

Abschlussbericht zum Verbundvorhaben

Nutzung des im Abwasser aus bestimmten Textilveredlungsprozessen
enthaltenen Kohlenstoffs zur Biogasgewinnung

Teil 2: Optimierung der Biogasgewinnung aus konzentrierten Abwäs-
sern der Textilveredlung im halbtechnischen Maßstab

DBU Aktenzeichen 26808/02-21/2
Laufzeit: 01. Oktober 2010 bis 07. Mai 2012

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



Koordinator:

Agraferm Technologies AG
Dr. Jürgen Kube
Färberstr. 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
Stegerwaldstr. 39, 48565 Steinfurt
www.fh-muenster.de/egu

Bergische Universität Wuppertal
Fb D, Abt. Sicherheitstechnik
Prof. Dr. Joachim M. Marzinkowski
Gaußstr. 20, 42119 Wuppertal
www.uch.uni-wuppertal.de

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	26808/02	Referat	21/2	Fördersumme	135.500 €
----	-----------------	---------	-------------	-------------	------------------

Antragstitel	Nutzung des im Abwasser aus bestimmten Textilveredlungsprozessen enthaltenen Kohlenstoffs zur Biogasgewinnung Optimierung der Biogasgewinnung aus konzentrierten Abwässern der Textilveredlung im halbertechnischen Maßstab
---------------------	--

Stichworte	Textilabwasservergärung, Biogaserzeugung, Energieeffizienz
-------------------	--

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
15 Monate	01.10.2010	07.05.2012	2

Zwischenberichte	12.08.2011 30.01.2012
------------------	--------------------------

Bewilligungsempfänger	Agraferm Technologies AG Färberstraße 7 85276 Pfaffenhofen	Tel	08441/ 8086117
		Fax	08441/ 8086190
		Projektleitung Dr. Jürgen Kube	
		Bearbeiter Johannes Ellenrieder	

Kooperationspartner	Anton Cramer GmbH & Co. KG (Textilunternehmen), Greven FH Münster, Abteilung Steinfurt, FB Energie · Gebäude · Umwelt, Steinfurt Bergische Universität Wuppertal, FB D, Abt. Sicherheitstechnik, Wuppertal
----------------------------	--

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Ziel des Projektes ist die Zusammenführung ausgewählter Abwässer und Abfälle aus der Textilherstellung in einer Biogasanlage und die Nutzung des dabei entstehenden Brennstoffes Methangas im Textilwerk. In dieser zweiten Projektphase werden die Erkenntnisse zur Eignung der einzelnen anfallenden Abwässer aufgegriffen und gemäß ihrer Menge und Beschaffenheit und in Abhängigkeit vom zeitlichen Anfall zusammengeführt und in einem Reaktor im Technikumsmaßstab in kontinuierlicher Weise hinsichtlich der Biogasausbeute untersucht und bilanziert. Neben der energetischen Nutzung des Biogases wird als weiteres Ergebnis eine Entlastung der kommunalen Kläranlage durch eine geringere CSB-Fracht erwartet. Knapper werdende Ressourcen sollen durch Umsetzung dieses Konzeptes, welches auf Energieeffizienz sowie Nutzung industrieller Abwässer und Abfälle beruht, erheblich kompensiert werden.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Untersuchungen sind vorgesehen zu

- Analysen des Abwassers (Laboranalytik bzw. Gärversuche)
- Analysen von Makro-, Mikronährstoffen und Hemmstoffen (Laboranalytik)
- Analysen aller relevanten biologischen, chemischen sowie physikalischen Parameter der Abwässer (CSB, Leitfähigkeit, pH usw.)
- Analysen der Betriebs-Parameter in einer kontinuierlichen halbertechnischen Vergärungsanlage
- Gärtests zu diversen Abwasserströmen aus dem laufenden Betrieb (3-facher Batchansatz im Labor)
- Optimierungen der Raumausbeute, Nährstoffe, Verweildauer
- Bilanzierungen der Abwässer, des Abbaus und des entstehenden Biogases
- Optimierungen der Veredlungsverfahren, eventuell Aufkonzentrierung, Wasserrecycling, Bildung interner Kreisläufe
- Untersuchungen zur betrieblichen Vorbehandlung bestimmter Abwässer
- Untersuchungen der Wärmerückgewinnung und zu Wärmenutzungskonzepten

Die ökologische/ökonomische Betrachtung wird in einem Abschlussbericht zusammengefasst.

Ergebnisse und Diskussion

Als geeignet bewertete Abwässer wurden in dieser zweiten Phase in einer kontinuierlichen, halbtechnischen Anlage zur anaeroben Vergärung untersucht und bilanziert.

Die Abwässer wurden zu üblichen chemischen und physikalischen Abwasserparametern und zu den Makro-, Mikronährstoffen und Hemmstoffen sowie über Laborgärtests im Batchbetrieb nach VDI 4630 zur Biogasentwicklung untersucht. Die Ergebnisse wurden auch genutzt, um die ausgewählten Veredlungsverfahren im Textilbetrieb hinsichtlich der Wassermenge und der CSB-Konzentration weiter zu optimieren.

Im Vordergrund stand weiterhin das Abwasser von der Vorbehandlung von Baumwollgeweben mit den Schritten Sengen/Imprägnieren mit einer alkalischen Peroxidlösung nach einem neuartigen Extraktionsverfahren zum Abbau der Schlichte und der nachfolgenden Auswäsche der oxidativen Bleiche. Die in der ersten Phase festgestellte Hemmung der Vergärung des Abwassers aus der Imprägnierung nach der Senge sowie von der Auswäsche der oxidativen Bleiche konnte durch eine Optimierung des Verfahrens und durch ein Zusammenführen der hemmend wirkenden Stoffe aus dem Netz-/Waschbad nach der Senge mit denen von der Bleichwäsche sowie durch einen verminderten Einsatz von Tensiden und chemischen Hilfsstoffen aufgelöst werden. Das hat dann auch zu der erwünschten Verbesserung der Abbaubarkeit der organischen Fracht geführt. Das Biogaspotenzial der Abwässer mit ca. 230 L/kg_{oTS} liegt im Bereich der Einsatzstoffe. Es zeigt sich erneut, dass für einen möglichst optimalen und auch wirtschaftlichen Betrieb einer Biogasanlage eine Aufkonzentrierung der Abwässer erforderlich ist. Auch cellulosische Faserreste und Stäube, die bei Spinn- und Webprozessen sowie bei der mechanischen Vorbehandlung von cellulosischen Textilien anfallen, eignen sich für die Mitverwendung im Gärprozess.

Die Vergärung mit hohen Abbauraten mit bis zu 70% CSB-Abbau war über den zunächst vorgesehenen einstufigen Prozess zur kontinuierlichen Vergärung nicht erreichbar. Die CSB-Abbauraten lagen sogar bei 6-12%. Durch die Erweiterung um eine Vorstufe und weiter auf ein zweistufiges Verfahren des Gärprozesses konnte eine Abbauraten von 65% CSB-Abbau erreicht werden. Auch konnte der bisher als nur vermindert abbaubar eingestellte Polyvinylalkohol, der in der Schlichte zur Hälfte mit Stärke kombiniert war, mit hohen Abbauraten abgebaut werden. Dies war bisher nur aerob und mit langer Adaption möglich. Auf Grundlage dieser Versuche wurde eine Auslegung der technischen Anlage für diesen Textilbetrieb vorgenommen, konnte aber aufgrund der wirtschaftlichen Situation des Unternehmens nicht umgesetzt werden.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die Ergebnisse des Projektes finden Eingang in die Studieninhalte verschiedener Vorlesungen und werden zudem in einem laufenden Promotionsverfahren vertieft. Eine Veröffentlichung ist vorgesehen.

Fazit

Das stärkehaltige Abwasser aus der Vorbehandlung von Baumwollwebwaren und auch eine Mischung aus Stärke und PVA, wie sie als Schlichte häufig angewendet wird, eignen sich gut für die Erzeugung von Biogas und liefern auch einen wirtschaftlich interessanten Gasertrag. Der zweistufige Technikumsreaktor konnte CSB-Abbauraten von bis zu 65% abbilden. Mit Hilfe einer vorgeschalteten Separation mit einem Schwingsieb wurde eine CSB-Minderung von 4% erzielt. Durch diese Vorabtrennung konnten gröbere Partikeln und Fasern entfernt und dadurch eine Steigerung des Gasertrags beobachtet werden. Der entscheidende Schritt zum Erfolg gelang über die Änderung des Gärverfahrens durch eine Mehrstufigkeit der Anlage. Auf Grundlage dieser Versuche wurde eine Auslegung der technischen Abwasserbehandlungsanlage für den untersuchten Textilbetrieb erarbeitet.

Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • <http://www.dbu.de>

Inhalt

1	ABBILDUNGS- UND TABELLENVERZEICHNIS	2
2	FORMELZEICHEN UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	4
3	ZUSAMMENFASSUNG	5
4	SUMMARY.....	6
5	EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	7
6	BETRIEBLICHE SITUATION UND UNTERSUCHUNG DER ABWASSERTEILSTRÖME.....	9
6.1	BETRIEBLICHE SITUATION UND PRODUKTIONSABLAUF IM UNTERNEHMEN	9
6.2	ABWASSERTEILSTRÖME DER FA. ANTON CRAMER	10
7	STAND DER TECHNIK.....	15
8	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG UND -BEDINGUNGEN DER GÄRPROZESSE.....	24
9	VERSUCHSERGEBNISSE UND AUSWERTUNG	28
9.1	BATCH-VERSUCHE UND SEPARATIONSVERSUCHE.....	28
9.2	KONTINUIERLICHE, HALBTECHNISCHE VERSUCHE	36
9.3	OPTIMIERUNG DER VEREDLUNGSVERFAHREN	39
10	AUSLEGUNG DER TECHNISCHE ANLAGE.....	45
11	MASSEN- UND ENERGIEBILANZ DER ANAEROBEN CSB-REDUKTION	46
12	ÖKONOMISCHE BETRACHTUNG DER SITUATION BEI DER ANTON CRAMER GMBH	47
13	ÜBERTRAGBARKEIT DER ERGEBNISSE	52
14	FAZIT	53
15	LITERATURVERZEICHNIS.....	54

1 ABBILDUNGS- UND TABELLENVERZEICHNIS

Abbildung 6-1:	<i>Schema zum Produktionsablauf für die Gewebe und Maschenwarenherstellung und -veredlung</i>	<i>10</i>
Abbildung 6-2:	<i>Schematische Darstellung der Art und Beschaffenheit der Teilströme der abwasserrelevanten Bereiche des Textilunternehmens im Zustand vor Beginn der Projektarbeiten.....</i>	<i>11</i>
Abbildung 7-1:	<i>Bildung von Abwasserteilströmen und Staub-/Faserbatches aus der Textilveredlung für die Herstellung von Suspensionen für die Biogasproduktion</i>	<i>16</i>
Abbildung 8-1:	<i>Versuchsstand zur Biogasbestimmung</i>	<i>24</i>
Abbildung 8-2:	<i>Halbtechnischer Versuchsstand (Schema-Zeichnung).....</i>	<i>25</i>
Abbildung 8-3:	<i>Halbtechnische Versuchsanlage.....</i>	<i>26</i>
Abbildung 8-4:	<i>Untersuchte Separations-Technologien</i>	<i>27</i>
Abbildung 9-1:	<i>Batch-Gaserträge der Probenreihe B</i>	<i>29</i>
Abbildung 9-2:	<i>Abbildung der Glasfritten-Vorversuche.....</i>	<i>29</i>
Abbildung 9-3:	<i>Batch-Gaserträge der Probenreihe C</i>	<i>30</i>
Abbildung 9-4:	<i>Rückstände auf dem Schwingsieb</i>	<i>31</i>
Abbildung 9-5:	<i>Rückstände auf dem Bogensieb</i>	<i>32</i>
Abbildung 9-6:	<i>Batch-Gaserträge der Probenreihe D</i>	<i>33</i>
Abbildung 9-7:	<i>Einfluss der Temperatur auf die Separation.....</i>	<i>33</i>
Abbildung 9-8:	<i>Batch-Gaserträge der Probenreihe E</i>	<i>34</i>
Abbildung 9-9:	<i>Batch-Gaserträge der Probenreihe F.....</i>	<i>35</i>
Abbildung 9-10:	<i>Ergebnisse aus den halbtechnischen Versuchen</i>	<i>37</i>
Abbildung 9-11:	<i>Schematische Darstellung des Anlagenkonzeptes für die Hochleistungsimprägnierung (Warenlauf von rechts nach links, Wasserstrom von links nach rechts im Gegenstrom zur Ware)</i>	<i>40</i>
Abbildung 9-12:	<i>CSB- und TOC-Konzentration einer Bleichwäsche auf der Conti-Waschmaschine mit 6 Waschabteilen (WA); die Wasserzugabe erfolgt in WA 6 (Absäuerung der Ware) und WA 1 (Abkühlung der Ware)</i>	<i>41</i>
Abbildung 9-13:	<i>CSB- und TOC-Konzentration einer Jetwäsche für Maschenwaren aus Baumwolle- und Syntheticarnen in diskontinuierlicher Arbeitsweise; 1. Bad: Wasch- und Bleichbad, 2. bis 4. Bad: Spülbäder, 5. Bad: Avivierung</i>	<i>42</i>
Abbildung 9-14:	<i>Farbzahlen (ermittelt aus den Durchsichtsfarbzahlen [m^{-1}] zu den drei Wellenlängenbereichen 445 nm (gelb), 535 nm (rot) und 605 nm (blau)) des Waschwassers der 6 Waschabteile der Benninger-Waschmaschine für die Reaktivfarbwäsche von zwei hellen, einer dunklen und einer sehr dunklen (marine) Färbung, jeweils ermittelt zu Beginn und zu Ende der vergleichbaren Partien; vor jeder Partie wurde das Waschwasser erneuert.</i>	<i>42</i>
Abbildung 10-1:	<i>Schema der anaeroben Behandlung und Verweilzeiten</i>	<i>45</i>
Abbildung 11-1:	<i>Massen- und Energiebilanz der anaeroben CSB-Reduktion des bereits mechanisch vorbehandelten Abwasserteilstroms „Senge/Bleiche“.....</i>	<i>46</i>
Abbildung 12-1:	<i>Abwasserströme der Anton Cramer GmbH aus den Jahren 2008-2011. Weitere Einsparmaßnahmen beim Wasserverbrauch lassen einen möglichen Abwasseranfall für 2012 prognostizieren.</i>	<i>47</i>

Tabelle 6-1:	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.....	14
Tabelle 7-1:	Zusammensetzung Rohbaumwolle und Schlichtemittel in Anlehnung an: [ANGSTMANN], [MEYER]	15
Tabelle 7-2:	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].....	17
Tabelle 7-3:	Schädigende Konzentration ausgewählter Hemmstoffe [GÜLZOW].....	19
Tabelle 9-1:	Analysen-Ergebnisse der Probenreihe B.....	28
Tabelle 9-2:	Analysen-Ergebnisse der Probenreihe C.....	30
Tabelle 9-3:	Analysen-Ergebnisse der Probenreihe D	32
Tabelle 9-4:	Analysen-Ergebnisse der Probenreihe E	34
Tabelle 9-5:	Analysen-Ergebnisse der Probenreihe F	35
Tabelle 9-6:	CSB-Reduktion durch Separierung	36
Tabelle 9-7:	Nährstoffverhältnisse im Textilabwasser	38
Tabelle 9-8:	Nährstoffverhältnisse im Abwasser und im Technikumsreaktor	39
Tabelle 9-9:	Excel-Kalkulation der CSB-Frachten und Wassermengen von der Vorbehandlung...	43
Tabelle 9-10:	Excel-Kalkulation der CSB-Frachten und Wassermengen von der Jet-Wäsche	44
Tabelle 9-11:	Excel-Kalkulation der CSB-Frachten und Wassermengen von der Farbnachwäsche	44
Tabelle 10-1:	Berechnung Raumbelastung – oTS-basiert	45
Tabelle 10-2:	Berechnung der Raumbelastung – CSB-basiert.....	45
Tabelle 12-1:	Mögliches Einsparpotenzial für verschiedene Methoden der CSB-Reduktion.....	48
Tabelle 12-2:	Kostenaufstellung für eine in Abbildung 11-1 ausgeführte Biogasanlage zur CSB-Reduktion. Die Kosten für die einzelnen Gewerke sind lediglich annäherungsweise und basieren auf Erfahrungswerten.....	49
Tabelle 12-3:	Massen und Energiebilanz für die zur Biogasanlage gehenden Abwässer	50
Tabelle 12-4:	Substitution von Erdgas durch erzeugtes Biogas aus Abwasser	51

2 FORMELZEICHEN UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

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

3 ZUSAMMENFASSUNG

Ziel des Projektes war die Zusammenführung ausgewählter Abwässer aus der Textilherstellung in einer Biogasanlage und die Nutzung des dabei entstehenden Brennstoffes, Methangas im Textilwerk. In dieser zweiten Projektphase wurden die Erkenntnisse zur Eignung der einzelnen anfallenden Abwässer aufgegriffen und gemäß ihrer Menge und Beschaffenheit und in Abhängigkeit vom zeitlichen Anfall zusammengeführt und in einem Reaktor im Technikumsmaßstab in kontinuierlicher Weise hinsichtlich der Biogasausbeute untersucht und bilanziert. Neben der energetischen Nutzung des Biogases wird als weiteres Ergebnis eine Entlastung der kommunalen Kläranlage durch eine geringere CSB-Fracht erwartet. Knapper werdende Ressourcen sollen durch Umsetzung dieses Konzeptes, welches auf Energieeffizienz sowie Nutzung industrieller Abwässer und Abfälle beruht, erheblich kompensiert werden.

Insbesondere die Abwässer aus der Vorbehandlung von Baumwollwebware wurden in einer kontinuierlichen, halbtechnischen Anlage zur anaeroben Vergärung untersucht und bilanziert. Die Abwässer wurden zu üblichen chemischen und physikalischen Abwasserparametern und zu den Makro-, Mikro- und Nährstoffen und Hemmstoffen sowie über Laborgärtests im Batchbetrieb nach VDI 4630 zur Biogasentwicklung untersucht. Die Ergebnisse wurden auch genutzt, um die ausgewählten Veredlungsverfahren im Textilbetrieb hinsichtlich der Wassermenge und der CSB-Konzentration weiter zu optimieren und auf die Nutzung bestimmter Abwasserteilströme in der Biogasanlage ausgerichtet.

Das Abwasser von der Vorbehandlung von Baumwollgeweben stammte aus einem neuartigen Extraktionsverfahren zum Abbau der Schlichte und der nachfolgenden Auswäsche der oxidativen Bleiche. Die in der ersten Phase festgestellte Hemmung der Vergärung des Abwassers aus der Imprägnierung nach der Senge sowie von der Auswäsche der oxidativen Bleiche konnte durch eine Optimierung des Verfahrens und durch ein Zusammenführen der hemmend wirkenden Stoffe aus dem Netz-/Waschbad nach der Senge mit denen von der Bleichwäsche sowie durch einen verminderten Einsatz von Tensiden und chemischen Hilfsstoffen aufgelöst werden. Das hat dann auch zu der erwünschten Verbesserung der Abbaubarkeit der organischen Fracht geführt. Das Biogaspotenzial der Abwässer mit ca. 230 L/kg_{oTS} liegt im Bereich der Einsatzstoffe. Es zeigt sich erneut, dass für einen möglichst optimalen und auch wirtschaftlichen Betrieb einer Biogasanlage eine Aufkonzentrierung der Abwässer erforderlich ist. Auch cellulosische Faserreste und Stäube, die bei Spinn- und Webprozessen sowie bei der mechanischen Vorbehandlung von cellulosischen Textilien anfallen, eignen sich für die Mitverwendung im Gärprozess.

Die Vergärung mit hohen Abbauraten mit bis zu 70% CSB-Abbau war über den zunächst vorgesehenen einstufigen Prozess zur kontinuierlichen Vergärung nicht erreichbar. Die CSB-Abbauraten lagen sogar nur bei 6-12%. Durch die Erweiterung um eine Vorstufe und weiter auf ein zweistufiges Verfahren des Gärprozesses konnte eine Abbaurate von 65% CSB-Abbau erreicht werden. Auch konnte der bisher als nur vermindert abbaubar eingestellte Polyvinylalkohol, der in der Schlichte zur Hälfte mit Stärke kombiniert war, mit hohen Abbauraten abgebaut werden. Dies war bisher nur aerob und mit langer Adaption möglich. Auf Grundlage dieser Versuche wurde eine Auslegung der technischen Anlage für diesen Textilbetrieb vorgenommen, konnte aber aufgrund der wirtschaftlichen Situation des Unternehmens nicht umgesetzt werden.

4 SUMMARY

The aim of the project was the combination of certain effluents of the textile production into a biogas plant and thereby the usage of the generated combustible methane gas in the textile factory. In this second project phase the findings of the applicability of the single effluents have been followed up and the effluents have been combined in dependence of their amount of production and character into a semi-industrial vessel. The effluents have been examined and balanced in their biogas yield. Beside the energetic utilization the load removal of the municipal sewage plant because of lower COD-charge is another result. Decreasing resources are to be extensive compensated by this concept of energy efficiency and utilization of industrial effluents and waste.

Especially the effluents of the pre-treatment of cotton woven fabrics have been tested and balanced in a continuous, semi-industrial plant of anaerobic fermentation. Tests like the usual chemical and physical parameters, concentration of macro-, micronutrients and inhibitors. Even tests of the gas-yield according to VDI 4630 have been made. The results are also used to optimize the utilization of water and resulting COD-concentration of the certain conditioning-processes in the textile plant. The aim of these tests is to adjust the effluents for the utilization in a biogas plant.

The effluent of the pretreatment of cotton woven fabrics is out of a novel extraction process for reduction of facing and following elution of oxidative bleach. To reduce the inhibition of the biogas process, found in the first project phase, could be diminished by the optimization of the production process and by combining the inhibiting effluents. Even a reduced utilization of tensides and chemical additives results in better findings. All in all these arrangements led to a better degradability of the organic load. The biogas potential of the effluents with ca. 230 L/kg_{ods} was in the level of the ingredients. The results revealed that an optimized and economic biogas process requires concentrated effluents. Cellulosic fibre deposits and dust that incur in spinning, weaving and pretreatment processes are applicable in the anaerobic fermentation.

The fermentation with high degradation rate up to 70% COD-degradation could not be reached in the initially intended single-station process of continuous fermentation. Here the COD-degradation was only 6-12%. The expansion of the fermentation with a pre-stage to a two-stage process results in a degradation rate of 65% COD-degradation. Even the classified as non-degradable polyvinyl alcohol, which is mixed with starch in the facing, could be degraded with high rate. Up to now this was only possible with aerobic processes after long adaption. Based on these experiments, the design of the technical plant for this textile firm was made. The implementing of the fermentation plant could not be conversed, because of the economical situation of the company.

5 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 (Gigatonnen 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, welche 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 Wasser und Wärmeenergie. Als Folge der Veredelungsprozesse enthält ihr Abwasser in der Regel eine hohe organische Kohlenstofffracht, die üblicherweise über energieintensive 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 in Strom und Wärme umgesetzt, die jedoch nur für Zwecke des Klärwerkes Verwendung finden. Der am Ende übrig bleibende Schlamm, der nicht weiter ausfaulen kann, kann als Brennstoff in Kraftwerken eingesetzt und damit auch energetisch genutzt werden. Den organischen Kohlenstoff des Abwassers nicht mehr in der biologischen Abwasserreinigung zu „verschwenden“, sondern am eigentlichen Anfallort 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 eingebracht 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 diejenigen Abwässerteilströme auszuwählen und zu untersuchen, welche für eine effiziente Erzeugung von Biogas aus dem Abwasser der Textilveredelungsprozesse geeignet sind.

Die grundlegende Motivation für dieses Vorhaben besteht darin, knapper werdende Ressourcen, insbesondere die Rohstoffe Erdöl und Erdgas, für die schon in den nächsten Jahren weiter steigende Energiepreise erwartet 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 Deutschland 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 Erdgas 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. Es kann erstmalig ein ganzheitliches energetisches Nutzungskonzept durch die biologische Nutzung des im Abwasser industrieller Prozesse enthaltenen Kohlenstoffs entstehen.

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 Beschaffenheit aufgrund der unterschiedlichen betrieblichen Herkunft (Teilstrom) bzw. einer betrieblichen Vorbehandlung der Abwässer zu untersuchen. Bestimmte Abwässer aus der Textilveredlung weisen eine Hemmwirkung auf, die auf Restanteile oxidierender bzw. reduzierend wirkender Stoffe im Abwasser zurückzuführen ist. Diese, den anaeroben Prozess hemmenden Stoffe müssen dem Abwasser, das in die betriebliche Biogasanlage eingebracht werden soll, soweit möglich ferngehalten werden. Zu untersuchen war daher auch, ob dies durch Teilstrommaßnahmen bei der Textilveredlung zu erreichen ist. So konnte gezeigt werden, dass es grundsätzlich möglich ist, den Kohlenstoff der im Abwasser aus bestimmten Teilströmen der Textilveredlung gelösten organischen Verbindungen zu Biogas umzuwandeln.

Diesem Vorhaben liegt somit die Überlegung zugrunde, den organischen Kohlenstoff des Abwassers aus industriellen Herstellungsprozessen durch einen innerbetrieblichen Faulprozess vollständig in Methangas (und CO₂) umzusetzen und betrieblich zu nutzen. Die bisherigen Ergebnisse zur Vergärung von Textilabwässern zeigen erwartungsgemäß ein Biogaspotenzial insbesondere für die zur Gewebeerzeugung eingesetzten Schlichtemittel auf Basis polymerer Kohlenhydrate. Eine Hemmwirkung, wie sie bei Untersuchungen zur Ermittlung des Biogaspotenzials für bestimmte Teilströme ermittelt wurde, soll durch die Optimierung von Veredlungsprozessen und eine verbesserte Regie der Abwasserteilströme überwunden werden. Auch ist es aus Gründen der Reaktordimensionierung absolut notwendig, dass die Abwässer in hochkonzentrierter Form vorliegen, bevor sie in den betrieblichen Faulprozess eingeleitet werden. Um nicht zusätzliche Energie für eine Aufkonzentrierung der Prozessabwässer zu verbrauchen, sollen insbesondere prozessintegrierte Maßnahmen zur Reduzierung des Wasserverbrauches und gleichzeitig auch des Energieverbrauches ergriffen werden.

In dem hier beschriebenen zweiten Teil des Vorhabens galt es im Besonderen, das organisch belastete Abwasser auf die Eignung der darin enthaltenen Kohlenstoffverbindungen als Biogas-Substrat im halbtechnischen, kontinuierlichen Prozess zu untersuchen. Hierzu war ein entsprechender, ein- bis zweistufiger, Versuchsstand mit dem im ersten Teil des Vorhabens beschriebenen Textilabwasser über den gesamten Projektzeitraum zu betreiben. Erwartet wurden wertvolle Hinweise auf den Betrieb und die Auslegung einer technischen, innerbetrieblichen Biogasanlage. Parallel zu den halbtechnischen Versuchen waren begleitende Batch-Untersuchungen, vorgeschaltete mechanische Abtrennverfahren organischer Frachten sowie innerbetriebliche Optimierungsmaßnahmen voranzutreiben.

6 BETRIEBLICHE SITUATION UND UNTERSUCHUNG DER ABWASSERTEILSTRÖME

6.1 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 in der Weberei erfolgt dreischichtig, 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 geschmirtelt. 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 erfolgt die Trocknung und eventuell eine chemische 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. Diese Gewebe kommen als „geschlichtete Rohware“ in die Veredlung. Auf die Zusammensetzung der Schlichte und mögliche Antifäulnismittel hat der Betrieb dann keinen Einfluss.

Abwässer entstehen in den Bereichen Garnfärberei, Schlichterei (beim Reinigen der Ansatzgefäße und des Schlichtetroges, dabei fallen auch Restschlichten mit sehr hohen CSB-Konzentrationswerten an), Senge/Imprägnierung (beim Ablassen und Reinigen des Imprägniertroges), bei der kontinuierlichen Entschlichtung/Bleichwäsche, beim KKV-Färben und der kontinuierlichen Farbwäsche sowie bei der Jet-Wäsche von Maschenwaren. Weitere Abwässer fallen beim Reinigen der Aggregate an, so auch beim Ausspülen der entleerten Foulardtröge der Spannrahmen.

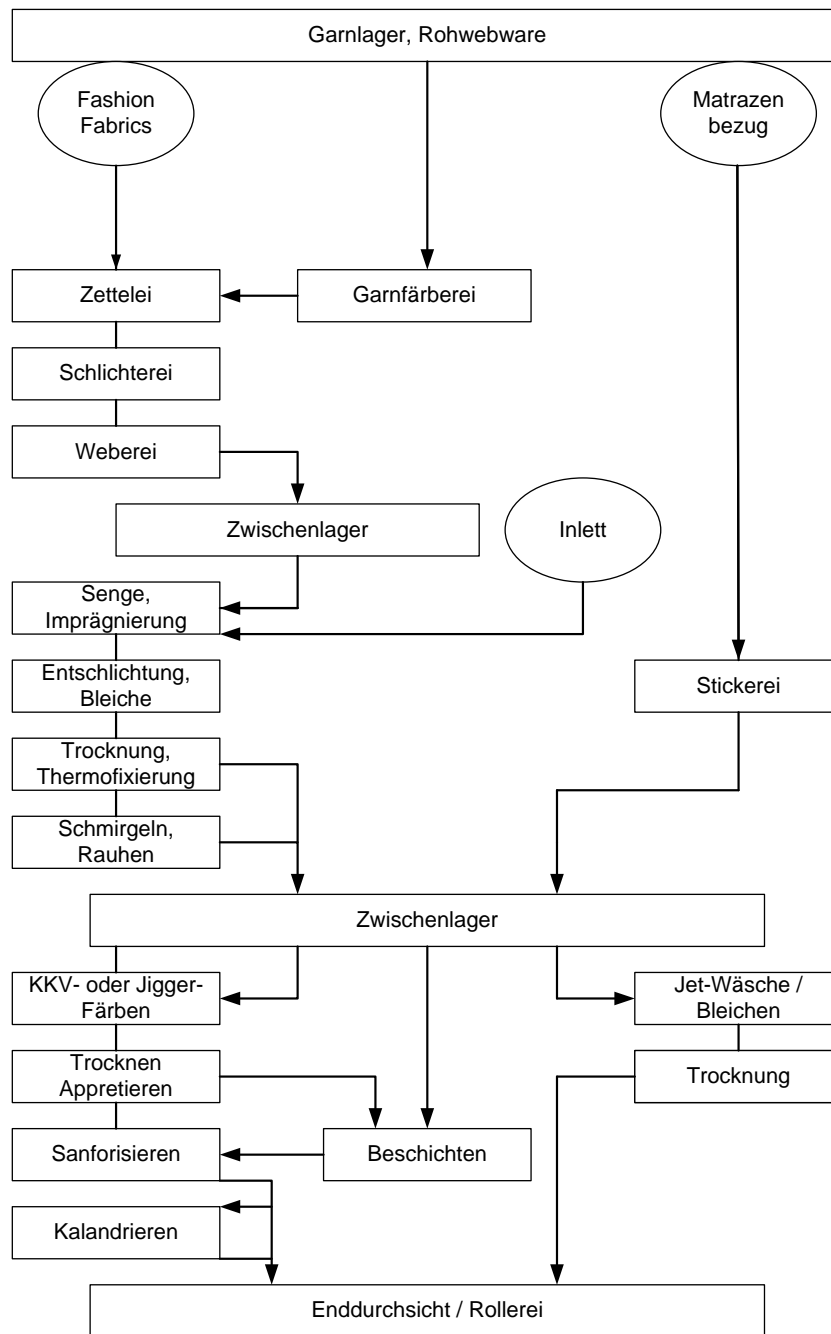


Abbildung 6-1: Schema zum Produktionsablauf für die Gewebe und Maschenwarenherstellung und -veredlung

6.2 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.

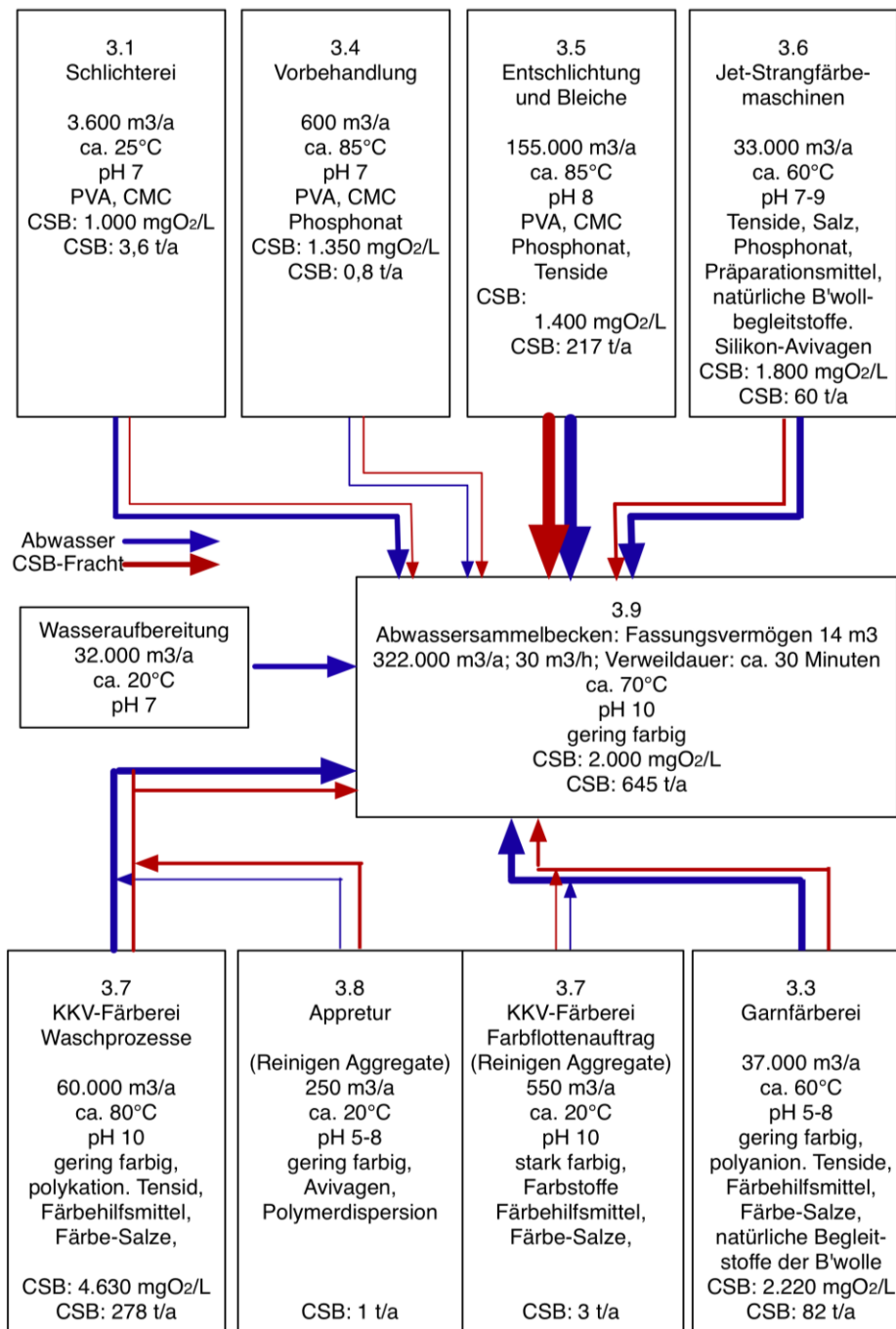


Abbildung 6-2: Schematische Darstellung der Art und Beschaffenheit der Teilströme der abwasserrelevanten Bereiche des Textilunternehmens im Zustand vor Beginn der Projektarbeiten

Wesentliche Kohlenstofffrachten entstammen den Prozessen „Schlichterei, Entschlichtung/Bleiche“ (ca. 220 t CSB-Fracht/a; 34% Anteil an der Gesamtfracht), „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 kommen 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, synthetische und natürliche Schlichtemittel bzw. deren Abbauprodukte

enthalten, sind im Abwasser der Färberei Reaktivfarbstoffhydrolysate und Färbehilfsmittel sowie ein polymeres Flockungsmittel enthalten. Letzteres wird zur Entfärbung des Abwassers zugegeben, ohne dass eine Abtrennung vor der Vermischung mit anderen Abwässern und der Übergabe zur biologischen Kläranlage erfolgt. Das Abwasser aus der Färberei ist daher auch stark farbig, die biologische Abbaubarkeit der organischen Fracht 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, Cellulosederivate) 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 Biogaserzeugung 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 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 eventuelle 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 war die Einführung eines neuen Verfahrenskonzeptes vorgesehen, das im Rahmen eines anderen Vorhabens entwickelt und erprobt wurde.¹ Die zu Beginn des Vorhabens bevorzugt angewandte Verfahrensweise sah folgende Schritte vor:

Sengpassage (oberflächliches Abflammen vorstehender Fasern vom Gewebe) mit sofort anschließender Imprägnierung der Warenbahn mittels Durchleiten der Warenbahn durch eine Rollenkupe mit einer wässrigen Enzymlösung, Einstellen einer Warenfeuchte (Flottenaufnahme) von 70%, Verweilen bei Raumtemperatur über 24 Stunden; danach Auswaschen der zu Zuckern abgebauten Stärkeschlichte auf einer Rollenkufenwaschmaschine in kontinuierlicher Arbeitsweise mit sofort anschließender Bleiche der Baumwollwebware. Die Waschmaschine besteht aus 3 Rollenkufen-Waschabteilen, in denen die Auswäsche der Schlichteabbauprodukte 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 und am Ende neutralisiert 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.

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

Während der Laufzeit des Vorhabens wurde ein Hochleistungsimprägnierverfahren mit oxidativer Entschlichtungsbleiche entwickelt, von dem eine entscheidende Verbesserung hinsichtlich des Mengendurchsatzes (gesteigerte Warengeschwindigkeit) und des Wasser- und Energieverbrauches erwartet wurde. Das neue Verfahren sieht im ersten Schritt unmittelbar nach der Senge eine erste Auswäsche der Webware als „Intensivvorwäsche zur Extraktion wasserlöslicher Schlichtemittel“ und sofort anschließend eine Vakuum-Imprägnierung der Webware mit dem Bleichmittel vor. Nach einem mehrstündigen Verweilen bei Raumtemperatur kann dann die Auswäsche der Rest-Schlichtemittel und der Bleichchemikalien 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 für die meisten Gewebeatikel entfallen kann, wird die Auswäsche mit höherer Warengeschwindigkeit sowie in einem einzigen Prozessschritt und damit mit erheblich verbesserter Wasser- und Energieeffizienz durchgeführt. Die Abwässer, die bisher getrennt voneinander in den zwei Teilen der Waschmaschine anfallen und abgeleitet wurden, werden einem neuen Konzept der Wasserführung zufolge zusammengeführt, indem das Waschwasser 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 Stoffen zu erwarten ist. Mit abnehmender Waschwassermenge bezogen auf die durchgesetzte Warenmenge und bei unveränderter Frachtmenge (CSB) muss die Stoffkonzentration zunehmen. Jedoch wird schon ein mehr oder weniger großer Teil der wasserlöslichen Schlichten in der Intensivvorwäsche entfernt. Dadurch kann eine weitere Wassereinsparung in der Waschmaschine angestrebt werden.

Da es sich bei dem Hochleistungsimprägnierverfahren um ein neuartiges Verfahren handelt, die oxidative Bleiche wie auch die enzymatische Entschlichtung mit anschließender Heißbleiche in der Baumwollgewebepvorbehandlung jedoch weit verbreitet sind, waren zur Beurteilung der Eignung der Abwässer der Vorbehandlung für eine Biogasgewinnung auch die Abwässer aus dem noch bestehenden Verfahrenskonzept der enzymatischen Entschlichtung und Heißbleiche getrennt voneinander und in geeigneten Kombinationen hinsichtlich der Biogasausbeute zu untersuchen. Die Kombinationen waren so zu wählen, dass hierüber eine Simulation verschiedener Abwasserverhältnisse ermöglicht wird. Daraus waren dann Anforderungen an die Prozessbedingungen abzuleiten, soweit sie aus qualitativen und technischen Gründen zulässig sind. In nachfolgender Tabelle 6-1 sind die bestehenden und die zukünftigen Abwasserteilströme der Vorbehandlung zusammengefasst.

Tabelle 6-1: 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 mit anschließender Wäsche	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)

7 STAND DER TECHNIK

Unter dem Aspekt der Biogasgewinnung aus dem Abwasser der Textilveredlung sind die Prozesse auszuwählen, welche 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 werden, 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 7-1 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 Galaktomannan zumindest unter anaeroben biologischen Bedingungen gut abbaubar.

Tabelle 7-1: 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
	Pektine, Hemicellulosen	0,4 – 1,9	oxidativer Aufschluss
Elasthan 5% Anteil des Gewebes	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, eine verwertbare Masse im Sinne der Biogaserzeugung dar. Bisher werden diese Abwässer der biologischen Abwasserreinigungsanlage und die Faser- und Staubabfälle der Abfallverbrennung zugeführt.

Es ergibt sich ein in der Abbildung 7-1 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 Fär-

berei muss jedoch eine Vorbehandlung vorgenommen werden, welche 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.

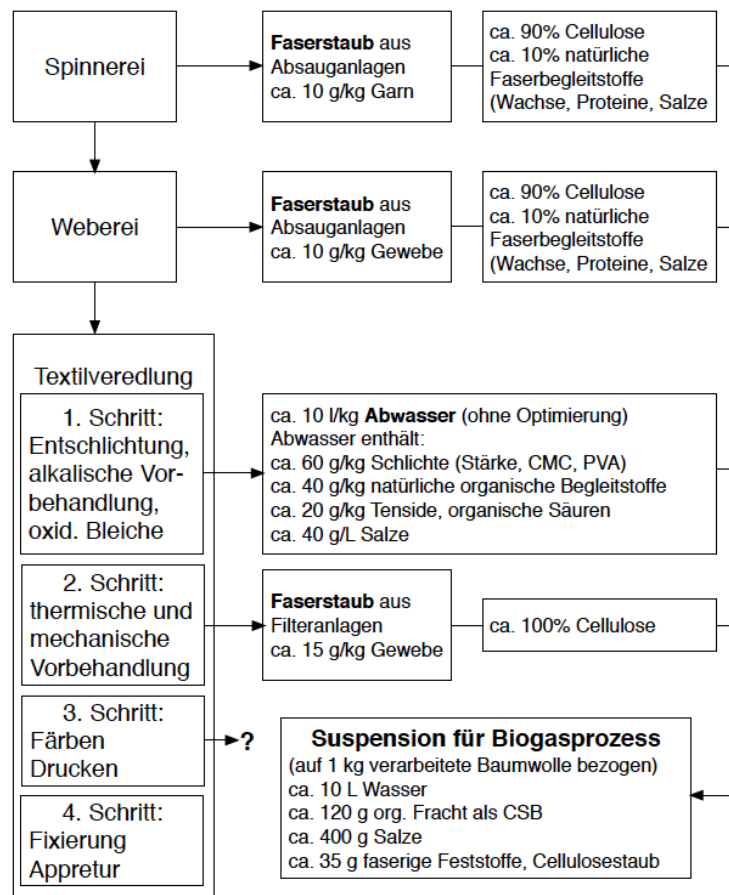


Abbildung 7-1: *Bildung von Abwasserteilströmen und Staub-/Faserbatches aus der Textilveredlung für die Herstellung von Suspensionen für die Biogasproduktion*

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. Weitere Ergebnisse sind in Tabelle 7-2 zusammengefasst. 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, wegen des besseren biologischen Abbaus auch zu einer höheren Gasmenge [SENNER]. 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.

Tabelle 7-2: 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 des Abwassers und der 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; $\mu = 1.070 \mu\text{S/cm}$	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; $\mu = 1.070 \mu\text{S/cm}$
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)	92,3%	92,3%	92,1%	92,1%
Gasertrag [L/kg oTS]	542	614	652	638
Versuchsdauer [d]	37	37	37	37
Temperatur Gärversuch [°C]	40	40	40	40
Methan (CH ₄) [Vol.-%]	54,3	55,1	59,2	58,1
Kohlendioxid (CO ₂) [Vol.-%]	38,3	40,0	33,9	35,8
Sauerstoff (O ₂) [Vol.-%]	1,1	0,7	1,0	0,8
Stickstoff (N ₂) [Vol.-%]	4,3	4,2	3,3	2,9
Schwefelwasserstoff (H ₂ S) [ppm]	1,24	1,20	1,16	1,19

Die Umsetzung 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) weiter zunehmen [EEG 2009]. Mit dem EEG, das am 01. Januar 2000 in Kraft getreten ist und inzwischen dreimal novelliert wurde, 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 verwendet [HASTENTEUFEL]. Insbesondere sind hierfür 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. Täglich werden ca. 30.000 m³ Biogas produziert und in Blockheizkraftwerken in jeweils ca. 4 Megawatt Strom und Wärme umgewandelt [HASTENTEUFEL].

Der anaerobe Abbau einer Kohlenstofffracht in Abwasser erfolgt parallel über mehrere Stufen, der Hydrolyse, der acidogenen Phase, der acetogenen Phase und der methanogenen Phase. Jeder dieser Prozesse läuft einzeln unter spezifischen Optima statt, so dass mehrstufige Systeme mit Trennung dieser Vorgänge vereinzelt höhere Abbau-Effizienzen erreichen.

Für die am Abbauprozess beteiligten Mikroorganismen sind grundsätzlich stabile Umgebungsbedingungen erforderlich. 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 vom Optimum ab, kann es zu einer Hemmung des Prozesses kommen.

Methanbakterien sind auf ein sauerstofffreies Milieu 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].

Das pH-Optimum der hydrolysierenden 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 essigsäure- 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 der 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].

Die 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 einen Überschuss- oder Mangel 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. ein möglichst hoher Gasertrag erfordert die Anwesenheit von Spurenstoffen wie Eisen, Nickel, Kobalt und anderen Schwermetallen [WETTER].

Die Raumbelastung bzw. die Substratkonzentration sowie die Verweilzeit im Fermenter sind wichtige Kriterien für die Prozessstabilität, die Gasausbeute und damit 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 Verweilzeit wird im Allgemeinen so gewählt, dass durch den ständi-

gen Austausch des Reaktorinhalts nur ein begrenzter Teil der Biomasse ausgespült wird. Die Verdopplungszeit bei vielen anaeroben Bakterien liegt bei zehn Tagen und länger, weshalb für einen stabilen Prozess die Verweilzeit mindestens 20 Tage betragen sollte. 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 auf einem konstanten Niveau gehalten werden. Um einen stabilen und effektiven Gärprozess sicherstellen zu können, sind abrupte Wechsel zu vermeiden.

Durch Hemmstoffe verursachte Prozessstörungen führen zu einer Verminderung der Gasproduktion bzw. der Abbaurrate. 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 (beispielsweise H₂S als Abbauprodukt von schwefelhaltigen Verbindungen wie Sulfat oder Keratin).

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 die Bakterien bis zu einer gewissen Konzentration tolerant sind. Konzentrationen, bei denen eine Schädigung der Biologie eintritt, sicher zu ermitteln ist schwierig, da jedes System unterschiedlich reagiert. Einige Hemmstoffe und ihre hemmende Konzentration sind in der Tabelle 7-3 zusammengestellt.

Tabelle 7-3: 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 ₂ S
	100	mg/L S ₂
	160	mg/L Na ₂ S
Schwermetalle (freie Ionen)	10	mg/L Ni
	40	mg/L Cu
	130	mg/L Cr
	340	mg/L Pb
	400	mg/L Zn

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 ihren Stoffwechsel einstellen. Die Bakterien der Hydrolyse und der Acidogenese sind diesbezüglich toleranter und arbeiten daher bei abweichenden Milieubedingungen zunächst weiter. Die dadurch gebildeten Säuren lassen den pH-Wert im Fermenter jedoch absinken und verstärken somit bei den empfindlichen Methanbakterien den Hemmeffekt. Durch die Verschiebung des pH-Wertes verlagern sich die chemischen Gleichgewichte im Reaktor und führen zur vermehrten Bildung von 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 zur Beseitigung einer Hemmung als wirksam erwiesen, wenn die Substrat-

einfrüh gedrosselt oder kurzfristig gestoppt wird. Die Bakterien erhalten dadurch die Gelegenheit, eine Anhäufung von Zwischenprodukten abzubauen und das Ungleichgewicht zu kompensieren.

Die auf dem Markt verfügbare Anlagentechnik zur anaeroben Fermentation weist 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 umfangreiche Erfahrung [EU-CONSULT].

Die Energiegewinnung aus Prozessabwasser der Lebensmittel verarbeitenden Industrie mittels Anaerobtechnik ist inzwischen mehrfach anzutreffen und wird mit gutem Erfolg praktiziert. Beispiele sind einem Bericht von [Krüger] zur Behandlung von Abwasser aus der Süßwarenherstellung, der Kartoffelstärkegewinnung und der Fruchtgetränke- und Aromastoffherstellung zu entnehmen. 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 $3.000 \text{ mg O}_2/\text{L}$.

Für die bessere Verfügbarkeit der organischen Frachten aus Textilabwässern können diese oxidativ vorbehandelt werden. Eine Patentschrift befasst sich mit der Möglichkeit, dieses mit Peroxodisulfat zu erreichen und die Intensität und Dauer über Einwirkung von Mikrowellen-Strahlen zu optimieren [Lange]. Eine andere Schrift beschreibt ein dreistufiges Verfahren, bei dem nach einer ersten anaeroben Stufe das farbige Abwasser in eine fakultativ anaerobe zweite Stufe überführt wird. In einer anschließenden aeroben dritten Stufe wird die verbliebene organische Fracht abgebaut. Mit Hilfe von gezielter Nährstoffgabe in allen drei Stufen und einer Biomasserückführung nach der zweiten Stufe soll ein optimiertes System erreicht werden. Diese Schrift beschreibt weitestgehend eine betriebsintegrierte vollständige Kläranlage, allerdings mit dem Fokus auf der Optimierung über das Redoxpotenzial [DIERING]. Ein ähnliches Verfahren beschreibt ein zweistufiges System, hier entfällt die zweite anaerobe Stufe und die dritte aerobe Stufe wird durch eine Ozonung ersetzt. Eine Besonderheit hier ist eine Art vereinfachter UASB-Reaktor als erste anaerobe Stufe [ZHIMIN].

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 werden.

Abwasser aus der Textilveredlung bietet andererseits den Vorteil, dass es zusätzlich zu den für die Biogaserzeugung 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, welches Präparationsmittel und Mineralöle enthält, ließ sich anaerob abbauen und führte in einer thermophilen Anaerobbiologie (55°C, textiles Festbett) zu einer Biogasmenge von ca. 90 L/g TOC_{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 Anaerobbiologie 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 jedoch im Pilotmaßstab eine CSB-Reduktion von 86% erzielt werden [LINKE]. Für ein Wasserrecycling reichte die Qualität des gereinigten Wassers jedoch nicht aus.

Die anaerobe Co-Fermentation von konzentrierten Abwässern aus der Textilindustrie in (kommunalen) Faulturmanlagen wurde bzw. wird vereinzelt durchgeführt, um insbesondere eine CSB-Frachtreduktion 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 Baumwollgewebepreparierung 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 vorrangige Bedingung, dass das Volumen 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 bevorzugt Flockungsverfahren 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 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 Farbabwässer 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 Farbabwasser bei der Reinigung des

Farbauftragwerkes an. Beim Kontinewaschprozess fallen bei einem Wasserverbrauch von ca. 5 L/kg Ware zum Waschen 15.500 m³ Abwasser pro Jahr an. Die Farbstoffhydrolysat-Konzentration im Abwasser liegt bei 3 bis 10 g Farbstoff/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. Es wird erwartet, dass dieses Abwasser auch für die anaerobe Behandlung zur Biogasgewinnung geeignet ist. Die hierfür notwendigen Vorversuche mit einem Advanced Oxidation Process (AOP) sind noch nicht abgeschlossen.

8 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG UND -BEDINGUNGEN DER GÄRPROZESSE

Der Biogasertrag eines Abwassers hängt von vielen Faktoren, wie seiner Zusammensetzung in Bezug auf vergärbare Stoffe und möglicherweise hemmende 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 8-1 zeigt den Versuchsstand nach VDI 4630 „Vergärung organischer Stoffe“.

Der Versuchsaufbau der Batch-Versuche wird hier nicht näher erläutert, da dies bereits im ersten Teil des Vorhabens dargestellt wurde.



Abbildung 8-1: Versuchsaufbau zur Biogasbestimmung

Neben den Batch-Versuchen zu Biogasausbeuten verschieden konditionierter Abwässer wurde das Abwasser aus dem Entschlichtungsprozess in einer halbtechnischen, kontinuierlich betriebenen Versuchsanlage getestet. Abbildungen 8-2 und 8-3 zeigen den Versuchsstand. Dieser teilt sich auf in zwei Vorlage-Behälter für das zu untersuchende Abwasser, einen Schaltschrank mit verbauter Temperatur- und pH-Wert-Regelung, eine erste Stufe, eine zweite Stufe sowie zwei Dekantier-Einheiten zum Biomasse-Rückhalt. Diese Anlage ermöglicht es zum Einen, einen einfachen kontinuierlich betriebenen Rührkessel-Reaktor als alleinigen Reaktor wie auch den Betrieb eines Hochlast-Fermenters, gebaut als UASB-Reaktor, zu betreiben. Zudem besteht die Option, den Rührkessel-Reaktor dem Hochlast-Fermenter vorzuschalten, um so auch ein zweistufiges Verfahren testen zu können.

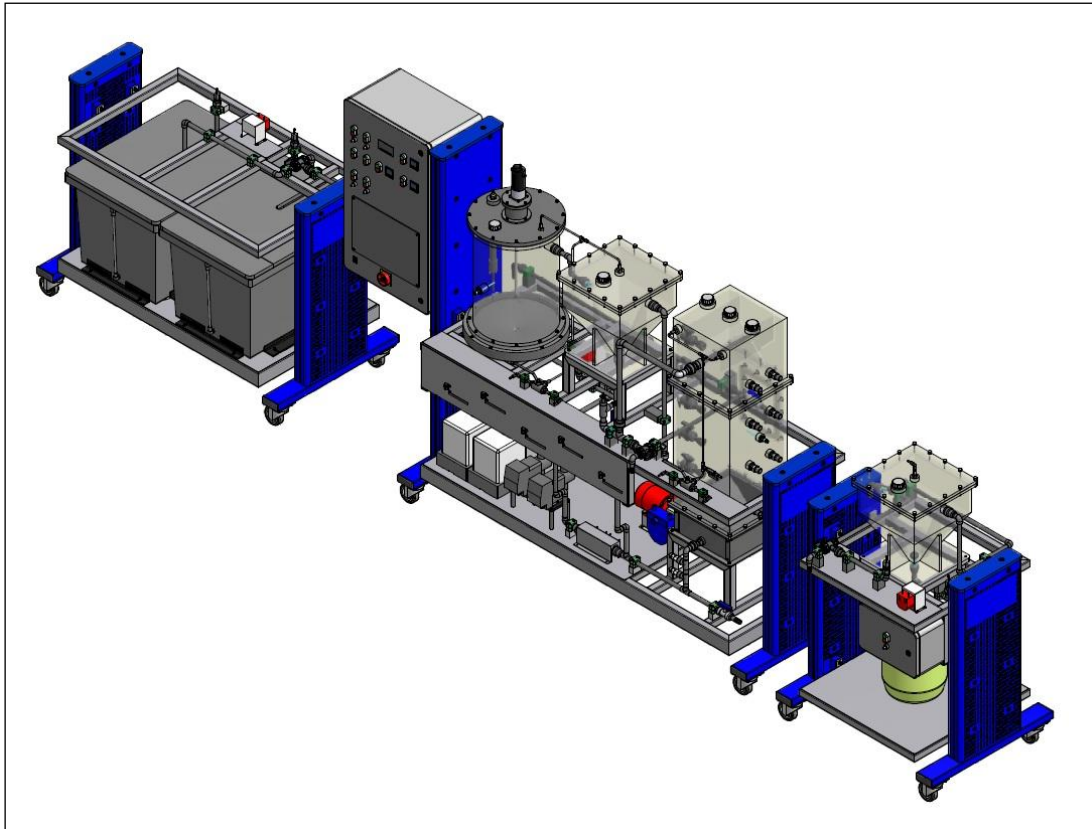


Abbildung 8-2: Halbtechnischer Versuchsstand (Schema-Zeichnung)



Abbildung 8-3: *Halbtechnische Versuchsanlage*

So können die grundsätzliche kontinuierliche Vergärung der Abwässer in einer Technikumsanlage mit dem Fokus auf eine ausreichende Nährstoffversorgung, sich ergebende Verweildauern und die erreichbaren Raumausbeuten getestet werden. Darüber hinaus können die tatsächlich im kontinuierlich betriebenen Reaktor anfallenden In- und Outputströme und der anfallende Absetzschlamm analysiert werden.

Analysiert werden die Parameter:

- FOS/TAC
- Essigsäure-Äquivalent
- Gasqualität und -menge
- Mikro- und Makro-Nährstoffe
- CSB
- H_2S und NH_3 -Gehalte des Biogases

Mit Hilfe der Technikumsanlage können eine Optimierung im Hinblick auf die relativ verdünnten Abwässer und die speziellen Anforderungen auf die Strömungsdynamik und erforderlichen Biomasse-Rückführungen durchgeführt werden.

Neben Versuchen zur Vergärbarkeit wurden Versuche mit Separationstechniken zur mechanischen Vorabtrennung von organischen Frachten in den Abwässern in Form von Faseranteilen durchgeführt. Hierzu wurden eine Wendelfilter-, eine Bogensieb- sowie eine Schwingsieb-Technologie untersucht. Die Abbildung 8-4 gibt hierzu einen Überblick. Die Technologien wurden nach ihrer Eignung und ihren Abtrennbereichen eingeordnet und getestet, sollen als Optimierung des Gesamtprozesses im Vorfeld der anaeroben Vergärung dienen. Organische Frachten, die vor der Vergärung abgetrennt werden können, vereinfachen diese. Fasern und Feststoffe sind üblicherweise langsamer vergärbar und führen so zu größeren Reaktor-Volumina. Eine Vorabtrennung kann somit zu erheblich kleineren und damit günstigeren Reaktoren führen.

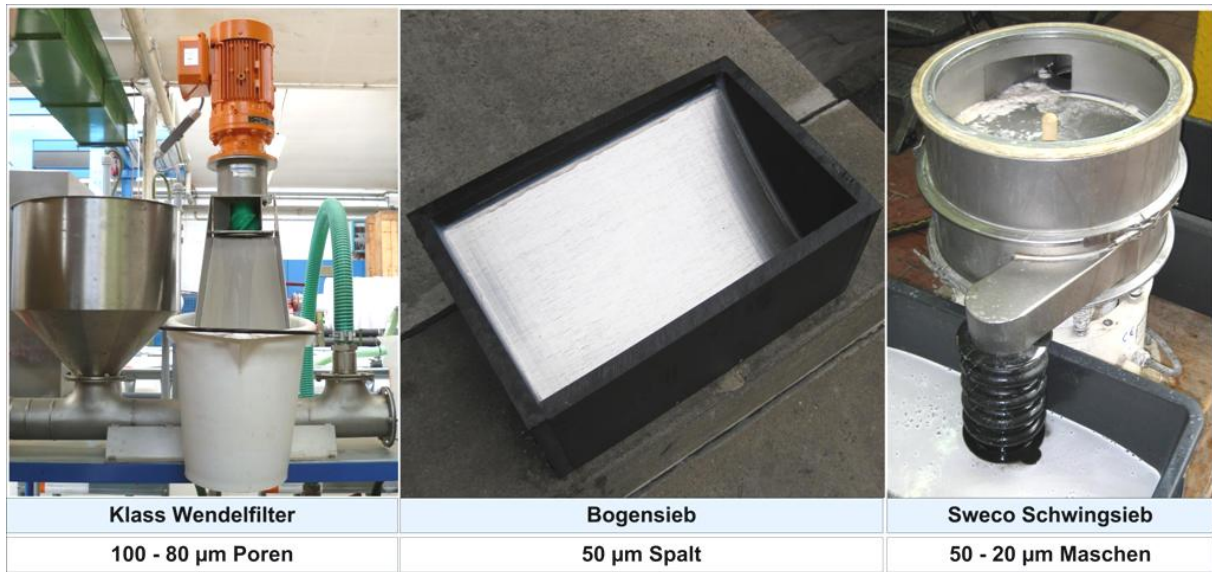


Abbildung 8-4: *Untersuchte Separations-Technologien*

9 VERSUCHSERGEBNISSE UND AUSWERTUNG

9.1 Batch-Versuche und Separationsversuche

Mit Hilfe der Biogaserträge aus den Batch-Versuchen nach VDI 4630 werden weiterhin die Potenziale der Textilabwässer bewertet und versucht, Hemmungen zu beschreiben. Des Weiteren dienen diese in diesem zweiten Teil des Vorhabens zur Bewertung von Separationsversuchen mit dem Hintergrund der Hemmungsvermeidung.

Die Tabelle 9-1 zeigt Analysen-Ergebnisse der Probenreihe B. Hier wurde die Roh-Schlichte als Hauptquelle für organische Frachten im Abwasser des Prozesses der Entschlichtung untersucht, um die grundsätzliche Vergärbarkeit dieser nachzuweisen.

Darüber hinaus wurden Proben der Senge (samt Entschlichtung), der Sauge, eines Überlaufes sowie der Auswäsche gezogen. Zudem wurden Mischabwässer mit und ohne Bleiche untersucht. Mit Hilfe eines Hemmstofftests mit Test-Mikroorganismen konnte eine Hemmung durch Bleichmittel (Wasserstoffperoxid) nachgewiesen werden.

Tabelle 9-1: Analysen-Ergebnisse der Probenreihe B

Analyse	B0	B 10	B 11	B 12	B 13	M 10	M 11
	Roh-schlichte	Senge	Sauge	Überlauf Sauge	Auswäsche	Misch-abwasser	Mischabwasser ohne Bleiche
TR [%]	6,32	3,87	0,16	4,04	0,29	2,32	2,33
oTR [% v. TR]	92,39	68,74	73,67	32,18	47,3	68,08	69,82
Leitfähigkeit [mS/cm]		13,09	0,713	58,1	3,73	8,67	8,69
Temperatur [°C]		19,3	19,3	19,4	19,4	19,3	19,2
pH-Wert		6,46	6,17	12,33	11,74	9,61	8,43
Redox [mV]		14,7	31,5	-322,9	-288,7	-166,7	-98,3
CSB [mg/L]		39.160	2.228	2.300	2.090	21.560	23.290
Hemmstofftest		negativ	negativ	positiv	negativ	negativ	positiv

*positiv bedeutet hemmend

Die Abbildung 9-1 zeigt die zugehörigen Versuchsergebnisse zum Biogasertrag. Hier finden sich überwiegend geringe bis keine Biogaserträge. Die Rohschlichte ist nachweisbar anaerob vergärbar und dies auch mit bedeutenden Biogaserträgen bis zu 200 L/kg oTS. Anders als in vorherigen Versuchen finden sich für die Senge und die Mischabwässer keine relevanten Biogaserträge. Dies liegt wahrscheinlich an ungewöhnlich hohen Leitfähigkeiten dieser Abwässer.

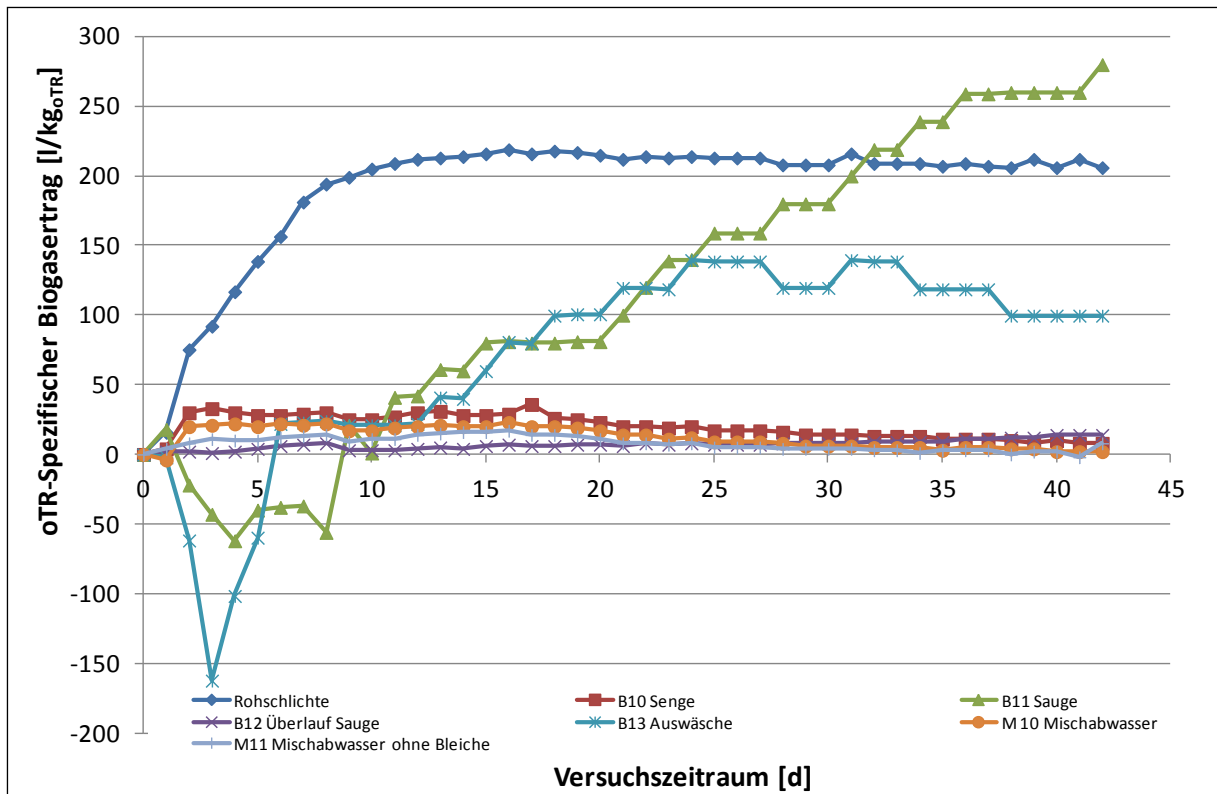


Abbildung 9-1: Batch-Gaserträge der Probenreihe B

Neben der Hemmung durch das Bleichmittel (Wasserstoffperoxid) wird vermutet, dass Abbrandprodukte der gesengten, überstehenden Faserenden eine solche bewirken können. Um die Abtrennbarkeit und die Faserbestandteile einordnen zu können, wurde das Seng-Abwasser mit Hilfe von Glasfritten verschiedener Porengrößen gefiltert, dargestellt in Abbildung 9-2. Erkennbar ist eine deutliche Abtrennbarkeit bis zu 40 µm Porengröße.

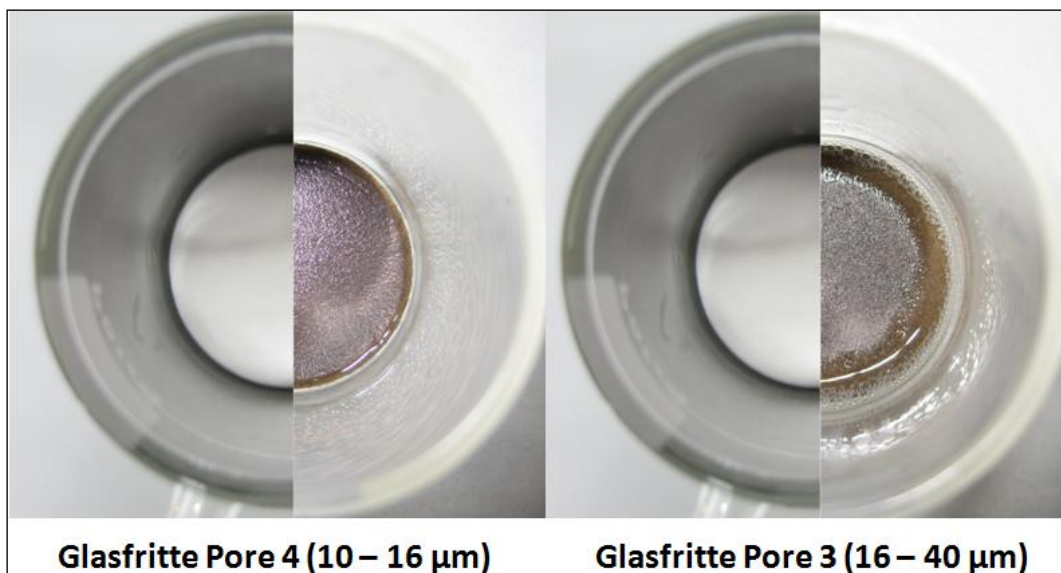


Abbildung 9-2: Abbildung der Glasfritten-Vorversuche

Mit den Erkenntnissen aus Probenreihe B wurden Abtrennversuche mit einem Klass-Wendelfilter durchgeführt und die gewonnenen Filtrate auf deren Biogaspotenzial und -parameter untersucht.

Zudem wurde durch Fahren einer Partie innerhalb der Senge (Entschlichtung) ohne Seng-Flamme der Einfluss von Abbrandprodukten auf den Biogasertrag getestet. Die Tabelle 9-2 zeigt die so gewonnenen Analysen-Ergebnissen aus den Versuchen. Es sind keine Auffälligkeiten erkennbar. Ebenso konnte der Effekt der Abtrennung weder in den Versuchen vor Ort noch in den Analysenwerten gefunden werden. Offenbar ist die Abtrenngrenze mit 80 µm nicht ausreichend. Erkennbar ist darüber hinaus der Effekt der Flamme. Der CSB-Wert des Abwassers ohne Nutzung der Flamme ist ca. 12% höher als mit Flamme. Da der Gasertrag im Batch-Versuch, in Abbildung 9-3, allerdings mit Nutzung der Flamme höher ist als ohne, scheinen von dort aus keine relevanten Hemmungen eingetragen zu werden.

Tabelle 9-2: Analysen-Ergebnisse der Probenreihe C

Analyse	C 10Ab	C 10B	C 10D	C 10Ea	C 10Eb	C 10F
	Senge	Senge	C 10Ab	C 10Ab	C 10B	
	Flamme an, Probe aus Filtrationsvorlagebehälter	Flamme aus, Probe aus Filtrationsvorlagebehälter	Dekantiert im 10 l Eimer	Klaas-Wendel-Filtrat, Flamme an	Klaas-Wendel-Filtrat, Flamme aus	aus Rollenhufe 2
TR [%]	2,62	2,83	2,62	2,58	2,82	2,07
oTR [% v. TR]	69,59	69,6	71,66	70,31	70,59	85,12
pH-Wert	6,83	7,2	6,93	6,84	7,24	6,08
Leitfähigkeit [µS/cm]	8.760	9.030	8.800	8.740	8.850	594
Temperatur [°C]	19,7	19,9	19,7	19,8	20,1	17,6
CSB [mg/l]	35.000	40.350	34.150	33.250	37.800	9.350

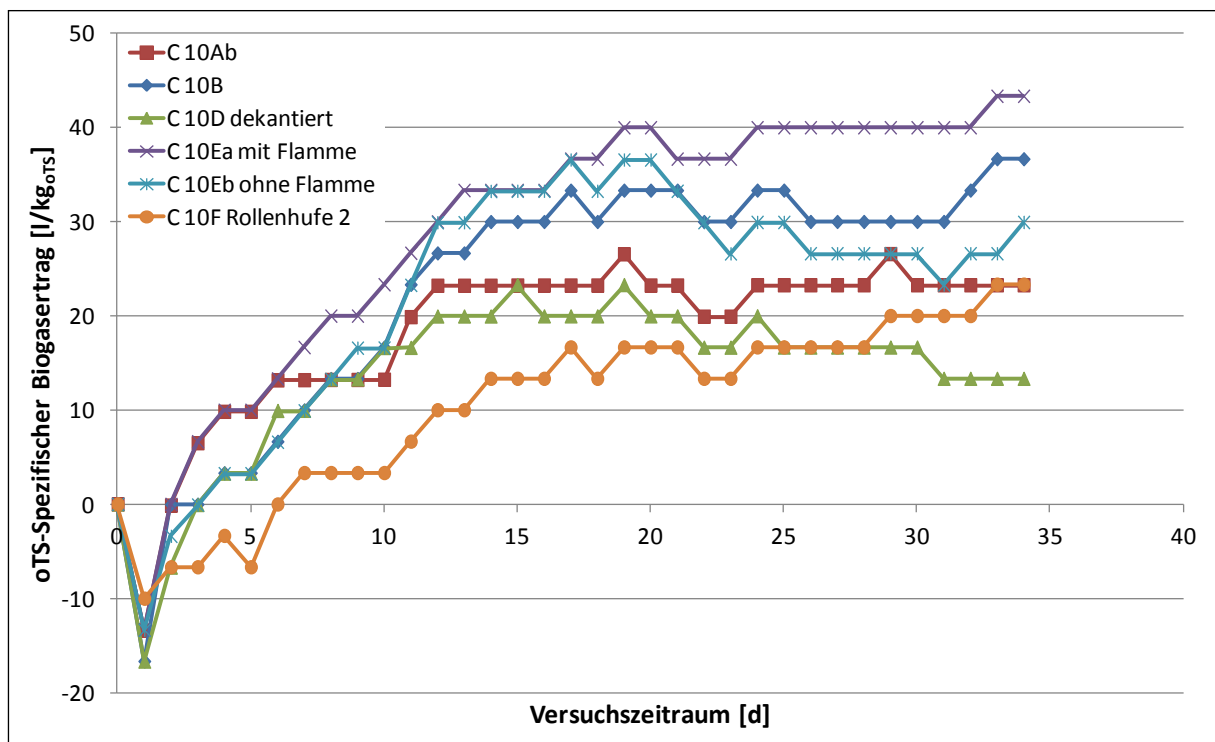


Abbildung 9-3: Batch-Gaserträge der Probenreihe C

Da die Abtrenngrenze des Klass-Wendelfilters mit 80 µm nicht für eine ausreichende Abtrennung der Faserbestandteile ausreicht, werden in dieser Probenreihe Separationstechnologien mit kleineren Abtrenngrenzen untersucht. Diese sind das Sweco-Schwingsieb mit einsetzbaren Sieben von 20 µm bis 50 µm sowie ein Bogensieb mit 50 µm. In der Versuchsdurchführung zeigte sich, dass das Bogensieb zwar grundsätzlich geeignet ist, allerdings offenbar weniger Fasern zurückhält als das Schwingsieb. Grund hierfür kann die Art der Abtrennung sein. Während das Bogensieb die Trennung über

einen Spalt realisiert, ist die Trennung beim Schwingsieb über Maschen. Dies ist auf den Abbildungen 9-4 und 9-5 dargestellt.



Abbildung 9-4: Rückstände auf dem Schwingsieb

Die Analysen-Ergebnisse der so erzeugten Filtrate sowie der Senge, der Bleichflotte und einer Mischung beider Abwässer sind in der Tabelle 9-3 zusammengefasst. Erkennbar sind durch die Separation von enthaltenen Fasern niedrigere Trockenrückstände sowie niedrigere CSB-Werte in den Filtraten D10B und D10C im Vergleich zum unfiltrierten Senge-Abwasser D10A.



Abbildung 9-5: Rückstände auf dem Bogensieb

Tabelle 9-3: Analysen-Ergebnisse der Probenreihe D

Analyse	D 10 A	D 10 B	D 10 C	D 11 A	D 12 A
	Senge Ende	Filtrat Schwingsieb	Filtrat Bogensieb	Bleichflotte	Mischung
TR [%]	2,5	1,9	2,0	4,4	1,9
oTR [% v. TR]	74,87	75,03	74,9	27,04	74,89
pH-Wert	6,63	6,57	6,43	11,53	10
Leitfähigkeit [μ S/cm]	6,00	5,73	5,81	39,7	6,3
Temperatur [$^{\circ}$ C]	55	53	51	26	37
CSB [mg/l]	20.258	16.933	17.854	20.180	19.896

Die Biogaserträge der untersuchten Abwässer in Probenreihe D sind in der Abbildung 9-6 dargestellt. Interessanterweise finden sich für die Abwässer nach der Filtration höhere Biogaserträge, als es für das unfiltrierte Senge-Abwasser D10A der Fall ist. Die Zumischung von oxidierend wirkenden Abwässern, hier dargestellt als Mischprobe, zeigt weder eine beschleunigende noch den Biogasertrag erhöhende Wirkung.

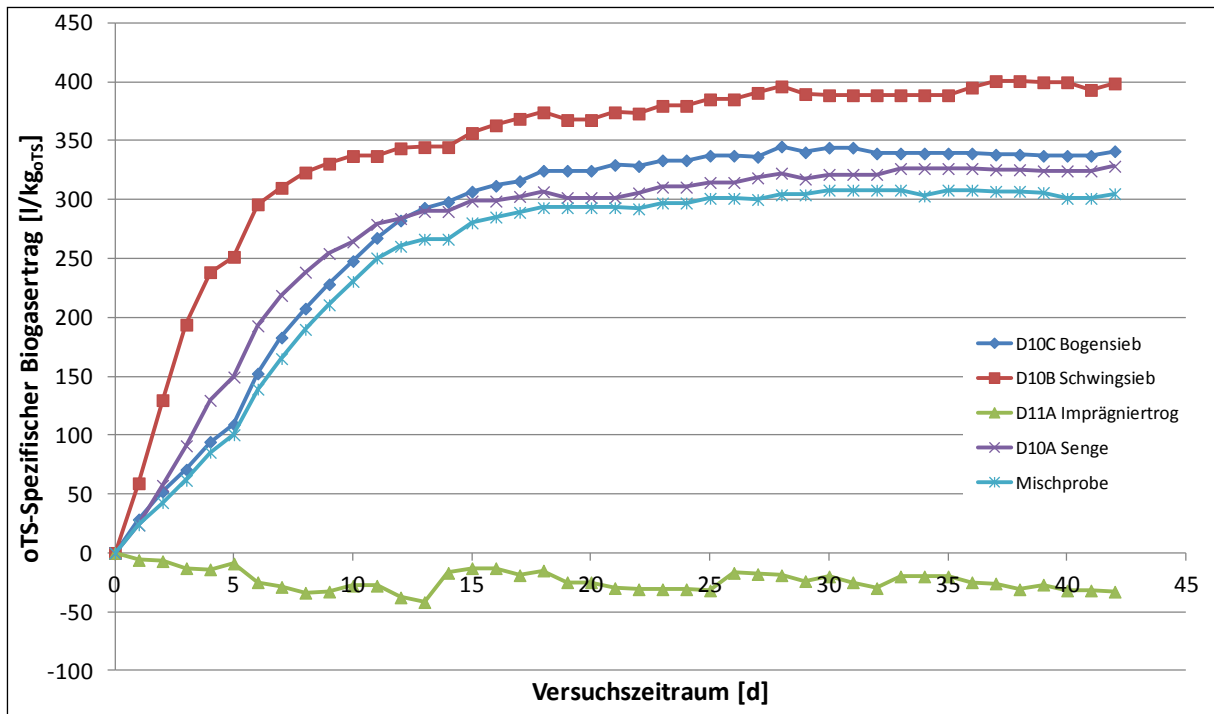


Abbildung 9-6: Batch-Gaserträge der Probenreihe D

Als Erweiterung der Versuche wurde nun im Folgenden auf die Separation mit dem Schwingsieb näher eingegangen. Hier soll geprüft werden, ob die Temperatur einen Einfluss auf die Abtrennung von Fasern hat. Es konnte bei Abkühlung der Abwässer beobachtet werden, dass offenbar Bestandteile ausfallen. In den Versuchen konnte so auch tatsächlich eine etwas größere Menge an Fasermaterial durch Filtration abgetrennt werden (siehe Abbildung 9-7). Dieser Effekt zeigte allerdings keinen relevanten Einfluss auf die Analysen-Ergebnisse oder Biogaserträge. Daher wird empfohlen, die Wärme des Abwassers nicht im Vorfeld der Vergärung abzuführen, sondern als ohnehin notwendigen Wärmeeintrag mitzuführen.

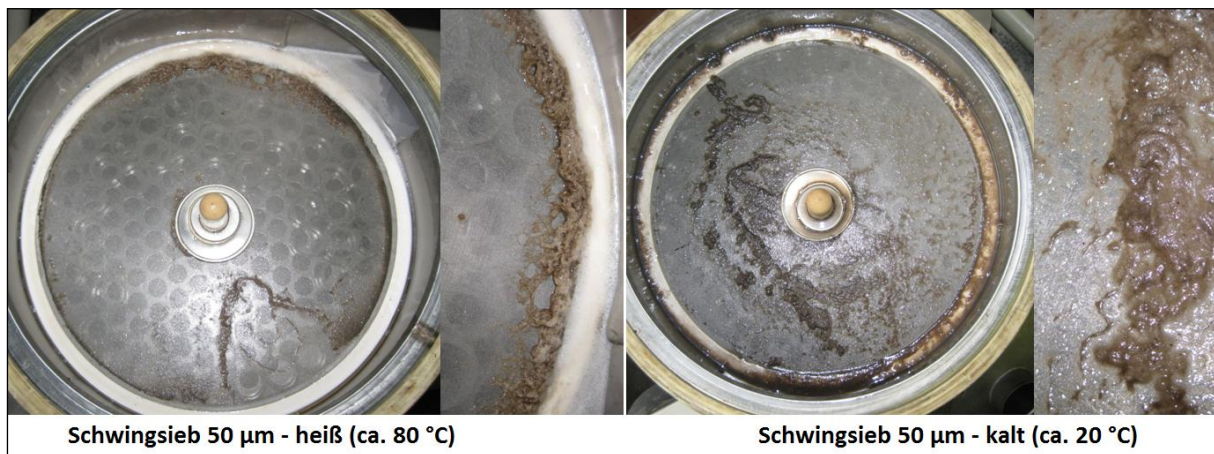


Abbildung 9-7: Einfluss der Temperatur auf die Separation

Die Analysen-Ergebnisse der Probenreihe E sind in der Tabelle 9-4 zusammengefasst. Es ergeben sich durch die Separation, kalt als auch heiß, keine Abweichungen. Neben dem Einfluss der Temperatur auf die Separation wurde auch die Beimischung von oxidierend wirkenden Abwässern (Bleiche) auf das Seng-Abwasser untersucht. Daher wurden Mischungen mit Anteilen von 1/99 und 3/97 angesetzt

und untersucht. So zeigt die im Textilbetrieb zu erwartende Mischung mit 1/99 ein positives Redoxpotenzial und eine vertretbare Erhöhung der Leitfähigkeit, während die im Textilbetrieb grenzwertige, aber vorstellbare Abwasser-Mischung mit 3/97 hier ein deutlich negatives Redoxpotenzial und eine erhöhte Leitfähigkeit aufweist. Ebenso ist der pH-Wert deutlich erhöht.

Tabelle 9-4: Analysen-Ergebnisse der Probenreihe E

Analyse	E 10 A		E 10 B		E 10 D		E 10 C		E 12 A		E 12 B	
	Senge	Filtrat Schwingsieb heiß	Filtrat Schwingsieb heiß	Filtrat Schwingsieb kalt	Filtrat Schwingsieb kalt	Filtrat Bogensieb heiß	Misch 1/99	Misch 3/97	Misch 1/99	Misch 3/97	Misch 1/99	Misch 3/97
TR [%]	1,97	1,8	1,8	1,8	1,8	1,85	1,84	1,82				
oTR [% v. TR]	94,47	84,09	82,53	82,53	82,53	73,47	86,85	78,9				
pH-Wert	6,27	6,37	5,92	5,92	5,92	6,35	6,77	11,31				
Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	3,89	3,75	4,63	4,63	4,63	3,92	4,59	5,81				
Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	19	19	19	19	19	19	19	19				
Redoxpotenzial [mV]	31	25	51	51	51	26	2	-257				
CSB [mg/l]	25.470	24.510	24.610	24.610	24.610	25.460	25.880	25.630				

Die Biogaserträge der untersuchten Abwässer sind in der Abbildung 9-8 dargestellt. Es zeigt sich, dass der Einfluss der Temperatur keine Auswirkung auf den Biogasertrag hat. Allerdings sind auch hier die Biogaserträge der Filtrate höher als vor der Filtration. Dies kann wahrscheinlich durch die schwerer abbaubaren Faser-Anteile begründet werden. So zeigt die Vergärung der Rückstände der Filtration in E14B eine lange Adaptionszeit von ca. 10 Tagen.

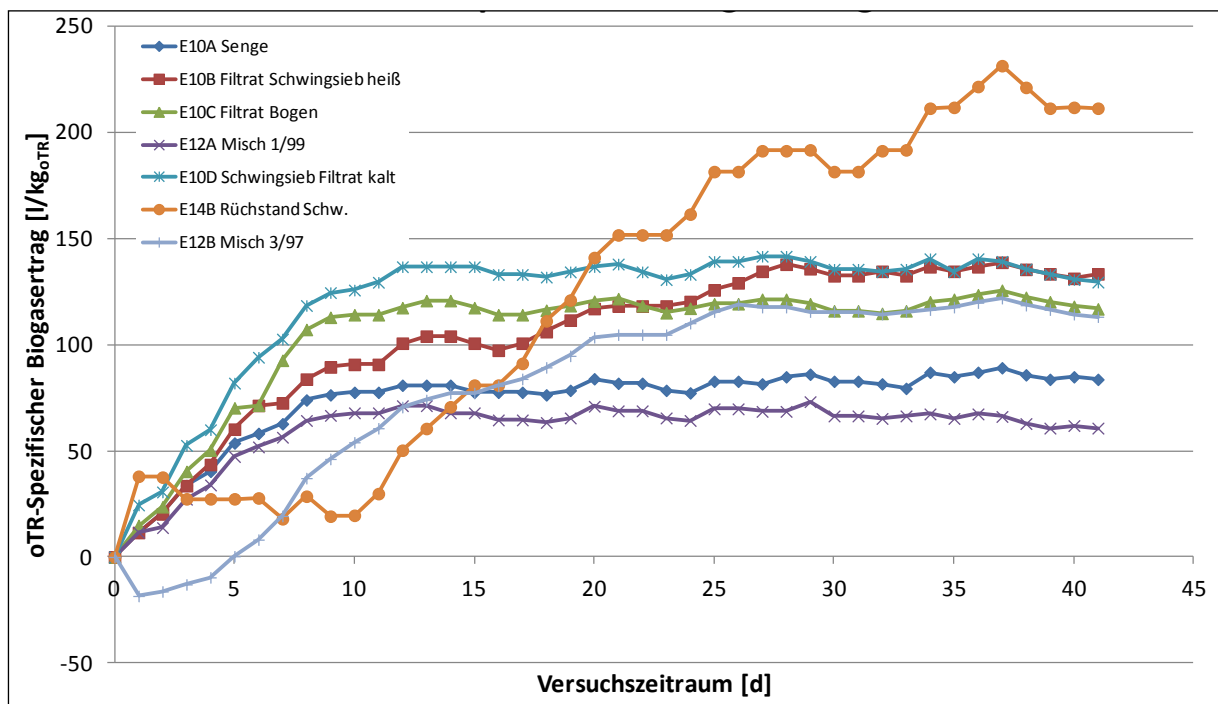


Abbildung 9-8: Batch-Gaserträge der Probenreihe E

Die Ergebnisse aus Probenreihe E wurden aufgegriffen und weiter vertieft. Hier wird der Einfluss über den Einsatz verschiedener Maschenweiten im Schwingsieb untersucht sowie der Einfluss des pH-Wertes im Mischabwasser getestet, indem dieses mit Schwefelsäure vor der Vergärung neutralisiert gestellt wird. Die Analysen-Ergebnisse sind in der Tabelle 9-5 aufgelistet. Auffällig ist der erhöhte Trockenrückstand in dem Filtrat aus dem 37- μm -Sieb. Dieser sollte niedriger als im unfiltrierten Abwasser sein. Offenbar ist der Versuch mit dieser Maschenweite fehlerhaft. Das Mischabwasser weist

vor der Neutralisierung mit Schwefelsäure bzw. Salzsäure ein negatives Redoxpotenzial sowie einen deutlich höheren pH-Wert auf.

Tabelle 9-5: Analysen-Ergebnisse der Probenreihe F

Analysen		F 10 A	F 10 B-43	F 10 B-37	F 10 B-30	F 11 A-F	F 12 B-F	F 12 B-FN		
		Sengeabwasser	über 43 µm filtriert	über 37 µm filtriert	über 30 µm filtriert	Bleichflotte	Mischung 3/97	Mischung 3/97		
									mit H ₂ SO ₄ neutralisiert	mit HCl neutralisiert
TR	[% v. FM]	1,5	1,3	1,5	1,3	9,5	1,6	1,6	-	
oTR	[% v. TM]	81	82	82	94	10	66	65	-	
pH	[-]	5,87	6,09	5,74	5,80	12,53	11,77	8,99	9,01	
Leitfähigkeit	[mS/cm]	3,92	3,82	3,89	3,90	149,90	7,52	7,65	8,19	
Temperatur	[°C]	19,0	19,0	18,8	18,7	19,3	18,8	18,5	18,5	
Redoxpotenzial	[mV]	25,1	27,2	24,8	26,0	-161,20	-36,80	190,30	201,20	
CSB	[mg/l]	21.320	20.470	20.820	19.970	27.800	18.540	20.860	-	

Die Biogaserträge der untersuchten Abwässer sind in der Abbildung 9-9 dargestellt. Interessanterweise sind diesmal die Biogaserträge der Filtrate niedriger als vor der Filtration. Dies erscheint zusammen mit den ebenfalls niedrigeren CSB-Werten schlüssig und weist darauf hin, dass die Biomasse adaptierbar auf Faseranteile ist. Interessant ist auch der Einfluss der Neutralisierung der Mischabwässer. So konnte die Anpassungszeit durch die Neutralisation verkürzt werden. Allerdings weist die nicht neutralisierte Mischprobe einen höheren Biogasertrag auf.

Da die Einflussnahmen der Zumischung von oxidierenden Abwässern nicht eindeutig sind, wird empfohlen, diese in der halbtechnischen als auch in der technischen Ausführung der Vergärung nicht zuzumischen. Die möglicherweise nicht mit abgebauten organischen Frachten sind vernachlässigbar.

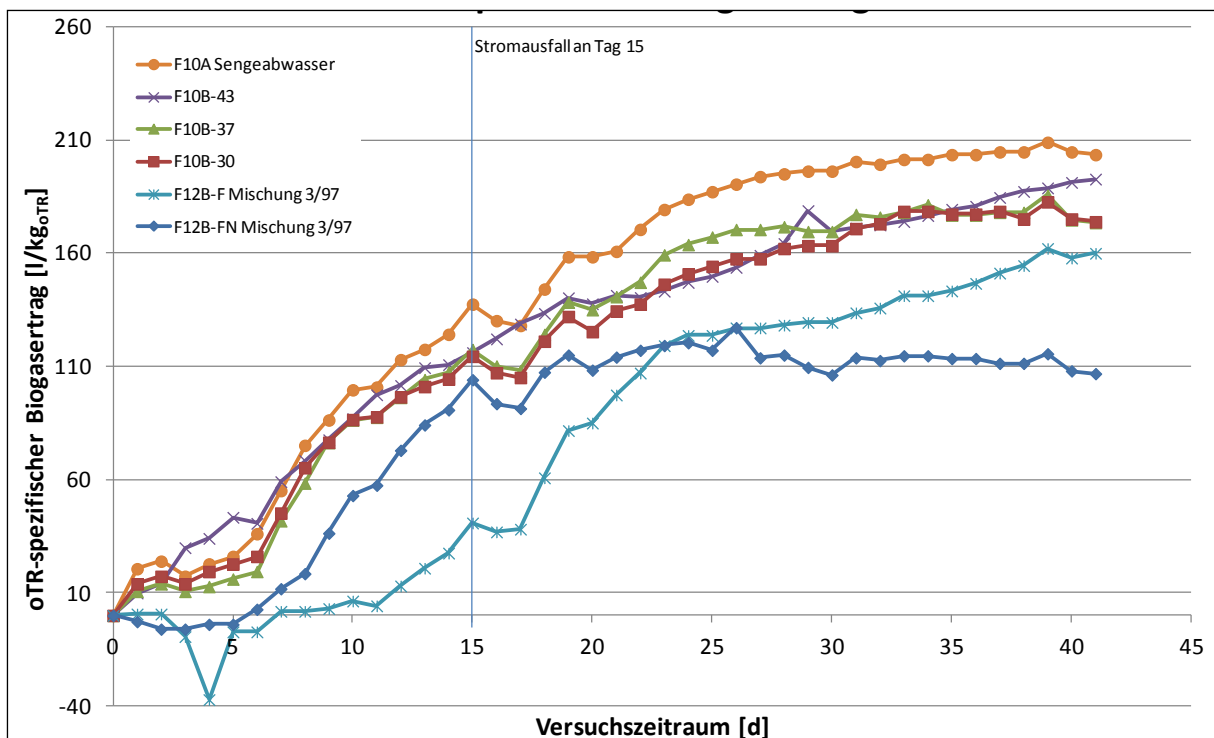


Abbildung 9-9: Batch-Gaserträge der Probenreihe F

Als Auswertung dieser Batch-Versuche kann eine Empfehlung für eine vorherige mechanische Abtrennung der enthaltenen Faseranteile dienen. In den durchgeführten Versuchen zeigte sich das Schwingsieb als geeignet für Textil-Abwässer. Mit kleiner werdender Maschenweite der Siebeinsätze

stieg die CSB-Reduktion bis auf 6,3% über 30 µm Maschen. Da jedoch auch der mögliche Durchsatz an Abwässern mit kleiner werdenden Maschenweiten sinkt, wird hier ein Einsatz mit 43 µm Maschenweite und einer CSB-Reduktion von 4,0% gewählt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 9-6 zusammengefasst.

Tabelle 9-6: CSB-Reduktion durch Separierung

Probe		CSB [mg/l]	CSB- Reduktion [%]	TR [% v. FM]	Durchsatz [m ³ /h]
F10A	Sengeabwasser	21.320		1,5	
E10B*	über 50 µm filtriert		3,8 %		4,9
F10B-43	über 43 µm filtriert	20.470	4,0 %	1,3	1,37
F10B-37	über 37 µm filtriert	20.820	2,3 %	1,5	2,72
F10B-30	über 30 µm filtriert	19.970	6,3 %	1,3	0,70

*Probe E10B aus vorheriger Probenreihe E

9.2 Kontinuierliche, halbtechnische Versuche

Ein besonderes Augenmerk in der Durchführung der kontinuierlichen Versuche in der halbtechnischen Versuchsanlage liegt in der Anfahrphase. Das anaerobe System reagiert sensibel auf schwankende Einflüsse wie Substratzugabe und pH-Wert. Daher wurde in den Versuchen hier vorsichtig vorgegangen. Zunächst galt es, für die Anwendung auf Textilabwässer auf passende anaerobe Hochlast-Pellets aus bereits bestehenden UASB-Reaktoren in der Industrie zurückzugreifen, um diese als Animpfslamm zu verwenden. Daher wurden in einem ersten Versuch Hochlast-Pellets einer Firma verwendet, die Instant-Kaffee sowie Fertigbrühe herstellt. Leider erwiesen sich diese Pellets auch nach längerer Adaptionzeit als ungeeignet für die Verwendung mit Textilabwasser.

In einem zweiten Schritt wurden Pellets eines Hochlast-Reaktors aus der Kartonagen-Produktion getestet. Hier bestand die Vermutung darin, dass die abzubauenen Bestandteile der Kartonagen-Produktion, im Wesentlichen Cellulose, näher an den Polysacchariden im Textilabwasser sind. Dies glückte nach längerer Adaption.

Die Ergebnisse aus den halbtechnischen Versuchen teilen sich auf in sechs Versuchsphasen, die im Folgenden anhand des Diagrammes in der Abbildung 9-10 erläutert werden.

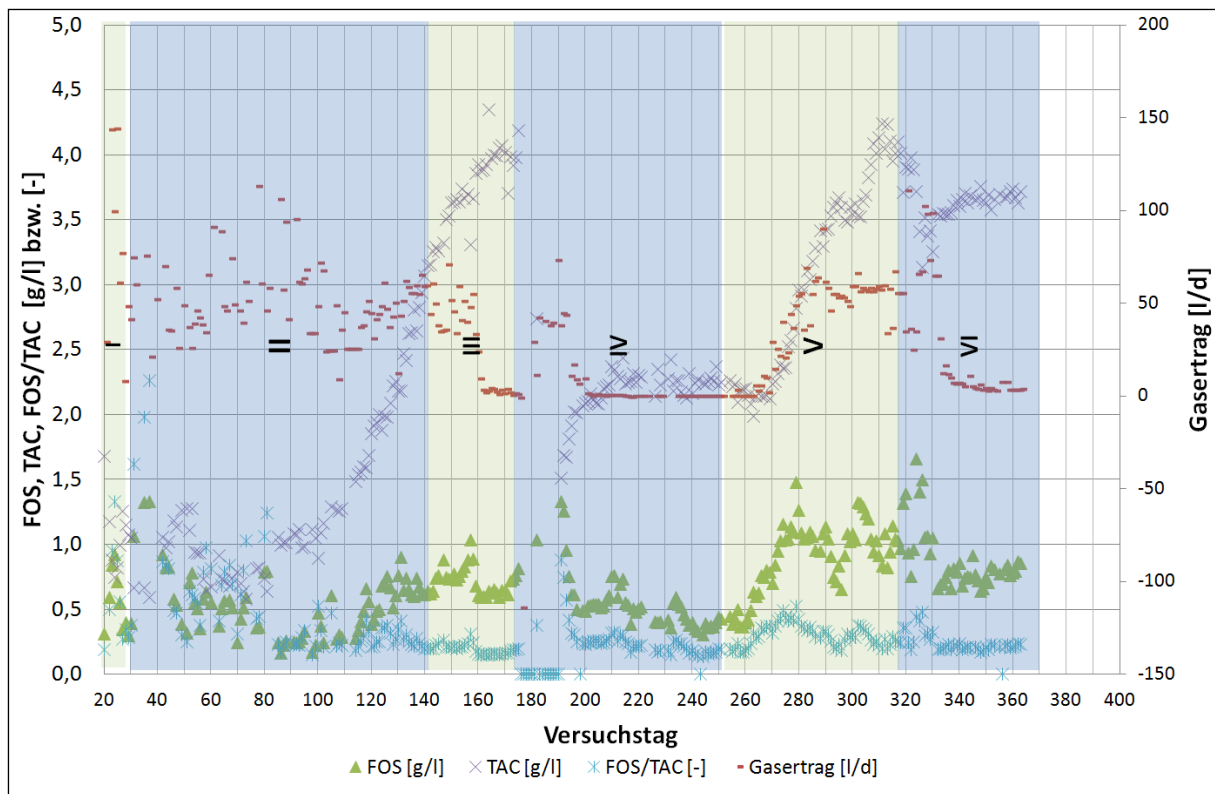


Abbildung 9-10: Ergebnisse aus den halbtechnischen Versuchen

Versuchsphase I

Der Reaktor wird mit Hochlast-Pellets aus einem UASB-Reaktor einer Kartonagen-Produktion angeimpft. Der UASB-Reaktor wird einstufig mit einer Zucker-Lösung betrieben.

Versuchsphase II

Nach erfolgreichem Betrieb mit der Zucker-Lösung wird diese schrittweise reduziert und anteilsweise durch Textilabwasser aus der Entschlichtung ersetzt. Der Reaktor läuft in einen stabilen Betrieb, erkennbar am steigenden Total-Anorganic-Carbon-Wert (TAC). Offenbar bringen die Textilabwässer Kationen zur Ausbildung einer Pufferkapazität mit in den Reaktor ein, die vorher nicht durch die Zucker-Lösung bereit gestellt wurden.

Versuchsphase III

Da der Betrieb des Reaktors mit der Mischzugabe von Zucker-Lösung und hohen Anteilen Textilabwasser funktioniert, wird in dieser Versuchsphase auf einen Betrieb mit reinem Textilabwasser umgestellt. Nach anfangs guten Ergebnissen bricht der Gasertrag nach ca. 20 Tagen auf ein Minimum ein.

Versuchsphase IV

Nach dem nicht erfolgreichen Betrieb mit reinem Textilabwasser wird die Umstellung von Zucker-Lösung auf reines Textilabwasser in einer kürzeren Zeit vorgenommen. Der Gasertrag beim Betrieb

mit reinem Textilabwasser entspricht einem gemessenen CSB-Abbau von ca. 6-12% und liegt damit in der Größenordnung der leicht biologisch abbaubaren Bestandteile (Galactomannan und Fettsäureglycerid) im Abwasser. Der einstufige Betrieb und die damit noch leicht abbaubaren Bestandteile im Abwasser verhindern eine Adaption der Biologie im Reaktor auf den schwerer abbaubaren Polyvinylalkohol (PVA).

Versuchsphase V

In der Versuchsphase V wird die Prozessführung von einem einstufigen Verfahren auf ein zweistufiges Verfahren umgestellt. Hierbei besteht die Vermutung, dass in der ersten Stufe der Versuchsanlage im kontinuierlichen Rührkessel neben einer Vorversäuerung die leicht abbaubaren Bestandteile im Abwasser abgebaut werden und so die zweite Stufe als Hochlaststufe sich auf den schwer abbaubaren PVA adaptiert. Dies gelang nachweislich mit einem gemessenen CSB-Abbau von 60% und einem erhöhtem Biogasertrag.

Versuchsphase VI

In der Versuchsphase VI soll die erfolgreiche Vergärung des Textilabwassers mit höherer Belastung des Reaktors getestet werden. Daher wird hier die bisherige Zugabemenge von 20 L/d Textilabwasser auf 30 L/d erhöht. Nach ca. 20 Tagen bricht hier allerdings der Gasertrag ein. Offenbar ist diese Belastung für den Prozess zu hoch.

Neben dem zugeführten Kohlenstoff sind Makro- und Mikronährstoffe für den Erhalt eines anaeroben Systems essenziell. In der Literatur werden verschiedene optimale Nährstoffverhältnisse beschrieben. Die Tabelle 9-7 zeigt die in Projektphase II im Abwasser gefundenen Nährstoffverhältnisse gegenüber den Mindestnährstoffverhältnissen im Vergleich mit zwei Literaturstellen. Demnach sind genügend Makronährstoffe bereits im Abwasser vorhanden und brauchen bei Nutzung dieses Abwassers nicht zudosiert werden.

Tabelle 9-7: Nährstoffverhältnisse im Textilabwasser

	optimale Mindestnährstoffverhältnisse		
	CSB [mg/l]	N [mg/l]	P [mg/l]
Wetter 2004	600	15	5
IST-Abwasser	600	25	10
Saake 1986	800	5	1
IST-Abwasser	800	33	13

Die Tabelle 9-8 zeigt im Vergleich zu den Makronährstoffen die Mindestnährstoffgehalte für eine Auswahl an Mikronährstoffen. Interessanterweise finden sich im Abwasser nicht die nötigen Mindestnährstoffgehalte für Mikronährstoffe, während diese im Technikumsreaktor vorhanden sind. Die Mikronährstoffe werden aufgrund der hochbauenden Reaktorkonstruktion in einem gewissen Maße gehalten und aufkonzentriert. Allerdings müssen die Mikronährstoffe grundsätzlich im Abwasser vorhanden sein, was aufgrund der pflanzlichen Inhaltsstoffe aus der Baumwolle gegeben ist.

Tabelle 9-8: Nährstoffverhältnisse im Abwasser und im Technikumsreaktor

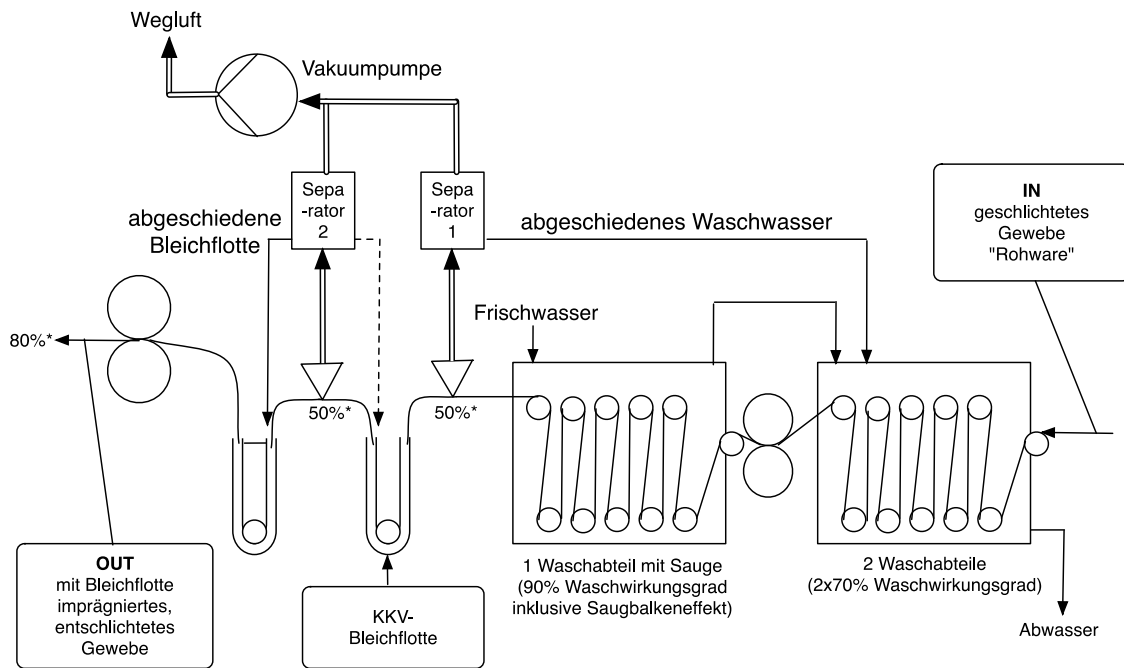
Mindestnährstoffgehalte für Spurenelemente nach Sahm 1981					
	Co	Ni	Cr	Mn	Pb
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
Soll	0,06	0,006	0,005-50	0,005-50	0,02-200
IST-Abwasser	0,003	0,034	<0,005	0,220	<0,005
IST-UASB	0,06	0,170	0,016	0,330	0,006

Die in der Probenreihe B gefundenen hohen Leitfähigkeiten können durch ausreichend große Pufferbehälter in der technischen Ausführung vermieden werden. Zum anderen wurde eine Hemmung durch Faseranteile und Nebenprodukte im Betriebsbereich der Senge gefunden. Diese konnte durch eine mechanische Separation dieser Komponenten abgeschwächt werden. Gleichzeitig wurde dadurch die organische Fracht durch eine einfache und daher kostengünstige Separation reduziert.

9.3 Optimierung der Veredlungsverfahren

Die Optimierung des Hochleistungsimprägnierverfahrens hatte eine Vergleichmäßigung der Abwasserbeschaffenheit zum Ziel. Wie aus nachfolgender Abbildung 9-11 ersichtlich ist, wird im neuen Verfahren die Webware von der Senge (Warenverlauf von rechts nach links, Senge nicht eingezeichnet) kommend in zwei Rollenkufenabteilen gewaschen. Das Wasser läuft der Ware entgegen und wird innerhalb der Waschabteile mäandernd geführt. Der Wasserüberlauf am ersten Abteil wurde neu verlegt, so dass beim Wareneintritt eine schnelle und intensive Vermischung des Sengstaubes mit den in das Wasser in Lösung oder Dispersion gegangenen Schichten und Begleitstoffen der Baumwollwebware erfolgt. Damit wurde einer Forderung aus dem ersten Teilvorhaben nachgegangen, da die anfangs des Vorhabens bevorzugte Trennung des Abwassers aus dem ersten Abteil von dem aus dem dritten Abteil (überwiegend schlichtehaltig) sich wegen der hemmenden Wirkung der Abwasserinhaltsstoffe (Waschabteil 1: Sengstaub; Waschabteil 3: Reste an Peroxid aus dem Überlauf der Bleiche; beide Waschabteile wurde separat geführt) als ungünstig erwiesen hatte. Gleichzeitig konnte der Wasserverbrauch gesenkt werden. Mit der Reduzierung des Wasserverbrauches geht bei gleichbleibender Waschttemperatur auch eine Einsparung an Wärmeenergie (Dampf durch indirekte und direkte Beheizung der Waschabteile) einher.

Die Intensivvorwäsche und oxidative Bleiche wurde für alle Oberbekleidungsartikel mit Erfolg eingeführt. Die Qualität der Auswäsche und Bleiche entspricht dem vorher angewandten zweistufigen enzymatischen Entschlichtungsverfahren mit Heißbleiche. Hierzu hat das Unternehmen die Saugfähigkeit der Ware (TEGEWA-Test) und den Weißgrad (Berger) als Qualitätskriterien zur Beurteilung der Ware herangezogen. Zusätzlich wurde der Restschlichtegehalt, der jeweils < 0,1% lag, und der Rest-Peroxidgehalt, der am Ende des Waschverfahrens „0,0%“ betragen sollte, ermittelt.



*Prozentangaben: Feuchtegehalt der Ware nach Passieren der Sauge bzw. des Foulards

Abbildung 9-11: Schematische Darstellung des Anlagenkonzeptes für die Hochleistungs Imprägnierung (Warenlauf von rechts nach links, Wasserstrom von links nach rechts im Gegenstrom zur Ware)

Nachfolgend wurde der Waschprozess auf der kontinuierlich arbeitenden Waschmaschine optimiert. Der Dämpfer wurde nicht mehr betrieben. Alle Waschabteile dienen nunmehr ausschließlich der Auswäsche der Bleichmittel nach einem mehrstündigen Verweilen der Ware. Im letzten Rollenkufenabteil erfolgt weiterhin eine Absäuerung der Ware. Die Prozessdaten sind in der nachfolgenden Tabelle 9-9 für beide Verfahren gegenübergestellt.

Tabelle 9-9: Prozessdaten für den Waschprozess auf der Conti-Waschmaschine für das alte Verfahren mit enzymatischer Entschlichtung und Heißbleiche im Vergleich zur oxidativen Entschlichtung mit vorhergehender Intensivwäsche, jeweils 100% Baumwollgewebe mit einem durchschnittlichen Warengewicht von 0,45 kg/m

Prozesseinstellung	Altes Verfahren	Neues Verfahren
Warenmenge pro Zeiteinheit	16,4 kg/min	31,5 kg/min
Wasserverbrauch nur Waschprozess auf Conti-Waschmaschine	24 m ³ /h	5,1 m ³ /h
Spezifischer Wasserverbrauch (inklusive Intensivvorwäsche)	24,7 L/kg	4,0 L/kg*
Maximale Waschtemperatur	98°C	98°C
Spezifischer Wärmeverbrauch (inklusive Intensivvorwäsche)	1,22 kW/kg	0,45 kW/kg

* der Anteil des Wasserverbrauches für die Intensivvorwäsche beträgt: 1,3 L/kg

Für den Waschprozess auf der Conti-Waschmaschine waren weitere Verbesserungen vorgesehen, um die CSB-Konzentration im Ablauf des ersten Waschabteils zu erhöhen und gleichzeitig die Wassermenge zu reduzieren. Vorgesehen war eine Sauge und ein Vornetztrug. Nur noch ein Viertel des Waschwassers sollte ab dem dritten Waschabteil im Gegenstrom zur Ware zum ersten Abteil geleitet werden. Dort wird kaltes Wasser zur Abkühlung der Waschflotte auf eine Temperatur unter 70°C zugegeben. Aus dem ersten Abteil sollte dann das Waschwasser in den Vornetztrug überlaufen, um die Ware zu wässern und sofort anschließend abzusaugen. Ziel war die Erhöhung der CSB-

Konzentration von durchschnittlich ca. 4.000 mg O₂/L auf mindestens 10.000 mg O₂/L. Das im vierten Waschabteil abgeleitete Waschwasser enthält nur einen geringen Anteil der CSB-Fracht und sollte als Abwasser der biologischen Kläranlage zugeleitet werden. Die Versuche konnten wegen der wirtschaftlichen Situation des Unternehmens nicht mehr durchgeführt werden. Für die Berechnung der Biogas-Produktion aus dem Abwasser der Vorbehandlung wurde dieses Ziel jedoch als erreichbar angenommen. Nachfolgende Abbildung 9-12 zeigt den Verlauf der CSB-Konzentration entlang des Warenweges durch die sechs Waschabteile.

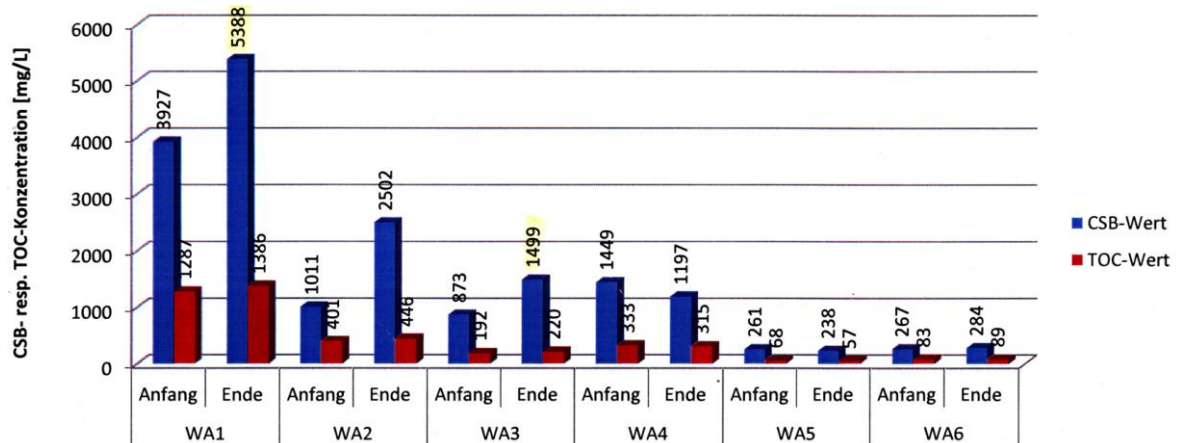


Abbildung 9-12: CSB- und TOC-Konzentration einer Bleichwäsche auf der Conti-Waschmaschine mit 6 Waschabteilen (WA); die Wasserzugabe erfolgt in WA 6 (Absäuerung der Ware) und WA 1 (Abkühlung der Ware)

Die diskontinuierliche Wäsche von Maschenwaren aus Baumwoll- und Synthefasergarnen, die ausschließlich gewaschen und gebleicht (nur Baumwollanteil) werden, erfolgt auf Jet-Maschinen. Die einzelnen Stücke werden zu endlosen Strängen zusammengenäht und in mehreren, nacheinander folgenden Schritten bei einem gleichbleibenden Flottenverhältnis (Menge Wasser bezogen auf eine Gewichtseinheit Ware) behandelt. Für jeden der meist 5 Behandlungsschritte wird frisches Wasser in die Maschine gefüllt. Das Waschwasser wird am Ende eines jeden Behandlungsschrittes abgelassen. Da es sich bei den in den Waschbädern am Ende der einzelnen Stufen enthaltenen gelösten bzw. dispergierten Stoffen um natürliche (Baumwolle) oder auch synthetische Faserbegleitstoffe (Präparationsmittel der Synthefasernstoffe) sowie die Waschhilfsmittel handelt, schien es interessant, zumindest das erste Waschbad der Biogasanlage zuzuführen. Entsprechend nachfolgender Darstellung der CSB- bzw. TOC-Konzentrationen der 5 Bäder (das letzte Bad ist ein Avivagebad), bei dem Gleit- und Griffmittel auf die Ware aufgetragen werden, würde mit dem ersten Bad ca. 70% der CSB-Fracht des gesamten Waschprozesses abgetrennt werden. Nachteilig ist die hohe Wassermenge bzw. die zu niedrige CSB-Konzentration, die ohne physikalische Aufkonzentrierung wenig geeignet erscheint für die Nutzung im Biogasreaktor.

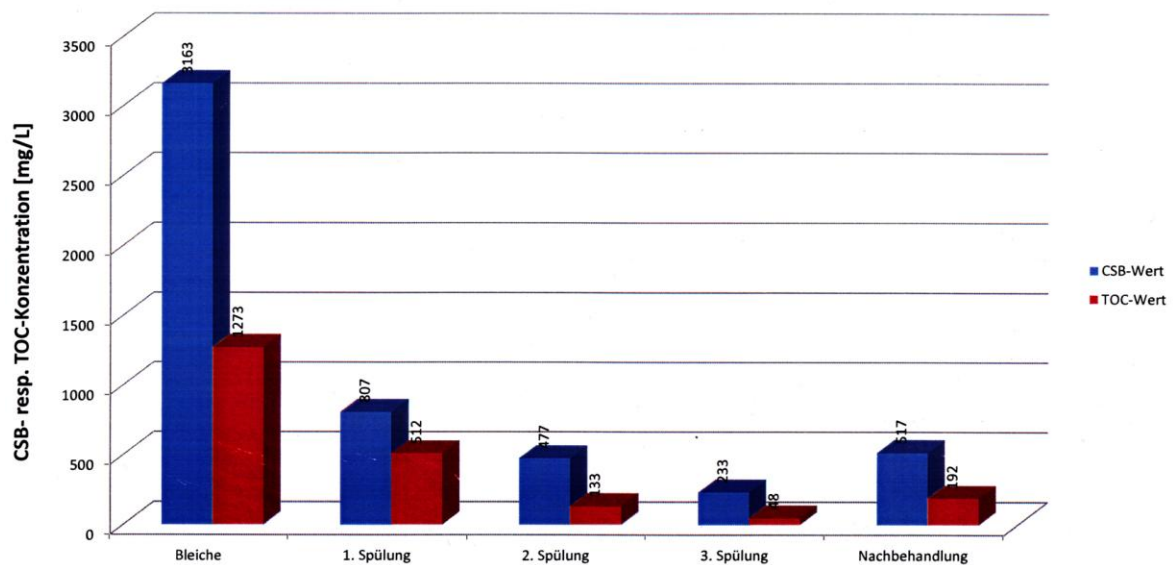


Abbildung 9-13: CSB- und TOC-Konzentration einer Jetwäsche für Maschenwaren aus Baumwolle- und Syntheticgarnen in diskontinuierlicher Arbeitsweise; 1. Bad: Wasch- und Bleichbad, 2. bis 4. Bad: Spülbäder, 5. Bad: Avivierung

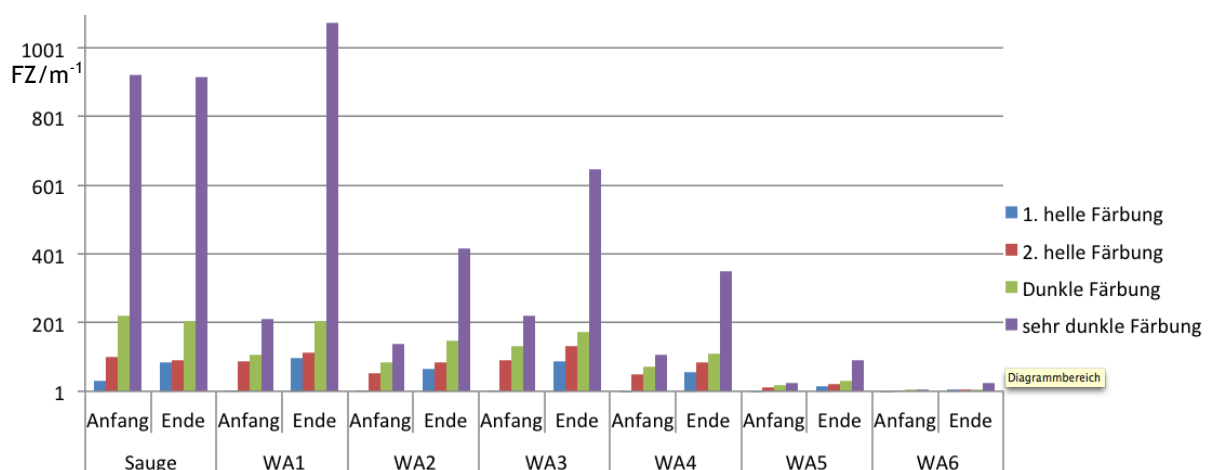


Abbildung 9-14: Farbzahlen (ermittelt aus den Durchsichtsfarbzahlen [m^{-1}] zu den drei Wellenlängenbereichen 445 nm (gelb), 535 nm (rot) und 605 nm (blau)) des Waschwassers der 6 Waschabteile der Benninger-Waschmaschine für die Reaktivfarbwäsche von zwei hellen, einer dunklen und einer sehr dunklen (marine) Färbung, jeweils ermittelt zu Beginn und zu Ende der vergleichbaren Partien; vor jeder Partie wurde das Waschwasser erneuert.

Der Prozess der Reaktivfarbwäsche war vor Beginn des Vorhabens von einer enzymatischen Entfärbung („Echtheitswäsche“) auf eine Intensivwäsche umgestellt worden, um Wasser und Energie einzusparen. Hierfür wurde im Abteil 5 und vor dem Abteil 1 eine Saugung eingerichtet, die eine schnelle und weitgehende Entwässerung der Ware und damit auch Reinigung ermöglicht. Bei hellen, mittleren und dunklen Färbungen hat diese Verfahrensweise dazu geführt, dass nur noch ein Waschgang mit einer erheblich reduzierten Wassermenge möglich ist (Abbildung 9-14). Bei sehr dunklen Färbungen (marine und schwarze Farbtöne) reicht diese intensive Behandlung jedoch nicht aus. Es wurde überlegt, die Warenführung zur Saugung des Waschabteiles 5 zu optimieren, indem kurz vor dem Erreichen des Saugschlitzes ein Übergießen der Ware mit dem Waschwasser des Abteiles erfolgt. In der

derzeitigen Einrichtung wird die Ware durch mehrere Umlenkwalzen weitgehend entwässert. Die Leistung der Sauge bleibt dann weit hinter den Möglichkeiten zurück.

Das Waschwasser enthält den nicht fixierten Reaktivfarbstoff, der als Hydrolysat sehr gut wasserlöslich ist. Ca. 20% des bei der Färbung eingesetzten Farbstoffes geht auf diese Weise verloren und muss aus Gründen der Qualität der Fertigware (eine hohe Farbechtheit muss auch bei dunklen Färbungen gewährleistet sein!) von der gefärbten Ware entfernt werden. Da diese Farbstoffe nicht biologisch abbaubar sind, ist bei dunklen und sehr dunklen Färbungen eine betriebliche Behandlung zur Entfärbung des Waschwassers vor der Einleitung in die öffentliche Kanalisation erforderlich. Im untersuchten Unternehmen wurde eine Flockung mit einem wasserlöslichen, schwach kationischen Polymer vorgenommen, das den anionischen Farbstoff sicher bindet. Eine andere, umweltverträgliche Entfärbemethode ist die oxidative Entfärbung, beispielsweise mit Ozon. Eine Ozonung, die nur bis zur Entfärbung des Waschwassers durchgeführt wird, führt erfahrungsgemäß zu aerob abbaubaren Fragmenten des ursprünglichen Farbstoffes. Ob diese auch anaerob zu Biogas umgewandelt werden können, konnte während der Laufzeit des Vorhabens nicht geklärt werden.

Zusammenfassend ist nachfolgend das Potenzial für die drei Prozessbereiche der Veredlung von Baumwollgeweben und -maschenwaren entsprechend den optimierten Verfahren dargestellt. Es handelt sich um Excel-Berechnungstabellen, die bei geänderter Prozessführung, also z.B. bei einer Veränderung des Wasserbedarfes, für vergleichbare Warenarten die CSB-Frachten ermitteln, die in die Biogasanlage bzw. zur biologischen Kläranlage geleitet werden. Bei den Farbabwässern wurde davon ausgegangen, dass nur das Waschwasser von den dunklen und sehr dunklen Färbungen zunächst der Ozonung zur Entfärbung und dann der Biogasanlage zugeleitet wird.

Tabelle 9-9: Excel-Kalkulation der CSB-Frachten und Wassermengen von der Vorbehandlung

	Senge/Bleiche			Baumwollgewebevorbehandlung			Bleichwäsche			fertige Ware	
Frischwasser	Überlauf	Bleichflotte	Warenstrom	Frischwasser					Warenstrom		
Zulauf in	Abteil neu		31,5	Zulauf in	Kufe 3	Kufe 5	Kufe 6		31,5		
L/kg Ware	1,3	0,31	kg/min	L/kg Ware	0,7	0	2		kg/min		
L/min	41	10	Feuchtegehalt	L/min	22	0	63		Feuchtegehalt		
Saugw. L/min	13		22	Temp. /°C	95	95	60		22,05		
Diff. Feuchte%	40	25	kg/min						kg/min		
Abwasser	Kufe 1(Senge)	Bleichüberlauf	70	Abwasser	L/min	%-Anteil am Gesamtabwasser			70		
L/min	39	2	% AE	L/min Kufe 1	38	45			% AE		
(Wasser aus Sauge 1 nach Abteil 2 = Saugw)		Ware:	Ware:	L/min Kufe 4	47	55			Ware:		
			g/m						g/m		
Abwassereigenschaften (100%NE)			450	Abwassereigenschaften (100%NE)					450		
Ablauf:	Kufe 1	Bleichflotte	Geschwindigk.	Ablauf:	Kufe 1	Kufe 4			Geschwindigk.		
Richtung:	Biogasanlage	Kläranlage	70	Richtung:	Biogasanlage	Kläranlage	70				
L/min	27	2	m/min	L/min	38	47			m/min		
m³/d	39	3	(100% NE)	m³/d	55	67			(100% NE)		
Nutzeffekt%	25	25	Arbeitstage/a	Nutzeffekt%	25	25			Arbeitstage/a		
m³/d	10	0,7	240	m³/d	14	17			240		
m³/a	2.313	173	Nutzeffekt	m³/a	3.307	4.042			Nutzeffekt		
mg CSB/L	25.700	100.000	25	mg CSB/L	10.500	200			25		
kg CSB/d	991	72	%	kg CSB/d	579	3,4			%		
t CSB/a	238	17	2.722	t CSB/a	139	0,8			2.722		
pH	6,5	13	t Ware/a	pH	10,5	8			t Ware/a		
µS/cm Leitf.	3.900	100.000		µS/cm Leitf.	8.000	1.500					
Abwasser zur	Biogasanlage	Kläranlage		Abwasser zur	Biogasanlage	Kläranlage					

Tabelle 9-10: Excel-Kalkulation der CSB-Frachten und Wassermengen von der Jet-Wäsche

Jet-Matratzenschonerwäsche			
1. Prozessschritt		3. Prozessschritt Spülen	
480	kg Ware	480	kg Ware
4.000	L Wasser	3.520	L Wasser
5.600	mg CSB/L	1.200	mg CSB/L
2. Prozessschritt		4. Prozessschritt Spülen	
480	kg Ware	480	kg Ware
3.520	L Wasser	3.520	L Wasser
3.800	mg CSB/L	800	mg CSB/L
Abwasser zur Biogasanlag		5. Prozessschritt Avivieren	
100% NE	(24 h/d)	480	kg Ware
4	Maschinen/S.	3.520	L Wasser
3	Schichten/d	1.400	mg CSB/L
5.760	kg Ware/d	Abwasser zur Kläranlage	
90	m ³ /d	100% NE	(24 h/d)
429	kg CSB/d	4	Maschinen/S.
240	Arbeitstage/a	3	Schichten/d
21.658	m ³ /a	5.760	kg Ware/d
103	t CSB/a	127	m ³ /d
80 % Nutzeffekt		144	kg CSB/d
1.106	t Ware/a	240	Arbeitstage/a
72	m ³ /d	30.413	m ³ /a
17.326	m ³ /a	34	t CSB/a
4.757	mg O ₂ /L	80 % Nutzeffekt	
343	kg CSB/d	1.106	t Ware/a
82	t CSB/a	101	m ³ /d
11	pH	24.330	m ³ /a
3.000	µS/cm Leitf.	115	kg CSB/d
Abwasser zur Biogasanlag		28	t CSB/a
		11	pH
		1.200	µS/cm Leitf.
		Abwasser zur Kläranlage	

Tabelle 9-11: Excel-Kalkulation der CSB-Frachten und Wassermengen von der Farbnachwäsche

Reaktiv-Farbwäsche (Achtung: Durchschnitt von dunklen bis sehr dunklen Färbungen)								
Waschabteil:		Sauge 1	Waschabteil 1	Waschabteil 2	Waschabteil 4	Waschabteil 5	Waschabteil 6	Warenstrom
Frischwasserzulauf	L/kg		1,1	0,6		2,0	1,4	29,4
	L/min		33	16,7		60	40	kg/min
Temperatur	°C		50	80	95	80	45	Feuchtegehalt
Abwasserrichtung		Ozonung	Ozonung		Kläranlage			20,58
Abwasserenge	Anteil in %	25	25		50			kg/min
	L/min	37	37		75		Restklotzflotte:	70
	m ³ /d	54	54		108		L/d	600
	Farbzahl m ⁻¹	900	1.000		350		Farbzahl m ⁻¹	50.000
	mg/L CSB	2.250	2.500		875		mg/L CSB	125.000
	kg CSB/d	121	135		94		kg CSB/d	75
Berücksichtigung	Nutzeffekt	25	25		25		Leitf. µS/cm	100.000
	Farbzahl m ⁻¹	900	1.000		350		pH	14
	mg/L CSB	2.250	2.500		875		bei Nutzeffekt	25
	kg CSB/d	30	34		24		m ³ /d	0,15
	t CSB/a	7	8		6		Farbzahl m ⁻¹	50.000
	m ³ /d	13	13		27		mg/L CSB	125.000
	m ³ /a	3.234	3.234		6.467		kg CSB/d	19
	pH	11	11		10		pH	14
	Leitf. µS/cm	10.000	12.000		1.200		Leitf. µS/cm	100.000
		Ozonung	Ozonung		Kläranlage		Ozonung	t Ware/a
Ozonung	Nutzeffekt:	25	%	Leistung	Eigenschaften nach	Ozonung		
Herkunft:	Sauge 1	Waschabteil 1	Restklotzflotte	Reduktion %	m ³ /d	27	Arbeitstage	
	m ³ /d	13	13	0,15	m ³ /a	6.503	240	
	Farbzahl m ⁻¹	900	1.000	50.000	98	Farbzahl m ⁻¹	24	
	mg/L CSB	2.250	2.500	125.000	20	mg/L CSB	2.443	weiter zur
	kg CSB/d	30	34	18,75		kg CSB/d	66	Biogasanlage
	pH	11	11	14	2	t CSB/a	16	Leitf. µS/cm
	Leitf. µS/cm	10.000	12.000	100.000	(pH: Δ = -2)	pH	9	11.493

10 AUSLEGUNG DER TECHNISCHEN ANLAGE

Aus den halbtechnischen Versuchen können für die Ausführung der technischen Anlage am Standort des Textilunternehmens Parameter gezogen werden. So ist dies zum Beispiel die notwendige Verweilzeit von insgesamt 11 Tagen. Die Abbildung 10-1 zeigt schematisch die Verweilzeiten der einzelnen Stufen sowie den CSB-Abbau.

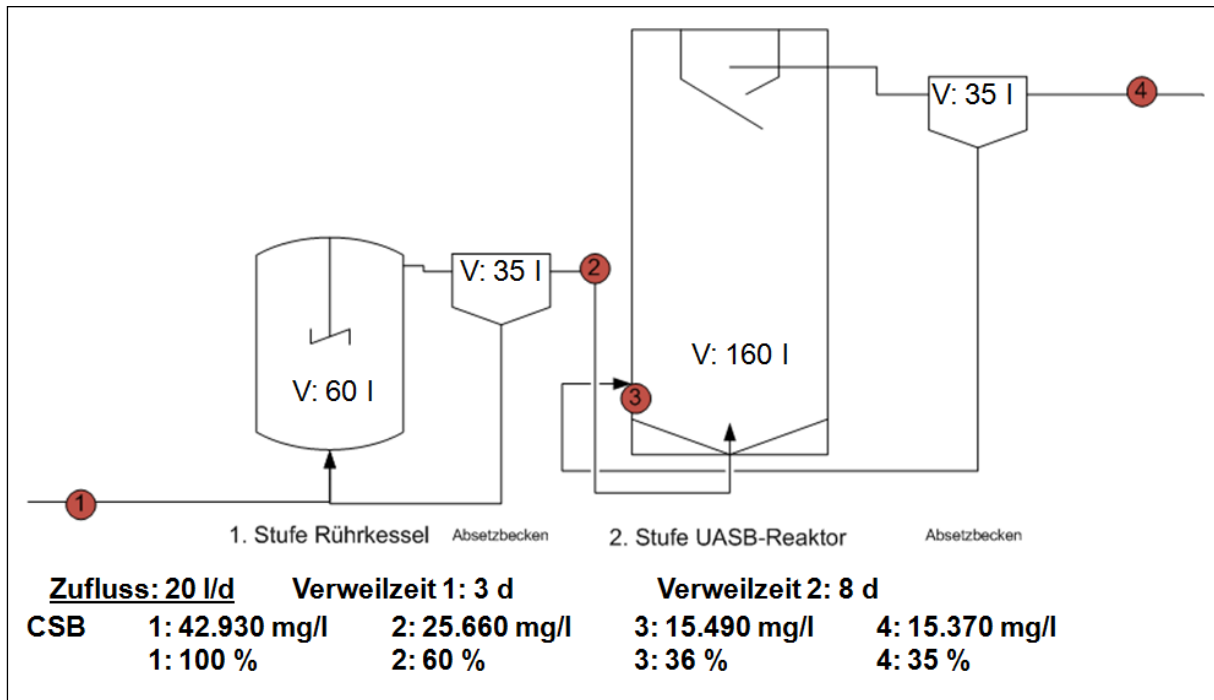


Abbildung 10-1: Schema der anaeroben Behandlung und Verweilzeiten

Neben den Verweilzeiten ist für die Auslegung der technischen Ausführung der anaeroben Abwasserbehandlung die Raumbelastung ein Parameter. Dieser ist für den Gesamtprozess sowie für die beiden Stufen in den Tabellen 10-1 und 10-2 berechnet und dargestellt.

Tabelle 10-1: Berechnung Raumbelastung – oTS-basiert

	Zufuhr	TR	oTR	oS	Abbaugrad	Reaktorvolumen	Raumbelastung
	[l/d]	[% v. FM]	[% v. TR]	[% v. FM]	[%]	[l]	[kg _{oTR} /m ³ d]
Gesamtprozess	20	1,48	81,3	1,20	0,64	220	1,09
1. Stufe (CSTR)	20	1,48	81,3	1,20	0,40	60	4,01
2. Stufe (UASB)	20	-	-	0,72	0,40	160	0,90

*TR: Trockenrückstand, oTR: organischer Trockenrückstand, oS: organische Substanz, FM: Frischmasse

Tabelle 10-2: Berechnung der Raumbelastung – CSB-basiert

	Zufuhr	CSB Zulauf	CSB Ablauf	CSB-Fracht Zulauf	CSB-Fracht Ablauf	Abbaugrad	Reaktorvolumen	Raumbelastung
	[l/d]	[mg O ₂ /l]	[mg O ₂ /l]	[g O ₂ /d]	[g O ₂ /d]	[%]	[l]	[kg _{CSB} /m ³ d]
Gesamtprozess	20	42.930	15.370	858,6	307,4	0,64	220	3,90
1. Stufe (CSTR)	20	42.930	25.660	858,6	513,2	0,40	60	14,31
2. Stufe (UASB)	20	25.660	15.370	513,2	307,4	0,40	160	3,21

*TR: Trockenrückstand, oTR: organischer Trockenrückstand, oS: organische Substanz, FM: Frischmasse

11 MASSEN- UND ENERGIEBILANZ DER ANAEROBEN CSB-REDUKTION

Entsprechend den halbertechnischen Versuchen wurde eine Massen- und Energiebilanz für eine Biogasanlage zur anaeroben Behandlung des Abwasserteilstroms „Senge/Bleiche“ erstellt. Dieser Teilstrom stellt lediglich einen Bruchteil des gesamten Abwasserstroms von Anton Cramer dar, führt allerdings deutlich mehr als 50% der entstehenden CSB-Fracht mit sich. Die „Senge/Bleiche“ verlässt daher im angedachten Abwasserkonzept erst nach einer CSB-Reduktion den Textilbetrieb in Richtung Kläranlage. Eine mechanische Vorbehandlung der „Senge/Bleiche“ bedingte erwartungsgemäß keine signifikante Abnahme des Abwasservolumens und eine eher mäßige CSB-Reduktion von ca. 4%. Ein zielführender Effekt hinsichtlich einer CSB-Abtrennung kann deshalb angezweifelt werden. Die Biogaspotenzialbestimmung mittels Batch-Gärtests ergab allerdings nach der Abtrennung größerer Fasern einen um ca. 25% gesteigerten spezifischen Biogasertrag, so dass in der nachfolgenden Massen- und Energiebilanz (s. Abb. 11-1) von einem „Senge/Bleiche“-Abwasserstrom ausgegangen wird, dessen CSB-Konzentration durch das Schwingsieb bereits um ca. 4% vermindert wurde.

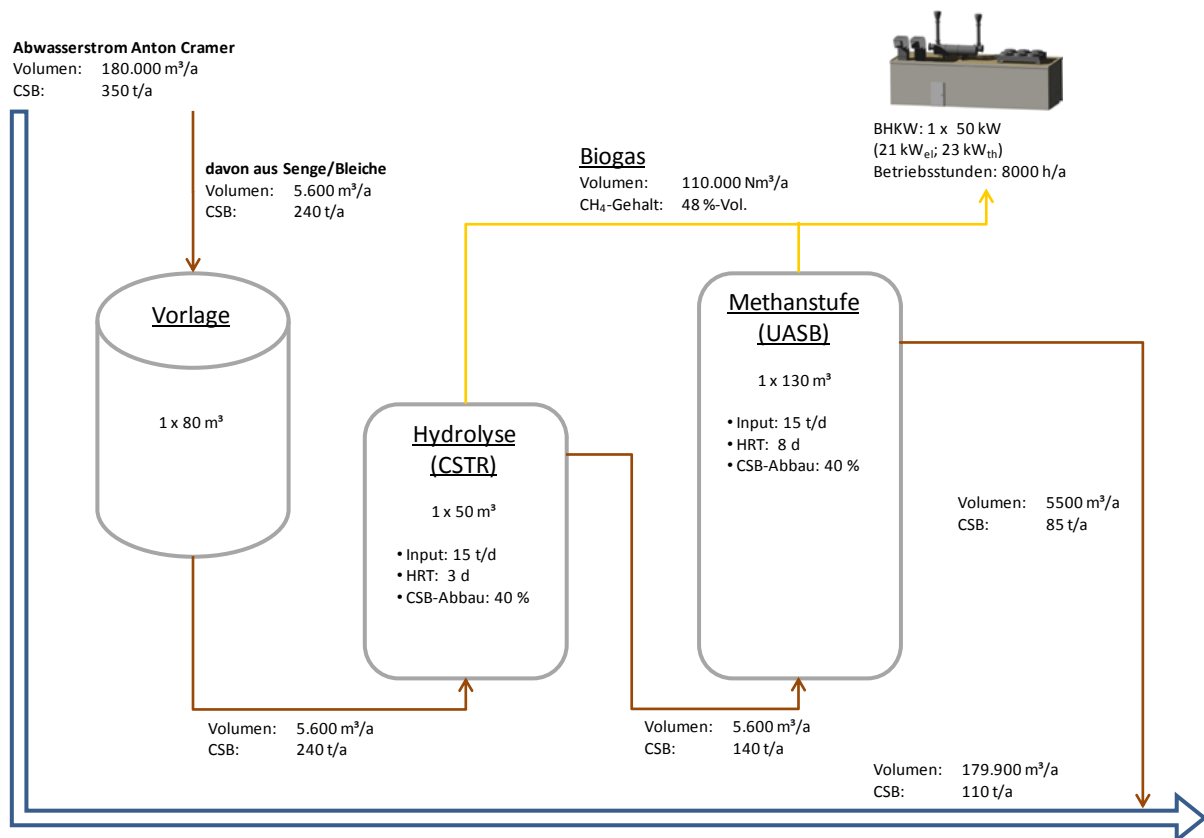


Abbildung 11-1: Massen- und Energiebilanz der anaeroben CSB-Reduktion des bereits mechanisch vorbehandelten Abwasserteilstroms „Senge/Bleiche“.

Über die anaerobe Behandlung des „Senge/Bleiche“-Teilstroms kann Biogas zum Betrieb eines 50-kW-BHKW bereitgestellt werden. Gleichzeitig wird die CSB-Fracht dieses Abwasserstroms um ca. 65% reduziert. Die CSB-Reduktion des gesamten Abwasserstroms beträgt ca. 44%.

12 ÖKONOMISCHE BETRACHTUNG DER SITUATION BEI DER ANTON CRAMER GMBH

Die Fa. Cramer hat überwiegend durch produktionsintegrierte Maßnahmen in den Jahren 2009 bis 2011 ca. 38.000 m³ Abwasser (-16%) und ca. 140 t CSB-Fracht (-27%) eingespart (s. Abbildung 12-1). Der spezifische Wasserverbrauch (L Wasser/m Ware) ging um 12,5% zurück. Im Wesentlichen ist dies auf wassersparende Maßnahmen bei der kontinuierlichen Vorbehandlung von Webwaren und die Optimierung der Reaktivfarbwäsche zurückzuführen, wobei insbesondere der Verbrauch an Flockungsmitteln zur Entfärbung des Abwassers um ca. 40% rückläufig war. Im gleichen Zeitraum ging die Produktion von Oberstoff-Webware um ca. 2% zurück.

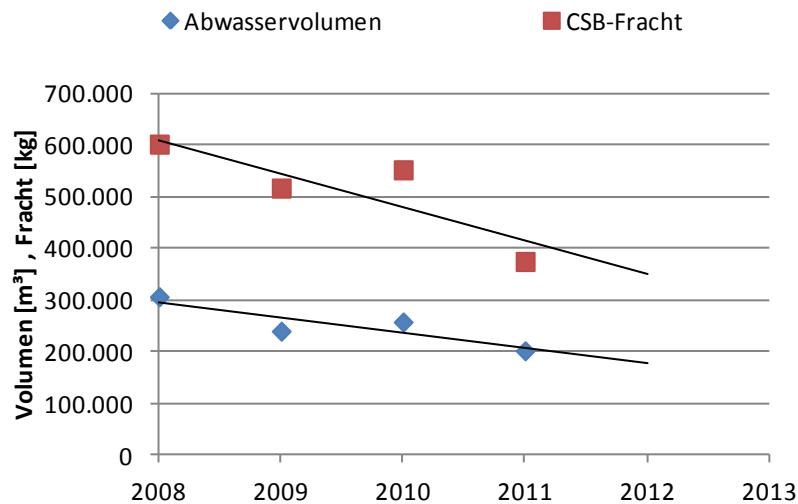


Abbildung 12-1: Abwasserströme der Anton Cramer GmbH aus den Jahren 2008-2011. Weitere Einsparmaßnahmen beim Wasserverbrauch lassen einen möglichen Abwasseranfall für 2012 prognostizieren.

Die Auslastung der Produktion liegt derzeit nur bei ca. 25% der maximal möglichen Kapazität der Anlagen (einschichtiger Betrieb), was auf stark eingeschränkte Möglichkeiten zur Beschaffung von Baumwollgarnen und -rohgeweben aufgrund einer weltweiten Verknappung zurückzuführen ist. Mittelfristig wird wieder eine mindestens 50%ige Auslastung (zweischichtiger Betrieb) angestrebt. Baumwolle soll weiterhin das hauptsächlich verarbeitete Fasermaterial im Gewebebereich bleiben. Bei Maschenwaren (Matratzenbezug) verhält es sich anders. Die Veredlung, die im Bereich der Vorbehandlung und Färberei diskontinuierlich erfolgt, ist nahezu ausgelastet.

Die Gebühren für die Ableitung des Abwassers betrug 2009 noch 730 t€. Die CSB-Fracht wurde hierbei mit 28% der Gebühren berücksichtigt, da die CSB-Konzentration im Abwasser größer 1.000 mg O₂/L liegt und somit die Bedingungen der Starkverschmutzerzulage erfüllt (Satzung der Stadt Greven über die Erhebung von Abwassergebühren vom 21.12.1999, zuletzt geändert zum 15.12.2011). 2011 betragen die Gebühren noch 570 t€. Hierbei ist berücksichtigt, dass es seit 2008 zu einer Anhebung der Gebühren um 35% gekommen ist.

Die CSB-Fracht des Abwassers führte 2011 im aeroben Klärwerk zu ca. 260 t CO₂/a (375 t CSB-Fracht 2011, 50% C im Abwasser zu CO₂ [[www.uni-weimar.de/Bauing/wbbau/studium/Zusatz/Master Abschlussarbeit](http://www.uni-weimar.de/Bauing/wbbau/studium/Zusatz/Master_Abschlussarbeit)]). Der Verbrauch an Erdgas, das für die direkte Beheizung von Anlagen benötigt wird und ca. 560.000 m³/a umfasst, führte 2011 zu 1.360 t CO₂ (2,43 kg/m³ gesamt). Der Einsatz von Heizöl „schwer“ für den Betrieb des Dampfkessels lag bei ca. 2.100 t (2011) und führte zu CO₂-Emissionen von ca. 6.800 t CO₂ (Heizwert = 41,5 MJ/kg; Äquivalente: 0,078 t CO₂/GJ [CO₂ÄQUIVAL]).

Um die Rentabilität der Errichtung einer Biogasanlage einzuschätzen, sind sowohl ökonomische wie auch ökologische Aspekte abzuwägen. Durch die Behandlung des Teilstroms „Senge/Bleiche“ in einer anaeroben CSB-Reduktion können einerseits Kosten für die Abwasserentsorgung über die Kläranlage eingespart und Kosten des Eigenenergiebedarfs eines Textilunternehmens gesenkt werden. Durch die anaeroben Verhältnisse kann der zu Biogas umgesetzte CSB mittels eines BHKWs zu Strom und Wärme umgesetzt und firmenintern genutzt werden (Kraft-Wärme-Kopplung). Das um einen entsprechenden CSB reduzierte Abwasser gelangt schließlich mit den restlichen Abwasserteilströmen in die kommunale/städtische Kläranlage zur weiteren Behandlung. Der an die Kläranlage abgegebene Abwasserstrom ist dabei sowohl hinsichtlich des Abwasservolumens als auch hinsichtlich der mitgeführten CSB-Fracht reduziert. Dies hat zur Folge, dass für die Unternehmen ein z.T. hohes Einsparpotenzial bei den Abwassergebühren besteht.

Das Einsparpotenzial bei den derzeitigen Abwassergebühren durch eine mechanische (mittels Schwingsieb) wie auch biologische CSB-Reduktion kann damit abgeschätzt werden (s. Tabelle 12-1). Gemäß Abwassergebührensatzung der Stadt Greven sind je m³ Abwasser 2,19 €/Jahr zu entrichten. Darüber hinaus fallen für Abwässer mit einem CSB-Gehalt von > 1.000 mg/L zusätzlich 0,73 € je m³ an. In Abb. 12-1 sind die angefallenen Abwassermengen der Jahre 2008-2011 aufgetragen. Die bei fortschreitenden Einsparmaßnahmen zu erwartenden Abwasserströme für 2012 lassen sich dementsprechend abschätzen. Somit werden Abwassermengen für 2012 mit ca. 180.000 m³ Abwasservolumen und einer CSB-Fracht von 350 t angenommen.

Tabelle 12-1: Mögliches Einsparpotenzial für verschiedene Methoden der CSB-Reduktion

CSB-Reduktion		Abwasser [m ³]	CSB _{Ablauf} [kg]	CSB _{Ablauf} [mg/L]	Gebühren [€]	Gebühren bei CSB <1.000 mg/L [€]
Keine		180.000	350.000	1.944	525.600	525.600
mit Schwingsieb	Senge	5.620	241.267	42.930		
	Reststrom	174.380	98.681	566		
	gesamt	180.000	339.948	1.889	525.600	525.600
mit Biogasanlage	Senge	5.472	84.106	15.370		
	Reststrom	174.380	98.681	566		
	gesamt	179.852	182.787	1.016	525.168	393.876
mit Schwingsieb + Biogasanlage	Senge	5.466	84.012	15.370		
	Reststrom	174.380	98.681	566		
	gesamt	179.846	182.693	1.016	525.150	393.863

Gemäß der derzeitigen Abwasserzusammensetzung ergibt sich bei der Abgabe von Mischabwasser kaum Einsparpotenzial. Die CSB-Konzentration im Ablauf ist mit > 1.000 mg/L immer noch zu hoch, so dass pro m³ Abwasser 2,98 € (2,19 €/m³ + 0,79 €/m³ Starkverschmutzerzulage) entrichtet werden müssten. Durch die anaerobe CSB-Reduktion lässt sich allerdings die CSB-Konzentration sehr nahe an

den Grenzwert der Starkverschmutzerzulage senken. Kann durch weitere Optimierungsmaßnahmen die CSB-Konzentration < 1.000 mg/L gehalten werden, lassen sich bei den Abwassergebühren jährlich ca. 130.000 € einsparen.

Die Kosten für eine in Abbildung 11-1 dargestellte anaerobe CSB-Reduktion mit Verwertung des dabei gebildeten Biogases können zunächst nur überschlägig geschätzt werden und basieren daher auf Erfahrungswerten.

Tabelle 12-2: *Kostenaufstellung für eine in Abbildung 11-1 ausgeführte Biogasanlage zur CSB-Reduktion. Die Kosten für die einzelnen Gewerke sind lediglich annäherungsweise und basieren auf Erfahrungswerten.*

Gewerke	Kosten [€]
Behälter (Vorlage + Hydrolyse + Methanstufe)	240.000
Rührwerke / Umwälzung	52.000
Not-Fackel	34.000
Rohrleitungsbau	125.000
ElektrikMessenSteuernRegeln	95.000
Baustelleneinrichtung	12.000
Inbetriebnahme	30.000
Gesamt (zzgl. MwSt.)	588.000

Über diese vereinfachte Wirtschaftlichkeitsbetrachtung kann nachgewiesen werden, dass durch die Teilstrombehandlung des Abwassers in der Biogasanlage ohne Berücksichtigung der Nutzung des Biogases eine Annuität von 4,5 Jahren zu erwarten ist.

Langfristig und bei voller Ausschöpfung wird die Biogasgewinnung aus dem Abwasser der Veredlung zu einer gewissen Unabhängigkeit und damit auch Standortsicherung des Unternehmens beitragen.

Neben der ökonomischen Effizienz kommen bei KMU verstärkt ökologische Aspekte zum Tragen. In der Textilveredlung werden erhebliche Mengen an Prozesswasser benötigt, welche stark verunreinigt den Veredlungsprozess als industrielles Schmutzwasser verlassen. Zudem wird zum Erhitzen des Wassers viel Energie benötigt. Wird das warme Schmutzwasser mit teilweise sehr hohen CSB-Gehalten nicht weiter genutzt oder gereinigt, verlässt dieses – inklusive Schmutzstofffracht – den Betrieb und gelangt in die kommunale bzw. städtische Kläranlage. Entsprechend hohe Gebühren sind dann von den Unternehmen zu entrichten. Die Tabelle 12-3 zeigt, dass bei einem CSB-Abbaugrad von 60% im anaeroben Fermenter eine CSB-Fracht von 288 t CSB nicht mehr zur Eliminierung an die kommunale Kläranlage übergeben werden müssen.

Mit einem geeigneten Aufbereitungsprozess ließe sich der CSB-Anteil im Schmutzwasser deutlich reduzieren und das „gereinigte“ Abwasser erneut dem Veredlungsprozess zuführen. Dadurch ließe sich Frischwasser einsparen, zumal das vorerwärmte Abwasser nicht nochmals um denselben Energieeintrag auf das erforderliche Temperaturniveau erhitzt werden müsste. Im Sinne einer Kaskadennutzung von Roh- wie auch Reststoffen kann der Filterkuchen, bestehend aus kohlenhydrathaltigen Faserstoffen, auf einer BGA einer weiteren energetischen Nutzung zugeführt werden. Wird auch das Filtrat einer Nachbehandlung unterzogen, ist eine weitere CSB-Reduktion möglich. Das dabei erzeug-

te Biogas kann ebenfalls einer entsprechenden Nutzung zugeführt oder muss verbrannt werden, um klimarelevante CH₄-Emissionen zu vermeiden.

Durch diese Maßnahmen lässt sich einerseits „Energie einsparen“, aber auch „Energie generieren“. Andererseits wird der Frischwasserbedarf gedrosselt und die CSB-Belastung, im die Textilveredlung verlassenden Abwasser, reduziert. Durch die Wiederverwertung von bereits genutztem Prozesswasser kann demnach Frischwasser substituiert und ein zusätzlicher Energieeintrag für das Erhitzen eingespart werden. Infolge der sukzessiven Reduktion des CSB im Abwasser kann ferner die organische Fracht einer weiteren Fermentation zugeführt werden.

Die Tabelle 12-3 zeigt die zu erwartenden Methangasmengen bei einem Abbau der CSB-Frachten von mindestens 60%. Für eine Verstromung in einem BHKW könnte so Methangas für eine installierte elektrische Leistung von ca. 47 kW_{el} bereitgestellt werden. Hierbei stünde zudem Wärme in Höhe von 50 kW_{therm} zur Verfügung.

Tabelle 12-3: Massen und Energiebilanz für die zur Biogasanlage gehenden Abwässer

Parameter	Einheit	Baumwollgewebebehandlung		
		Senge/Bleiche	Jet-Matratzenschonerwäsche	Bleichwäsche
Abwassermenge	[m ³ /a]	2.313	3.307	21.658
CSB-Konzentration	[mg CSB /l]	25.700	10.500	4.757
CSB-Fracht	[t CSB /a]	238	139	103
Abgebauter CSB von 60 %	[t CSB/a]	143	83	62
Methangas	[m ³ /a]	49.980	29.190	21.630
Heizwert	[kWh/m ³]	10	10	10
Leistung	[kWh/a]	499.800	291.900	216.300
Elektrische Leistung	[kW _{el}]	23,1	13,5	10,0
Gesamte elektrische Leistung	[kW _{el}]		47	
Thermische Leistung	[kW _{therm}]	25,0	14,6	10,8
Gesamte Thermische Leistung	[kW _{therm}]		50	

Annahmen

Betriebsstunden:	8000 [h/a]
Elektrischer Wirkungsgrad:	37 [%]
Thermischer Wirkungsgrad:	40 [%]

Das Unternehmen Cramer verwendet Erdgas zur Beheizung der Spannrahmen, auf denen die textilen Warenbahnen getrocknet, fixiert, appretiert und beschichtet werden. Mindestens zweimal muss jedes Gewebe über den Spannrahmen geleitet werden, da nach der Vorbehandlung eine Trocknung der Gewebe für die Färbung erforderlich ist, bei der gleichzeitig eine Thermofixierung der Synthesefaseranteile erfolgt. Nach dem Färben wird die Ware wieder getrocknet und gleichzeitig appretiert. Für eine Beschichtung ist ein weiterer Durchgang erforderlich. Das Gas wird zum Erwärmen der Luft im Spannrahmen eingesetzt. Diese Luft zirkuliert im Spannrahmen und wird durch die Prozesse mit Wasserdampf und auch mit verdampften chemischen Stoffen angereichert, so dass ein bestimmter Anteil der Luft regelmäßig aus dem Spannrahmenprozess abgeführt werden muss. Im Projekt InTroFix, an dem die Fa. Cramer beteiligt war, wurden die Bedingungen zur Steigerung der Energieeffizienz durch den Hersteller der Spannrahmen, die Fa. Brückner Trockentechnik, untersucht. Es zeigte sich, dass zukünftig durch ein neues Konzept zum Luftsystem eine Einsparung von mindestens 30% Erdgas möglich ist. Derzeit beträgt der Gasverbrauch der Spannrahmen durchschnittlich

653.000 m³/Jahr. Zukünftig wird der Gasverbrauch durch sukzessiven Austausch der alten Spannrahmen durch solche mit neuer Wärmetechnik bei 440.000 m³/Jahr liegen (ohne Nutzung der möglichen Einsparpotenziale durch Prozessoptimierung). Die aus dem Abwasser aus der Vorbehandlung der Baumwollgewebe zu gewinnende Methangasmenge entspricht dann einem Anteil des Erdgases von ca. 23%. Dies ist in der Tabelle 12-4 bilanziell dargestellt. Wegen des hohen Anteiles an CO₂ im Biogas (ca. 40%) ist das Biogas aus derzeitiger Sicht nicht für den Betrieb der Spannrahmen geeignet.

Tabelle 12-4: Substitution von Erdgas durch erzeugtes Biogas aus Abwasser

Parameter	Einheit	Baumwollgewebebehandlung		
		Senge/Bleiche	Jet-Matratzenschonerwäsche Bleichwäsche	
Abwassermenge	[m ³ /a]	2.313	3.307	21.658
CSB-Konzentration	[mg CSB /l]	25.700	10.500	4.757
CSB-Fracht	[t CSB /a]	238	139	103
Abgebauter CSB von 60 %	[t CSB/a]	143	83	62
Methangas	[m ³ /a]	49.980	29.190	21.630
Methangas	[m ³ /a]		100.800	
Erdgas-Bedarf	[m ³ /a]		440.000	
Mögliche Substitution	[%]		22,9	

Das Abwasser wird eine Beschaffenheit aufweisen, die zumindest eine Einleitung in die Kanalisation zur Weiterbehandlung in einer aeroben Kläranlage ermöglicht.

Ein weiteres Entlastungspotenzial ergibt sich aus der nicht mehr dem Klärwerk zugeführten Fracht, die als CSB-Fracht des Betriebes ca. 50% entspricht. Die CSB-Jahresfracht, die sich aus den im Beispiel gewählten Angaben zum Abwasser und zur Stärke ergeben, ist im Zulauf zur Biogasanlage ca. 288 t CSB/Jahr. Im Ablauf der Anlage sind bei gleicher Abwassermenge (ca. 23.000 m³/Jahr) nur noch ca. 115 t CSB/Jahr enthalten. Die CSB-Reduktion beträgt 60%, bezogen auf das Abwasser aus der Vorbehandlung als erstem Schritt bei der Veredlung der Textilien. Weitere Einsparpotenziale aus anderen Veredlungsbereichen werden erwartet und sollen durch das Projekt ermittelt werden.

Die so zum kommunalen Klärwerk verbrachte CSB-Fracht reduziert sich so von 300 t CSB/a auf 127 t CSB/a.

Die CO₂-Gasentwicklung als „Nebenprodukt“ der Biogaserzeugung ist im Verhältnis zur CO₂-Gasbildung bei der aeroben biologischen Abwasserreinigung deutlich reduziert (ca. 50%). Gleiches gilt für die CO₂-Gasmenge, die durch den Ersatz von fremdbezogenem elektrischem Strom und der aus Erdgas gewonnenen Prozesswärme resultiert.

13 ÜBERTRAGBARKEIT DER ERGEBNISSE

Verschiedenste Industriezweige produzieren täglich enorme Mengen an Abwasser. Dieses setzt sich meist aus mehreren Teilströmen zusammen, die ihrerseits oftmals durch eine hohe organische Fracht charakterisiert sind. Große Abwasserströme und die darin mitgeführte Fracht verursachen für die Unternehmen mitunter beträchtliche Kosten, die anteilig auf dem anfallenden Abwasservolumen als auch auf der mitgeführten CSB-Fracht basieren. Die Betriebe sind daher gezwungen, ein Abwasserkonzept zu entwickeln, das unter betriebswirtschaftlichen und ökologischen Aspekten für das Unternehmen geeignet ist. Um die Abwässer in eine kommunale oder städtische Kläranlage abzuleiten, müssen diese allerdings häufig kostenaufwendig in einer betriebseigenen Kläranlage vorgereinigt werden. Die Klärung dient dabei insbesondere der CSB-Reduktion; eine Eindickung wird dagegen eher selten realisiert. Wie aus Tab. 12-1 ersichtlich, ergibt sich bei einer ausreichenden CSB-Reduktion ein erhebliches Einsparpotenzial bei den Abwassergebühren. Eine anaerobe Fermentation würde ebenfalls zu einer CSB-Reduktion der Abwasserfrachten führen, wobei durch das gebildete Biogas ein zusätzliches Wertschöpfungspotenzial generiert werden würde. Große Abwasserströme mit geringer CSB-Fracht werfen allerdings verfahrenstechnische Probleme auf.

Abhängig von branchentypischen Reinigungs- und Produktionsschritten verschiedener Industriezweige weisen die Abwasserteilströme charakteristische Frachten auf, welche mehr oder weniger gut durch die Mikrobiologie abgebaut werden können. Dies konnte bereits in Projektphase 1 nachgewiesen werden. Für eine möglichst optimale Fermentation können daher verschiedenste Modelle der Prozessführung und Fermentertypen in Betracht gezogen werden. Eine Prozessführung mit schnellem Durchsatz bei einem gleichzeitig hohen spezifischem CSB-Abbau ist bis dato allerdings nicht etabliert. Der anaerobe CSB-Abbau in Projektphase 2 lieferte insbesondere bei einer 2-stufigen Prozessführung mit einer einem UASB-Reaktor vorgeschalteten Hydrolyse vielversprechende Ergebnisse. Stellschrauben in der Verfahrenstechnik könnten den biologischen Prozess weiterhin positiv beeinflussen und damit einen forcierten CSB-Umsatz begünstigen. Eine Vorabbehandlung aromatischer Verbindungen mit Ozon könnte beispielsweise einen bislang nicht bioverfügbaren Teil der Schmutzstofffracht derart modifizieren, dass dieser schließlich biologisch abbaubar wird. Als weiteren positiven Effekt würde eine Ozonierung des Abwassers die darin enthaltenen und für die Mikrobiologie hemmenden Stoffe unschädlich machen. Der Herausforderung, hohe Abwasserströme mit unterschiedlich hohen Abwasserfrachten kostengünstig, jedoch umweltschonend zu entsorgen, müssen sich mehrere Industriebranchen stellen. Ein bereits im Labormaßstab etabliertes Prozesssystem könnte neben der organischen Fracht in Abwässern der Textilveredlung darüber hinaus auch die Abwasserfracht anderer Betriebe reduzieren und das gebildete Biogas für eine Nutzung im firmeninternen Energiekonzept zur Verfügung stellen. Hierfür müssen allerdings noch eine Reihe weiterer Versuchsreihen durchgeführt werden. Insbesondere gilt es, die Übertragbarkeit des Laborprozessmodells mit den bereits erzielten Resultaten auf anderen oder ähnlichen Abwasserzusammensetzungen zu verifizieren.

14 FAZIT

Das stärkehaltige Abwasser aus der Vorbehandlung von Baumwollwebwaren und auch eine Mischung aus Stärke und PVA, wie sie als Schlichte häufig angewendet wird, eignen sich gut für die Erzeugung von Biogas und liefern auch einen wirtschaftlich interessanten Gasertrag. Eine wesentliche Voraussetzung für einen wirtschaftlichen Betrieb einer Biogasanlage besteht darin, dass eine ausreichend hohe CSB-Konzentration im Abwasser und eine gleichbleibende Zusammensetzung der Abwasserinhaltsstoffe erreicht bzw. sichergestellt werden. Bei der Textilveredlung gelingt das bei der Vorbehandlung von Webwaren, deren Schlichtemittel einen bedeutenden Anteil der CSB-Fracht des Abwassers ausmachen. Es hat sich durch die Untersuchungen dieses Vorhabens aber auch gezeigt, dass nicht alle Abwässer geeignet sind und dass bestimmte Abwässer, wie beispielsweise farbige Abwässer mit gering bis gar nicht biologisch abbaubaren Stoffen, eine betriebliche Vorbehandlung benötigen oder wegen hemmend wirkender Stoffe vom Gärverfahren ferngehalten werden sollten. Mit Hilfe einer vorgeschalteten Separation mit einem Schwingsieb wurde eine CSB-Minderung von 4% bei den Abwässern erzielt, die für die Biogasanlage vorgesehen waren. Durch diese Vorabtrennung konnten gröbere Partikeln und Fasern entfernt und dadurch eine Steigerung des Gasertrags beobachtet werden. Der entscheidende Schritt zum Erfolg gelang über die Änderung des Gärverfahrens durch Einrichten einer Mehrstufigkeit der Anlage. Der zweistufige Technikumsreaktor konnte CSB-Abbauraten von bis zu 65% abbilden. Auf Grundlage dieser Versuche wurde eine Auslegung der technischen Abwasserbehandlungsanlage für den untersuchten Textilbetrieb erarbeitet.

Das Verfahren kann übertragen werden auf andere Industrieunternehmen. Voraussetzung ist, dass das Abwasser Stoffe in ausreichender Konzentration enthält, die über ein Gärverfahren in Biogas umgesetzt werden können. Neben der Lebensmittel- und Getränkeherstellung sowie bestimmten Bereichen der Textilveredlung könnte auch das Abwasser aus dem Recycling von Verpackungskunststoffen, die aus privaten Haushalten stammen und mit Restanhaftungen von Lebensmitteln verunreinigt sind, für eine Biogaserzeugung geeignet sein.

15 LITERATURVERZEICHNIS

- [ANGSTMANN] Angstmann, D., Bassing, D.: Schlichtemittel und deren Entfernung aus Sicht des Textilveredlers. *textil praxis international* 46 (1991) 1328-1337
- [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
- [BGR-BUND] Andruleit, H., Babies, H.G., Meßner, J.: Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen 2011, Kurzstudie, DERA Deutsche Rohstoffagentur, Hannover, 2011
- [Biogas] Biogasgewinnung aus Industrieabwasser und organischen Reststoffen als ganzheitliches Konzept. Poster zur Gemeinschaftstagung DECHEMA/DWA Industriertage Wassertechnik, Frankfurt (13./14.11.2007)
- [CO2ÄQUIVAL] Emissionsfaktoren und Kohlenstoffgehalte; Umweltbundesamt DEHSt Deutsche Emissionshandelsstelle (Veröffentlichungsdatum: 03.08.2004)
- [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 Industriertage Wassertechnik, Frankfurt (13./14.11.2007)
- [Diering] Diering, B.; Diering, A.; Metzen, P.: Verfahren zur biologischen Aufbereitung von farbstoffhaltigen Abwässern aus der Textil- und Lederindustrie, Patentschrift DE000010143600A1, 2001
- [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)
- [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
- [Lange] Lange, J.: Verfahren zur oxidativen Reinigung von Färbereiabwasser, Sächsisches Textilforschungsinstitut e.V., Patentschrift DE000019654028A1, Chemnitz, 1996
- [LERCH] Lerch, H.-U.: Biologische Abwasserreinigung von schlichtehaltigen Textilabwässern mittels eines zweistufigen anaeroben 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 Strukturfor-schung und Planung in agrarischen Intensivgebieten; Oldenburg, 17. April 2002
- [MAURER] Maurer, Winkler: Biogas, ISBN: 3-7880-7199-0, C. F. Müller Verlag, Karlsruhe, 1982
- [MEYER] Meyer, U.: Was ist auf der Baumwolle und muss entfernt werden? Textilvered-lung 22 (1987) 220-223
- [SAAKE] Saake, M.: Abscheidung und Rückhalt der Biomasse beim anaeroben Belebungs-verfahren und in Festbettreaktoren, Veröffentlichungen des Instituts für Sied-lungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 68, 1986
- [SAHM] Sahn, H.: Biologie der Methanbildung, Chemie-Ingenieur-Technik 53, Nr. 11, 1981
- [SCHULTE] Schulte Mesum, G.: Persönliche Informationen und Zahlen zum untersuchten Textilunternehmen (2009)
- [SENNER] Unveröffentlichte Ergebnisse aus Betriebsversuchen zu Teilströmen aus der Vor-behandlung von Baumwollgeweben durch BUW in Fa. Cramer, Greven (2008). Durchführung der Untersuchungen durch WESSLING Laboratorien GmbH, Alten-berge (2009). Master-Thesis Janina Senner, Fachhochschule Münster, Fachbe-reich Energie • Gebäude • Umwelt, Steinfurt (2009)
- [VDI 4630] VDI-RICHTLINIE 4630; Vergärung organischer Stoffe, Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche; Düsseldorf 2006

- [WEDECO] Abschlussbericht zum Projekt OXITEX, Fa. WEDECO Umwelttechnologie GmbH, Herford, BMBF FKZ 0339939 (2004)
- [WESSLING] Wessling Laboratorien GmbH: Ergebnisse und Informationen zu Hemmstofftests an Abwasserproben aus dem Textilbetrieb (2010)
- [WETTER] Wetter, C., Brüggling, 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
- [ZHIMIN] Zhimin, F.; Xiaoqun, Q.; Yugao, Z.: Textile printing and dyeing wastewater treatment device and technology, Guangdong Esquel Textiles Co Ltd, Patentschrift CN000101798159A, 2010