

Abschlussbericht zum Verbundvorhaben

Nutzung des im Abwasser aus bestimmten Textilveredlungsprozessen enthaltenen Kohlenstoffs zur Biogasgewinnung

Teil 1: Untersuchung der Eignung des Abwassers aus bestimmten Teilströmen

DBU Aktenzeichen 26 808

Förderung durch die
Deutsche Bundesstiftung Umwelt
An der Bornau 2
49090 Osnabrück



Impressum

Koordinator:

Agraferm Technologies AG

Dr. Jürgen Kube

Färberstraße 7, 85276 Pfaffenhofen a. d. ILM

www.agraferm-technologies.de

Partner:

Anton Cramer GmbH & Co. KG

Dipl.-Ing. Gerd Schulte Mesum

Münsterstr. 112, 48268 Greven

www.anton-cramer.de

Fachhochschule Münster

Abteilung Steinfurt

Fachbereich Energie • Gebäude • Umwelt

Prof. Dr.-Ing. Christof Wetter

Dipl.-Ing. Elmar Brüggling, M.Sc.

Dipl.-Ing. Marius Kerkering

Stegerwaldstr. 39, 48565 Steinfurt

www.fh-muenster.de/egu

Bergische Universität Wuppertal

Fb D, Abt. Sicherheitstechnik

Prof. Dr. Joachim M. Marzinkowski

Rico Töpfer, M.Sc.

Gaußstr. 20, 42119 Wuppertal

www.uch.uni-wuppertal.de

Inhalt

1	Abbildungs- und Tabellenverzeichnis.....	3
2	Formelzeichen- und Abkürzungsverzeichnis.....	5
3	Zusammenfassung.....	6
4	Einleitung und Aufgabenstellung.....	7
5	Betriebliche Situation und Untersuchung der Abwasserteilströme.....	9
5.1	Betriebliche Situation und Produktionsablauf im Unternehmen.....	9
5.2	Abwasserteilströme der Fa. Anton Cramer.....	10
6	Stand der Technik.....	16
7	Versuchsdurchführung und -bedingungen der Gärprozesse.....	31
7.1	Gärflaschen.....	32
7.2	Gassammelbehälter.....	33
7.3	Impfmateriale (Inokulum).....	34
7.4	Vorbereitung des Versuchsansatzes.....	35
7.5	Ansetzen der Versuche.....	35
7.6	Gasabzug mit dem Infrarot-Messgerät.....	36
7.7	Normierung.....	36
7.8	Qualitative Auswertung.....	37
8	V Versuchsergebnisse und Auswertung.....	39
8.1	Probennahme und erste Untersuchungen.....	39
8.2	Auswertung der Einsatzstoffe und Überprüfung des Impfmateriale.....	43
8.3	Methangaspotenziale der Abwässer.....	44
8.4	Methangaspotenziale der Abwässer bei Beimengung von Fasern und Stäuben.....	46
8.5	Methangaspotenziale bei Beimengung von Spurennährstoffen.....	48
8.6	Methangaspotenziale der Abwässer nach Umbau der Wäsche.....	49
9	Massen- und Energiebilanz.....	51
10	Fazit.....	54

11 Literaturverzeichnis..... 55

1 ABBILDUNGS- UND TABELLENVERZEICHNIS

- Abbildung 5.1: Schema zum Produktionsablauf für die Gewebeerstellung
- Abbildung 5.2 : Schematische Darstellung der Art und Beschaffenheit der Teilströme der abwasserrelevanten Bereiche des Textilunternehmens im Zustand vor Beginn der Projektarbeiten
- Abbildung 6.1: Bildung von Abwasserteilströmen und Staub-/Faserbatches aus der Textilveredlung für die Herstellung von Suspensionen für die Biogasproduktion
- Abbildung 7.1: Versuchsstand zur Biogasbestimmung
- Abbildung 7.2: Fermenterbehälter
- Abbildung 7.3: Gassammelbehälter
- Abbildung 7.4: Typische Verläufe von Gasbildungskurven [Maurer 1982]
- Abbildung 8.1: Darstellung der Probennahmestellen (gelb markiert) [Schulte 2009]
- Abbildung 8.2: Schema Untersuchung der Gärsubstrate
- Abbildung 8.3: Spurennährstoffe in den Abwasserproben
- Abbildung 8.4: Methangasertrag der Ausgangsstoffe
- Abbildung 8.5: Methangasertrag der Abwässer - Probenreihe B
- Abbildung 8.6: Methangaserträge der Fasern und Stäube
- Abbildung 8.7: Methangaspotenziale bei Beimengung von Fasern und Stäuben
- Abbildung 8.8: Methangaspotenziale bei Beimengung von Spurenelementen
- Abbildung 8.9: Methangaserträge der Abwässer - Probenreihe C
- Tabelle 5.1: Zusammenfassung zu Art und Beschaffenheit aller Abwässer aus der kontinuierlichen Vorbehandlung von Baumwollgeweben, aufgeteilt in ein zweistufiges Standardverfahren von enzymatischer Entschlichtung mit Heißbleiche und ein einstufiges oxidatives Entschlichtungs-/Bleichverfahren über ein Hochleistungsimprägnierverfahren
- Tabelle 6.1: Zusammensetzung Rohbaumwolle und Schlichtemittel

Tabelle 6.2:	Ergebnisse aus einer ersten Untersuchung zur Biogasbildung aus Suspensionen, die aus Abwasser aus der Vorbehandlung von Baumwollwebware in der Textilveredlung und mit verschiedenen Faserstäuben gemischt wurden [Senner]
Tabelle 6.3:	Zusammensetzung von Biogas aus der Vergärung landwirtschaftlicher Produkte [BGW-DVGW]
Tabelle 6.4:	Schädigende Konzentration ausgewählter Hemmstoffe [Gülzow]
Tabelle 8.1:	Analysenergebnisse der Probenreihe A und B
Tabelle 8.2:	Ergebnisse des Hemmstofftest [Wessling 20109]
Tabelle 8.3:	Analysenergebnisse der Probenreihe D
Tabelle 8.4:	Analysenergebnisse der Probenreihe C
Tabelle 9.1:	Bilanzierung des Gasertrages und Verstromung
Tabelle 9.2:	Bilanzierung des Gasertrages und Substitution von Erdgas
Tabelle 9.3:	Erreichter CSB-Abbau der Abwässer

2 FORMELZEICHEN- UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

AOX	Adsorbierbare organische Halogenverbindungen
BHKW	Block-Heiz-Kraftwerk
B _R	Faulraumbelastung
BTX	Benzol, Toluol, Xylol
$c_{CH_4(CO_2)}^{tr}$	Methankonzentration (Kohlenstoffdioxid) im trockenen Gas in % (V/V)
$c_{CH_4(CO_2)}^f$	Methankonzentration (Kohlenstoffdioxid) im feuchten Gas in % (V/V)
C:N:P:S	Kohlenstoff:Stickstoff:Phosphor:Schwefel
CMC	Carboxymethylcellulosen
CO ₂	Kohlendioxid
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff
EEG	Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien
Gtoe	Giga Tonnen Öleinheiten
IR	Infrarot
KKV	Kalt-Klotz-Verweil-Verfahren
oTS	Anteil organischer Trockensubstanz im Frischsubstrat
p	Druck der Gasphase zum Zeitpunkt der Ablesung in hPa
p_0	Normdruck; $p_0 = 1.013 \text{ Pa}$
p_w	Dampfdruck des Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur des umgebenden Raumes in hPa
PVA	Polyvinylalkohol
T	Temperatur des Biogases oder des umgebenden Raumes
TS	Trockensubstanz
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoffe
T_0	Normtemperatur; $T_0 = 273 \text{ K}$
t_v	hydraulische Verweilzeit
V	täglich zugeführter Volumenstrom
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
V _R	Volumen des Reaktors
v_0^{tr}	Volumen des trockenen Gases im Normzustand
v	Abgelesenes Volumen des Gases in ml

3 ZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel war die Untersuchung der Möglichkeiten Abwässer aus der Textilveredlung in einem Vergärungsprozess zu behandeln und daraus Biogas zu gewinnen. Die Abwässer stammen aus der Vorbehandlung von Baumwollgeweben. Es handelt sich bei den Inhaltsstoffen im Wesentlichen um stärkehaltige Schlichtemittel, Polyvinylalkohol, Baumwollwachse und tensidische Komponenten. Diese Abwässer wurden im Textilbetrieb hinsichtlich der prozessgesteuerten Möglichkeiten zur Aufkonzentrierung untersucht. Hierbei zeigte sich, dass die Abwässer aus der Imprägnierung mit Entschlichtungsflotte, aus der Wäsche der Entschlichtung und von der oxidativen Bleiche nur zusammengefasst ohne Hemmung der Vergärung zu nutzen waren. Farbstoffe enthaltende Abwässer müssen vorbehandelt werden. Hier bietet sich die Ozonung an, die jedoch über die vollständige Entfärbung des Abwassers zu steuern ist, da sonst bei unzureichendem Farbstoffabbau keine ausreichende biologische Verfügbarkeit gegeben ist.

In Batch-Versuchen im Labormaßstab wurden diese Abwässer in unterschiedlicher Zusammenstellung auf die Vergärung und Biogasausbeute untersucht. Zusätzlich wurden Faserstäube aus der Textilproduktion, die im Wesentlichen auch aus Baumwollfragmenten bestanden, mit verwendet. Die Biogasausbeute stand im direkten Zusammenhang mit den wasserlöslichen biologisch abbaubaren Stoffen. Der Zusatz an nichtlöslichen, cellulosischen und partikulären Stoffen erhöhte die Biogasausbeute, führte aber nicht zu einer vollständigen Biogasbildung, was auch nicht erwartet wurde. Als hemmend erwiesen sich Stoffe, die in der Imprägnierflotte als Folge der vorangehenden Senge gelöst waren. Ebenfalls hemmend wirkten sich Reste des zur Bleiche verwendeten Peroxids im Waschwasser aus. Diese Hemmung kann in der Methodik der gewählten Batch-Untersuchung begründet sein und soll in einem Folgevorhaben im kontinuierlichen Betrieb weiter untersucht werden.

Das zur Verfügung stehende Abwasser wies eine Stoffkonzentration, die als CSB-Konzentration ermittelt wurde, in der Größenordnung von 3.000 bis 50.000 mg/l auf. Durch weitergehende Versuche soll im Textilbetrieb eine Stoffkonzentration in der Größenordnung von mindestens 50.000 mg/l angestrebt werden. Unter günstigen Bedingungen wurde im Labormaßstab eine Biogasausbeute von ca. 400 - 500 l/kg_{oTS} erzielt. Ungefähr 50% des Biogases waren Methangas. 1 kg oTS (organische Trockensubstanz) entspricht hier etwa 1 kg CSB. Überraschend war, dass auch der Polyvinylalkohol abgebaut wurde und einen Beitrag zur Biogasbildung leistete. Daher ist anzunehmen, dass bei einer Optimierung der Abwässer (Konzentration, Vergleichmäßigung) und der Einbeziehung weiterer Abwässer mit hohem Kohlenstoffgehalt (farbige Abwässer) eine wirtschaftliche Verfahrensweise zur Biogasbildung und -nutzung im Betrieb möglich sein wird.

4 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Die Ressourcen der fossilen Rohstoffe Erdöl, Erdgas und Kohle sind begrenzt. Der Verbrauch an fossilen Rohstoffen nimmt aber weiter zu, weil wachsende Volkswirtschaften wie China, Indien und andere asiatische und südamerikanische Länder einen steigenden Bedarf für ihre industriellen Prozesse, für die Erzeugung elektrischen Stromes und für den Kraftfahrzeugverkehr benötigen. So wird weltweit der Verbrauch an Kohle von 2,9 Gtoe (Giga Tonnen Öleinheiten) im Jahr 2005 auf 4,2 Gtoe im Jahr 2030, der von Erdöl von 3,8 Gtoe auf 5,8 Gtoe und der von Erdgas von 2,5 Gtoe auf 4,2 Gtoe zunehmen [bgr-bund]. Die Folge dieser Entwicklung sind steigende Rohstoffpreise, die die Unternehmen mit hohem Energieverbrauch besonders treffen. Gleichzeitig wird eine Reduktion der Treibhausgasemissionen verlangt. Eine deutliche Reduktion des Energieverbrauches ist daher eine vorrangige Maßnahme, und die Suche nach Ersatzrohstoffen für die Wärmeenergieerzeugung dient schon mittelfristig der Sicherung des Standortes.

Eine typische Branche für hohen Energieverbrauch ist die Textilindustrie. Insbesondere benötigt die Textilveredlung für ihre Produktionsprozesse viel Wärmeenergie. Als Folge der Veredlungsprozesse enthält ihr Abwasser in der Regel eine hohe organische Kohlenstofffracht, die üblicherweise über aerobe biologische Abwasserreinigungsverfahren eliminiert wird. Der damit verbundene biologische Abbau führt zu CO₂-Gas und überschüssiger Biomasse, die als Faulschlamm in einem anaeroben Prozess auf ein Minimum reduziert wird. Das dabei entstehende Gas, das im Wesentlichen aus CO₂ und Methan besteht, wird bisher jedoch nur anlagenintern in Strom und Wärme umgesetzt. Der am Ende übrig bleibende Schlamm, der nicht mehr faulen kann, kann entweder als Dünger in der Landwirtschaft oder als Brennstoff in Kraftwerken eingesetzt werden. Den organischen Kohlenstoff des Abwassers nicht mehr in der biologischen Abwasserreinigung zu „verschwenden“ sondern durch einen Faulprozess vollständig in Methangas (und CO₂) umzusetzen und im Textilbetrieb zu nutzen, setzt voraus, dass die Abwässer direkt im Textilbetrieb in den Faulprozess eingeleitet werden. Hierfür ist es jedoch notwendig, die Abwasservolumina zu reduzieren und damit gleichzeitig auch die Konzentration der nutzbaren Kohlenstoffverbindungen im Abwasser zu erhöhen. Es sollte jedoch vermieden werden, zusätzliche Energie für eine Aufkonzentrierung der Prozessabwässer zu verbrauchen. Es müssen daher prozessintegrierte Maßnahmen zur Reduzierung des Wasserverbrauches und damit auch des Energieverbrauches ergriffen werden. Den anaeroben Prozess störende oder hemmende Stoffe müssen diesem Abwasser ferngehalten werden. Es sind daher die Abwasserteilströme auszuwählen und zu untersuchen, die für eine effiziente Erzeugung von Biogas aus dem Abwasser der Textilveredlungsprozesse geeignet sind.

Die grundlegende Motivation für das Vorhaben besteht darin, knapper werdende Ressourcen insbesondere des Rohstoffes Erdöl, die schon in den nächsten Jahren wieder zu drastisch steigenden Energiepreisen führen werden, durch die Umsetzung eines solchen, auf Energieeffizienz und energetischer Nutzung von Kohlenstoffquellen aus industriellen Abwässern und Abfällen beruhenden Verfahrens für die Industrie am Standort Bundesrepublik zumindest teilweise zu kompensieren. Denn neben der Nutzung von Abwasser und Abfall sind weitere Vorteile mit einem betrieblichen Standort einer Biogasanlage verbunden, wie beispielsweise die Nutzung der Abwärme. Zudem kann das entstehende Biogas entweder als Erdgasersatz oder über ein BHKW verstromt im Prozess genutzt werden. Ein weiterer Vorteil wird in einer Entlastung der kommunalen Kläranlage durch eine wesentlich geringere CSB-Fracht gesehen, die bisher mit dem Abwasser aus der Textilveredlung eingeleitet wurde. Die sich damit einstellenden geringeren Abwassergebühren werden sich auch als wirtschaftlicher Vorteil für das Textilunternehmen erweisen.

Im ersten Teil des Vorhabens war daher zu untersuchen, inwieweit es möglich ist, den Kohlenstoff der im Abwasser der Textilveredlung gelösten organischen Verbindungen zu Biogas umzuwandeln. Die Versuche waren an ausgewählten Abwässern aus verschiedenen Bereichen der Baumwollgewebeerzeugung im Batchbetrieb und Labormaßstab durchzuführen. Die Biogasausbeute war hinsichtlich der Verschiedenartigkeit der Beschaffenheit aufgrund der unterschiedlichen betrieblichen Herkunft (Teilstrom) bzw. Vorbehandlung der Abwässer zu untersuchen. Bestimmte Abwässer aus der Textilveredlung weisen eine Hemmwirkung auf, die auf Restanteile oxidierender bzw. reduzierend wirkender Stoffe im Abwasser aufgrund der Art der Textilveredlungsprozesse zurückzuführen ist. Diese, den anaeroben Prozess störende oder hemmende Stoffe müssen dem Abwasser soweit möglich ferngehalten werden. Zu untersuchen war daher auch, ob dies durch Teilstrommaßnahmen bei der Textilveredlung zu erreichen ist.

Abwässer mit hoher CSB-Konzentration und staub-/faserförmige Abfälle aus der Textilherstellung waren gemäß ihrer Menge und Beschaffenheit und in Abhängigkeit vom zeitlichen Anfall zusammenzuführen und hinsichtlich der Biogasausbeute zu untersuchen und zu bilanzieren.

5 BETRIEBLICHE SITUATION UND UNTERSUCHUNG DER ABWASSERTEILSTRÖME

5.1 Betriebliche Situation und Produktionsablauf im Unternehmen

Das am Projekt beteiligte Textilunternehmen wurde im Jahr 1900 gegründet und stellt Inlett- und Matratzenbezugsstoffe und – als heutiges Hauptsegment – Oberbekleidungsstoffe, insbesondere hochwertige Herren-Hosenstoffe her. Das Unternehmen ist mehrstufig aufgebaut und besteht aus einer Jacquard- und Schaftweberei mit Webereivorwerk, einer Strickerei, einer Garn- und einer Stückfärberei sowie der Appretur und Beschichtung. Der Betrieb erfolgt dreischichtig, in der Weberei an bis zu 7 Tagen/Woche.

In der Veredlung, aus der die Abwässer und die zur Biogasgewinnung vorgesehenen Kohlenstofffrachten stammen, werden die Gewebe, die überwiegend aus Baumwollgarnen sowie Mischungen aus Baumwolle und Viskose/Lyocell hergestellt sind, zunächst entschlichtet und gebleicht, dann thermofixiert und gegebenenfalls geschmirgelt. Nach einer Zwischentrocknung werden die „Schaftgewebe“ nach dem KKV-Verfahren mit Reaktivfarbstoffen gefärbt. Die Auswäsche der Reaktivfärbungen erfolgt auf einer kontinuierlich betriebenen Waschmaschine. Zu Beginn des Vorhabens wurde zur besseren Reinigung der gefärbten Gewebe vom anhaftenden Reaktivfarbstoffhydrolysat ein Enzymsystem eingesetzt, das zum effizienten Einsatz von Wasser und Wärmeenergie durch ein Vakuumextraktionsverfahren ersetzt wurde. Im Anschluss an die Färberei erfolgt die Appretur und Trocknung. Die Garne für die Jacquardweberei werden in einer eigenen Kreuzspulfärberei gefärbt. Die Jacquardgewebe werden ebenfalls entschlichtet und anschließend sofort appretiert. Die Strickwaren werden auf diskontinuierlich arbeitenden Jets ausgewaschen und aviviert. Anschließend erfolgen die Trocknung und eine eventuelle technische Ausrüstung.

Nachfolgend ist der Produktionsablauf für die Herstellung von Oberstoff-Geweben (linke Seitenhälfte: Fashion Fabrics und Inlett) und von Maschenware (rechte Seitenhälfte: Matratzenstoffe) schematisiert. Der Übersicht wegen sind nur die drei grundsätzlichen Arbeitswege dargestellt. Es gibt eine große Zahl von Varianten. So werden Gewebe, die an anderer Stelle hergestellt wurden, sofort für die Senge/Imprägnierung eingeteilt und nehmen ab dort den Warenweg für Oberbekleidungsstoffe oder für Inlett. Abwässer entstehen in den Bereichen: Garnfärberei, Schlichterei (beim Reinigen der Ansatzgefäße und des Schlichtetroges, dabei fallen auch Restschlichten mit sehr hohen CSB-Werten an), Senge/Imprägnierung (beim Ablassen und Reinigen des Imprägniertroges), Entschlichtung/Bleiche, KKV-Färben und Jet-Wäsche sowie beim Reinigen der Foulardtröge der Spannrahmen am Ende der Appreturprozesse.

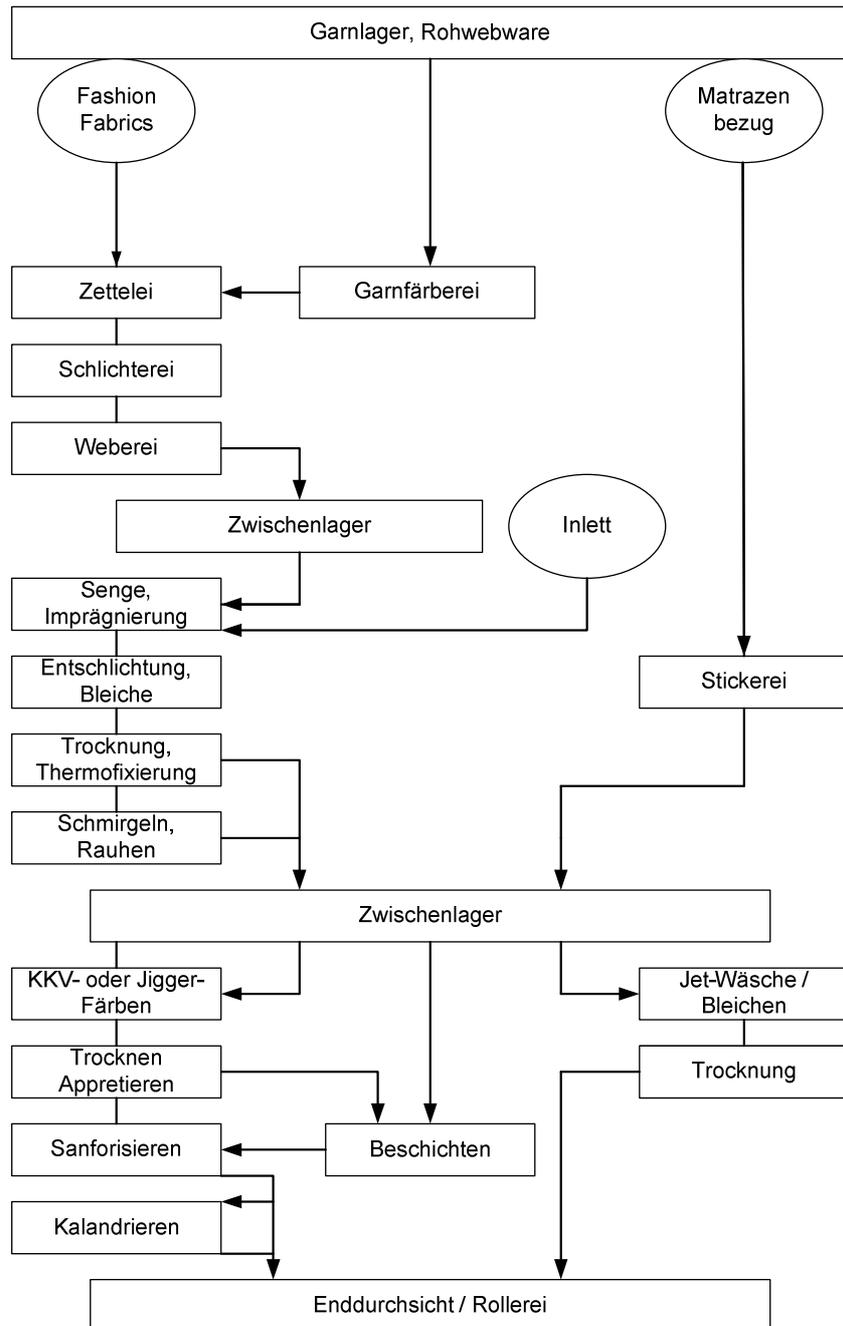


Abbildung 5.1: Schema zum Produktionsablauf für die Gewebeerstellung [Töpfer]

5.2 Abwasserteilströme der Fa. Anton Cramer

Das nachfolgende Schema zeigt die zu Beginn des Vorhabens bestehenden Abwasserteilströme aus den abwasserrelevanten Bereichen der Textilproduktion. Die Beschaffenheit der Abwässer ist entsprechend einer Kalkulation und basierend auf Messergebnissen als Jahresdurchschnittswert dargestellt. In Abhängigkeit von der Art und Intensität der jeweiligen Prozesse kann es zu erheblichen Abweichungen hinsichtlich der CSB-Konzentration

kommen. Auch die angestrebten bzw. in der Umsetzung sich befindenden Prozessänderungen werden zu Abweichungen in der Abwassermenge und der CSB-Konzentration führen.

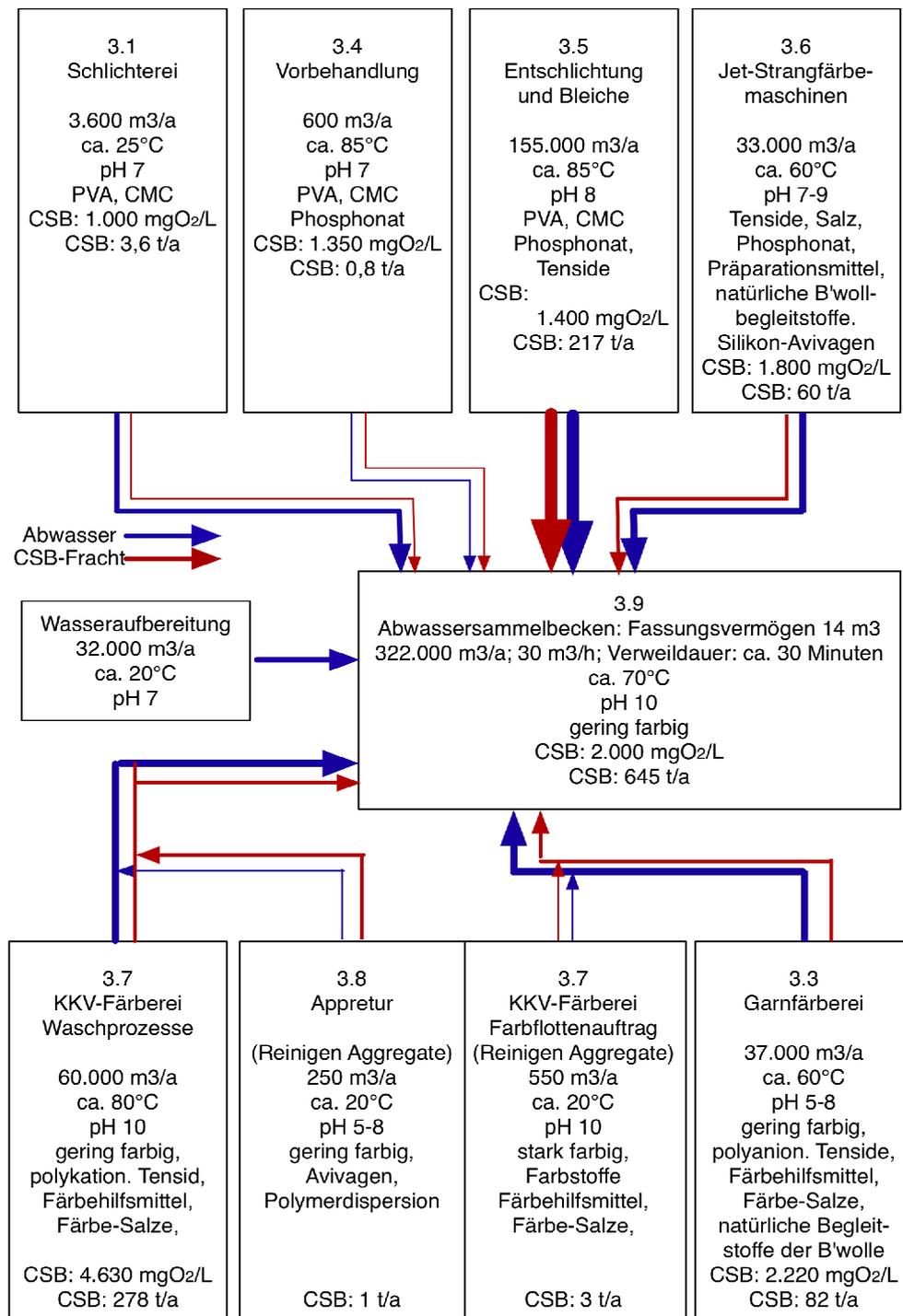


Abbildung 5.2 : Schematische Darstellung der Art und Beschaffenheit der Teilströme der abwasserrelevanten Bereiche des Textilunternehmens im Zustand vor Beginn der Projektarbeiten

Wesentliche Kohlenstofffrachten entstammen den Prozessen „Schlichterei, Entschlichtung/Bleiche“ (ca. 220 t CSB-Fracht/a; 34%), „Jet-Strangfärbemaschinen“ (ca. 60 t CSB-Fracht/a; 9%), „KKV-Färberei mit Waschprozessen“ (ca. 280 t CSB-Fracht/a; 43%) und „Garnfärberei“ (ca. 80 t CSB-Fracht/a, 12%). Drei Viertel der CSB-Fracht kommt aus den zwei Bereichen Vorbehandlung und KKV-Färberei. Die Beschaffenheit dieser beiden Abwasserteilströme ist sehr verschieden. Während die Abwässer aus der Vorbehandlung im Wesentlichen natürliche Begleitstoffe der Baumwolle und polymere Schlichtemittel, bzw. deren Abbauprodukte enthalten, sind im Abwasser der Färberei Reaktivfarbstoffhydrolysate und Färbehilfsmittel enthalten. Das Abwasser aus der Färberei ist daher auch stark farbig, die biologische Abbaubarkeit der organischen Fracht ist erfahrungsgemäß als gering einzuschätzen. Sie lässt sich jedoch durch eine oxidative Behandlung („Entfärbung“) wesentlich verbessern [Constapel]. Durch die Chemie und die Prozessbedingungen der Vorbehandlung werden die Wachse und Pektine der Baumwolle hydrolysiert bzw. wasserlöslich. Die polymeren Schlichtemittel sind entweder wasserlöslich (Polyacrylate, Polyvinylalkohol, Zellulosederivate) oder werden durch enzymatische Hydrolyse oder oxidativen Abbau in niedermolekulare, wasserlösliche Stoffe umgewandelt (Stärke und Stärkederivate). Zu diesen Stoffen bestanden zu Projektbeginn Erfahrungen zum biologischen Abbau [Eratex], die zunächst für die Biogasproduktion direkt nutzbar erscheinen. Die Abwassermenge ist jedoch mit ca. 150.000 m³/a sehr hoch und die CSB-Konzentration entsprechend niedrig.

Die beiden Teilströme von den Jet-Strangfärbemaschinen und aus der Garnfärberei wurden zunächst nicht berücksichtigt, da es sich um diskontinuierliche Veredelungsprozesse handelt, die einzelnen Prozessstufen eine sehr unterschiedliche CSB-Konzentration aufweisen und eine Trennung der Abwässer der einzelnen Stufen bisher nicht möglich war. Des Weiteren erfolgt in diesem Produktionsschritt auch eine evtl. Bleiche. Die daraus resultierende biologische Hemmung des Abwassers durch die enthaltene Restbleichflotte sowie die sehr großen Spülwassermengen, die eine Senkung der CSB-Konzentration bewirken, weisen ebenfalls darauf hin diese Teilströme für die Biogasgewinnung nicht zu verwenden.

Für die Vorbehandlung ist die Einführung eines neuen Verfahrenskonzeptes vorgesehen, das im Rahmen eines anderen Vorhabens entwickelt und erprobt werden soll.¹ Die bisherige Verfahrensweise sieht folgende Schritte vor:

Sengpassage (oberflächliches Abflämmen vorstehender Fasern vom Gewebe) mit sofort anschließender Imprägnierung der Warenbahn durch Durchleiten der Warenbahn durch eine Rollenkufe mit der wässrigen Enzymlösung, Einstellen einer Warenfeuchte (Flottenaufnahme) von 70%, Verweilen bei Raumtemperatur über 24 Stunden, danach Auswaschen und Bleiche der Baumwollwebware. Hierbei wird die gequollene bzw. enzymatisch abgebaute Schlichte auf der Waschmaschine in kontinuierlicher Arbeitsweise ausgewaschen. Diese besteht aus 3 Rollenkufen-Waschabteilen, in denen die Auswäsche der Schlichte erfolgt. Danach wird über ein Flex Snip die Bleichflotte additiv appliziert. Die Ware verweilt anschließend im Dämpfer (98°C, 3 Minuten Verweilzeit in gebundener Warenform, dadurch Vorgabe der Warengeschwindigkeit auf max. 35 m/min), um darauf folgend in drei weiteren Rollenkufenwaschabteilen wieder ausgewaschen zu werden. Der Betrieb der Waschmaschine erfolgt dreischichtig (Wirkungsgrad: 0,86). Die langsame Laufgeschwindigkeit führt zu einem geringeren mechanischen Waschwirkungsgrad, der durch eine hohe Wassermenge kompensiert wird. Der durchschnittliche Wasserverbrauch beträgt ca. 47 L/kg Ware.

Über die Einführung eines Hochleistungsimprägnierverfahrens mit oxidativer Entschlichtung wird nun die entscheidende Verbesserung erwartet. Hintereinanderfolgend soll, sofern machbar, eine Intensivvorwäsche zur Extraktion wasserlöslicher Schlichtemittel und eine Vakuum-Imprägnierung der Webware mit dem Bleichmittel vorgenommen werden. Nach einem mehrstündigen Verweilen bei Raumtemperatur kann dann die Auswäsche auf der vorhandenen Kontinue-Waschmaschine bei Kochtemperatur unter Nutzung der gesamten Waschkapazität der Anlage erfolgen. Da der bisherige Dämpfprozess, der sich limitierend auf die Kapazität der Vorbehandlung auswirkt, als Zwischenstufe des bestehenden Verfahrens aller Voraussicht nach entfällt, wird die Auswäsche mit höherer Warengeschwindigkeit sowie in einem einzigen Prozessschritt und damit mit erheblich verbesserter Wasser- und Energieeffizienz möglich sein. Die Abwässer, die bisher getrennt voneinander in den zwei Teilen der Waschmaschine anfallen, werden zukünftig in einem zusammengeführt, in dem das Washwasser im Gegenstrom zur Ware vom letzten Abteil (Neutralisation) bis zum ersten Waschabteil geführt wird, wo die höchste Rate an den von der Ware zu entfernenden

¹ NEWtexINNO - Neue Technische Textilien über innovative Veredelungsverfahren; Vorhaben im Rahmen des Förderprogramms „Zentrales Innovationsprogramm Mittelstand“ des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi); Laufzeit: 1. Juli 2009 bis 30. Juni 2011

Stoffen zu erwarten ist. Mit abnehmender Waschwassermenge bezogen auf die durchgesetzte Warenmenge wird bei unveränderter Frachtmenge (CSB) die Stoffkonzentration zunehmen.

Da es sich bei dem Hochleistungsimprägnierverfahren um ein neuartiges Verfahren handelt, die oxidative Bleiche wie auch die enzymatische Entschlichtung mit anschließender Heißbleiche in der Baumwollgewebepreparierung jedoch weit verbreitet sind, sollen zur Beurteilung der Eignung der Abwässer für eine Biogasgewinnung die Abwässer aus der bestehenden Vorbehandlung getrennt voneinander und in geeigneten Kombinationen hinsichtlich der Biogasausbeute untersucht werden. Die Kombinationen sollen so gewählt werden, dass hierüber eine Simulation der zukünftigen Abwasserverhältnisse ermöglicht wird. Daraus sollen dann Anforderungen an die Prozessbedingungen abgeleitet werden, soweit sie aus qualitativen und technischen Gründen zulässig sind. In nachfolgender Tabelle 5.1 sind die bestehenden und die zukünftigen Abwässerteilströme der Vorbehandlung zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Zusammenfassung zu Art und Beschaffenheit aller Abwässer aus der kontinuierlichen Vorbehandlung von Baumwollgeweben, aufgeteilt in ein zweistufiges Standardverfahren von enzymatischer Entschlichtung mit Heißbleiche und ein einstufiges oxidatives Entschlichtungs-/Bleichverfahren über ein Hochleistungs Imprägnierverfahren

Art des Verfahrens	Herkunft des Abwassers	Beschaffenheit des Abwassers (wesentliche Bestandteile)	Abwassermenge m ³ /d	Häufigkeit des Anfalls	CSB-Konz. mg O ₂ /L	CSB-Fracht kg O ₂ /d
Zweistufiges Verfahren 1. Stufe Imprägnieren Verweilen Schlichte auswaschen 2. Stufe Heißbleiche Auswaschen	Imprägniertrog	Enzysystem, Netzmittel, Sengstaub, abgelöste Schlichte	2	1 x täglich	ca. 4.000	8
	1. Waschabteil der Waschmaschine	Enzysystem, Netzmittel, Abgebaute Stärke (Zucker-/Stärke-derivate), Salze, Polyvinylalkohol, Schlichtewachs (Polyethylenglykol)	350	kontinuierlich	ca. 4.600	1.600
	3. Waschabteil der Waschmaschine	Salze, Rest-Peroxid, hydrolysiertes Baumwollwachs, Bleichhilfsmittel	230	kontinuierlich	ca. 2.500	580
Einstufiges Verfahren Hochleistungs-imprägnieren Oxidative Entschlichtung und Bleiche	Waschmaschine vor Imprägnierstufe	Sengstaub, oberflächlich anhaftende wasserlösliche Schlichte	35	kontinuierlich	ca. 34.300	1.200
	Imprägnierstufe (Reinigung der Anlage)	Peroxid, Natronlauge, gegebenenfalls Wasserglas Netzmittel, Tenside	3	mehrmals täglich	ca. 15.000	45
	1. Waschabteil der Waschmaschine	Netzmittel, Abgebaute Stärke (Zucker-/Stärke-derivate), Salze, Polyvinylalkohol, Schlichtewachs (Polyethylenglykol)	36	kontinuierlich	ca. 50.000	1.800
	3. Waschabteil der Waschmaschine	Wie vorher, jedoch in sehr geringer Konzentration	320	kontinuierlich	ca. 1.125	360

(Alle Wassermengen- und CSB-Frachtangaben bezogen auf einen Arbeitstag d, 280 d/a)

6 STAND DER TECHNIK

Unter dem Aspekt der Biogasgewinnung aus dem Abwasser der Textilveredlung, sind die Prozesse auszuwählen, die eine hohe Fracht an organischen Kohlenstoffverbindungen mit sich bringen. Hierzu zählen insbesondere die Prozesse der Textilveredlung von Baumwollgeweben, die in mehreren Teilschritten erfolgen. In der Vorbehandlung als erstem Schritt werden die Rohgewebe zunächst entschlichtet. Auf diesen Prozess folgt die Bleiche. Diese Prozesse, die vor dem Färben und Drucken zur Entfernung der meist naturstoffbasierten Schlichtemittel und der natürlichen Faserbegleitstoffe durchgeführt wird, führen zu einer großen Abwassermenge, die ca. 70% der CSB-Fracht aller Textilveredlungsprozesse enthält. Die Zusammensetzung der Rohbaumwolle und der auf den Kettgarnen aufgetragenen Schlichte, letztere ist für einen optimalen Webprozess erforderlich, ist mit den entsprechenden Anteilen in der Tabelle 6.1 zusammengefasst. Die organischen natürlichen Begleitstoffe der Baumwolle sind überwiegend biologisch abbaubar. Von den synthetischen Schlichtemitteln sind die Stärke, die Stärke- und Celluloseether und -ester sowie Galactomannan zumindest unter anaeroben biologischen Bedingungen gut abbaubar.

Tabelle 6.1: Zusammensetzung Rohbaumwolle und Schlichtemittel
in Anlehnung an: [Angstmann],[Meyer]

<i>Faserart und Garne</i>	<i>Art der Bestandteile</i>	<i>Anteil am Gewebe (Gew.%)</i>	<i>Ablösebedingungen</i>
Baumwolle 95% Anteil des Gewebes	natürliche Begleitstoffe (bezogen auf trockene Baumwolle)		
	Proteine (Stickstoff-Verbindungen)	1,0 - 1,9	alkalische Hydrolyse
	Wachse	0,4 - 1,2	alkalische Hydrolyse
	Salze (Ca, Mg, Fe)	0,7 - 1,6	saure oder komplexierende Lösung
Elasthan 5% Anteil des Gewebes	Pektine, Hemizellulosen	0,4 - 1,9	oxidativer Aufschluss
	Silikonöle	0,003 - 0,01	dispergierende Wäsche
Kettgarne (50% Anteil am Gewebe)	wasserlösliche Schlichte		(pH-neutrale Badbedingungen)
	Stärkeether	4 - 6	Lösezeit: 15 - 20 Sekunden
	Polyacrylat	2 - 6	Lösezeit: 10 - 15 Sekunden
	Galaktomannan	4 - 6	Lösezeit: 10 - 20 Sekunden
	Polyvinylalkohol (teilhydrolysiert, mittlere Viskosität)	2 - 6 2 - 5	Lösezeit: 40 - 80 Sekunden Lösezeit: 60 - 140 Sekunden
	Carboxymethylcellulose	5 - 8	entweder enzymatisch katalysierter oder oxidativer Aufschluss
	wasserunlösliche Schlichte		

Die restliche CSB-Fracht aus der Textilveredlung stammt überwiegend aus den Färbeprozessen als zweitem Teilschritt. Im Unterschied zum Abwasser aus der Vorbehandlung enthält das Abwasser aus der Färberei jedoch Stoffe, die weniger biologisch abbaubar sind. Neben diesen in Wasser gelösten bzw. dispergierten Kohlenstoffquellen stellen auch die

nicht mehr verwertbaren Kurzfasern und Stäube von cellulosischen Textilien, die von Spinn-, Web- sowie Rauh- und Schmirgelprozessen stammen, verwertbare Masse im Sinne der Biogasferzeugung dar. Bisher werden diese Abwässer der biologischen Abwasserreinigungsanlage und die Faser- und Staubabfälle der Abfallverbrennung zugeführt.

Es ergibt sich ein in der Abbildung 6.1 dargestellter schematisch skizzierter Zusammenhang für die Herstellung von Baumwolltextilien. Ein Teil der Abwasserströme lässt sich abtrennen und separat vorbehandeln, um in der Biogas-Anlage verwertet werden zu können. Für das Abwasser aus der Färberei muss jedoch eine Vorbehandlung vorgenommen werden, die die biologisch nicht abbaubaren Stoffe, z.B. die Farbstoffe und polymeren Dispergiermittel zunächst über ein oxidatives Verfahren in nachweislich gut abbaubare Stoffe überführt [Constapel]. Ohne diese, die Farbstoffe in ihrer aromatischen Struktur zerstörenden Behandlung ist die Stabilität der Farbstoffe gegenüber einem mikrobiologischem Abbau erfahrungsgemäß gut. Unter anaeroben Bedingungen kann es aber insbesondere bei Azofarbstoffen zur Bildung von toxischen (carcinogenen) aromatischen Aminen kommen [Gregory]. Dabei wird der Farbstoff soweit zerstört, dass seine Farbigkeit verloren geht.

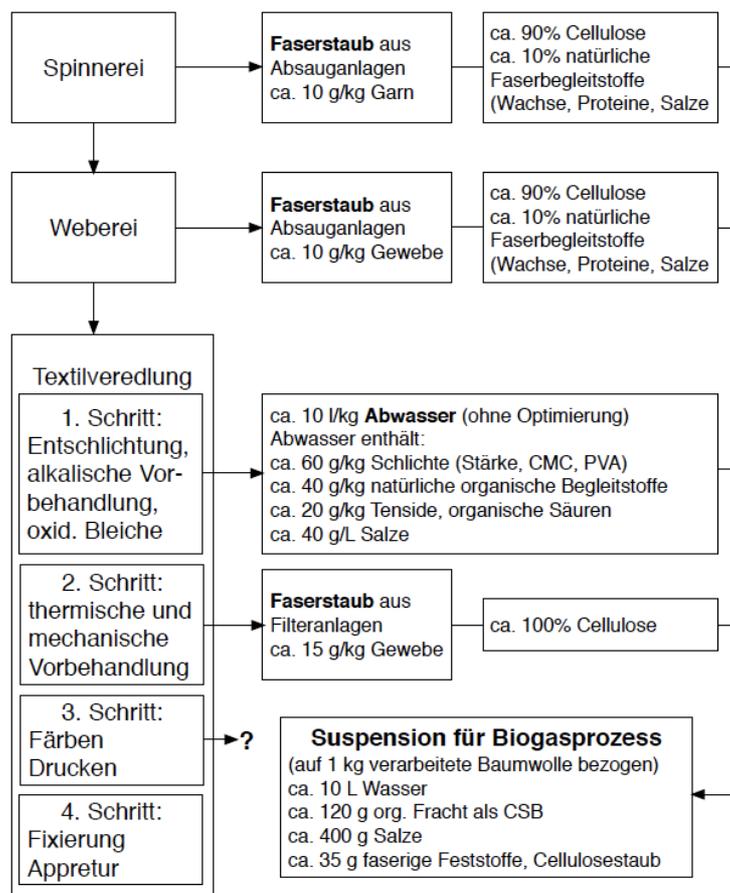


Abbildung 6.1: Bildung von Abwasserteilströmen und Staub-/Faserbatches aus der Textilveredlung für die Herstellung von Suspensionen für die Biogasproduktion

Eine Voruntersuchung zur Biogaserzeugung aus einer Mischung aus dem Abwasser der Vorbehandlung von Baumwollgeweben und aus Stäuben von der mechanischen Gewebeoberflächenbehandlung führte in einem der Gärversuche zu einer Methangasausbeute von 386 L aus 6,5 g Staub, 53,5 g Abwasser aus der Vorbehandlung mit überwiegend Polyvinylalkohol und einer CSB-Konzentration von 1.420 mg O₂/L sowie 500 mL Inoculum. Das Verhältnis von Methangas zu Kohlenstoffdioxid war bei diesem Versuch 58%/36% Anteil im Gas. Schwefelwasserstoff trat mit einem Gasanteil von 1,19 Vol.ppm auf (alle Ergebnisse in der Tabelle 2) [Senner]. Wie erwartet führen Stärkeschlichtemittel, die mit einem etwa doppelt so hohen Anteil wie Polyvinylalkohol (PVA) und Carboxymethylcellulose (CMC) auf den Kettgarnen der Gewebe vor der Entschlichtung vorliegen und bei der Entschlichtung als enzymatisch abgebaute Stärke in das Abwasser überführt werden (Tabelle 1), wegen des besseren biologischen Abbaues auch zu einer höheren Gasmenge (Versuche 2 und 4 mit Abwasser I).

Einen großen Einfluss auf die Gasausbeute hat aber auch der Baumwollstaub aus dem Schmirgelprozess, der aus sehr kleinen, zum Teil farbigen Faserfragmenten besteht und sich durch diese Struktur deutlich von den faserhaltigen Stäuben aus dem während des Webprozesses entstehenden Faserabrieb (100% Baumwolle, teils gefärbt) unterscheidet. Ähnlich aufgebaut ist der Staub, der an der Bürstanlage vor der Senge anfällt, die zur Reinigung der Gewebe von Fasern und Staub an der Gewebeoberfläche dient.

Die als Batches durchgeführten Abbautests weisen in ihrem zeitlichen Verlauf zu Beginn der Biogas-Bildung Lag-Phasen auf. Die Biogasproduktion wird beschleunigt und erreicht nach ca. 100 Stunden ihre maximale Geschwindigkeit. Bei ca. 200 Stunden erfolgen eine Verzögerung und dann ein Abklingen der Gasbildung. Bei ca. 600 h erfolgt erneut eine Beschleunigung des Wachstums und es wird noch mal ca. 50 Nm³/toTS Biogas gebildet. Das wiederholte Beschleunigen und Verzögern der Gasbildung deutet auf Adaptionsvorgänge der Biomasse hin. Vermutlich werden verschiedene Fraktionen in den Proben nacheinander abgebaut und nicht parallel.

Tabelle 6.2: Ergebnisse aus einer ersten Untersuchung zur Biogasbildung aus Suspensionen, die aus Abwasser aus der Vorbehandlung von Baumwollwebware in der Textilveredlung und mit verschiedenen Faserstäuben gemischt wurden [Senner]

	Gärversuch 1	Gärversuch 2	Gärversuch 3	Gärversuch 4
Anteil Abwasser und Abwasserart	53,5 g Abwasser I aus Entschlichtung: PVA (CMC) 1.420 mg/L CSB pH 8,2; $\mu = 400 \mu\text{S/cm}$	53,5 g Abwasser II aus Entschlichtung: Stärke 1.330 mg/L CSB pH 10,8; $\mu = 1070 \mu\text{S/cm}$	53,5 g Abwasser I aus Entschlichtung: PVA (CMC) 1.420 mg/L CSB pH 8,2; $\mu = 400 \mu\text{S/cm}$	53,5 g Abwasser II aus Entschlichtung: Stärke 1.330 mg/L CSB pH 10,8; $\mu = 1070 \mu\text{S/cm}$
Anteil Stäube	6,5 g Bürststaub vor Senge	6,5 g Bürststaub vor Senge	1,95 g Faserstaub aus Weberei und 4,56 g Faserstaub vom Schmirgeln	1,95 g Faserstaub aus Weberei und 4,56 g Faserstaub vom Schmirgeln
Menge Inoculum	500 mL	500 mL	500 mL	500 mL
Trockenrückstand	95,9%	95,9%	95,6%	95,6%
Organische Trockensubstanz (550 °C)	G92,3%	92,3%	92,1%	92,1%
Gasertrag l/kg oTS	542	614	652	638
Versuchsdauer (Tage)	37	37	37	37
Temperatur Gärversuch °C	40	40	40	40
Methan (CH ₄) Gas Vol. %	54,3	55,1	59,2	58,1
Kohlendioxid (CO ₂) Gas Vol. %	38,3	40,0	33,9	35,8
Sauerstoff (O ₂) Gas Vol. %	1,1	0,7	1	0,8
Stickstoff (N ₂) Gas Vol. %	4,3	4,2	3,3	2,9
Schwefelwasserstoff (H ₂ S) Gas Vol. ppm	1,24	1,20	1,16	1,19

Es ist durchaus möglich, dass das Biogasbildungspotenzial noch höher liegt und die Versuche vor einer erneuten Beschleunigung der Gasbildung abgebrochen worden sind. Der Abbau wird vermutlich über Induktions-/Repressions-Mechanismen gesteuert. Als Arbeitshypothese ist vorstellbar: Bei Anwesenheit von Stärke und Cellulose wird zunächst die lösliche Stärke abgebaut. Das Abbauprodukt Maltose reprimiert die Cellulase-Expression. Erst wenn die Stärke komplett abgebaut worden ist und die Maltose-Konzentration unter einen bestimmten Schwellenwert sinkt, sorgt die Basalexpression der Cellulasen für eine Akkumulation von Cellobiose. Die Cellobiose bewirkt (ggf. nach einer Lag-Phase) die Induktion weiterer Cellulasen und ermöglicht so die erneute Aufnahme des Wachstums auf Cellulose. Es kann also erwartet werden, dass eine Optimierung der Verfahrensweise und eine gezielte Auswahl und Zusammenstellung bestimmter Abwässer und Abfälle aus der Textilherstellung zu einer höheren Gasbildung führen, als dies bei den Vorversuchen erreicht werden konnte.

Die anaerobe Vergärung stellt die Umsetzung von organischem Material mit Hilfe von Mikroorganismen unter komplettem Luftausschluss zu Biogas dar. In Abhängigkeit von der eingesetzten Biomasse werden bis zu 60% Methangas und ca. 35% Kohlendioxidgas erzeugt. Darüber hinaus werden geringe Mengen von Schwefelwasserstoff, Ammoniak und anderen Spurengasen im Biogas gefunden. Bei der Vergärung landwirtschaftlicher Produkte wird beispielsweise die in der Tabelle 3 enthaltene Zusammenstellung der Gase durchschnittlich erhalten [BGW-DVGW].

Als Ausgangsstoffe für die Biogaserzeugung kommen grundsätzlich alle Arten von Biomasse in Frage, deren Hauptkomponenten Kohlenhydrate, Eiweiße, Fette, Cellulose sind. Lignin und lignininkrustierte Cellulose, die strukturgebenden Komponenten von Holz und Stroh, eignen sich aufgrund ihrer sehr langsamen Verfaulung nicht. Die für die Biogasproduktion nutzbaren organischen Stoffe sind in der Regel Rest- oder Nebenprodukte aus Primärproduktionen der Landwirtschaft, aus der industriellen Verarbeitung pflanzlicher Produkte, aus der Gemüseverarbeitenden Industrie, aus der Aufbereitung tierischer Erzeugnisse, aus der Kommunalentsorgung und aus der Landschaftspflege [Lucke].

Der erste Schritt bei der Vergärung ist die *Hydrolyse*. Hierbei werden die komplexen Verbindungen, die im Ausgangsmaterial vorhanden sind, in kleinere Einheiten wie Aminosäuren, Zucker und Fettsäure zersetzt. In der zweiten Phase, der Versäuerungsphase (*Acidogenese*) werden daraus niedermolekulare organische Säuren gebildet, z.B. Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, sowie in geringeren Mengen Alkohole, Milchsäure, Kohlendioxid und Wasserstoff. Diese Produkte erreichen nun die dritte Phase der Vergärung, die Essigsäurebildung oder *Acetogenese*. Die niederen Fett- und Karbonsäuren sowie die niederen Alkohole werden durch acetogene Bakterien primär zu Essigsäure, bzw. dessen gelöstem Salz, dem Acetat, Wasserstoff und Kohlendioxid umgesetzt. Bei der letzten Phase der Biogasbildung, der *Methanogenese*, wird aus den Produkten der Acetogenese das Methan gebildet. Die Essigsäure wird durch methanbildende Organismen direkt zu Methan umgewandelt, über diesen Weg entstehen circa 70% des gesamten Methans. Die übrigen 30% werden aus der Synthese von Wasserstoff und Kohlendioxid gebildet [Gülzow].

Tabelle 6.3: Zusammensetzung von Biogas aus der Vergärung landwirtschaftlicher Produkte
[BGW-DVGW]

	Biogase Schwankungsbreite	Durchschnitt	Auslegungsgrundlage	
			Gülle-BGA	NaWaRo-BGA
Methan	45 - 70%	60%	57,0%	53,0%
Kohlendioxid	25 - 55%	35%	39,7%	43,7%
Stickstoff	0,01 - 5%	1%	< 0,01%	
Sauerstoff	0,01 - 2%	0,3%	< 0,01%	
Schwefelwas- serstoff	10 - 30.000 mg/m ³	500 mg/m ³	3.034 mg/m ³ bzw. 2.000 ppmV	
organischer Schwefel	< 0,1 - 30 mg/m ³	< 0,1 mg/m ³	vernachlässigt	
Ammoniak	0,01 - 2,5 mg/m ³	0,7 mg/m ³	vernachlässigt	
BTX	0,1 - 5 mg/m ³	< 0,1 mg/m ³	vernachlässigt	
Siloxane	0,1 - 5 mg/m ³	< 0,1 mg/m ³	vernachlässigt	
Wasserdampf <small>(bei 25°C und 101,3 kPa)</small>	100% r. F. 3,1%	100% r. F. 3,1%	100% r. F. 3,1%	

Für die am Abbauprozess beteiligten Mikroorganismen ist es notwendig, dass stabile Umgebungsbedingungen herrschen. Deshalb sollten kritische Parameter, wie zum Beispiel

- der Wassergehalt,
- der Sauerstoffgehalt,
- die Temperatur,
- der pH-Wert
- die Nährstoffversorgung
- die Raumbelastung und die Verweilzeit

regelmäßig überwacht werden, um optimale Lebensbedingungen für die Bakterien zu gewährleisten. Weichen die Betriebsparameter zu weit von Optimum ab, kommt es zu einer Hemmung des Prozesses.

Grundsätzlich wird zwischen der Nass- und der Trockenfermentation unterschieden, da sich aufgrund des unterschiedlichen Feuchtegehaltes auch Unterschiede in dem Verfahren ergeben. Bei einem Trockenmassegehalt bis ca. 15% spricht man von einer Nassfermentation, hierbei liegt das Substrat in einer breiigen, fließfähigen Konsistenz vor. Bei der Trockenfermentation ist das Substrat noch stichfest und nicht pump- oder fließfähig, sein Trockenmassegehalt liegt zwischen 20 und 40%. Trotz der Unterscheidung ist es wichtig, dass bei beiden Verfahren die Bakterien, die an einem Vergärungsprozess beteiligt sind, immer einen ausreichenden Flüssigkeitsanteil von mindestens 50% besitzen. In der Praxis sind zum aktuellen Zeitpunkt die Nassvergärungsverfahren am meisten verbreitet.

Methanbakterien sind auf eine sauerstofffreie Lebensumgebung angewiesen; ein geringer Sauerstoffeintrag kann zu einer erheblichen Hemmung führen. Fakultativ anaerob lebende Bakterien können sowohl unter Sauerstoffeinfluss als auch vollkommen ohne Sauerstoff überleben und den eingetragenen Sauerstoff verbrauchen, ehe er auf die Methanbakterien hemmend wirken kann [Gülzow].

Hinsichtlich der Temperaturführung des Gärprozesses kann man die Bakterien in drei Gruppen einteilen.

Die *psychrophilen Bakterien* haben ihr Leistungsoptimum bei Temperaturen bis ca. 25°C. Bei diesen niedrigeren Temperaturen entfällt zwar ein zusätzliches Erwärmen des Substrates im Fermenter, jedoch sind Abbauleistung und Gasausbeute stark vermindert.

Die am meisten verbreiteten Methanbakterien, die so genannten *mesophilen Bakterien*, haben ihr Wachstums- und Leistungsoptimum in einem Temperaturbereich zwischen 32°C und 42°C. Da bei den Abbauprozessen keine Wärme freigesetzt wird, müssen je nach Umgebungstemperatur Maßnahmen vorgesehen werden, die eine Regelung der Temperatur ermöglichen. Mesophil arbeitende Anlagen weisen eine hohe Prozessstabilität und eine gute Gasausbeute auf.

Thermophile Bakterien haben ein relativ hohes Temperaturoptimum bei 52°C bis 57°C. Bei dieser Temperatur findet eine Hygienisierung des Substrates statt, wodurch gesundheitsschädliche Keime abgetötet werden. In diesem Temperaturbereich werden auch die höchsten Gasausbeuten erreicht. Allerdings gilt der Prozess als störanfällig und macht für die Temperaturkonstanz die Zuführung großer Mengen an Fremdenergie notwendig [Gülzow].

Das pH-Optimum der hydrolisierenden und der säurebildenden Bakterien liegt bei pH 4,5 bis pH 6,3. Der pH-Wert darf bei diesen Bakterien geringfügig überschritten werden, da eine nur geringe Hemmung der Bakterienaktivität auftritt. Weniger tolerant sind die essig-

säure- und methanbildenden Bakterien, sie brauchen einen pH-Wert im neutralen Bereich zwischen pH 6,8 bis pH 7,5. Bei einem Gärprozess ist dieser pH-Bereich der Richtwert. Anders als bei Temperatur stellt sich der pH-Wert innerhalb eines Systems bei einer ausgewogenen Biomassezuführung selbstständig ein, da die alkalischen und sauren Abbauprodukte der einzelnen Phasen ein Gleichgewicht herstellen [Gülzow].

Zusammensetzung und der Nährstoffgehalt des Inputmaterials sind für die Gasausbeute wesentlich. Neben den Anteilen an Fetten, Proteinen und Kohlenhydraten ist ein ausgewogenes Kohlenstoff/Stickstoff-Verhältnis des Substrates entscheidend. Um die Methanausbeute nicht durch Überfluss- oder Mangelzuführung zu gefährden, sollte das Kohlenstoff/Stickstoff-Verhältnis im Bereich zwischen C/N = 10 bis 45 liegen. Um eine geeignete Nährstoffversorgung zu gewährleisten, sollten die Kohlenstoff:Stickstoff:Phosphor:Schwefel-Anteile bei C:N:P:S = 600:15:5:3 liegen. Eine optimale Abbaurate bzw. einen möglichst hohen Gasertrag erfordert die Anwesenheit von Spurenstoffen wie Eisen, Nickel, Kobalt und andere Schwermetalle [Wetter 2004].

Die Raumbelastung bzw. die Substratkonzentration sowie die Verweilzeit im Fermenter sind wichtige Indikatoren für die Prozessstabilität und die Gasausbeute und die Rentabilität einer Biogasanlage. Eine hohe Substratkonzentration fördert den Gasertrag und minimiert das benötigte Reaktorvolumen. Dies führt zu geringeren Investitionskosten und kürzeren Verweilzeiten. Wird die Verweilzeit allerdings zu kurz gewählt verringert sich die Abbaurate, d.h. das Substrat kann nicht vollständig abgebaut werden [Wetter]. Die Raumbelastung wird nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$B_R = \frac{\text{kg oTS} / \text{d}}{V_R} = \frac{\text{kg oTS}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}}$$

Darin bedeuten:

B_R : Faulraumbelastung

oTS: Anteil organischer Trockensubstanz im Frischsubstrat

V_R : Volumen des Reaktors

Die hydraulische Verweilzeit beschreibt die Zeitdauer, die ein zugeführtes Substrat bis zu seinem Austrag im Fermenter verbleibt und berechnet sich aus dem Reaktorvolumen im Verhältnis zur zugeführten Substratmenge. Sie wird nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$t_v = \frac{V_R}{\dot{V}} = \frac{[\text{m}^3]}{[\text{m}^3/\text{d}]} = \text{d}$$

Darin bedeuten:

t_v : hydraulische Verweilzeit

V_R : Volumen des Reaktors

\dot{V} : täglich zugeführter Volumenstrom

Die Verweilzeit wird im Allgemeinen so gewählt, dass durch den ständigen Austausch des Reaktorinhalts nur ein begrenzter Teil der Biomasse ausgespült wird. Die Verdopplungszeit bei vielen anaeroben Bakterien liegt bei zehn Tagen und länger, deshalb sollte für einen stabilen Prozess die Verweilzeit mindestens 20 Tage betragen. Die Raumbelastung und die hydraulische Verweilzeit stehen in einem engen Zusammenhang, da mit steigender Raumbelastung mehr Material dem Fermenter zugeführt wird und so die Verweilzeit abnimmt. Beide Parameter sollten daher konstant auf einem Niveau gehalten werden. Auch sind abrupte Wechsel zu vermeiden, um einen gleichförmigen Gärprozess einhalten zu können.

Für den reibungslosen Abbau und eine hohe Biogasproduktion ist eine gute Durchmischung von Bakterien und Substrat im Fermenter notwendig. Eine unzureichende Durchmischung des Reaktorinhaltes führt eventuell zu einer Schichtbildung. Die Bakterien befinden sich hierbei aufgrund ihrer höheren Dichte im unteren Teil, während das abzubauen Substrat sich weiter oben befindet. Im schlimmsten Fall kommt es zu einer Schwimmschicht, die schnell aushärtet, den Gasaustritt verhindert und dadurch zu einer Schädigung der Anlage führen kann. Da insbesondere die acetogenen und die methanogenen Bakterien in einer engen Symbiose leben und auf ihren engen Kontakt angewiesen sind, ist für die Durchmischung ein Kompromiss zu finden der beiden Bedingungen gerecht wird. Das kann einerseits ein langsam arbeitendes Rührwerk sein oder durch Rührwerke gewährleistet werden, welche nur in kurzen Intervallen arbeiten. Die Qualität der Durchmischung lässt sich zum Beispiel durch einen Vergleich des pH-Wertes im unteren und im oberen Bereich des Fermenters überprüfen. Treten bei den Messungen deutliche Unterschiede auf, lässt dies auf eine schlechte Durchmischung schließen [Wetter].

Durch Hemmstoffe verursachte Prozessstörungen führen zu einer Verminderung der Gasproduktion bzw. der Abbaurate. Viele Stoffe können schon in geringen Konzentrationen hemmend auf den Stoffwechsel der Mikroorganismen wirken. Man unterscheidet zwei Arten von Hemmstoffen, die einen gelangen durch Substratzugabe in den Fermenter, die anderen

entstehen während des Abbauprozesses als Zwischen- oder auch Endprodukte (Beispiel H_2S als Abbauprodukt von schwefelhaltigen Verbindungen wie Sulfat oder Keratin).

Tabelle 6.4: Schädigende Konzentration ausgewählter Hemmstoffe [Gülzow]

Hemmstoff	Konzentration	Einheit
Natrium	6 - 30	g/L
Kalium	3	g/L
Calcium	2,8	g/L $CaCl_2$
Magnesium	2,4	g/L $MgCl_2$
Ammonium	2,7 - 10	g/L
Ammoniak	0,15	g/L
Schwefel	50	mg/L H_2S
	100	mg/L S_2
	160	mg/L Na_2S
Schwermetalle (freie Ionen)	10	mg/L Ni
	40	mg/L Cu
	130	mg/L Cr
	340	mg/L Pb
	400	mg/L Zn

Essentielle Spurenelemente wie Natrium, Kalium, Calcium oder Magnesium können bei höheren Konzentrationen toxisch auf die Mikroorganismen wirken. Niedrigere Konzentrationen können vom System aufgefangen werden, da sich die Bakterien bis zu einer gewissen Konzentration anpassen können. Die Konzentration, bei der eine Schädigung der Biologie eintritt, sicher zu ermitteln ist schwierig, da jedes System unterschiedlich reagiert. Einige Hemmstoffe und deren hemmende Konzentration sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Prozesshemmende Stoffe müssen nicht zwangsläufig von außen eingebrachte Stoffe sein. Bei einer Abweichung der Umgebungsparameter (z.B. Temperatur, pH-Wert, etc.) werden zuerst die empfindlichsten Methanbakterien den Abbau des organischen Materials einstellen. Die Bakterien der Hydrolyse und der Acidogenese sind in dieser Hinsicht weniger spezialisiert und arbeiten trotz abweichender Milieubedingungen zunächst weiter. Die dadurch gebildeten Säuren lassen den pH-Wert im Fermenter jedoch absinken und verstärken somit den Effekt der Hemmung bei den empfindlichen Methanbakterien. Durch die Verschiebung des pH-Wertes verlagern sich die chemischen Gleichgewichte im Reaktor und führen zur vermehrten Bildung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Durch regelmäßige Kontrolle

des pH-Wertes und der Gasausbeute kann daher auf mögliche Schädigungen der Biologie zurückgeschlossen werden. In den meisten Fällen hat es sich als wirksam zur Beseitigung einer Hemmung erwiesen, wenn die Substrateinfuhr gedrosselt oder kurzfristig gestoppt wird. Die Bakterien erhalten dadurch die Gelegenheit, eine Anhäufung von Zwischenprodukten abzubauen und das Ungleichgewicht auszugleichen.

Die Umwandlung von organischem Material in Methan wird schon seit mehr als 100 Jahren genutzt und wurde anfänglich in der Klärtechnik eingesetzt. Seit ungefähr 50 Jahren hat auch die Landwirtschaft diese Technik für sich entdeckt und nutzt sie für die Erzeugung und energetische Verwertung von Biogas. Das Interesse an der Biogastechnik wird vor dem Hintergrund einer Verknappung und damit auch Verteuerung der verfügbaren Gasressourcen und einer aktuellen politischen Unterstützung für die Gewinnung von Energie aus nachwachsenden Rohstoffen durch die Gesetzgebung (Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien [EEG]) weiter zunehmen [EEG 2009]. Mit dem EEG, das am 01. Januar 2009 in Kraft getreten ist, werden nicht nur umwelt-, klima- und ressourcenschonende Aspekte in den Vordergrund gestellt, sondern auch wirtschaftliche Anreize zum Betrieb von Biogasanlagen gegeben [EU-Consult].

Industrielle Abfälle und Abwässer werden bisher nur vereinzelt zur Biogaserzeugung angewendet [HASTENTEUFEL]. Insbesondere sind die Abwässer aus der Lebensmittelherstellung und Lebensmittelverarbeitung geeignet [BIOGAS]. So werden im Industriepark Höchst pro Jahr in einer Co-Fermentationsanlage 90.000 t unterschiedliche organische Abfälle (z.B. Schlachthofabfälle) mit 350.000 t Klärschlamm (TS = 5%) aus der zentralen Abwasserreinigungsanlage des Industrieparks fermentiert. 30.000 m³/Tag Biogas werden produziert und in Blockheizkraftwerken in jeweils ca. 4 Megawatt Strom und Wärme umgewandelt [HASTENTEUFEL].

Die auf dem Markt verfügbare Anlagentechnik zur anaeroben Fermentation weist daher ein breites Spektrum technischer Möglichkeiten auf und kann in verschiedenen Verfahrensvarianten eingesetzt werden. Welche verfahrenstechnische Ausrüstung für eine Anlage gewählt wird, hängt im Wesentlichen von den eingesetzten Substraten ab. Die Menge sowie die Beschaffenheit des Substrates bestimmen die Dimensionierung aller Aggregate und Behältervolumina und die Auslegung der Verfahrenstechnik. Dazu besteht inzwischen eine umfangreiche Erfahrung [EU-Consult].

Die Energiegewinnung aus Prozessabwasser der Lebensmittel verarbeitenden Industrie mittels Anaerobtechnik ist inzwischen mehrfach anzutreffen und wird mit gutem Erfolg prakti-

ziert. Beispiele sind einem Bericht zu entnehmen [Krüger], so zur Behandlung von Abwasser aus der Süßwarenherstellung, der Kartoffelstärkegewinnung und der Fruchtgetränke- und Aromastoffherstellung. Die anaeroben Abwasserbehandlungsanlagen sind aus folgenden Stufen aufgebaut: einer Vorklärstufe, der Vorversäuerung, dem eigentlichen Anaerobreaktor nach dem UASB-Verfahren, einer aeroben Nachbehandlung und einem Nachklärbecken. Die spezifische Gasproduktion liegt durchschnittlich bei $0,35 \text{ m}^3/\text{kg CSB Zulauf}$. Die CSB-Zulaufkonzentration liegt zum Teil unter $3.000 \text{ mg O}_2/\text{L}$.

Im Vergleich zu Abwässern aus der Lebensmittelproduktion sind die Abwässer aus der Textilproduktion wesentlich uneinheitlicher, unterliegen starken täglichen Schwankungen und sind hinsichtlich der Inhaltsstoffe sehr komplex. Beim anaeroben Farbstoffabbau erfolgt kein vollständiger Abbau. Es können aromatische Amine und phenolische Stoffe entstehen. Daher soll vor einer Zuleitung der konzentrierten farbigen Abwässer in die Biogasanlage eine Ozonvorbehandlung erfolgen, die soweit durchgeführt wird, dass die aromatischen Molekülteile der Farbstoffe aufgebrochen sind (= Entfärbung) und als oxidative Abbauprodukte kurzkettige aliphatische Carbonsäuren, Aldehyde und Alkohole gebildet wurden.

Abwasser aus der Textilveredlung bietet andererseits den Vorteil, dass es zusätzlich zu den für die Biogasproduktion geeigneten organischen Stoffen auch Wärme mitbringt, die im Biogasprozess dann eingespart werden kann. Außerdem ist der in der Textilherstellung anfallende cellulosische Abfall häufig von hoher Reinheit. Cellulosische Fasern lassen sich auch aus Mischungen mit synthetischen Polymeren durch mikrobielle Hydrolyse herauslösen [HUBER], [BALASUB]. Aber auch Abwasser aus der Wäsche von elastischen Waren aus Synthefasergarnen, das Präparationsmittel und Mineralöle enthält, lässt sich anaerob abbauen und führte in einer thermophilen Anaerobiologie (55°C , textiles Festbett) zu einer Biogasmenge von ca. $90 \text{ L/g TOC}_{\text{eli}}$ [LINKE]. In dem Vorhaben konnte jedoch nicht untersucht werden, ob durch eine Optimierung des Verfahrens einer auf einem textilen Träger, auf den Braunkohlekokspartikel aufgerieselt waren, beruhenden Anaerobiologie eine Steigerung der Biogasausbeute zu erzielen ist. Auch erscheint die TOC-Konzentration der Abwässer aus der Waschmaschine mit ca. 500 mg/L TOC bzw. des Konzentrates von der Membranfiltration der farbigen Abwässer mit ca. 1.100 mg/L TOC ungünstig. In Koppelung mit einer nachfolgenden Ultrafiltration konnte im Pilotmaßstab eine CSB-Reduktion von 86% erzielt werden [LINKE].

Die anaerobe Co-Fermentation von konzentrierten Abwässern aus der Textilindustrie in (kommunalen) Faulturmanlagen wurde bzw. wird vereinzelt durchgeführt, um insbesondere eine CSB-Reduktion und Entfärbung des Abwassers vor der aeroben biologischen

Behandlung zu erreichen. Ein Vorläuferprojekt, das die Untersuchung der Abwässer eines Herstellers von Technischen Textilien aus 100% Baumwollgeweben zum Ziel hatte und bei dem nur Abwasser aus der Wäsche/Entschlichtung (ohne Bleiche) der Gewebe anfiel, hatte zum Ergebnis, dass das dort erzielte Waschwasserkonzentrat als „biologisch gut abbaubar“ eingestuft wurde, keine Hemmwirkung gegenüber einer anaeroben biologischen Behandlung aufwies und daher als geeignet erschien, um dem Faulturm der kommunalen Kläranlage zugeführt zu werden. Damit wäre eine erhebliche Entlastung der aeroben biologischen Stufe des Klärwerkes erreicht worden [ERATEX]. In diesem Vorhaben wurden Waschprozesse von der Baumwollgewebevorbehandlung zur Prozessoptimierung untersucht. Hierbei bestand das Ziel in einer Konzentratbildung, um eine getrennte Behandlung der biologisch gut abbaubaren Inhaltsstoffe vom übrigen Abwasser des Betriebes zu ermöglichen. Für eine externe Behandlung des Konzentrates ist eine vorrangige Bedingung, dass die Menge des Konzentrates möglichst gering gehalten wird, demzufolge eine möglichst hohe CSB-Konzentration angestrebt wird. Für die Aufkonzentrierung wurden die Ultrafiltration und die Vakuum-Extraktion erprobt. Mit der Ultrafiltration erfolgte eine Trennung der polymeren Schlichtemittel (überwiegend Stärkeprodukte und Polyvinylalkohol) von niedermolekularen tensidischen Komponenten des Waschwassers. Das Konzentrat wies eine hohe Viskosität („dickflüssig“) auf.

Aufgrund der Analysen typischer Konzentrate wird folgende stoffliche Zusammensetzung erwartet:

Trockenrückstand	ca. 12%
Glühverlust des Trockenrückstandes	ca. 75%
Gesamt-Schwefel (Bromoxidation)	bis 500 mg/L
Arsen	< 1,00 mg/L
Blei	< 1,00 mg/L
Cadmium	< 0,0500 mg/L
Chrom	< 0,500 mg/L
Kupfer	< 0,500 mg/L
Nickel	< 0,500 mg/L
Quecksilber	< 0,100 mg/L
Zink	< 1,0 mg/L
AOX	< 0,5 mg/L
DOC	ca. 50.000 mg/L
TOC	ca. 55.000 mg/L
Chlorid	< 1.000 mg/L
CSB gesamt	ca. 110.000 mg/L
Stickstoff, ges. geb.	ca. 2.000 mg/L
Phosphor, ges.	ca. 100 mg/L

Für die Behandlung von farbigen Abwässern werden Flockungsverfahren bevorzugt angewendet. Vor einer Einleitung der durch eine Flockung entfärbten Abwässer erfolgt eine Trennung der Flocken vom gereinigten Abwasser, beispielsweise über eine Flotation. Die Schlammabtrennung und -entsorgung ist daher in der Regel bei einer ökologischen und ökonomischen Wertung des Verfahrens mit zu berücksichtigen [IVU-Textil]. Stand der Technik zur Entfärbung farbiger Abwässer aus der Reaktivfärberei ist die Flockung mit kationischen Polymeren, die als Verfahren nicht nur für das Gesamtabwasser, sondern auch für Teilströme der Färberei vorgeschlagen wird [Förster].

Bei diesem Verfahren handelt es sich um eine additive Maßnahme, für die ein zusätzlicher Aufwand erforderlich wird: Chemikalien werden benötigt, Anlagen müssen bereitgestellt und betrieben werden. Der Ablauf der Fällung/Flockung ist weniger toxisch als der Zulauf, aber er enthält Salze und ist für eine Rückführung in die Produktion nicht geeignet. Zusätzlich fällt ein Schlamm an, der weiterbehandelt und entsorgt werden muss.

Als Ersatz für die Flockungsbehandlung von Abwässern aus der KKV-Färberei der Baumwollgewebe mit Reaktivfarbstoffen wird die Ozonung vorgeschlagen. Die batchweise Ozonung farbiger, konzentrierter Abwässer wurde als Verfahren im Rahmen eines Forschungsprojektes entwickelt [WEDECO]. Hierbei zeigt sich, dass die Behandlung der konzentrierten Farb-abwässer aus der Färberei mit Ozon zu einer vollständigen Entfärbung und guten biologischen Abbaubarkeit der oxidativ zerstörten Farbstoffe führt. Zur Kalkulation der CSB-Fracht können folgende Annahmen gemacht werden:

Die KKV-Färbung sieht drei Schritte vor. Zuerst wird die alkalische Farbstofflösung auf das Gewebe gleichmäßig aufgetragen (Klotzprozess). Nach einem anschließenden Verweilen bei Raumtemperatur (Kaltes Verweilen) wird als dritter und letzter Schritt ein kontinuierlicher Waschprozess angeschlossen. Ca. 15% des Reaktivfarbstoffes fallen als Hydrolysat an und sind im Waschprozess von der Ware zu entfernen. Außerdem fällt ein konzentriertes Farb-abwasser bei der Reinigung des Farbauftragwerkes an. Beim Kontinewaschprozess fallen bei einem Wasserverbrauch von ca. 5 L pro 1 kg Ware zum Waschen 15.500 m³ Abwasser pro Jahr an. Die Farbstoffhydrolysat-Konzentration im Abwasser liegt bei 3 bis 10 g Farbstoff/1 L, durchschnittlich 8,5 g/L. Das Abwasser ist tief farbig und alkalisch (pH > 10). Zu dem Abwasser aus dem Waschprozess wird eine Spülwassermenge von ca. 5.000 m³/a zugefügt.

Die Ergebnisse des Vorläuferprojektes [WEDECO] lassen erwarten, dass das farbige Abwasser, das aus einer Mischung aus dem Abwasser der Waschmaschine und dem Abwasser von

der Reinigung des Auftragwerkes besteht, im Batchverfahren bei einer Temperatur von 60°C (das aus dem Waschprozess mit einer Temperatur > 60°C kommende Abwasser muss nicht gekühlt werden) vollständig entfärbt wird und sich sogar noch für eine Wiederverwendung als Spülwasser eignet. Durch den Verzicht auf Flockungsmittel, die erhebliche Reduktion der CSB-Fracht im Abwasser und auch durch das Recycling des entfärbten Abwassers liegen voraussichtlich wirtschaftlich günstige Bedingungen vor. Eine erhebliche Entlastung der Kläranlage wird nicht nur durch das nicht mehr zugeleitete Flockungsmittel, sondern auch durch eine verbesserte biologische Abbaubarkeit der oxidativen Farbstoffabbauprodukte erreicht werden. Es wird erwartet, dass dieses Abwasser auch für die anaerobe Behandlung zur Biogasgewinnung geeignet ist.

7 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG UND -BEDINGUNGEN DER GÄRPROZESSE

Der Biogasertrag eines Abwassers hängt von vielen Faktoren, wie seiner Zusammensetzung in Bezug auf vergärbare Stoffe und möglicherweise hemmenden Stoffe ab. Eine Abschätzung durch Standardwerte oder über beschreibende Parameter, wie den chemischen Sauerstoffbedarf (CSB), ist grundsätzlich möglich und üblich. Bei unbekanntem oder komplexeren Zusammensetzungen empfiehlt sich die Vergärung einer repräsentativen Probe und der Aufnahme der Menge und Qualität des dabei entstehenden Biogases.

Um den möglichen Gasertrag zu bestimmen, wurden so ausgewählte Abwässer und Einsatzstoffe der Produktion in einem Batch-Versuchsaufbau untersucht. Das verwendete Verfahren ermöglicht neben dem tatsächlichen Biogasertrag nicht nur eine Einschätzung auf die anaerobe biologische Abbaubarkeit eines Substrates, sondern auch eine qualitative Beurteilung der Abbaugeschwindigkeit. Abbildung 7.1 zeigt den eingesetzten Versuchsstand nach VDI 4630 „Vergärung organischer Stoffe“.

Es werden für die Versuche verschiedene Apparaturen, die in den nächsten Abschnitten erläutert werden, eingesetzt.



Abbildung 7.1: Versuchsstand zur Biogasbestimmung

7.1 Gärflaschen

Da die zu untersuchenden Proben und Abwässer keine biogasbildenden Bakterien enthalten, werden diese im Batchversuch zugesetzt. Dazu werden die Proben mit einem geeigneten Impfschlamm versetzt. Die Einwaage der Probe und des zuzumischenden Impfschlammes richtet sich nach der organischen Trockensubstanz der jeweiligen Probe. Als Impfmateriale (Inokulum) wurde hier Faulschlamm aus dem Faulturm der kommunalen Kläranlage Burgsteinfurt eingesetzt, da dieser sich über die Zeit erfahrungsgemäß nur wenig verändert und somit eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse ermöglicht. Ebenso ist eine breite Biozönose durch die Vielzahl an Abwässern der Kläranlage und eine damit verbundene gute Abbaubarkeit der Proben zu erwarten.

Während der Vergärung müssen die Proben auf einer gleichbleibenden Temperatur von 40 °C gehalten werden. Die Behälter stehen dazu in einer Edelstahlwanne, die über Silikonöl und einen eingehängten Thermostat die Gärflaschen erwärmt.

Die Abbildung 7.2 zeigt die verwendeten 1.000 ml Gärsubstratflaschen. Die Flaschen sind über eine Schlaucholive und einen Tygenschlauch an den Gassammelbehälter angeschlossen. Hier wird das entstehende Biogas während des Versuchszeitraums gesammelt, protokolliert und auf seine Anteile an Methan, Kohlenstoffdioxid und Sauerstoff analysiert.



Abbildung 7.2: Fermenterbehälter

7.2 Gassammelbehälter

Die Gassammelbehälter bestehen aus 1.000 ml Messzylindern, die mit der offenen Seite in ein mit angesäuertem Wasser gefüllten Metallbecken gestellt werden. Am Kopf des Zylinders wurden, wie in Abbildung 7.3 dargestellt, eine Glasolive zur Aufnahme und ein Kegelhahn zur Entnahme des Biogases angebracht. Das Gas wird bis zu einem Volumen von 900 ml gesammelt, analysiert und anschließend abgesaugt. Die Analyse des Gases erfolgt mittels IR-Spektroskopie mit einem Handanalyse-Gerät. Bestimmt werden der Methan- und der Kohlenstoffdioxid-Anteil im Gas.

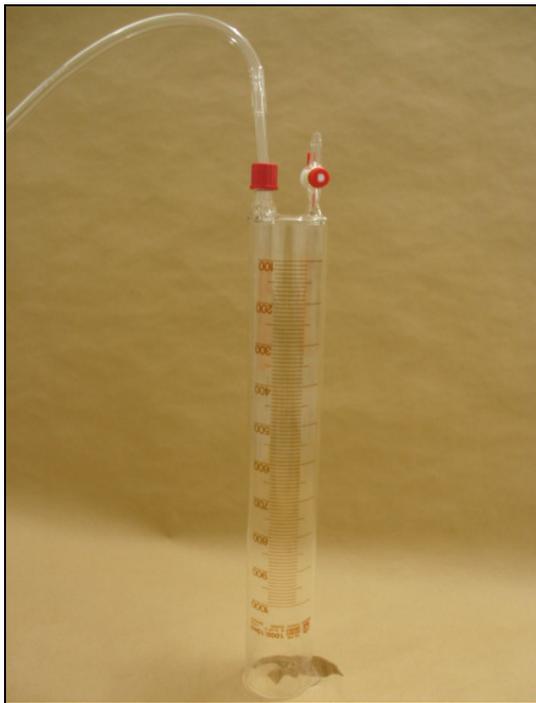


Abbildung 7.3: Gassammelbehälter

Durch den Kegelhahn wird der Gassammelbehälter mit Hilfe einer Vakuumpumpe mit angesäuertem Wasser bis zur 100 ml Markierung gefüllt. Als Sperrflüssigkeit wurde zur Vermeidung von Kalkablagerungen destilliertes Wasser genommen. Angesäuert wurde mit Salzsäure auf einen pH-Wert zwischen 2 - 3, um eine Absorption des im Biogas enthaltenen Kohlenstoffdioxids zu verhindern, damit die Biogasmengenmessung nicht verfälscht wird. Das erzeugte Biogas gelangt über die Glasolive in den Messzylinder und verdrängt die Sperrflüssigkeit. Das gebildete Gasvolumen kann über die Skalierung des Messzylinders abgelesen und protokolliert werden.

Weil davon auszugehen ist, dass in den ersten Tagen der Vergärung eine hohe Gasentwicklung zu beobachten ist, wird die Einwaage an organischer Trockensubstanz in den Versu-

chen auf die zu erwartende Gasmenge angepasst, so dass maximal einmal am Tag Gas entnommen werden muss.

7.3 Impfmateriale (Inokulum)

Als Impfschlamm wurde unbehandelter Faulschlamm aus der kommunalen Kläranlage Burgsteinfurt, der keiner offensichtlichen Hemmung unterlegen ist, eingesetzt. Derartige Schlämme kommen aufgrund ihrer Natur mit einer Vielzahl an Substanzen in Kontakt und bilden somit ein Inokulum, das eine breit angepasste Biozönose enthält. Der Impfschlamm soll einen organischen Trockensubstanzgehalt (oTS) von über 50% des TS-Gehaltes aufweisen. Vor dem Einsatz im Gärversuch ist der Impfschlamm bei Testtemperatur eine Woche lang zu lagern, um durch eine Hungerphase seine Eigengasproduktion ausreichend abzusenken. Der Impfschlamm wird vor dem Einsatz von groben Verunreinigungen befreit und gut durchmischt, um eine einheitliche Einwaage gewährleisten zu können [VDI 4630].

Bei der Festlegung, wie viel Substrat und Impfschlamm in einen Gäransatz eingewogen werden, gilt es folgende Rahmenbedingungen einzuhalten:

- Um eine ungehemmte Gasbildung im Gäransatz zu ermöglichen, darf das Substrat im Verhältnis zum Impfschlamm keinen zu großen Anteil haben. So wird die Einwaage an organischer Trockensubstanz des Impfmateriale nach Möglichkeit mehr als doppelt so hoch gewählt, wie bei den untersuchten Substraten. (vgl. Formel 7.1)

Formel 7.1: Verhältnis der Substratmenge zur Impfschlammmenge [VDI 4630]

$$\frac{oTS_{\text{Substrat}}}{oTS_{\text{Impfschlamm}}} \leq 0,5$$

- Die Gaserträge des Substrates sollen mehr als 80% der Gesamtgasmenge einer Probe ausmachen, dies wird üblicherweise durch eine Hungerphase des Inokulums garantiert.
- Der TS-Gehalt im Ansatz darf nicht mehr als 10% betragen, um einen ausreichenden Stoffübergang sicherzustellen und die Bildung von Schwimmschichten zu verhindern.

7.4 Vorbereitung des Versuchsansatzes

Damit der Messbereich des Gassammelzylinders nicht überschritten wird und es zu keinem unkontrollierten Gasaustritt kommt, bezieht sich die Einwaage auf den organischen Trockensubstanzgehalt des Substrates und des Inokulums. Aus Erfahrungen mit früheren Gärversuchen hat sich eine oTS-Einwaage von 5 g oTS bewährt. Mit der Formel 7.2 lässt sich die oTS-Einwaage auf die tatsächliche Einwaage an Substrat zurückrechnen.

Formel 7.2: Einwaage der Substrate [VDI 4630]

$$Einwaage_{Substrat} [g \text{ Substrat}] = \frac{\left[\frac{oTS_{angestrebt} [g \text{ oTS}]}{\left(\frac{oTS_{Substrat} [\%]}{100\%} \right)} \right]}{\left[\frac{TS_{Substrat} [\%]}{100\%} \right]}$$

7.5 Ansetzen der Versuche

Das Gärsubstrat wird vor dem Einfüllen in die Laborflaschen gut durchmischt, um eine möglichst homogene Verteilung des Substrates auf alle Laborflaschen zu erreichen. Nachdem alle Flaschen eines Ansatzes mit Substrat gefüllt sind, werden diese mit der entsprechenden Menge an vorgewärmten Impfschlamm versehen, gut durchmischt und verschlossen in die Edelstahlwanne mit Silikonöl gestellt. Die Sperrflüssigkeit der Messzylinder wird bis zur Nullmarkierung, die die 100 ml Marke darstellt, gefüllt. Auf Grund der Volumenausdehnung des eingeschlossenen Gases und des Substrates während der Erwärmung im Silikonölbad, wird nach einer Stunde die Sperrflüssigkeit erneut auf die Nullmarkierung gesetzt.

Nach Starten der Versuchsansätze wird täglich die erzeugte Biogasmenge abgelesen und bei Bedarf mit dem Gasanalysegerät abgezogen. Die Abstände des Ablesens und der Gasentnahme wurde der Gasentwicklung dahingegen angepasst, dass ein Überlaufen der Messzylinder durch starke Gasentwicklung des Substrates verhindert wird. Dies ist gerade in den ersten Tagen essenziell. Abhängig von der oTS-Konzentration in den Laborflaschen muss im Extremfall mehrmals am Tag das entstandene Gasvolumen abgezogen werden.

7.6 Gasabzug mit dem Infrarot-Messgerät

Der Abzug des entstandenen Gases in den Messzylindern wird mit Hilfe eines Infrarot Messgerätes durchgeführt. Das Gerät pumpt die Gassäule direkt aus den Messzylindern durch das Gerät vorbei an einer Messzelle, die durch Abschwächung eines Infrarotspektrums die Gaszusammensetzung bestimmt. Die Pumpleistung des Gerätes reicht hier aus, um die Wassersäule in den Messzylindern anzuheben und auf die Nullmarkierung (100 ml) zu bringen.

7.7 Normierung

Da das Volumen des Biogases von der Temperatur, dem Luftdruck und dem Dampfdruck des Wassers abhängig ist, wird das produzierte Biogas nach der VDI Richtlinie 4630 zur Vergärung organischer Stoffe in Normvolumen (273 K, 1013 hPa und trockenes Gas) umgerechnet. Hierbei wird der Wasserdampfgehalt des Biogases berechnet und das trockene Volumen des Biogases ermittelt. Dazu dient Formel 7.3:

Formel 7.3: Berechnung des Normvolumens [VDI 4630]

$$v_0^{tr} = v \cdot \frac{(p - p_w) \cdot T_0}{p_0 \cdot T}$$

Hier bedeuten

v_0^{tr} : Volumen des trockenen Gases im Normzustand

v : Abgelesenes Volumen des Gases in ml

p : Druck der Gasphase zum Zeitpunkt der Ablesung in hPa

p_w : Dampfdruck des Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur des umgebenen Raumes in hPa

T_0 : Normtemperatur; $T_0 = 273$ K

p_0 : Normdruck; $p_0 = 1.013$ Pa

T : Temperatur des Biogases oder des umgebenden Raumes

Mit Hilfe der Formel 7.4 lassen sich nach VDI 4630 bei einer Messung der Gaszusammensetzung im feuchten Biogas die Gasbestandteile auf einen trockenen Zustand berechnen.

Formel 7.4: Korrektur der Methan (Kohlendioxid) Konzentration [VDI 4630]

$$c_{CH_4(CO_2)}^{tr} = c_{CH_4(CO_2)}^f \cdot \frac{p}{p - p_w}$$

Hier bedeuten

$c_{CH_4(CO_2)}^{tr}$: Methankonzentration (Kohlenstoffdioxidkonzentration) im trockenen Gas in % (V/V)

$c_{CH_4(CO_2)}^f$: Gemessene Konzentration an Methan (Kohlenstoffdioxid) im Gas in% (V/V)

p : Druck des Gases zum Zeitpunkt der Ablesung, in hPa

p_w : Dampfdruck des Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur des umgebenden Raumes in hPa

7.8 Qualitative Auswertung

Es ist zum Teil schwierig, Störungen der Vergärung von anderen Eigenschaften zu unterscheiden. Störungen treten auf, wenn die Biologie nicht in der Lage ist, die zu verarbeitende Substratmenge sofort umzusetzen. Die Hemmung ist manchmal zeitlich begrenzt oder führt nur zu einem verlangsamten Abbau. Abbildung 7.4 zeigt typische Verläufe von Biogassummenkurven.

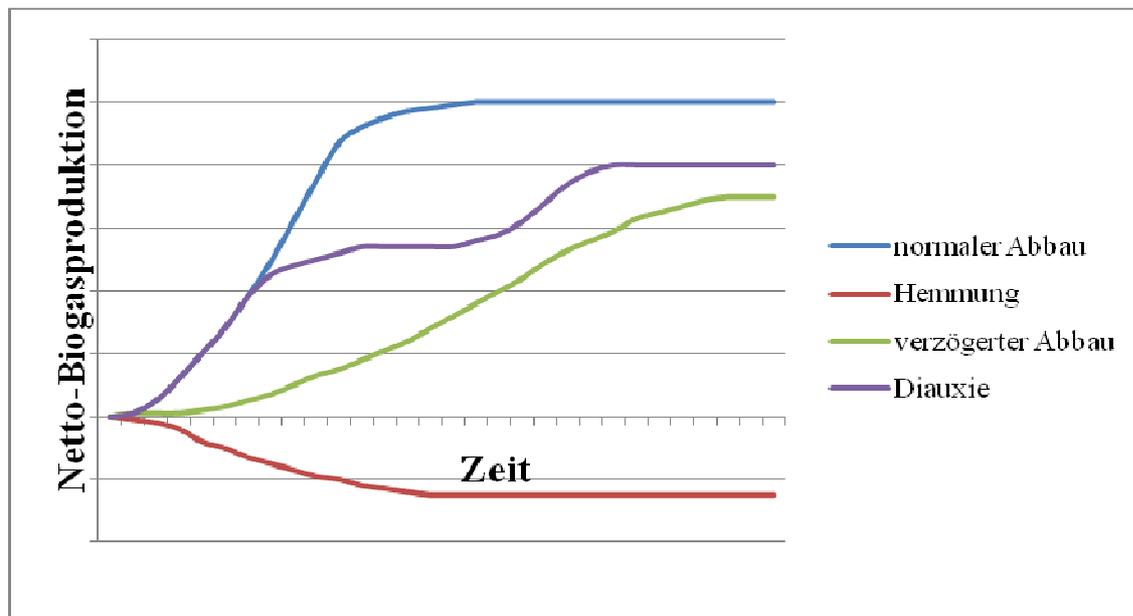


Abbildung 7.4: Typische Verläufe von Gasbildungskurven [Maurer 1982]

Die hier abgebildete Biogasproduktion stellt die Biogasproduktion des Substrates abzüglich der Biogasproduktion des Impfschlammes dar. Leicht umsetzbare Substanzen werden schnell zu Biogas umgesetzt, der Kurvenverlauf ist gekennzeichnet durch einen raschen Anstieg der akkumulierten Biogasmenge. Schwer abbaubare Substanzen (z. B. faserreiche Stoffe) zeigen eine verzögerte Gasbildungskurve. Dieser Kurvenverlauf kann auch auf eine Hemmung zurückzuführen sein.

Erfolgt der Abbau in mehreren Schritten (stufenartiger Kurvenverlauf), so kann dies durch eine mehrphasige Umsetzung identifiziert werden (Diauxie). Eine starke oder vollständige Hemmung führt rechnerisch zu negativen Biogaserträgen da die Gasbildung unterhalb des Referenzansatzes liegt. Neben diesen Kurvenverläufen gibt es eine Vielzahl von Mischformen.

8 VERSUCHSERGEBNISSE UND AUSWERTUNG

8.1 Probennahme und erste Untersuchungen

Um ein aussagekräftiges Ergebnis zu erlangen, ist die Wahl der Proben und die Probennahme ein entscheidendes Kriterium. Die Probennahmestellen sind der Abbildung 8.1 des Betriebes gelb markiert. Es wurden folgende sechs repräsentative Proben sowie Zellulose untersucht:

- A1: Stärke (Schlichtegrundprodukt)
- A2: Polyvinylalkohol (PVA) (Schlichtegrundprodukt)
- A3: Schlichtemischung (aus dem Schlichtetrog)
- B1: Abwasser aus dem enzymatischen Bad
- B2: Abwasser aus der Entschlichtung
- B3: Abwasser aus der oxidativen Entschlichtung
- R: Zellulose

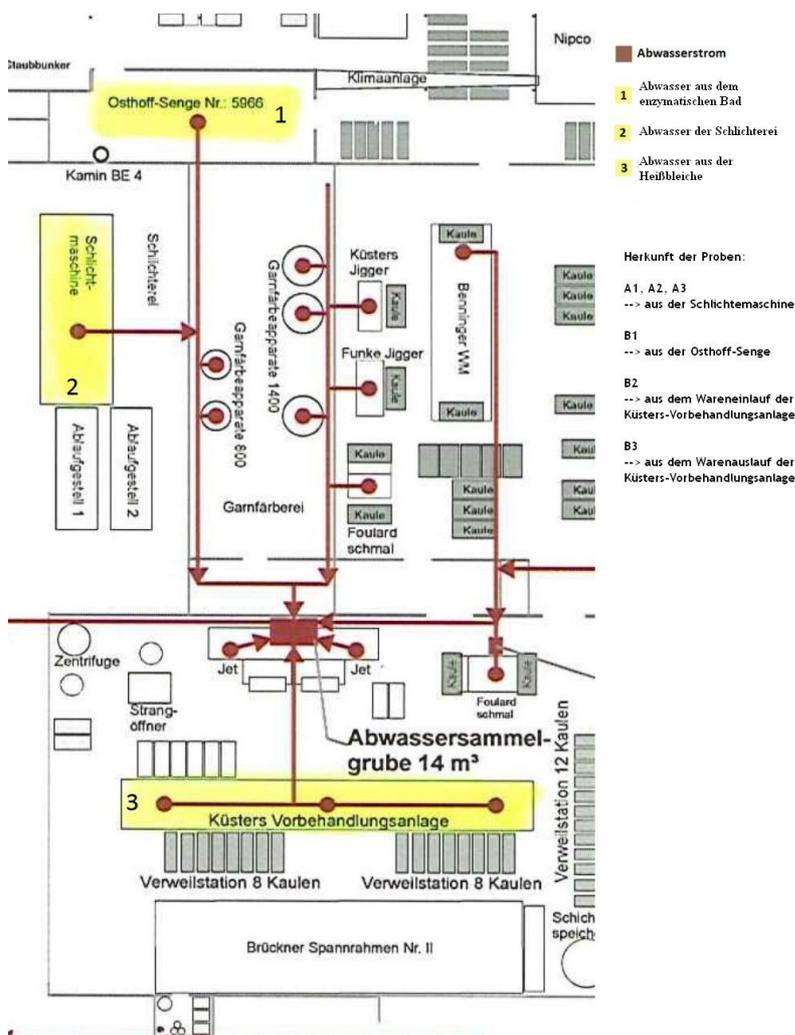


Abbildung 8.1: Darstellung der Probennahmestellen (gelb markiert) [Schulte-Mesum]

Noch vor Ort wurden die Proben auf folgende Parameter untersucht:

- pH-Wert Messgerät: Hach, Hq11d
- elektrische Leitfähigkeit Messgerät: Hach, Sension5
- Temperatur Messgerät: Hach, Sension5

Im Labor wurden die Proben auf ihren Trockensubstanzgehalt und den organischen Trockensubstanzgehalt nach DIN EN 12 880 und DIN EN 12 879 untersucht. Das Vorgehen der Analytik zur Biogasbestimmung ist schematisch in Abbildung 8.2 dargestellt.

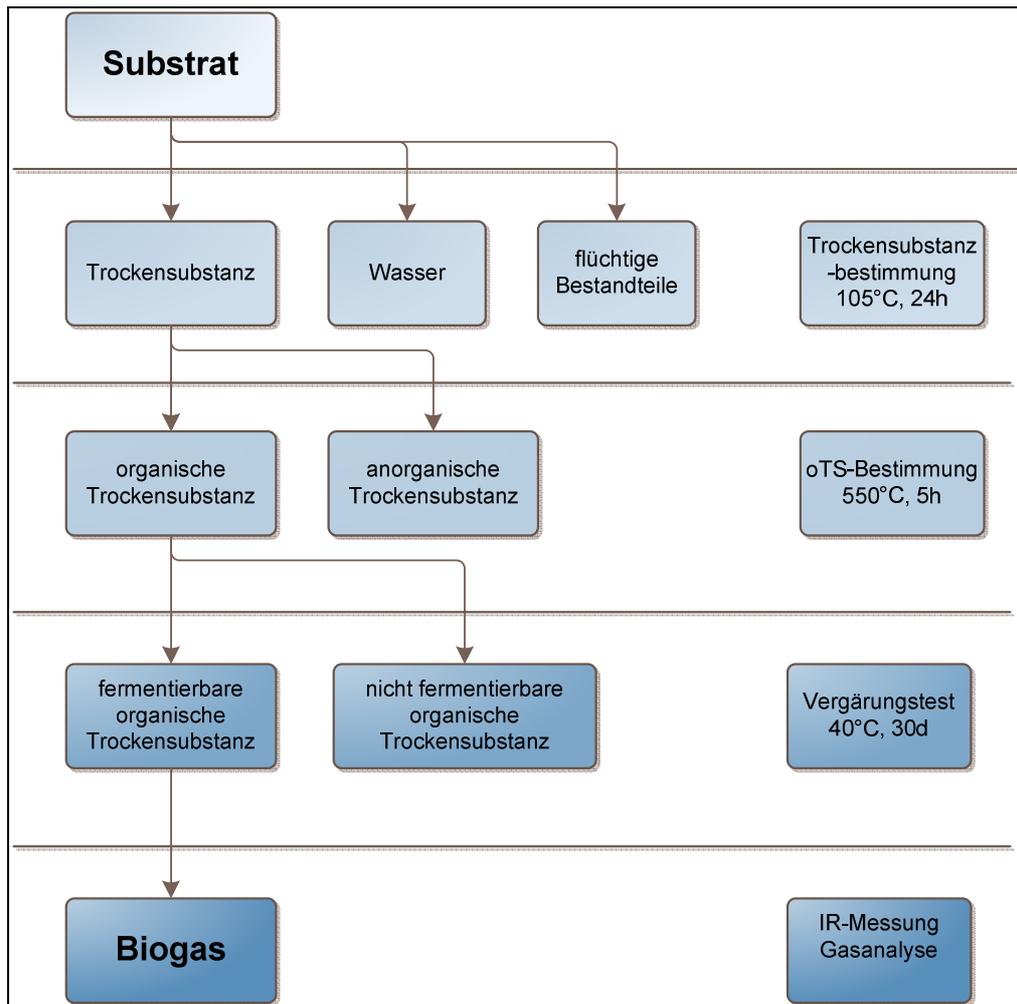


Abbildung 8.2: Schema zur Untersuchung der Gärsubstrate

Ferner wurden die Substrate auf ihren chemischen Sauerstoffbedarf mit Küvetten-Schnelltests photometrisch untersucht. Dieser Parameter dient zur Einschätzung des zu erwartenden Methangasertrages. Bei einem 100%-igen, stöchiometrischen Abbau ist ein Methangasertrag von 320 l/kg CSB zu erwarten. Die Analysenparameter sind in der Tabelle 8.1 aufgelistet.

Tabelle 8.1: Analysenergebnisse der Probenreihe A und B

Kürzel	Probe	Leitfähigkeit	pH-Wert	CSB	TR	oTR
		[μ S/cm]	[-]	[mg/l]	[% v. FM]	[% v. TS]
A1	Stärke	-	-	-	91,85	81,76
A2	Polyvinylalkohol (PVA)	-	-	-	97,43	99,76
A3	Schlichte	7.340	6,50	230.000	13,30	97,20
B1	Abwasser Imprägnierung	9.170	6,20	51.900	3,54	75,56
B2	Abwasser Entschlichtung	2.220	6,50	10.500	0,55	78,08
B3	Abwasser oxidative Entschlichtung	10.340	11,90	3.170	0,85	26,47

Der hohe TS-Gehalt der Stärke (A1) von 91,9% und des PVA (A2) von 97,4% ergibt sich aus der Tatsache, dass es sich bei den Proben um trockene Pulver handelt. Der niedrigen TS-Gehalt der Abwasserproben B1, B2 und B3 zeigt die geringe Konzentration der Inhaltsstoffe im Abwasser. In Bezug auf eine mögliche Hemmung der Biogasproduktion fällt der hohe pH-Wert von 11,9 des Abwassers der oxidativen Entschlichtung (B3) auf, da unter diesen Bedingungen eine Hemmung der mikrobiologischen Umsetzung zu vermuten ist. Die verwendete Schlichtemischung (A3) mit einem CSB-Wert von 230.000 mg/l lässt ein vergleichbar hohes Gärpotential erwarten, da der CSB ein indirekter Indikator für den vergärbaren Kohlenstoff im Abwasser ist.

Neben den eigenen Analysen und den Gärversuchen wurden die Proben mittels eines Hemmstofftest untersucht. Dies ist ein 4-Plattentest nach Schweizer Lebensmittelbuch (SLMB) Kapitel 55. Dabei werden die zu untersuchenden Proben auf ein Testmaterial aufgebracht. Dieses Testmaterial besteht aus einem, auf einer PVC-Platte fixiertem Bakterium, das auf das Testmaterial mit einer Farbreaktion reagiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 8.2 zusammengefasst. Die Abwässer der Entschlichtung (B1) und der oxidativen Entschlichtung (B3) zeigen eine Hemmung.

Tabelle 8.2: Ergebnisse des Hemmstofftest [Wessling 2010]

Probe	Beschreibung	Ergebnis
A1	Stärke	negativ
A2	Polyvinylalkohol (PVA)	negativ
A3	Schlichtemischung	negativ
B1	Abw. Imprägnierung	positiv
B2	Abw. Entschlichtung	negativ
B3	Abw. Oxid. Entschlichtung	positiv

Weitere Analysen auf die vorhandenen Spurenelemente wurden durchgeführt, da auch durch einen Mangel an Spurennährstoffen Hemmungen hervorgerufen werden können. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8.3 dargestellt. Es wird deutlich, dass die reinen Abwässer zu wenige Spurenelemente enthalten und diese für eine optimale Vergärung im kontinuierlichen Prozess beigemischt werden müssten. Im Batch-Versuch wird die Nährstoffversorgung durch die Beimengung von Inokulum gesichert, dies wird jedoch in einer Probenreihe explizit untersucht.

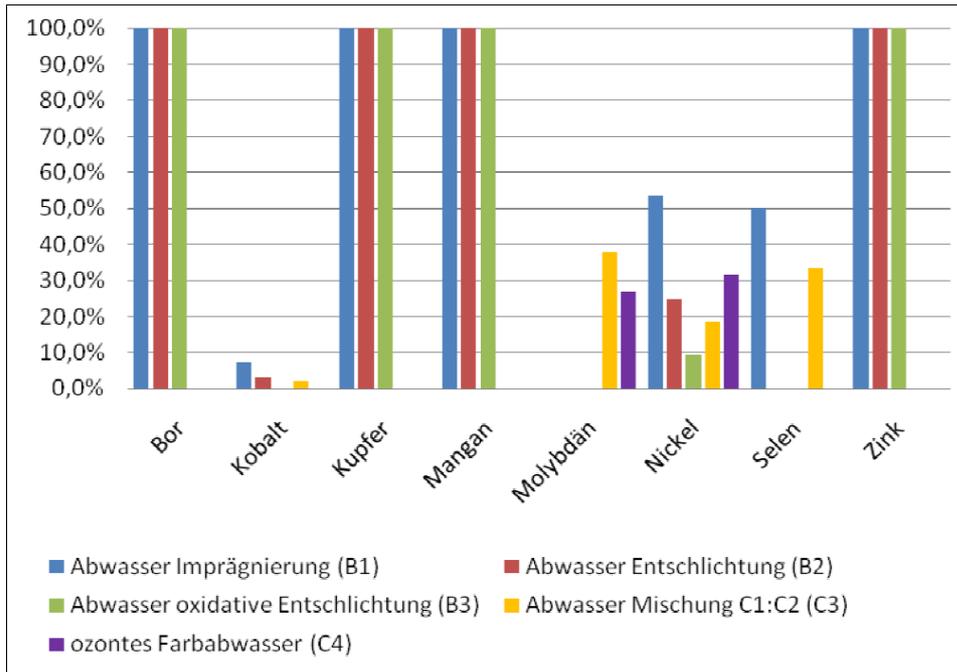


Abbildung 8.3: Spurennährstoffe in den Abwasserproben

8.2 Auswertung der Einsatzstoffe und Überprüfung des Impfmaterials

Bei den Einsatzstoffen handelt es sich um die Grundprodukte der Schlichtemischung, Stärke und PVA, die tatsächliche Schlichtemischung, direkt aus dem Betrieb sowie Zellulose als Referenzsubstanz. In Webereien wird Baumwolle eingesetzt, Baumwollfasern sind natürliche Polymere aus Zellulose und enthalten darüber hinaus geringe Anteile an Wachsen, Eiweißen und weiteren Pflanzenbestandteilen.

In der Abbildung 8.4 sind die, auf die organische Trockenmasse bezogenen, Biogaserträge über der Versuchszeit aufgetragen. Die untersuchte Stärke zeigt nach einer kurzen Anlaufphase (Lag-Phase) hohe Methangaserträge, mit ca. 330 l/kg_{oTS}. Stärke ist ein organisches Makromolekül der Kohlenhydrate und wird als Polysaccharid mit der Summenformel (C₆H₁₀O₅)_n beschrieben. Stärke ist biologisch gut abbaubar, da es sich bei der Probe um ein technisch reines Granulat handelt ist hier keine Hemmung zu erwarten.

Die untersuchte Cellulose als Referenzsubstanz erzielte einen hohen Methangasertrag von 340 l/kg_{oTS}. Gemäß VDI 4630 muss bei Vergärungsversuchen mindestens ein Methangasertrag von 300 l/kg_{oTS} erzielt werden. Durch die Cellulose-Probe ergibt sich die Möglichkeit, die biologische Aktivität des eingesetzten Impfschlammes zu bewerten. Da der ausgewertete Methangasertrag dem Ertrag einem 92%igen Umsatz der Cellulose entspricht, zeigt sich eine gute biologische Aktivität des Inokulums.

Die PVA-Probe zeigt nach einer Lag-Phase von 5 Tagen einen geringen Gasertrag. PVA ist generell biologisch abbaubar, es ist aber zu vermuten, dass die Biozönose eine verlängerte Anpassungsphase für den biologischen Abbau von PVA benötigt, die mehr als 50 Tage dauern kann. Es gibt Versuche, die eine Abbaubarkeit von PVA unter kontinuierlichen Bedingungen in einer Biogasanlage mit Impfschlamm aus einer Kläranlage belegen [Lerch 200]. Die Bewertung der Abbaubarkeit dieser Substanz ist in den durchgeführten Batch-Versuchen nicht hinreichend möglich.

Die Schlichtemischung aus dem Betrieb erreicht einen Methangasertrag von 264 l/kg_{oTS}. Da sich dieses Substrat aus den Proben Stärke und PVA zusammensetzt, ist der Methangasertrag zwischen den Gasertragskurven von Stärke und PVA plausibel.

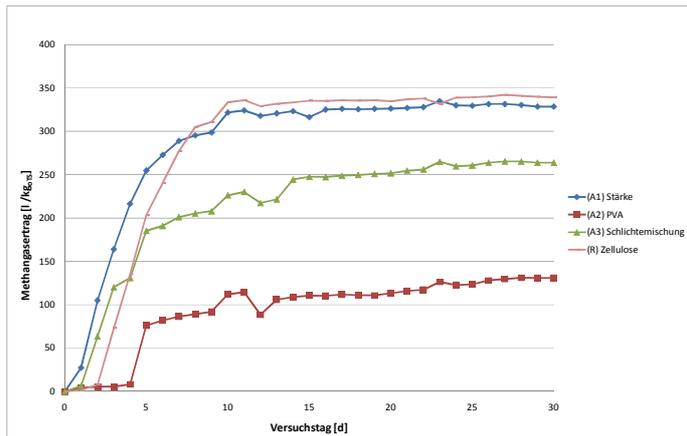


Abbildung 8.4: Methangasertrag der Ausgangsstoffe

8.3 Methangaspotenziale der Abwässer

In der Abbildung 8.5 sind die Methangaspotenziale der untersuchten Abwässer dargestellt. Den größten Gasertrag hat das Abwasser der Entschlichtung (B2), mit ca. 70 l/kg_{oTS} erzielt. In diesem Abwasser befinden sich die ausgewaschenen Schlichtereste, die vor dem Webvorgang aufgetragen wurden. Wie in der Auswertung der Einsatzstoffe zu erkennen ist, ist die Schlichtemischung (A3) biologisch abbaubar und in dieser Probe durch den Abwaschvorgang wieder zu finden.

Das Abwasser aus der Imprägnierung (B1) zeigt ein gehemmtetes Abbauverhalten und erreicht einen maximalen Methangasertrag von 20 l/kg_{oTS}. Dieses Abbauverhalten lässt sich durch die Verfahrenstechnik der Imprägnierung begründen. Dem Trog mit dem enzymatischen Bad für die Imprägnierung ist eine Senge vorgeschaltet. Dort werden abstehende und herausragende Faserenden abgeflammt und organische Verbrennungszwischenprodukte können entstehen. Diese wirken sich hemmend auf die Vergärung aus.

Das Abwasser aus der oxidativen Entschlichtung (B3) ergab keinen Gasertrag. Dies resultiert zum Einem aus dem hohen pH-Wert von ca. 12 und zum anderen aus eventuellen Restspuren von Wasserstoffperoxid und dessen Abbauprodukte. Wasserstoffperoxid wird bei der oxidativen Entschlichtung eingesetzt und hat desinfizierende und bleichende Eigen-

schaften. Dieser Abwasserstrom ist ohne eine geeignete Vorbehandlung oder eine alternative Prozessführung nicht für eine anaerobe Vergärung geeignet.

Die in den Vergärungsversuchen zu beobachtenden Hemmungen der Abwasserproben aus der Imprägnierung und der oxidativen Entschlichtung finden sich auch in den Hemmstofftests wieder.

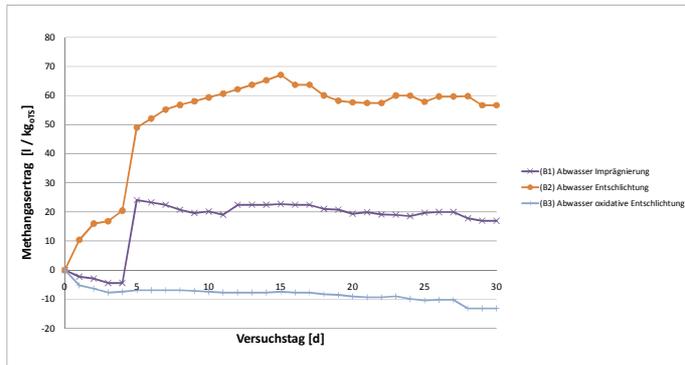


Abbildung 8.5: Methangasertrag der Abwässer - Probenreihe B

Es zeigt sich, dass eine grundsätzliche Abbaubarkeit der organischen Frachten für zwei der drei untersuchten Abwässer gegeben ist. Im Hinblick einer wirtschaftlichen anaeroben Behandlung müssen die gefundenen Hemmungen gemindert oder vermieden werden. Konzentriertere Abwässer erhöhen die Abbaubarkeit und wirken einer möglichen Auswaschung in einer kontinuierlichen Vergärung entgegen.

In dem Projektzeitraum wurde ein Umbau der Imprägnierung und der Entschlichtung vorgenommen. Hier ist eine Wassereinsparung von ca. 25% durch verfahrenstechnische Optimierungen im Produktionsablauf geplant. Zudem wurden die Prozesse der Entschlichtung und der oxidativen Entschlichtung zusammengefasst. Ebenso fallen somit die Abwasserströme, Abwasser Entschlichtung (B1) und das Abwasser der oxidativen Entschlichtung (B3) zu einem neuen Abwasserstrom zusammen. Die gehemmte organische Fracht des peroxidhaltigen Abwassers aus der oxidativen Entschlichtung wird durch die Vermischung mit dem vergärbaren und damit reduzierend wirkenden und damit peroxidabbauenden Abwasser der Entschlichtung für die Vergärung verfügbar.

8.4 Methangaspotenziale der Abwässer bei Beimengung von Fasern und Stäuben

In der Produktion fallen 13,2 t/a Fasern und Stäube an, die über ein zentrales Absaugsystem mittels Gewebefilter aufgefangen und gesammelt werden. Diese Fasern und Stäube fallen bei Schmirgelprozessen und bei Webprozessen an. Da die Grundstoffe aus der Baumwolle sind handelt es sich bei diesen Fasern und Stäuben im Wesentlichen um Zellulose, die leicht zusammen mit den Abwässern zu Biogas vergoren werden können. Da diese Fasern für die Vergärung interessant sind, wurden ihre Potenziale in einer Versuchsreihe untersucht. Die Abbildung 8.6 zeigt die gefundenen Methangaserträge. Als Referenzwert ist hier der Methangasertrag der Zellulose mit aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Fasern aus der Ausrüstung ein Zellulose-Äquivalent von 87% und die Fasern aus der Weberei 56% darstellen und damit für eine Vermischung mit den Abwässern zur Steigerung des Biogasertrages wirtschaftlich sein könnten. Der merklich niedrigere Methangasertrag der Fasern aus der Weberei ist dabei bspw. auf produktionsbedingte Verunreinigungen in Form von Maschinenölen und Verunreinigungen aus der Produktionshalle der Weberei zurückzuführen. Weiterhin befinden sich auf den Fasern der Ausrüstung erheblich weniger natürlich bedingter Begleitstoffe der Baumwolle, wie Wachse, Fette und Pektine, was wiederum zu einem verbesserten Methangasertrag der Fasern der Ausrüstung führt und somit eine Erklärung der Methangasertragsdifferenz von 31% darstellt.

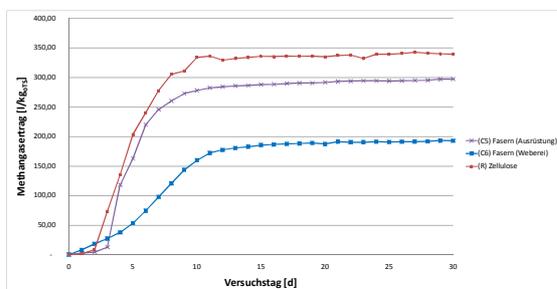


Abbildung 8.6: Methangaserträge der Fasern und Stäube

Die Fasern wurden in einen zweiten Schritt, entsprechend den jährlich anfallenden Massenströmen, mit dem Abwassergemisch (C1:C2) vermischt und untersucht. In Tabelle 8.3 sind

die Analysewerte der Voruntersuchung dargestellt. Es fällt auf, dass der CSB-Wert durch die Beimengung der Fasern um ca. 350 mg/l gesteigert werden konnte. Da die Wirtschaftlichkeit einer kontinuierlichen Anlage in der technischen Ausführung vordergründig auf der erreichbaren CSB-Reduzierung basiert, muss in der technischen Ausführung eine wirtschaftliche Betrachtung die Beimengung von Fasern zu den Abwässern klären.

Tabelle 8.3: Analyseergebnisse der Probenreihe D

Kürzel	Probe	Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	pH-Wert [-]	CSB [mg/l]	TR [% v. FM]	oTR [% v. TR]
D1	Imprägnierabwasser	3.410	6,42	19.056	1,70	86,00
D2	Auswäsche der identischen Partie	6.470	11,70	5.223	0,90	60,00
D3	Mischung C1:C2 (100 ml : 400 ml)	4.670	11,45	7.973	0,90	69,00
D4	Mischung mit Fasern C1:C2 (100 ml : 400 ml)	4.640	11,41	8.337	0,90	67,50

In Abbildung 8.7 sind die Ergebnisse der Vergärung als oTS-spezifische Methangaserträge dargestellt. Es zeigt sich, dass die Beimengung der Fasern eine Steigerung des Gasertrages um ca. 30% gebracht hat. In Anbetracht der nur geringen CSB-Steigerung von ca. 4% ist die Steigerung des Gasertrages mit ca. 30% enorm. Anscheinend bewirkt die Beimengung der Fasern auch eine verbesserte Abbaubarkeit der organischen Fracht der Abwässer.

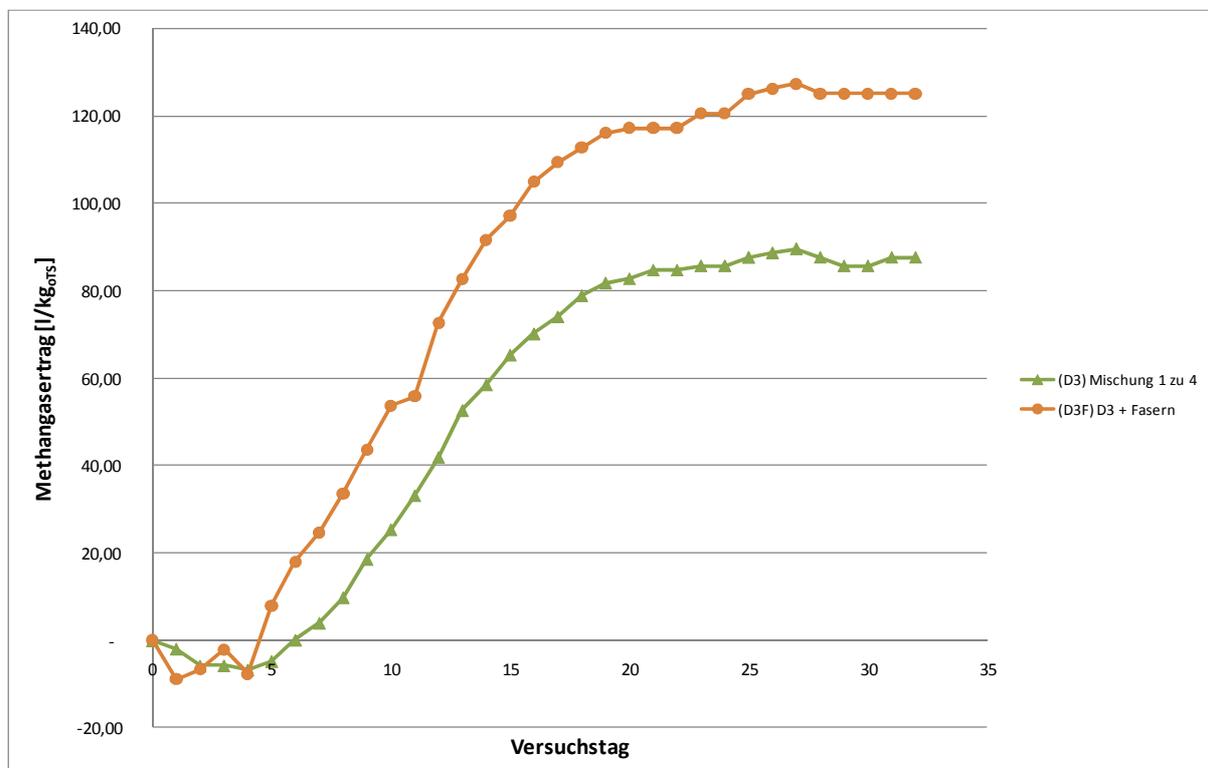


Abbildung 8.7: Methangaspotenziale bei Beimengung von Fasern und Stäuben

8.5 Methangaspotenziale bei Beimengung von Spurennährstoffen

Wie oben in Abbildung 8.3 beschrieben wurden in den Abwasserströmen Versorgungsmängel an Spurennährstoffen festgestellt. Mittels einer weiteren Versuchsreihe wurde untersucht, in wie weit diese Mängel die Gasbildung hemmen. Dazu wurde zu dem Abwassergemisch D3 und einer Variante mit zugesetzten Fasern eine Nährstofflösung zu dosiert. In Abbildung 8.8 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungsreihe dargestellt. Bei der Beimengung zu der reinen Abwasserprobe ohne Faser (D3S) zeigt sich eine leichte Gasertragssteigerung im Vergleich zur Kontrollprobe, des Abwassers ohne Spurenstoffe (D3). Interessanterweise bewirkte die Spurennährstoffgabe bei dem, mit Fasern versetzten, Abwasser eine Hemmung um ca. 28%. Die Untersuchung zeigt somit, dass der Einsatz von Spurennährstoffen gezielter auf einzelne Mängel wirken muss. Offenbar maskieren die in der Nährlösung enthaltenen Komplexbildner die feinen Fasern im Abwasser und machen diese so für eine anaerobe Vergärung unbrauchbar. Diese Problematik muss im kontinuierlichem Betrieb untersucht werden und könnte zu Schwierigkeiten bei der Zumengung von Fasern führen, da der kontinuierliche Prozess auf einen Zuführung von ergänzenden Nährstoffen angewiesen ist.

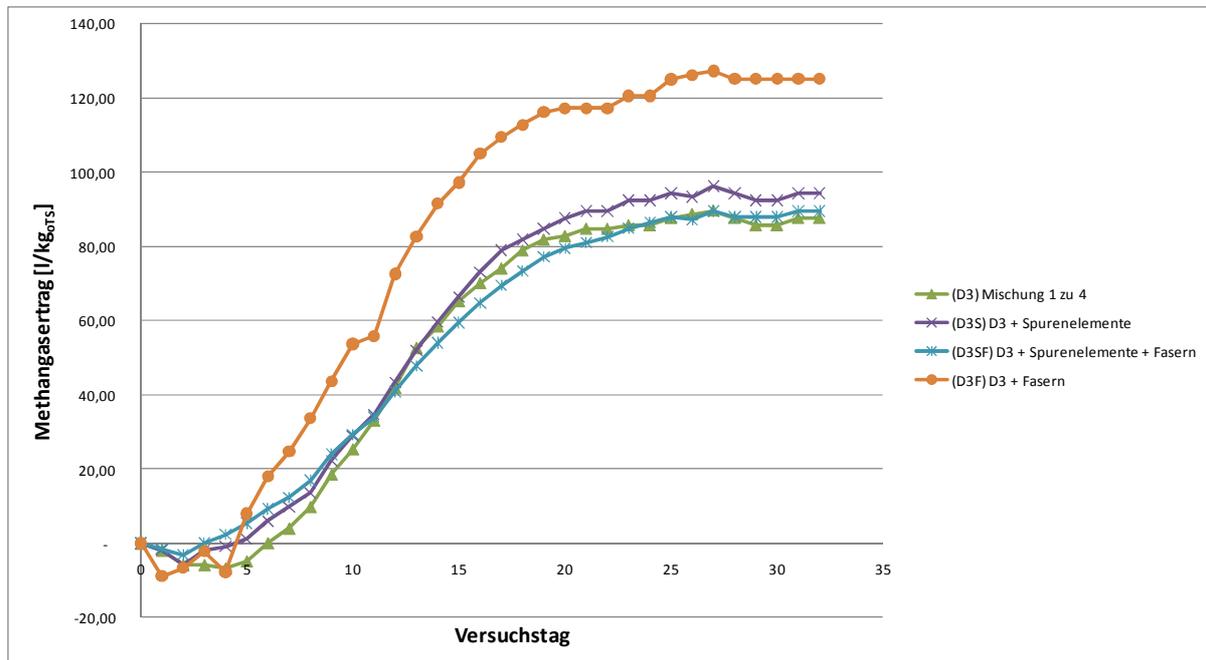


Abbildung 8.8: Methangaspotenziale bei Beimengung von Spurenelementen

8.6 Methangaspotenziale der Abwässer nach Umbau der Wäsche

Mit dem innerbetrieblichen Umbau konnte eine Abtrennung der hemmenden Bleichstoffe von den untersuchten Abwässern erreicht werden, ebenso wurde eine Reduktion des Einsatzes von Tensiden und chemischen Hilfsstoffen realisiert. In Tabelle 8.4 sind die Analysergebnisse der Probenreihe C aufgelistet. Vergleichbar sind die Abwasserströme der Imprägnierung. Hier finden sich vor und nach Umbau ähnliche Ergebnisse. Der Trockensubstanzanteil im Abwasser der Imprägnierung (C1) mit 2,10% TS ist niedriger als vor dem Umbau mit 3,54% TS bei B1. Ebenso ist der CSB-Wert mit 24.025 mg/l niedriger als vor dem Umbau mit 51.900 mg/l. die vergärbare organische Fracht ist somit geringer. Basierend auf diesen Analysenwerten werden auch niedrigere Gaserträge erwartet. Die geplante Wassereinsparung von 25% wurde verfahrenstechnisch innerhalb der Produktion vorbereitet, konnte jedoch im Untersuchungszeitraum nicht umgesetzt werden.

Tabelle 8.4: Analysergebnisse der Probenreihe C

Kürzel	Probe	Leitfähigkeit	pH-Wert	CSB	TR	oTR
		[$\mu\text{S}/\text{cm}$]	[-]	[mg/l]	[% v. FM]	[% v. TR]
C1	Abwasser Imprägnierung	8.020	6,39	24.025	2,10	69,90
C2	Abwasser Auswäsche	11.180	12,26	4.890	0,90	39,50
C3	Mischung C1:C2 (20+80) %	9.770	12,09	8.830	1,30	49,90
C4	ozontes Farbabwasser	10.030	10,46	2.320	1,00	17,00
C5	Fasern Weberei	-	-	-	91,89	93,75
C6	Fasern Ausrüstung	-	-	-	87,18	99,90

Die ausgewählten Abwässer wurden parallel auf ihr Biogaspotenzial, wie beschrieben in Vergärungsversuchen nach VDI 4630 untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8.9 dargestellt. Es zeigt sich, dass trotz der niedrigeren organischen Frachten der Abwässer nach Umbau, teilweise um den Faktor 3,5 höhere Biogaserträge erzielt werden konnten.

Die Abtrennung der hemmenden Bleichstoffe und der verminderte Einsatz von Tensiden und chemischen Hilfsstoffen hat eine wesentlich verbesserte Abbaubarkeit der organischen Frachten bewirkt. Das Methangaspotenzial der Abwässer mit ca. 230 l/kg_{oTS} liegt nun im Bereich der Einsatzstoffe, bspw. der eingesetzten Schlichtemischung bei 260 l/kg_{oTS}.

Das untersuchte Farbabwasser ist auch nach der Ozon-Behandlung nicht für eine anaerobe Behandlung geeignet. Vermutlich war die Ozonung nicht optimal, da auch die Färbung des Abwassers noch deutlich vorhanden war.

Für einen möglichst optimalen Abbau der organischen Fracht ist eine Aufkonzentrierung der Abwässer erforderlich. Dies wird in Zukunft durch die vorbereitete Wassereinsparung im Betrieb umgesetzt werden. Insgesamt liegen die oTS-spezifischen Methangaserträge zwischen 210 - 260 l/kg_{oTS} tendenziell im Bereich der eingesetzten Schlichtemischung (A3) mit 280 l/kg_{oTS}. Die Qualität der Vergärung lässt sich anhand der Kurvenverläufe als leicht gehemmt bei der Imprägnierung bis gut bei der Wäsche und dem Abwassergemisch bewerten.

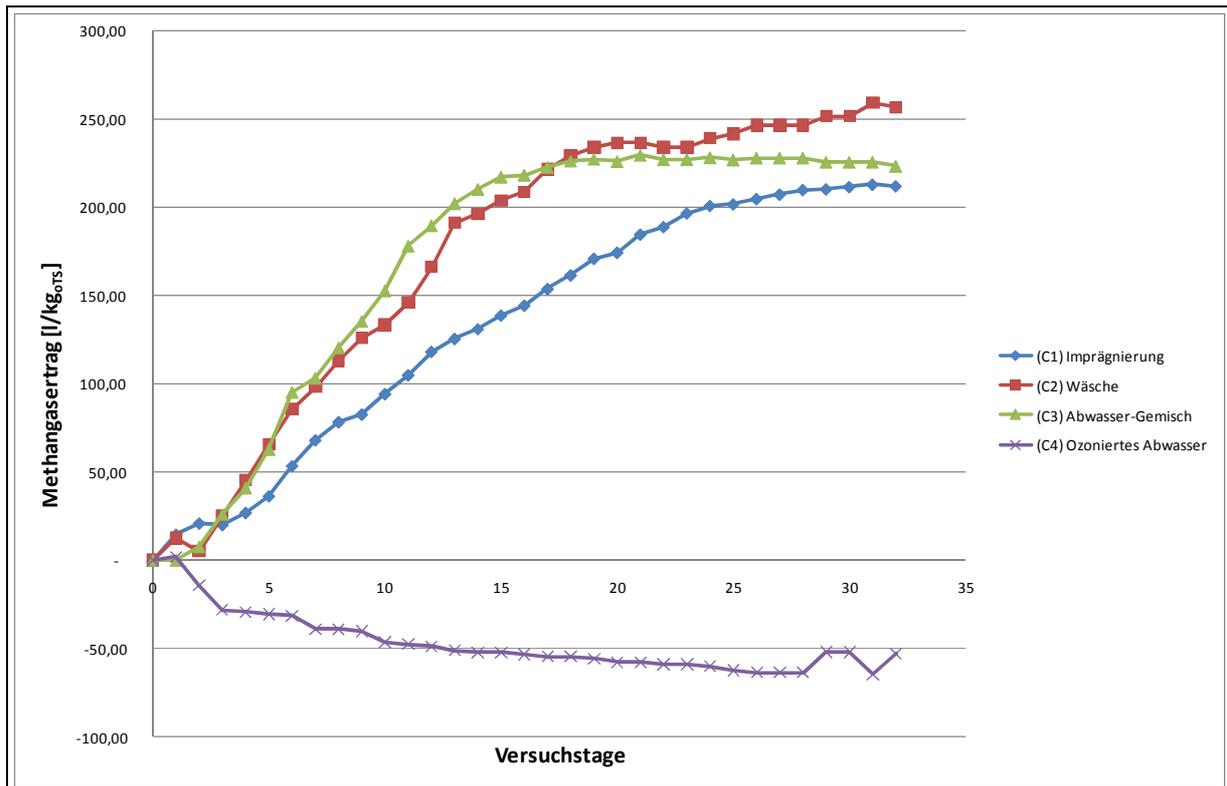


Abbildung 8.9: Methangaserträge der Abwässer - Probenreihe C

9 MASSEN- UND ENERGIEBILANZ

In den Versuchen konnte eine Auswahl der für eine anaerobe Behandlung interessanten Abwässer getroffen werden. Durch die Identifizierung und Abtrennung der hemmenden Inhaltsstoffe und weiterer Optimierungen konnte der Gasertrag der Abwässer durch Vergärung in wirtschaftlich und technisch interessante Bereiche gebracht werden.

Zusammen mit den anfallenden CSB-Frachten und Volumenströmen können Massen- und Energiebilanzen für eine Bewertung berechnet werden. Für diese Bilanzierung wurden die Gaserträge aus Probenreihe C nach dem innerbetrieblichen Umbau herangezogen. Die Zugabe von Fasern wird mit dem Hintergrund der starken Ertragssteigerung von ca. 30% in Probenreihe D mit einbezogen.

In Tabelle 9.1 ist die Berechnung aufgeführt. Aus den Gärversuchen kann ein CSB-spezifischer Biogasertrag berechnet werden, der zusammen mit den jährlich anfallenden CSB-Frachten und dem Methangasgehalt zu einer jährlich erzeugten Methangasmenge führt.

Diese Berechnung zeigt mit den gängigen Parametern und Annahmen eine Verstromung des Biogases in einem BHKW. So kann auf Basis der Vergärungsversuche ein BHKW mit einer elektrisch installierten Leistung von ca. 20 kW_{el} betrieben werden.

Tabelle 9.1: Bilanzierung des Gasertrages und Verstromung

Parameter	Einheit	C1	C2	Fasern	
		Imprägnierung	Auswäsche	Ausrüstung	Weberei
Menge	[m ³] bzw. [t/a]	7.200	14.400	6,6	6,6
	[L/d] bzw. [kg/d]	30.000	60.000	18,1	18,1
CSB	[mg/l]	24.000	4.900	-	-
	[t/a]	172,8	70,6	-	-
Biogasertrag aus den Versuchen	[L/t]	4.800	1.200	-	-
Biogasertrag	[L/t _{CSB}]	200.000	244.898	-	-
Methankonzentration	[%]	64,80	76,10	40,00	35,00
Methangas	[m ³ /a]	22.395	13.150	1.720	1.197
Heizwert	[kWh/m ³]	10,0	10,0	10,0	10,0
Leistung	[kWh/a]	223.949	131.501	17.200	11.970
el. Leistung	[kW _{el}]	10,36	6,08	0,80	0,55
Gesamteistung	[kW _{el}]		17,8		
therm. Leistung	[kW _{therm}]	11,20	6,58	0,86	0,60
Gesamteistung	[kW _{therm}]		19,2		

Annahmen

Betriebsstunden:	8.000 [h/a]
Elektrischer Wirkungsgrad:	37 [%]
Thermischer Wirkungsgrad:	40 [%]

Im Betrieb wird an verschiedenen Stellen Erdgas benötigt. Neben der dargestellten Verstromung ist auch eine Substitution des Erdgases durch das aus den Abwässern erzeugte Biogas denkbar. Dieses Szenario ist in Tabelle 9.2 dargestellt. Mit einem erzeugten Methangasertrag von ca. 40.000 m³/a ist bei dem aktuellen Erdgasbedarf des Betriebes von 444.500 m³/a ein Substitutionspotenzial von ca. 9% möglich.

Tabelle 9.2: Bilanzierung des Gasertrages und Substitution von Erdgas

Parameter	Einheit	C1	C2	Fasern	
		Imprägnierung	Auswäsche	Ausrüstung	Weberei
Menge	[m ³] bzw. [t/a]	7.200	14.400	6,6	6,6
	[L] bzw. [kg/d]	30.000	60.000	18,1	18,1
CSB	[mg/l]	24.000	4.900	-	-
	[t/a]	172,8	70,6	-	-
Biogasertrag aus den Versuchen	[L/t]	4.800	1.200	-	-
Biogasertrag	[L/t _{CSB}]	200.000	244.898	-	-
Methangasgehalt	[%]	64,80	76,10	40,00	35,00
Methangas	[m ³ /a]	22.395	13.150	1.720	1.197
Methanertrag (Summe)	[m ³ /a]				38.462
Erdgasbedarf	[m ³ /a]				444.500
Substitutionspotenzial	[%]				8,65

Beide Szenarien zeigen eine Nutzung der organischen Frachten der Abwässer, die mit der anaeroben Vergärung neben der CSB-Reduktion weitere wirtschaftlich interessante Vorteile bieten. Mit dem Hintergrund der ersten Aufnahme der Abwässer und der Möglichkeit weiterer Optimierungen in der technischen Ausführung ist eine Steigerung der Methangaserträge und damit der Steigerung der installierbaren elektrischen Leistung wahrscheinlich.

Neben den erzeugbaren Methangaserträgen und der möglichen Verstromung oder der Substitution von Erdgas ist die Reduktion der CSB-Frachten im Abwasser ein Hauptziel der anaeroben Vergärung. So ist in Tabelle 9.3 der in den Vergärungsversuchen erreichte CSB-Abbau dargestellt. Dieser lässt sich aus dem CSB-spezifischen Methangasertrag der Versuche bezogen auf einen stöchiometrischen Methangasertrag berechnen. So zeigt sich, dass in den Versuchen ein CSB-Abbau von bis zu 58% erreicht wurde.

Durch weitere innerbetriebliche Optimierungen, insbesondere der Aufkonzentrierung der Abwässer und der Vergärung in einem optimierten UASB-Reaktor (Upflow anaerobic sludge blanket) können CSB-Abbauraten von über 70% erwartet werden.

Tabelle 9.3: Erreichter CSB-Abbau der Abwässer

Parameter	Einheit	C1	C2	C3
		Imprägnierung	Auswäsche	Mischung
CSB	[mg/l]	24.000	4.900	8.830
Biogasertrag aus den Versuchen	[l/t]	4.800	1.200	2.070
Methankonzentration	[%]	64,8	76,1	71,3
Methangasertrag	[l/t _{CSB zugef.}]	129.600	186.367	167.147
Stöchiometrischer Methangasertrag	[l/t _{CSB}]	320.000	320.000	320.000
CSB-Abbau	[%]	41	58	52

10 FAZIT

Durch die detaillierte Betrachtung der im Betrieb anfallenden Abwasserströme konnte deren anaerobe Behandlungsmöglichkeit bewertet werden. Hemmungen einzelner Abwasserinhaltsstoffe wurden aufgedeckt und konsequent vermieden. Nach innerbetrieblichen Optimierungen wurden mit den Abwässern oTS-spezifische Biogaserträge erreicht, die in dem Bereich der eingesetzten Schlichtemittel liegen. Dennoch ist es weiter erforderlich die Teilströme des Unternehmens auf ihre Biogaspotentiale zu untersuchen und ggf. deren Wechselwirkungen untereinander zu prüfen, um so weitere Abwasserströme der Biogasgewinnung zugänglich zu machen.

Somit wird die stoffliche Nutzung der Schlichtemittel in der Weberei um eine energetische Nutzung erweitert, was eine umweltgerechte Ausschöpfung dieses Einsatzstoffes ermöglicht. Gleichzeitig werden die Belastung der Kläranlage und die Abwasserkosten gesenkt und es wird Methan erzeugt, was fossiles Erdgas substituieren kann oder der Erzeugung von elektrischem Strom dient. Ebenso ist es möglich die durch die Biogaserzeugung entstehende Rest- bzw. Abwärme thermisch im Textilunternehmen bspw. zur Erwärmung von Waschwasser zu verwenden.

Bereits ohne tiefere Optimierungen konnten durch die anaerobe Behandlung ausgewählter Abwässer deren CSB-Fracht um bis zu 58% gesenkt werden. Es ist möglich eine Biogasmenge zu erzeugen die bis zu 9% des verbrauchten Erdgases substituieren kann oder alternativ in einem BHKW mit einer installierten elektrischen Leistung von 20 kW_{el} verstrombar ist.

Wenn es gelingt, die Abwasserströme weiter auf zu konzentrieren ist eine kontinuierliche anaerobe Behandlung in einem UASB-Reaktor technisch und wirtschaftlich umsetzbar. Als nächster logischer Schritt wird die Projektierung einer UASB-Technikumsanlage empfohlen, um zum einen die erforderlichen Parameter für die kontinuierliche Vergärung zu ermitteln und zum anderen die Biogausbeute aus den relevanten Abwässern weiter zu erhöhen.

11 LITERATURVERZEICHNIS

- [Balasub] BALASUBRAMANYA, R. H., KHANDEPARKAR, V. G., SUNDARAM, V.: Production of Biogas and Biomanure from the Textile Processing Residue, Willow-Dust, by Dry Anaerobic Fermentation. *Agricultural Waters* 16 (1986) 295-302
- [BGW-DVGW] Untersuchung im Auftrag von BGW und DVGW: Analyse und Bewertung der Nutzungsmöglichkeiten von Biomasse
- [Constapel] CONSTAPEL, M., SCHELLENTRÄGER, M., MARZINKOWSKI, J. M., GÄB, S.: Degradation of reactive dyes in wastewater from the textile industry by ozone: Analysis of the products by accurate masses. *water research* 43 (2009) 733-743
- [DECHEMA] Biogasgewinnung aus Industrieabwasser und organischen Reststoffen als ganzheitliches Konzept. Poster zur Gemeinschaftstagung DECHEMA/DWA Industrietage Wassertechnik, Frankfurt (13./14.11.2007)
- [EEG 2009] Gesetz zur Neuregelung des Rechts der Erneuerbaren Energien im Strombereich und zur Änderung damit zusammenhängender Vorschriften (Erneuerbare-Energien-Gesetz, EEG 2009) – amtliche Fassung vom 25. Oktober 2008, veröffentlicht im Bundesgesetzblatt Jahrgang 2008 Teil I Nr. 49, ausgegeben zu Bonn am 31. Oktober 2008, S. 2074.
- [ERATEX] MARZINKOWSKI, J. M.: Abschlussbericht zum Forschungsprojekt „Prozessanalyse und Untersuchung der Möglichkeiten produktionsintegrierter Umweltschutzmaßnahmen mit dem Ziel der Gewässerentlastung am Beispiel der Textilveredlung“. Fördermaßnahme des Ministeriums für Umwelt- und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes NRW (MUNLV); Bergische Universität Wuppertal, Fachbereich D, Abteilung Sicherheitstechnik (2007)
- [Angstmann] ANGSTMANN, D., BASSING, D.: Schlichtemittel und deren Entfernung aus Sicht des Textilveredlers. *textil praxis international* 46 (1991) 1328-1337
- [Meyer] MEYER, U.: Was ist auf der Baumwolle und muss entfernt werden? *Textilveredlung* 22 (1987) 220-223

- [EU-Consult] EU-Consult: Möglichkeiten und Potenziale einer energetischen Nutzung von Biomasse im Rhein-Erft-Kreis. Abschlussbericht EU-Consult, 50259 Pulheim (2006)
- [Förster] FÖRSTER, H., SCHÖNBERGER, H.: Textilwasserentfärbung im Teilstrom, Melliand Textilberichte 87 (2006) 454-455
- [Gregory] GREGORY, P.: Toxicology of textile dyes. In: R. M. Christie: Environmental aspects of textile dyeing. The Textile Institute, CRC-Press (2007)
- [Gülzow] Handreichung – Biogasgewinnung und -nutzung; Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., Gülzow (2005)
- [Hastenteufel] HASTENTEUFEL, M.: Optimierungsmöglichkeiten einer industriellen Co-Fermentationsanlage. Vortrag zur Gemeinschaftstagung DECHEMA/DWA Industrietage Wassertechnik, Frankfurt (13./14.11.2007)
- [Huber] HUBER, B., STEIN, G.: Process for the valorization of waste material containing cellulosic fibers and synthetic polymer fibers. EP 0646620 A1 (1994)
- [IVU-Textil] Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU), Referenzdokument über die besten verfügbaren Techniken in der Textilindustrie, Stand Juli 2003, Umweltbundesamt, Dessau.
- [Krüger] KRÜGER, J., GERARD, I.: Energiegewinnung aus Prozessabwasser mittels Anaerob-Technik: Ein Erfahrungsbericht über drei verschiedene Anlagen; Preprints Colloquium Produktionsintegrierte Wasser-/Abwassertechnik, Bremen (28./29. September 2009)
- [Lerch 2000] LERCH, H.-U.: Biologische Abwasserreinigung von schlichtehaltigen Textilabwässern mittels eines zweistufigen anaerob Systems (2000)
- [LINKE] LINKE, M., SARSOUR, J. STEGMAIER, T., TRÄNKNER, J., WEIß, C., LEITZ, U.: Erprobung eines hocheffizienten energiearmen Verfahrens auf Basis einer thermophilen Biologie und Membranfiltration zur Prozesswasserrückgewinnung. Abschlussbericht zum Entwicklungsprojekt DBU Az.: 25332 (2008)

- [Lucke] LUCKE, I.: Biogas – Die regenerative Energie der Zukunft? Diplomarbeit Hochschule Vechta, Fachbereich Umweltwissenschaften, Institut für Strukturforchung und Planung in agrarischen Intensivgebieten; Oldenburg (2002)
- [Maurer 1982] MAURE, M., WINKLER, J.-P.: Biogas, ISBN: 3-7880-7199-0, C. F. Müller Verlag, Karlsruhe (1982)
- [Schulte-Mesum] SCHULTE-MESUM, G.: Persönliche Informationen und Zahlen zum untersuchten Textilunternehmen (2009)
- [Töpfer 2010] Töpfer, Rico.: Grafische Darstellung der betrieblichen Ist-Situation der Fa. Anton Cramer in Anlehnung an Schulte Mesum, G.
- [Senner] Unveröffentlichte Ergebnisse aus Betriebsversuchen zu Teilströmen aus der Vorbehandlung von Baumwollgeweben durch BUW in Fa. Cramer, Greven (2008). Durchführung der Untersuchungen durch WESSLING Laboratorien GmbH, Altenberge (2009). Master-Thesis Janina Senner, Fachhochschule Münster, Fachbereich Energie • Gebäude • Umwelt, Steinfurt (2009)
- [VDI 4630] VDI-RICHTLINIE 4630; Vergärung organischer Stoffe, Subcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche; Düsseldorf (2006)
- [WEDECO] Abschlussbericht zum Projekt OXITEX, Fa. WEDECO Umwelttechnologie GmbH, Herford, BMBF FKZ 0339939 (2004)
- [Wessling 2010] WESSLING Laboratorien GmbH: Ergebnisse und Informationen zu Hemmstofftests an Abwasserproben aus dem Textilbetrieb (2010)
- [Wetter 2004] WETTER, C., BRÜGGING, E.: Leitfaden zum Bau einer Biogasanlage. Fachhochschule Münster, Band 1-4 (2004); Herausgeber: Umweltamt des Kreises Steinfurt, Steinfurt (Download)
www.bvt.umweltbundesamt.de/archiv/Textilindustrie.pdf