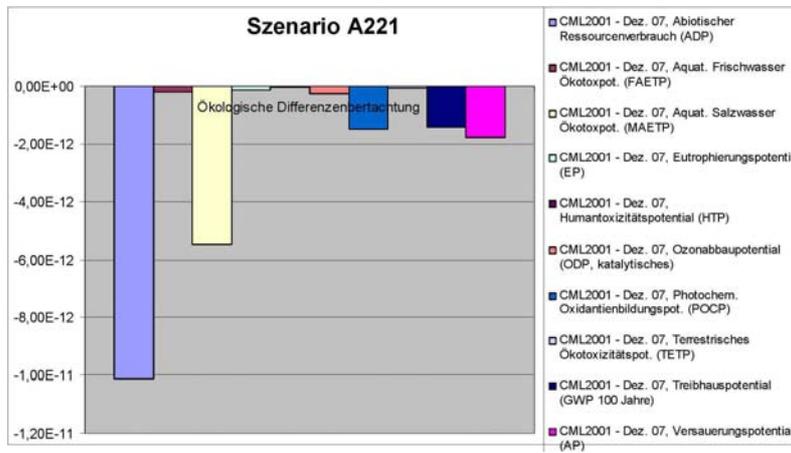
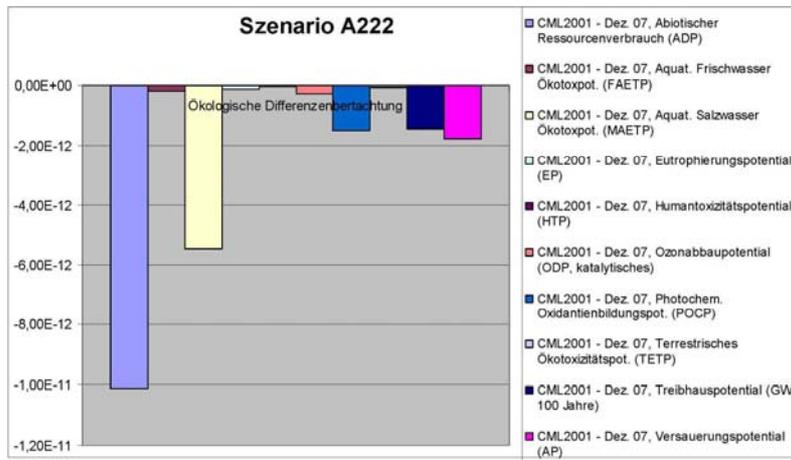
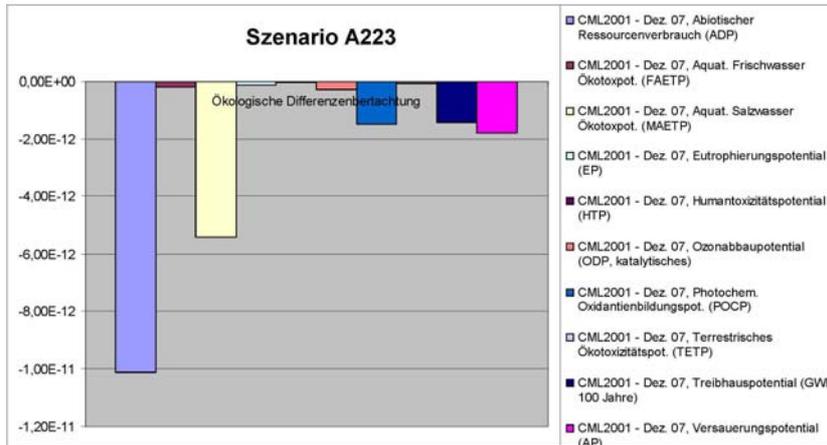


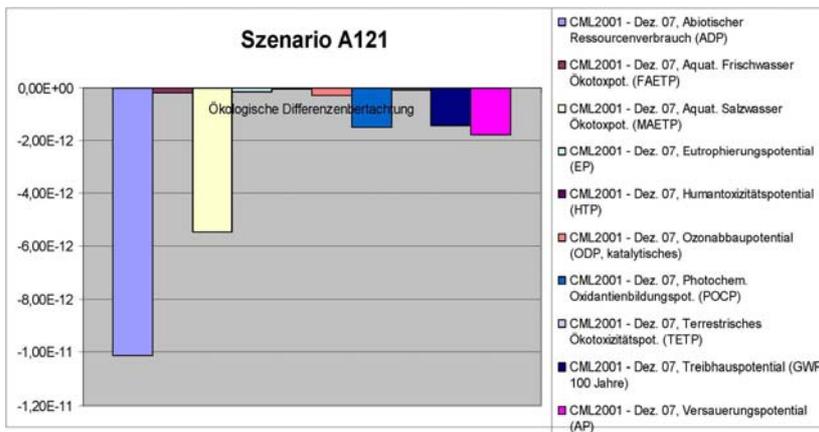
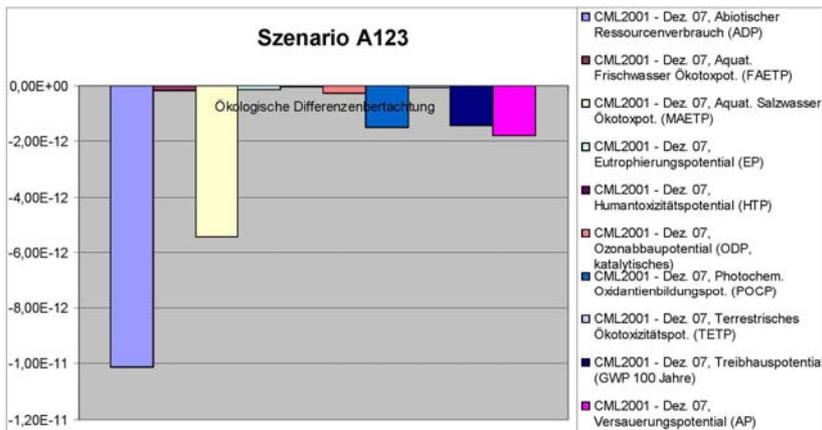
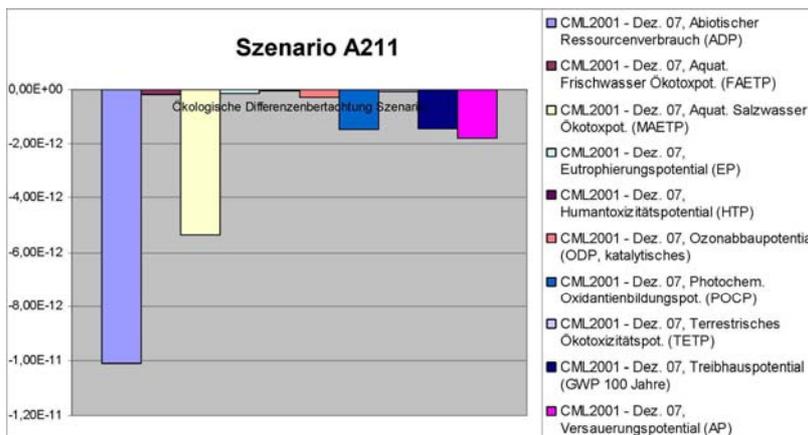
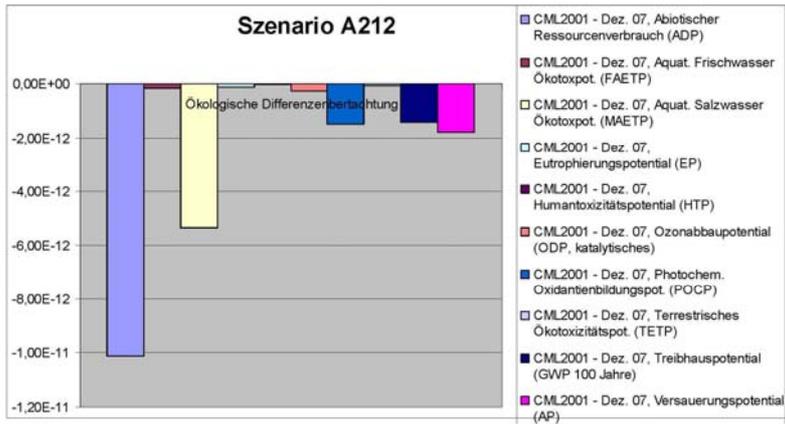
In dieser Darstellung wurde die Wirkungskategorie Aquatische Salzwasser Ökotoxpot. entfernt.

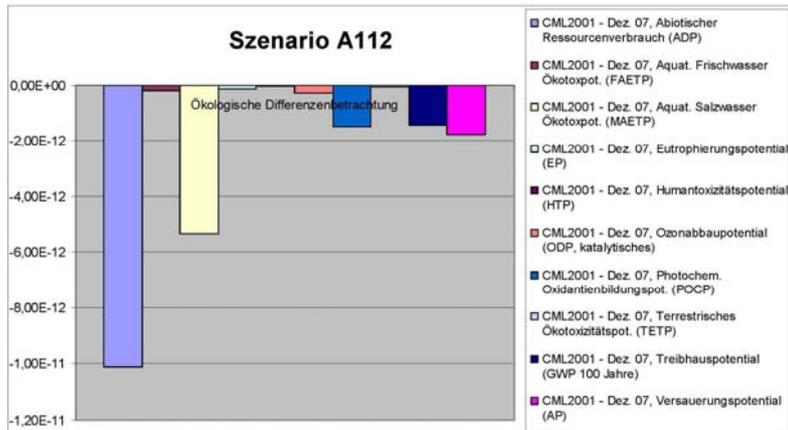
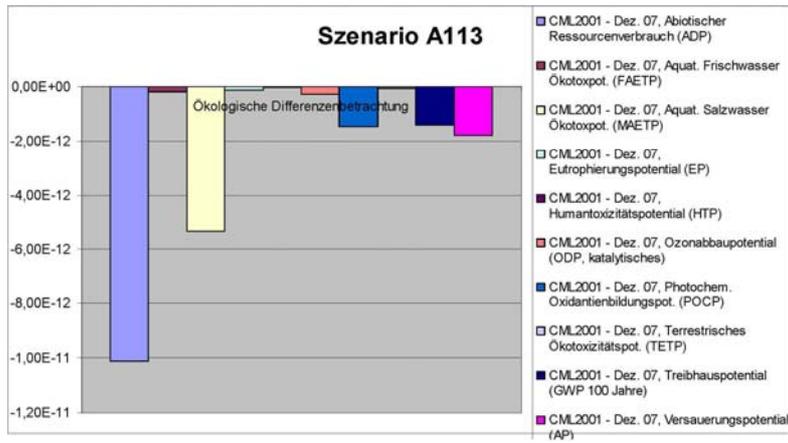
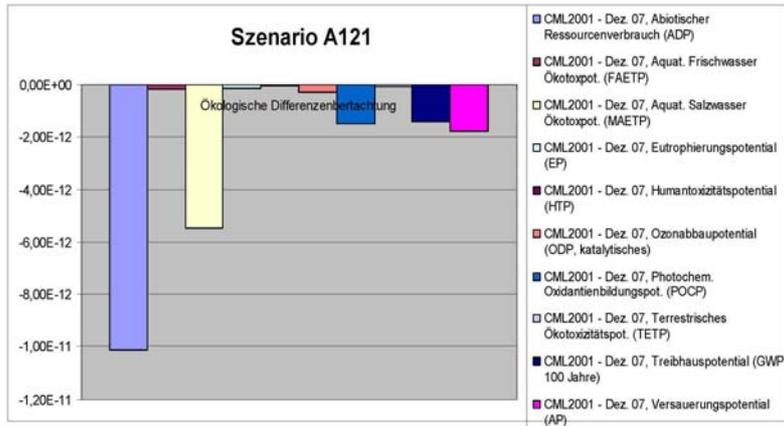


In dieser Darstellung wurde die Wirkungskategorie Aquatische Salzwasser Ökotoxpot. entfernt.

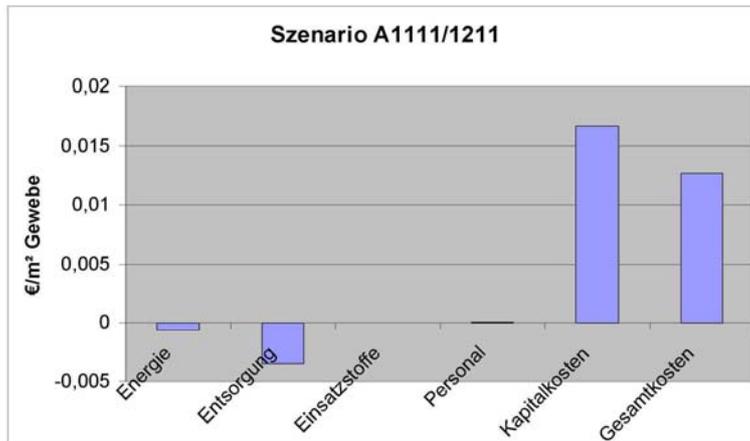




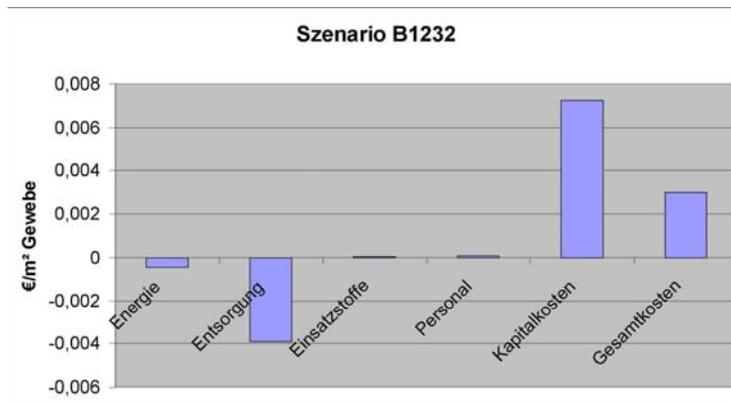




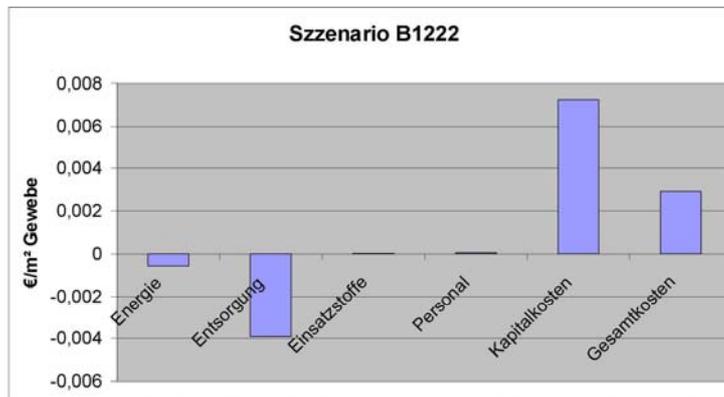
Varianten der ökonomischen Bilanzierung



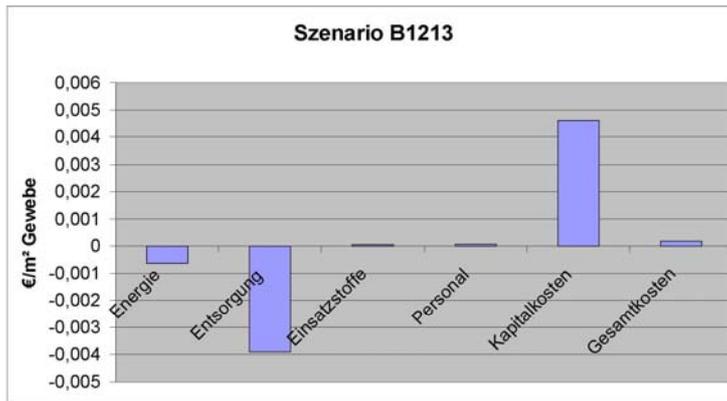
Amortisationszeit: 11,28 Jahre



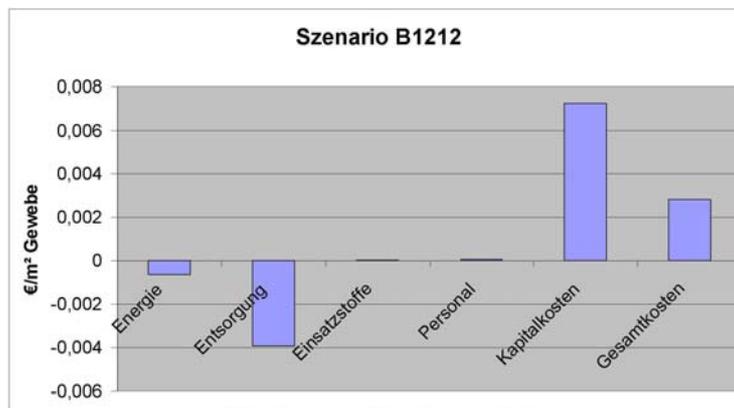
Amortisationszeit: 10,66 Jahre



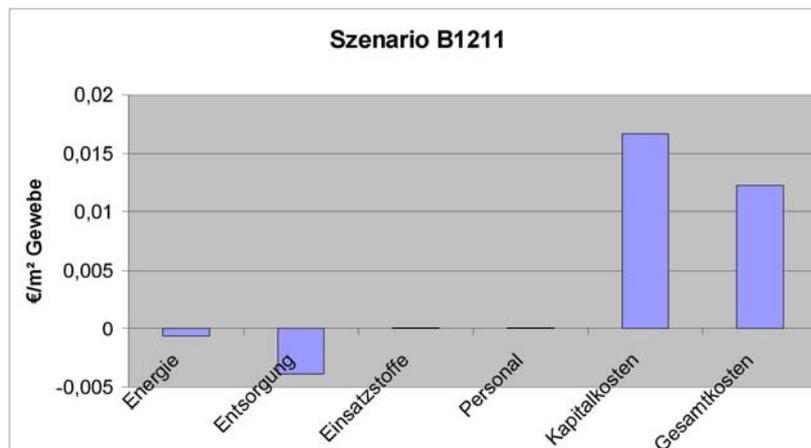
Amortisationszeit: 10,43 Jahre



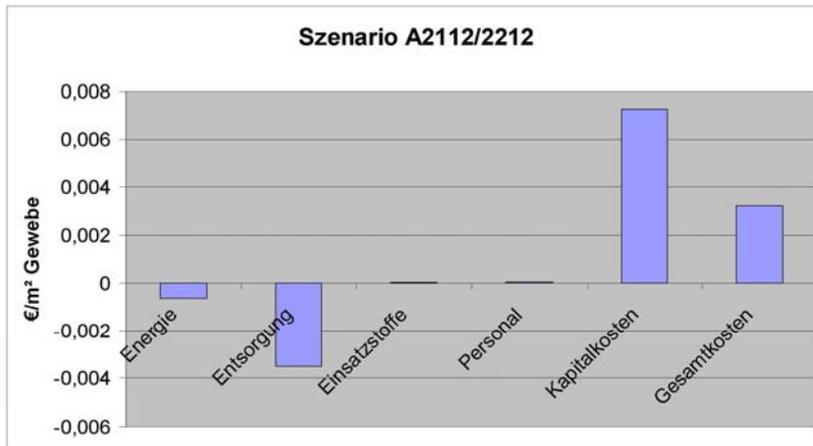
Amortisationszeit: 10,24 Jahre



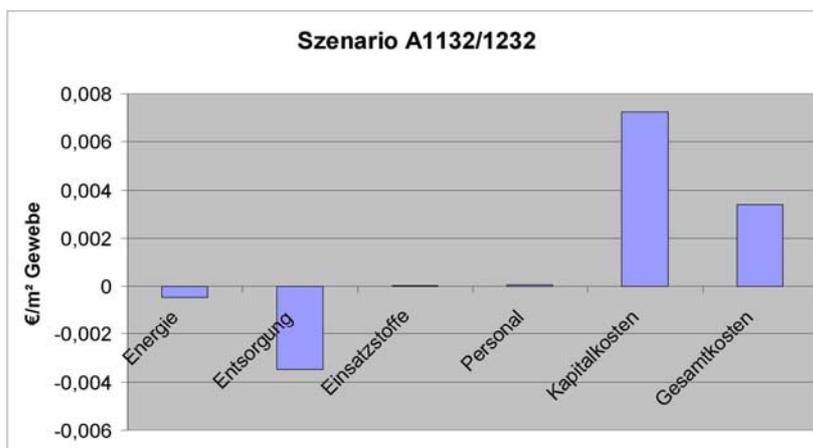
Amortisationszeit: 10,24 Jahre



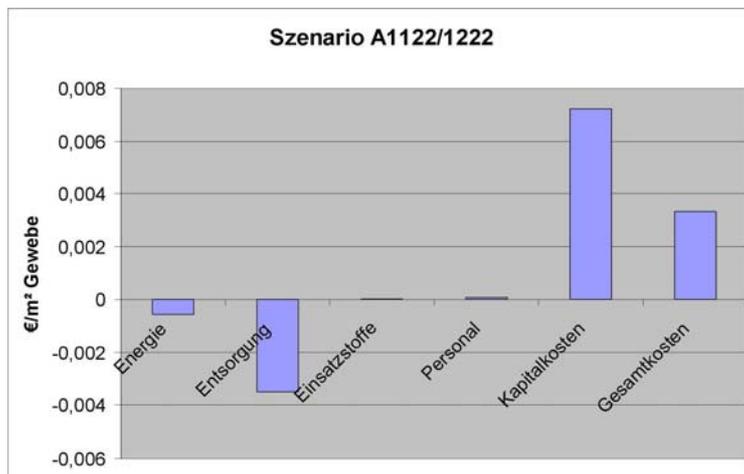
Amortisationszeit: 10,24 Jahre



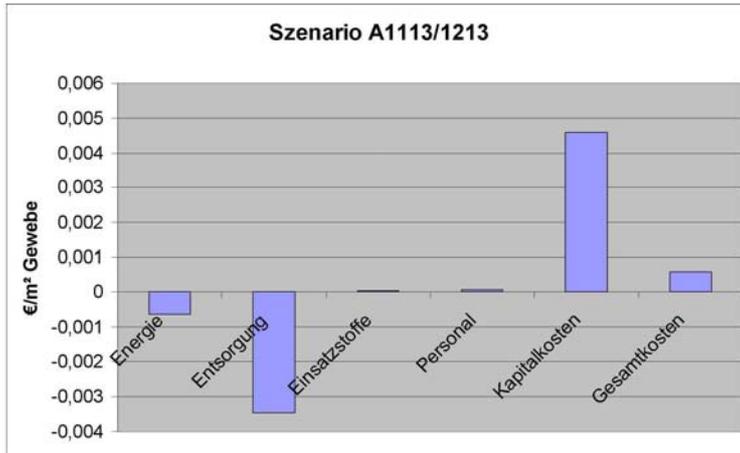
Amortisationszeit: 11,28 Jahre



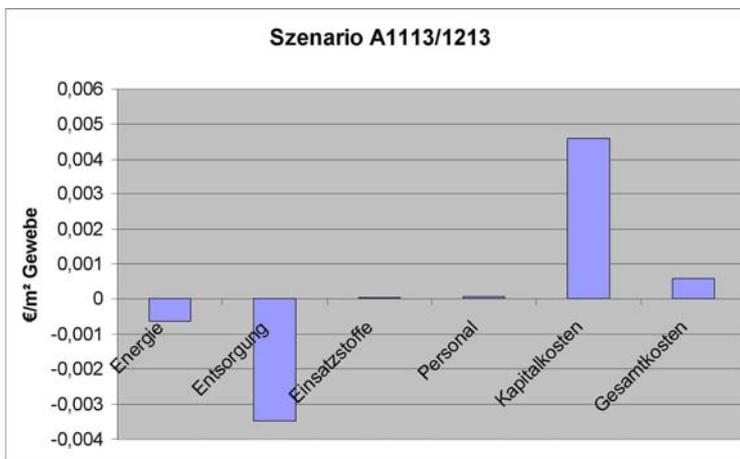
Amortisationszeit: 11,80 Jahre



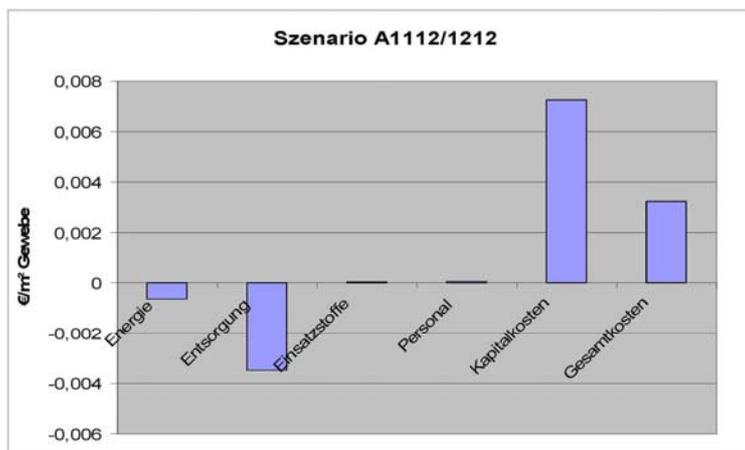
Amortisationszeit: 11,25 Jahre



Amortisationszeit: 11,28 Jahre



Amortisationszeit: 11,28 Jahre



Amortisationszeit: 11,28 Jahre