



Abscheidewirkung von Leichtflüssigkeitsabscheidern bei Zufluss von Biodieselprodukten

Schlussbericht zum Forschungs- und Entwicklungsvorhaben

von

Prof. Dr.-Ing. Christof Wetter
Dipl.-Ing. Miriam Florack, M.Sc.
Dipl.-Ing. Martin Tiemann, M.Sc.
Dipl.-Ing. Elmar Brüggling, M.Sc.

Fachhochschule Münster
Fachbereich Energie · Gebäude · Umwelt
Labor für Wasser-, Abwasser- und Umwelttechnik

gefördert durch das



**Ministerium für
Umwelt und Naturschutz,
Landwirtschaft und Verbraucherschutz
des Landes Nordrhein -Westfalen**

Juni 2007

Inhaltsverzeichnis

1	<u>EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG</u>	3
2	<u>GEGENWÄRTIGER KENNTNISSTAND</u>	6
2.1	BESTANDTEILE VON MINERALÖLDIESEL UND BIODIESEL	6
2.2	BIODIESEL IN LEICHTFLÜSSIGKEITSABSCHEIDERN	9
2.3	ERGEBNISSE DER UNTERSUCHUNGEN AN DER UNIVERSITÄT JENA	9
2.4	ERGEBNISSE DER STANDVERSUCHE AN DER UNIVERSITÄT OLDENBURG	11
2.5	BIOLOGISCHER ABBAU VON BIODIESEL	11
3	<u>VERSUCHSPROGRAMM UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNG</u>	14
3.1	ANALYSEMETHODEN	14
3.2	BESCHREIBUNG DES VERSUCHSPROGRAMMS	19
3.3	FUNKTIONSPRÜFUNG DER HYDRAULISCHEN WIRKSAMKEIT VON LEICHTFLÜSSIGKEITS- ABSCHEIDERN	19
3.4	STANDVERSUCHE	22
3.5	LEICHTFLÜSSIGKEITSABSCHEIDER IM PRAKTISCHEN BETRIEB	27
3.6	VERHALTEN VON MINERALÖL-DIESEL UND BIO-DIESEL BEIM BIOLOGISCHEN ABBAU	33
3.6.1	AEROBER ABBAU IN BSB-MESSSYSTEMEN MIT DIESELHALTIGER WASSERPHASE	33
3.6.2	AEROBER ABBAU IN BSB-MESSSYSTEMEN MIT AUF WASSER AUFSCHWIMMENDER ÖLPHASE	35
3.6.3	AEROBER ABBAU IN BSB-MESSSYSTEMEN VON DIESELHALTIGEM WASSER UNTER VER- WENDUNG EINES EMULGATORS	36
3.6.4	AEROBER ABBAU BEIM ZAHN-WELLENS-TEST	37
3.6.5	BESTIMMUNG DER BIOLOGISCHEN ABBAUBARKEIT NACH CEC L-33-A-94	39
3.6.6	ANAEROBER ABBAU	39
3.7	BESTÄNDIGKEITSUNTERSUCHUNGEN AN MEDIENBERÜHRTEN BAUTEILEN	42
4	<u>ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER VERSUCHE</u>	46
4.1	FUNKTIONSPRÜFUNG DER HYDRAULISCHEN WIRKSAMKEIT VON LEICHTFLÜSSIGKEITS- ABSCHEIDERN	46
4.1.1	FUNKTIONSPRÜFUNG MIT VERSCHIEDENEN BIODIESEL-MINERALÖLDIESELGEMISCHEN	46
4.1.2	FUNKTIONSPRÜFUNG MIT REDUZIERTEN VOLUMENSTRÖMEN	61

4.2	STANDVERSUCHE	70
4.3	LEICHTFLÜSSIGKEITSABSCHEIDER IM PRAKTISCHEN BETRIEB	90
4.4	VERHALTEN VON MINERALÖL-DIESEL UND BIO-DIESEL BEIM BIOLOGISCHEN ABBAU	97
4.4.1	AEROBER ABBAU IN BSB-MESSSYSTEMEN MIT DIESELHALTIGER WASSERPHASE	97
4.4.2	AEROBER ABBAU IN BSB-MESSSYSTEMEN MIT AUF WASSER AUFSCHWIMMENDER ÖLPHASE	101
4.4.3	AEROBER ABBAU IN BSB-MESSSYSTEMEN VON DIESELHALTIGEM WASSER UNTER VERWENDUNG EINES EMULGATORS	105
4.4.4	AEROBER ABBAU MIT ZAHN-WELLENS-TEST	109
4.4.5	BESTIMMUNG DER BIOLOGISCHEN ABBAUBARKEIT NACH CEC L-33-A-94	110
4.4.6	ANAEROBER ABBAU	111
4.5	BESTÄNDIGKEITSUNTERSUCHUNG AN FLÜSSIGKEITSBERÜHRTEN BAUTEILEN	114
5	SCHLUSSFOLGERUNG UND EMPFEHLUNGEN	137
5.1	FUNKTIONSPRÜFUNG DER HYDRAULISCHEN WIRKSAMKEIT VON LEICHTFLÜSSIGKEITS-ABSCHEIDERN	137
5.2	STANDVERSUCHE	137
5.3	LEICHTFLÜSSIGKEITSABSCHEIDER IM PRAKTISCHEN BETRIEB	138
5.4	BIOLOGISCHE ABBAUBARKEIT	139
5.5	MATERIALBESTÄNDIGKEIT	140
6	ZUSAMMENFASSUNG	141
7	SUMMARY	146
8	VERZEICHNISSE	151
8.1	LITERATURVERZEICHNIS	151
8.2	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	156
8.3	TABELLENVERZEICHNIS	160
8.4	FORMELZEICHEN	162
8.5	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	163
8.6	ANHANGVERZEICHNIS	165

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Das Europäische Parlament und der Rat der Europäischen Union hat in der Richtlinie 2003/30/EG vom Mai 2003 eine „Förderung der Verwendung von Biokraftstoffen [...] im Verkehrssektor“ beschlossen [1]. Diese Richtlinie hat zum Ziel, konventionelle Kraftstoffe durch alternative Kraftstoffe um bis zu 20 % (2020) zu substituieren und damit die Treibhausgasemissionen und die Abhängigkeit von Energieeinfuhren zu reduzieren. Als alternative Kraftstoffe - so genannte Biokraftstoffe - werden Verkehrskraftstoffe bezeichnet, die aus Biomasse hergestellt werden. Darunter fallen z.B. Biodiesel, Bioethanol und Biogas. Zwei Richtwerte regeln das Inverkehrbringen der erneuerbaren Energien für den Verkehrssektor. Bis zum 31. Dezember 2005 sollten 2 %¹ und bis zum 31. Dezember 2010 soll ein Anteil von 5,75 %¹ aller in Verkehr gebrachten Otto- und Dieselmotorkraftstoffe durch Biokraftstoffe ersetzt werden. Diese Substitution kann in Form von reinen Biokraftstoffen, Beimischungen und Biokraftstoffderivaten wie Ethyl-Tertiär-Buthylether (ETBE) erfolgen [1]. National wird die Substitution von Erdölraffinaten durch Biokraftstoffe durch das Biokraftstoffquotengesetz [38] (Anhang 5) geregelt. In diesem Gesetz sind die Möglichkeiten festgelegt, wie der Biokraftstoff in Verkehr gebracht werden kann, um die Substitution von Mineralölkraftstoffen umzusetzen. Dies geschieht in der Regel durch Beimischungen, kann aber auch durch Verkauf von reinem Biokraftstoff erreicht werden.

Mit steuerlichen Vorteilen für Biokraftstoffe und dem Biokraftstoffquotengesetz versucht die Regierung der Bundesrepublik Deutschland die Einführung von alternativen Kraftstoffen zu fördern. Die Richtlinie wird in Bezug auf Biodiesel in der Form umgesetzt, dass reine Biodieseltankstellen, Mischtankstellen, die neben den konventionellen Kraftstoffen eine Biodieselpumpe anbieten, und Tankstellen, die Diesel mit Biodieselbeimischungen verkaufen, auf den Markt zu finden sind. Nach Angabe der Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e.V. (AGQM) haben derzeit ca. 1.900 von ca. 15.000 Tankstellen Biodiesel im Angebot. Seit dem Jahr 2005 werden zwischen 2 %¹ und 5,75 %¹ Biodiesel zum herkömmlichen Diesel beigemischt. Aufgrund des Preisvorteils und der größeren Umweltfreundlichkeit von Biodiesel wechselten einige Kfz-Halter von herkömmlichem Diesel auf Biodiesel. Derzeit sind allerdings die Verbraucher von reinem Biodiesel vor dem Hintergrund der Besteuerung von reinem Biodiesel rückläufig. Mit dem Auftreten von alternativen Kraftstoffen an Tankstellen ändert sich dort die gesetzliche Situation. Es gibt bisher keine gesicherten Untersuchungen, ob die sicherheitstechnisch relevanten Leichtflüssigkeitsabscheider an Tankstellen

¹ Bezogen auf den Energiegehalt

den neuen Anforderungen gerecht werden können, wenn Biodiesel bei Störfällen und durch die „normalen“ Leckverluste beim Tankvorgang eingeleitet werden.

Der § 19g des Wasserhaushaltsgesetzes (WHG) fordert, dass „Anlagen zum Lagern, Abfüllen, Herstellen und Behandeln wassergefährdender Stoffe sowie Anlagen zum Verwenden wassergefährlicher Stoffe [...] so beschaffen, eingebaut, aufgestellt, unterhalten und betrieben werden müssen, dass eine Verunreinigung der Gewässer oder eine sonstige nachteilige Veränderung ihrer Eigenschaften nicht zu besorgen ist“. Unter wassergefährdenden Stoffen werden u.a. „Säuren, Laugen, Alkalimetalle, metallorganische Verbindungen, Mineral- und Teeröle sowie deren Produkte, flüssige und wasserlösliche Kohlenwasserstoffe und Gifte verstanden, die geeignet sind, nachhaltig die physikalische, chemische oder biologische Beschaffenheit des Wassers zu verändern“ [2]. Für Tankstellen bedeutet dies die Notwendigkeit des Einbaus einer Abscheideranlage, die eventuell auslaufende Kraftstoffe vom Wasser trennt, diese zurückhält und ihr Eindringen in den Boden sowie ins öffentliche Kanalisationssystem vermeidet. Abscheideranlagen sind Teil des Entwässerungssystems und bestehen in der Regel aus einem Schlammfang, einem Leichtflüssigkeitsabscheider und einem Probenahmeschacht. Im Leichtflüssigkeitsabscheider findet die Trennung von Kraftstoffen und Wasser mit Hilfe von Erdgravitation statt. Zur verbesserten Abscheidewirkung werden teilweise zusätzlich Koaleszenzvorgänge mit technischen Hilfsmitteln eingeleitet. An die Leichtflüssigkeitsabscheider werden in den Normen DIN EN 858-1 (Abscheideranlagen für Leichtflüssigkeiten, Teil 1: Bau-, Funktions- und Prüfgrundsätze, Kennzeichnung und Güteüberwachung) [3], DIN EN 858-2 (Abscheideranlagen für Leichtflüssigkeiten, Teil 2: Wahl der Nenngröße, Einbau, Betrieb und Wartung) [4] und DIN 1999-100 (Abscheideranlagen für Leichtflüssigkeiten, Teil 100: Anforderungen für die Anwendung von Abscheideranlagen nach DIN EN 858-1 und DIN EN 858-2) [5] besondere Anforderungen gestellt. Vor der baulichen Zulassung wird bei einer zugelassenen Prüfstelle die hydraulische Wirksamkeit des Abscheiders geprüft. Die gültigen Normen und Prüfungen berücksichtigen allerdings nicht das Einleiten von Biodiesel in die Abscheideranlage. Streng betrachtet sind Leichtflüssigkeitsabscheider, in die Biodiesel eingeleitet wird, baurechtlich nicht zugelassen – mit Beaufschlagung von Biodiesel verlieren eingebaute Leichtflüssigkeitsabscheider ihre bauliche Zulassung. Um diese gesetzliche Lücke zu schließen, wurde ein Normenausschuss gegründet, der eine neue Norm für Leichtflüssigkeitsabscheider mit Biodieselauffluss erarbeiten soll.

Die Fachhochschule Münster, Fachbereich Energie · Gebäude · Umwelt arbeitete in der Zeit vom 01. Juli 2005 bis 31. Mai 2007 an einem vom Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen geförderten F&E-

Projekt „Abscheidewirkung von Leichtflüssigkeitsabscheidern bei Zufluss von Biodieselprodukten“, das eine Grundlage für die Arbeit des Normenausschuss bildet. Dabei sollen mehrere Aspekte untersucht werden. Ein Aspekt ist die hydraulische Funktionsweise der Leichtflüssigkeitsabscheider bei Zufluss von Biodiesel. Zusätzlich soll der Einfluss von Biodiesel auf die verwendeten Materialien charakterisiert und das Langzeitverhalten und die Veränderungen des Abscheiderinhalts untersucht werden. Des Weiteren sind die momentane Situation an den Tankstellen zu beschreiben und Versuche zur biologischen Abbaubarkeit von Biodiesel durchzuführen. Aufgrund der höheren Dichte und der chemischen Struktur verhält sich Biodiesel abweichend von Mineralöldiesel in Abscheideranlagen: Der Dichteunterschied nimmt Einfluss auf die hydraulische Abscheidewirkung. Auf einige Kunststoffe und Metalle hat Biodiesel eine aggressive Wirkung. Die chemischen und biologischen Vorgänge von Wasser und Dieselmisch ändern sich bei Anwesenheit von Biodiesel. Bei Ausbildung von Bakterienkulturen kann ein biologischer Abbau der Komponenten stattfinden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen, Versuche und Analysen werden dokumentiert und mit aussagekräftigen Fotos unterstützt. Ebenso werden die gemachten Erfahrungen in diesem Schlussbericht beschrieben.

2 GEGENWÄRTIGER KENNNTNISSTAND

2.1 Bestandteile von Mineralöldiesel und Biodiesel

Mineralöldiesel und Biodiesel zählen zu der Gruppe der Kraftstoffe. Ein Kraftstoff ist ein brennbarer Stoff mit einem hohen Energiegehalt. Dieser Energiegehalt kann durch Umwandlung, meist durch Verbrennung, in mechanische Arbeit umgesetzt und zur Erzeugung eines Antriebs genutzt werden [6].

Bei Mineralöldiesel handelt es sich um ein Gemisch aus schwer entflammaren Kohlenwasserstoffen. Gewonnen wird Mineralöldiesel bei der fraktionierten Destillation von Erdöl. Wie leichtes Heizöl gehört es zu den Mitteldestillaten. Es besteht zum größten Teil aus Alkanen und Alkenen; Aromaten sind nur in geringen Mengen zu finden [6]. Ein Aufschlüsseln nach Einzelkomponenten ist aufgrund des hohen Siedebereichs zwischen 250 und 375 °C [7] nur mit einem sehr hohen Aufwand möglich [8]. Die Abbildung 2.1-1 zeigt ein typisches Chromatogramm von Mineralöldiesel mit den zahlreichen Peaks für die einzelnen Alkane und Alkene.

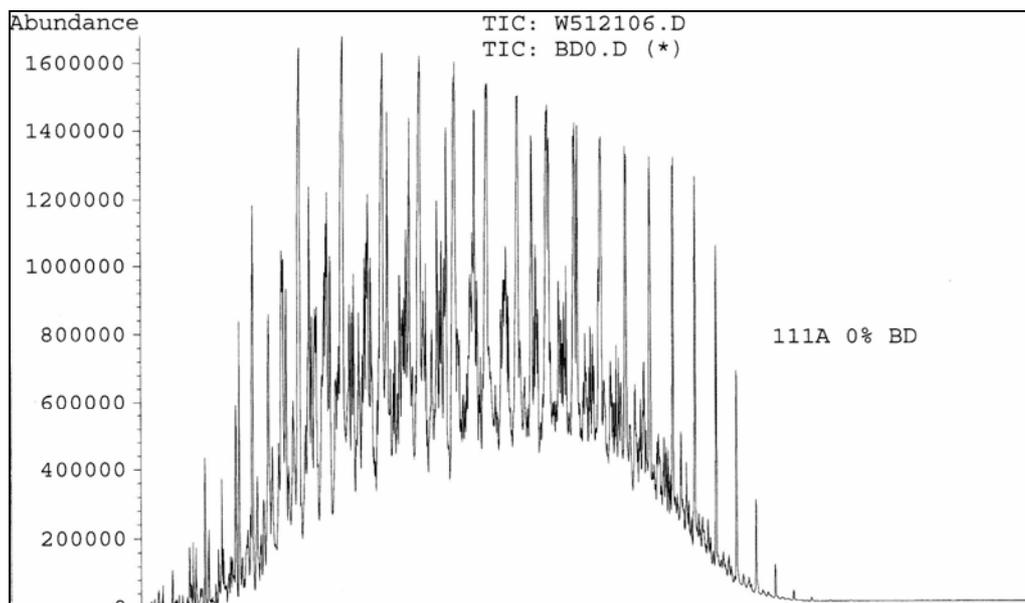


Abb. 2.1-1: Chromatogramm von Mineralöldiesel

Nach der DIN 4045 (Abwassertechnik – Grundbegriffe) [9] gehört Mineralöldiesel den Leichtflüssigkeiten an, deren Dichte unterhalb von Wasser liegt und Mineralöldiesel somit in Abwesenheit von weiteren Wasserinhaltsstoffen nur in geringem Maße in Wasser löslich ist. Mineralöldiesel hat die Wassergefährdungsklasse 2 und zählt damit zu den wassergefährdenden Stoffen [10]. Die Anforderungen an Mineralöldiesel sind in der DIN EN 590 (Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Dieselkraftstoff – Anforderungen und Prüfverfahren) [11] festgelegt. So

darf z.B. der Schwefelgehalt von Dieselkraftstoff seit 2005 laut DIN EN 590 nur noch 50 ppm (Bezeichnung: schwefelarm) betragen.

Biodiesel ist ein Biokraftstoff, der aus der Umesterung von Pflanzenölen mit Methanol gewonnen wird, und ähnliche Eigenschaften wie Dieselkraftstoff besitzt. Die Pflanzenöle zeigen bereits vor der Umesterung eine akzeptable Zündfähigkeit und können bei wenig anspruchsvollen Motoren als Kraftstoff eingesetzt werden. Der Einsatz in modernen Dieselmotoren wird insbesondere durch die hohe Viskosität und die geringe Oxidationsstabilität der Pflanzenöle erschwert. Um die Eignung der Pflanzenöle für die modernen Dieselmotoren zu erhöhen, werden die Öle umgeestert. Öle und Fette sind Triglyceride, bei denen ein Glycerinmolekül mit drei Fettsäuren verstärkt ist. Die Fettsäureketten bestehen aus 16 bis 18 Kohlenstoffatomen. Bei der Umesterung zu Fettsäuremethylester (FAME) oder Pflanzenölmethylester (PME) wird Glycerin als alkoholische Komponente gegen Methanol ausgetauscht. Das hat zur Folge, dass das Molekulargewicht und die Viskosität herabgesetzt werden, die Verdampfbarkeit steigt und der Einsatz als Dieselkraftstoff wird möglich. Dargestellt ist der Umesterungsprozess in der Abbildung 2.1-2 [12].

Da bei mitteleuropäischen Klimabedingungen Raps unter den Ölpflanzen die größte Rolle spielt, wird Biodiesel in Europa oft aus Rapsöl gewonnen und folglich als Rapsölmethylester (RME) bezeichnet.

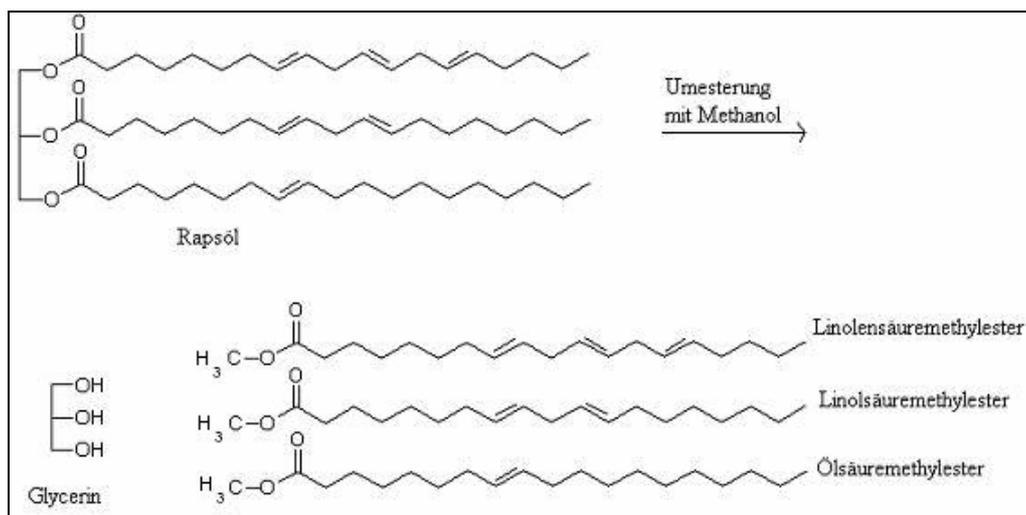


Abb. 2.1-2: Umesterung von Rapsöl zu RME [12]

RME ist ein Gemisch mit mindestens 96,5 % Fettsäuremethylestern. Dabei handelt es sich vor allem um Ölsäuremethylester (ca. 60 %), Linolensäure- (ca. 20 %) und Linolensäuremethylester (ca. 10 %). Die Anforderungen an Biodiesel sind in der DIN EN 14214 (Kraftstoffe für Kraft-

2.2 Biodiesel in Leichtflüssigkeitsabscheidern

Momentan verkaufen ca. 1.900 Tankstellen in Deutschland reinen Biodiesel (RME) [15]. Zusätzlich werden zum herkömmlichen Diesel seit 2005 bis zu 5 % (V/V) zugemischt. Das Gesetz zur Einführung einer Biokraftstoffquote durch Änderung des Bundes- Immissionschutzgesetzes und zur Änderung energie- und stromrechtlicher Vorschriften vom 18. Dezember 2006 besagt in Artikel 3, § 37 a, dass „wer gewerbsmäßig oder im Rahmen wirtschaftlicher Unternehmungen Dieselmotorkraftstoff in Verkehr bringt, verpflichtet ist, einen Dieselmotorkraftstoff ersetzenden Biokraftstoff mit einem Anteil von mindestens 4,4 % (V/V) beizumischen oder als reinen Kraftstoff zu verkaufen“ [38] (Anhang 5).

Nach den gültigen Normen für Leichtflüssigkeitsabscheider DIN EN 858-1, DIN EN 858-2 und DIN 1999-100 ist das Einleiten von Biodiesel in Abscheideranlagen ausgeschlossen. Durch die Beimischung von Biodiesel zu herkömmlichem Mineralöldiesel gelangt dennoch Biodiesel in die nicht für Biodiesel zugelassenen Leichtflüssigkeitsabscheider. Streng betrachtet erlischt somit die Betriebserlaubnis der Tankstellen. Bis jetzt konnte noch nicht geklärt werden, wie sich Biodiesel in Abscheideranlagen verhält und ob die Abscheider nach einer Vermischung mit dem Biokraftstoff noch den Vorgaben der DIN EN 858-1 genügen. Aufgrund der höheren Dichte von Biodiesel ($\rho = 860-900 \text{ kg/m}^3$ [13]) als Mineralöldiesel ($\rho = 820-845 \text{ kg/m}^3$ [11]) wird sich Biodiesel schlechter von Wasser abscheiden lassen als Mineralöldiesel. Das bedeutet für die Abscheider eine Verschlechterung der hydraulischen Wirksamkeit, die berücksichtigt werden muss, damit Abscheider auch weiterhin ihre Aufgabe erfüllen können. Mit Blick auf die Umweltverträglichkeit wird Biodiesel allerdings einer anderen Wassergefährdungsklasse (WGK) zugeordnet als Mineralöldiesel. Biodiesel wird in die WGK 1 als schwach wassergefährdend, Mineralöldiesel in die WGK 2 als wassergefährdend eingestuft. Zusätzlich müssen beim Zufluss von Biodieselprodukten auch auf die Beständigkeit von eingebauten Werkstoffen sowie auf einen möglichen biologischen Abbau geachtet werden.

Um die beschriebene gesetzliche Lücke schließen zu können, muss eine neue Norm für den Fall der Anwesenheit von Biodiesel im Leichtflüssigkeitsabscheider formuliert werden.

2.3 Ergebnisse der Untersuchungen an der Universität Jena

Die Universität Jena befasste sich mit der Modellierung der chemischen Veränderung von Biodiesel-Mineralöldieselmischungen beim Einlauf in Leichtflüssigkeitsabscheider und beim Verbleib der Leichtphase zusammen mit Wasser im Leichtflüssigkeitsabscheider. Die Versuche in Jena fanden im Zeitraum vom 1. Dezember 2004 bis zum 31. August 2005 statt. In

thermostatisierbaren Laborapparaten, in Abbildung 2.3-1 ist der Aufbau zu erkennen, wurden 900 ml Regenwasser mit 100 ml Leichtphase eingefüllt und die Veränderungen der beiden Phasen über einen Zeitraum von sechs Monaten unter Berücksichtigung der Einflüsse von Licht, Temperatur, Salzgehalt und Tensiden beobachtet.

Dabei zeigte sich, dass ein Eintrag von organischen Verbindungen in die Wasserphase hauptsächlich durch den Biodieselanteil stattfand. Hingegen führte der Einsatz von Streusalz und Tensiden bei sonst gleichen Versuchsbedingungen zu keinen signifikanten Änderungen. Bei Langzeitversuchen wies das Wasser eine erhebliche organisch-chemische Belastung auf. Es ergaben sich Unterschiede bei verschiedenen Temperaturen und Versuchen mit und ohne Lichteinfluss [16]. Aus diesen Versuchen wurden die Standversuche an der Fachhochschule Münster entwickelt, die einen Zeitraum von einem Jahr abdeckten und monatliche Probenahmen mit Analysen der Wasser- und Leichtphase umfassten. Die Standversuche wurden im gleichen Wasser-Leichtphasen-Verhältnis im November 2005 angesetzt. Eine Versuchsbeschreibung ist im Kapitel 3.4 zu finden.

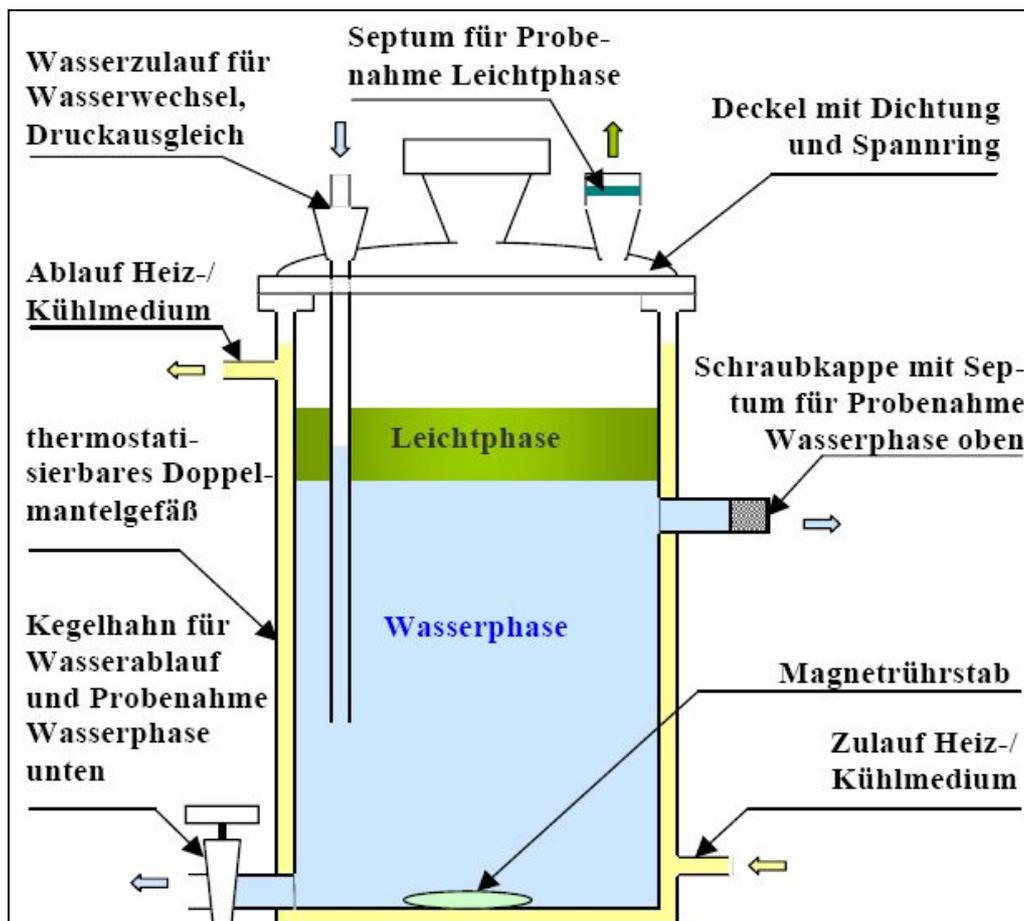


Abb. 2.3-1: Aufbau der Standversuche in der Universität Jena [16]

2.4 Ergebnisse der Standversuche an der Universität Oldenburg

An der Universität Oldenburg wurden bereits vor einigen Jahren Untersuchungen zur „Bestimmung der Anfälligkeit von Rapsölmethylester gegen mikrobielles Wachstum – bei Einsatz als Dieselkraftstoff –“ durchgeführt. Die Versuche mit verschiedenen Gemischen aus RME und mineralölstämmigem Dieselöl, beimpft mit einem autochthonem Inokulum aus der Grenzschicht einer dichtbewachsenen Dieselölprobe, wurden bei 25°C und 44°C bebrütet. Wenn sich Wasser unter dem Biodiesel befindet, leben und vermehren sich an der Grenzschicht zwischen Wasser und Biodiesel Mikroorganismen wie Pilze und Bakterien [17]. Bei der Lagerungstemperatur von 25°C führten bereits geringe RME-Zumischungen zu einem drastischen Anstieg der bakteriellen Zellzahlen. Ferner wurde ein Populationsshift beim Wachstum mycelbildender Pilze beobachtet. Dieser Wechsel der Struktur der Mikroorganismengemeinschaft hatte eine hohe Biomasseproduktion zur Folge. Bei höherem Anteil von RME wird insbesondere das Wachstum von Pilzen gefördert. Der starke Wuchs von Mikroorganismen wird von der guten biologischen Abbaubarkeit von Biodieselskomponenten hervorgerufen. Die Mikroorganismen verwerten diese Komponenten auch unter anaeroben Bedingungen [17].

Beim Abbau der langkettigen Methylester entstanden zunächst enzymatische Abspaltungen des Methanols, die freien korrespondierenden, langkettigen Fettsäuren der Methylester. Ein Auftreten kurzer Fettsäuren (Acetat, Butyrat) wurde nicht beobachtet. Denkbar war sowohl die Umsetzung dieser kurzkettigen Verbindungen durch die Mikroorganismengemeinschaft, als auch eine Vergärung der langkettigen Fettsäuren zu kurzkettigen Alkoholen.

Durch die mikrobielle Aktivität wurden Kraftstoffkomponenten abgebaut, Korrosionen am Tank gefördert und Biomasse gebildet [18].

2.5 Biologischer Abbau von Biodiesel

In der Vergangenheit haben verschiedene Forschungseinrichtungen Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit von Kraftstoffen auf Pflanzenölbasis angestellt. Die wichtigen Ergebnisse in Bezug auf dieses Projekt werden nachfolgend kurz vorgestellt.

Das Institut für gewerbliche Wasserwirtschaft und Luftreinhaltung (IWL) hat 1997 Untersuchungen zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit von Pflanzenmethylester (PME) mit dem Closed-Bottle-Test (OECD 301 D) durchgeführt. Hierbei wird der biochemische Sauerstoffbedarf (BSB) für den Abbauvorgang erfasst. Unter den Bedingungen des Verfahrens betrug die biologische Abbaubarkeit des PME 64 % BSB vom Chemischen Sauerstoff-

bedarf (CSB) nach 28 Tagen. Das heißt, dass nach 28 Tagen 64 % des PME abgebaut waren [19].

Weiter hat sich die University of Idaho nicht nur mit der Abbaubarkeit, sondern auch mit der Toxizität von Kraftstoffen auf Pflanzenölbasis gegenüber Mineralölkraftstoffen befasst. Es wurden Versuche mit Rapsethylester (REE), Rapsmethylester (RME) sowie Gemischen aus Mineralölkraftstoffen und den vor genannten Pflanzenölkraftstoffen durchgeführt. Bei der biologischen Abbaubarkeit mit den reinen Pflanzenölkraftstoffen lag die CO₂-Bildung nach 28 Tagen um ca. 60 % höher als beim reinen Mineralöldiesel. Bei der Toxizität, die mittels Verabreichung der verschiedenen Kraftstoffe an Ratten und Kaninchen festgestellt wurde, waren die Ergebnisse analog zu den Abbauversuchen. Mit zunehmendem Kraftstoffanteil auf Pflanzenölbasis sanken die festgestellten Werte für die Toxizität [20].

Mit der biologischen Abbaubarkeit von Biodiesel in wässriger Umgebung befasst sich der Artikel „Biodegradability of biodiesel in aquatic environment“ aus der „American Society of Agricultural and Biological Engineers“ erschienen 1998. Nach dem United States Environment Protection Authority Standard (EPA Standard) wurde Biodiesel als leicht biologisch abbaubar eingestuft. Zusätzlich kann Biodiesel den Abbau von herkömmlichem Diesel unterstützen und beschleunigen. Je höher der Biodieselanteil ist, desto schnell ist die Abbaurate [21].

An der Universität in Hong Kong wurden darüber hinaus der Einfluss von der Temperatur und der Aussetzung mit Luft untersucht. Eine Erhöhung der Temperatur sowie eine Aussetzung der Luft erhöhen wesentlich die Abbaurate [22].

In der verwendeten Literatur wird Biodiesel als gut biologisch abbaubar eingestuft, dies bestätigt auch die Einstufung in die Wassergefährdungsklasse (WGK) 1, schwach wassergefährdend. Die Einstufung erfolgt nach Kriterien die in der Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Wasserhaushaltsgesetz über die Einstufung wassergefährdender Stoffe in Wassergefährdungsklassen (VwVwS) verankert sind. In den Anhängen 1 und 2 der VwVwS sind die Stoffe aufgeführt die vom Umweltbundesamt eingestuft wurden. Im Anhang 3 werden die Stoffe die nicht in Anhang 1 und 2 zu finden sind eigenverantwortlich nach den Vorgaben des Anhangs 3 von der Wirtschaft eingestuft. Damit verbunden ist eine Meldung an die Dokumentations- und Auskunftsstelle des Umweltbundesamtes.

Die sechs Kriterien für die Einstufung werden nachfolgend kurz in einer Zusammenfassung beschrieben. Im Basisdatensatz werden Daten für die orale und dermale Toxizität am Säuger, die aquatische Toxizität, die biologische Abbaubarkeit und das Bioakkumulationspotential erfasst. Die Stoffe werden weiter mit gefährdungsbestimmenden Merkmalen den sogenannten

R-Sätzen beschrieben. R-Sätze geben eine genaue Beschreibung der Gefahren die von einem Stoff ausgehen können und werden entsprechend der Bestimmungen aus der Gefahrstoffverordnung vergeben und festgestellt. Die ermittelten Werte aus den vor genannten Schritten werden nun mit Bewertungspunkten versehen, die im Anhang 3 der VwVwS aufgeführt sind. Anhand der Summe dieser Bewertungspunkte wird die Wassergefährdungsklasse festgelegt. Punktzahl 0-4 entspricht WGK 1, Punktzahl 5-8 entspricht WGK 2 und bei mehr als 9 Punkten WGK 3. Die Schritte der Einstufung werden dokumentiert und dem Umweltbundesamt zur Sammlung und Veröffentlichung zugesandt [40].

3 VERSUCHSPROGRAMM UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

3.1 Analysemethoden

Im Folgenden wird eine Übersicht über die Analysemethoden gegeben:

Biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB)

Analysenlabor:	Fachhochschule Münster, Labor für Wasser-, Abwasser- und Umwelttechnik
Messsystem:	WTW OxiTop Messsystem zur Bestimmung des BSB, Anleitung BSB-Fibel
Chemikalien:	Wasser zum Verdünnen der Probe, N-Allylthioharnstoff als Nitrifikationsinhibitor, NaOH als CO ₂ -Absorber

Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Analysenlabor:	Dr. Weßling Laboratorien GmbH, Altenberge
Methode:	DIN 38409 Teil 41 (H 41) („Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) – Teil 41: Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) im Bereich über 15 mg/l“) vom Dezember 1980 [23]
Geräte:	Behr „Dosiertitrator DT 10“ zum automatischen Dosieren und Titrieren der Proben, Behr „TRS 200“ Steuergerät mit Heizblock zum Kochen der Aufschlüsse, Behr Aufschlussgefäße mit Luftkühlern
Analysenlabor:	Fachhochschule Münster, Fachbereich Energie · Gebäude · Umwelt, Labor für Wasser, Abwasser- und Umwelttechnik
Methode:	Küvettest, Dr. Lange
Geräte:	Xion 500, Küvettests LCK 014, 114 und 314

Gesamtkohlenstoff und organischer Kohlenstoff (TOC und DOC)

Analysenlabor:	Dr. Weßling Laboratorien GmbH, Altenberge
Methode:	DIN EN 1484 (H 3) („Anleitung zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC“) vom August 1997 [24]
Geräte:	Dimatec „Dimatoc 2000“ Kohlenstoffanalysator mit automatischer Probenzufuhr, Reaktor mit „Katalysator TC“ und Platinwolleabdeckung,

Betriebstemperatur 850 °C, Vorrichtung zum Austreiben des anorganischen Kohlenstoffs

Neutralisationszahl (NZ)

Analysenlabor: Dr. Weßling Laboratorien GmbH, Altenberge
Methode: DIN EN 14104 („Fettsäuremethylester (FAME) Bestimmung der Säurezahl) vom Oktober 2003 [25]
Geräte: Metrohm „Titroprozessor 670“, Metrohm „Dosimat 665“ zum Dosieren der Kalilauge, Metrohm „Solvotrode“ zur Bestimmung des pH-Wertes in organischen Lösungen
Titriermittel: 0,1 mol/l KOH
Lösungsmittel: Isopropanol

Kohlenwasserstoff-Index (H 53)

Analysenlabor: Dr. Weßling Laboratorien GmbH, Altenberge
Methode: DIN EN ISO 9377-2 (H 53) („Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index – Teil 2: Verfahren nach Lösemittelextraktion und Gaschromatographie“) vom Juli 2001 [26]
Geräte: Agilent „HP 5890 Series II“ Gaschromatograph mit FID und Split/Splitless Injektor, Agilent „HP 7673 A“ Autosampler zum automatischen injizieren der Probenextrakte
Trennsäule: Varian „Select Mineral Oil“ 15 m; 0,32 mm ID; 0,1 µm mit Retention Gap 4 m; 0,53 mm ID; deactivated, Barkey „TCS Metallblock-Thermostat“ zum Einengen der Probenextrakte

Kohlenwasserstoff-Index (H 53) ohne Clean-up-Schritt

Siehe Kohlenwasserstoff-Index (H 53), auf Schritte 9.4 und 9.6 aus der DIN EN ISO 9377-2 (H 53) [26] wurde verzichtet.

Kohlenwasserstoff-Index (H 18)

Analysenlabor: LGA QualiTest GmbH, Würzburg
Methode: DIN 38409 (H 18): 1981-02 („Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen – Teil 18: Bestimmung von Kohlenwasserstoffen“) vom Februar 1981 [27]

Geräte: Perkin-Elmer, 881 Infrared Spectrophotometer
Extraktionsmittel: 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan

Leitfähigkeit (LF) und Temperatur (T)

Gerät: Hach Sension5
WTW LF 92 (für Versuche zur hydraulischen Wirksamkeit, erste Versuchsreihe)

pH-Wert, Redoxpotential, Temperatur

Gerät: Hach HQ 20
WTW pH 91 (für Versuche zur hydraulischen Wirksamkeit, erste Versuchsreihe)

Trennung und Bestimmung von Biodiesel (FAME) aus Mineralöldiesel (Mitteldestillaten) durch Flüssigchromatographie und Gaschromatographie (GC-FID)

Anwendungsbereich: Diese Methode legt ein Verfahren zur Trennung von Fettsäure-Methylestern (FAME) aus Mitteldestillaten durch Flüssigchromatographie (LC) sowie zur quantitativen Bestimmung der Mitteldestillatfraktion und der FAME-Fraktion durch Gaschromatographie (GC-FID) fest.

Dieses Verfahren ist unabhängig von der Herkunft des Mitteldestillates anwendbar auf FAME pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, welche Fettsäure-Methylester mit Kettenlängen zwischen C18 und C24 enthalten. Diese Fettsäure-Methylester sind hauptsächlich aus Fettsäuren zwischen C16 und C18 aufgebaut.

Das Verfahren ist geeignet zur Trennung und Bestimmung von bis zu 10 % (V/V) FAME aus Mitteldestillat.

Verweisungen: Die in dieser Methode beschriebene Vorgehensweise bezieht sich im Wesentlichen auf die in der DIN EN 14331 (Ausgabe: 2004-06, „Flüssige Mineralölerzeugnisse - Trennung und Bestimmung von Fettsäure-Methylestern (FAME) aus Mitteldestillaten - Flüssigchromatographie (LC)/Gaschromatographie (GC)“; Deutsche Fassung EN 14331:2004) [28] und DIN EN ISO 5508 (Ausgabe: 1995-07, „Tierische und pflanzliche Fette und Öle - Gaschromatographische Untersuchung der

Methylester von Fettsäuren“ (ISO 5508:1990); Deutsche Fassung EN ISO 5508:1995) beschriebenen Methoden [29].

Prinzip:

Das Verfahren besteht aus zwei Stufen:

1. Abtrennung der FAME-Fraktion vom Mitteldestillat/FAME-Gemisch mittels Adsorption durch Flüssigchromatographie bei Atmosphärendruck an einer Florisil-Mikrotrennsäule
2. Bestimmung der FAME-Fraktion und der Mitteldestillatfraktion durch Gaschromatographie (GC-FID).

Chemikalien:

Iso-Hexan

Aceton

Mineralöldiesel, frei von FAME

Biodiesel (FAME)

Die zur Bestimmung eingesetzten Lösungsmittel müssen die für diese Analytik notwendigen Reinheiten aufweisen und auf ihre Blindwertfreiheit geprüft werden.

Geräte:

Es muss die allgemein übliche Ausrüstung für Gaschromatographie und Flüssigchromatographie verwendet werden.

Analytische Trennsäule: Varian WCOT Fused Silica, Coating select mineral oil, 15 m x 0,32 mm ID

Vorsäule: 4 m Methyl deactivated retention gap, 0,53 mm ID

Mikrotrennsäule, gefüllt mit etwa 500 mg Florisil (Partikelgröße 60 bis 100 mesh). Die ungefähren Maße dieser Trennsäule sind: Höhe 60 mm, Durchmesser 8 mm.

Durchführung:

Trennung an Florisil: Oben auf die Florisil-Mikrotrennsäule werden 1 ml der Probe gegeben und diese lässt man etwa 2 min in die Trennsäule perkolieren. Die Mitteldestillatfraktion wird mit 10 ml iso-Hexan eluiert. Die Elutionsrate muss langsam (Tropfen für Tropfen) sein, etwa 3 ml/min. Diese Fraktion wird zur Bestimmung der Mitteldestillatfraktion verwendet.

Anschließend wird die FAME-Fraktion mit 10 ml iso-Hexan/Aceton (1:1) eluiert. Ist der FAME-Anteil in der Probe größer als 10 % (V/V) wird empfohlen ein Aliquot kleiner 1 ml der Probe für die Fraktionierung an der Mikrotrennsäule zu verwenden.

Gaschromatographische Analyse: Die chromatographischen Bedingungen, wie Größe der eingespritzten Menge und/oder Splitverhältnis, sind so zu wählen, dass kleinere Gehalte von Komponenten, wie z.B. die Signale der C24:0- und C24:1-Fettsäuren sicher detektiert werden.

Das unter identischen Bedingungen aufgenommene Chromatogramm einer FAME-Probe mit bekannter Zusammensetzung kann benutzt werden, um die Retentionszeiten für die Signalzuordnung zu justieren.

Gaschromatographische Methodeneinstellung:

Splitless Injektion

Injektortemperatur: 300 °C

Detektortemperatur: 340 °C

Temperaturprogramm: 70 °C Start, 1 min Halten, 30 °C/min - >340 °C, 3 min halten

Auswertung: Herstellung der Kalibrierlösungen: Für die Kalibrierung wird ein Mitteldestillat/FAME-Gemisch mit 5 % (V/V) FAME (Biodiesel) hergestellt. 200 mg dieser Mischung werden in 20 ml iso-Hexan gelöst.

0,1 ml, 1 ml und 2 ml dieser Lösung werden über eine Florisil-Mikro-trennsäule fraktioniert und die einzelnen Fraktionen für die Kalibrierung des Systems verwendet. Es handelt sich hier um eine Kalibrierung über das Gesamtverfahren die alle Verfahrensschritte der Fraktionierung einschließt.

Bestimmung der Zusammensetzung: Die hergestellten Fraktionen werden gaschromatographisch untersucht und mit den mit Hilfe der Kalibrierlösungen erstellten Auswertefunktionen quantitativ ausgewertet.

Ergebnisse: Die Angabe der Ergebnisse erfolgt für jede Fraktion des Mitteldestillat/FAME-Gemisch in %, gerundet auf 0,1 %.

Bestimmung kurzkettiger organischer Säuren

Die Probe wird mit NaOH alkalisch gestellt, dann liegen die nicht flüchtigen Natriumsalze der Säure vor. Ein Aliquot wird eingeeengt und der anschließende Rückstand wieder in Methanol und Ameisensäure gelöst. Die Natriumsalze der Säure liegen dann wieder in ihrer ursprünglichen Säureform vor. Eine Bestimmung der Säuren ist dann mittels Gaschromatographie auf einer polaren Säule und Flammenionisationsdetektion möglich.

3.2 Beschreibung des Versuchsprogramms

Das Versuchsprogramm dieses Forschungs- und Entwicklungsprojekts umfasste fünf Untersuchungsbereiche. Dabei ging es zum einen um die Untersuchung der hydraulischen Wirksamkeit von Leichtflüssigkeitsabscheideranlagen bei der Zumischung von Biodiesel. Diese Untersuchung wurde an der zertifizierten Prüfstelle LGA QualiTest GmbH in Würzburg durchgeführt. Neben der hydraulischen Wirksamkeit von Leichtflüssigkeitsabscheidern sollte in einem Langzeitversuch der Einfluss von Biodiesel-Mineralöldieselmischungen auf die sich darunter befindende Wasserphase und die im Abscheider eingesetzten Materialien geprüft werden. Dafür wurden Stand- und Beständigkeitsversuche angesetzt. Um mehr über die biologische Abbaubarkeit von Biodiesel und Gemischen mit Mineralöldiesel in Erfahrung zu bringen, wurden verschiedene Versuche an der Fachhochschule Münster zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit von Mineralöldiesel, Biodiesel sowie verschiedener Gemische durchgeführt. Des Weiteren sollte ein Einblick in die reale Situation an den Tankstellen genommen werden, dazu wurden Abscheideranlagen an Tankstellen über einen längeren Zeitraum beobachtet und vom Abscheiderablauf entnommene Proben analysiert.

Die Versuche wurden mit den in der Tabelle 3.2-1 gegebenen Mischungen durchgeführt. In den nachfolgenden Teilen dieses Schlussberichtes sind bezüglich der Gemische die Prozentangaben immer auf das Volumen bezogen, es sei denn, es wird eine andere Einheit angegeben.

Tab. 3.2-1: Verwendete Gemische

Mineraldiesel / Heizöl EL	Biodiesel
100 %	0 %
95 %	5 %
80 %	20 %
40 %	60 %
0 %	100 %

3.3 Funktionsprüfung der hydraulischen Wirksamkeit von Leichtflüssigkeitsabscheidern

Die Funktionsprüfungen der hydraulischen Wirksamkeit wurden mit Leichtflüssigkeitsabscheidern der Klasse I und der Klasse II durchgeführt. Als Prüfflüssigkeiten wurden extra leichtes Heizöl (Heizöl EL) nach ISO 8217 [30], Biodiesel nach DIN EN 14214 [13] und Wasser aus dem öffentlichen Trinkwassernetz verwendet.

Drei Serienabscheider wurden auf ihre hydraulische Wirksamkeit mit verschiedenen Gemischen aus Heizöl und Biodiesel und bei unterschiedlichen Volumenströmen untersucht.

Zum einen wurde ein Benzinabscheider der Klasse II mit der Nenngröße (NG) 6 ohne Koaleszenzeinrichtung, einem Volumen von $0,42 \text{ m}^3$ und einer Oberfläche von $0,5 \text{ m}^2$ auf dem Prüfstand eingebaut, zum anderen wurden zwei Leichtflüssigkeitsabscheider der Klasse I, ebenfalls NG 6 mit unterschiedlichen Koaleszenzeinrichtungen, einem Volumen von $0,42 \text{ m}^3$ bzw. $2,8 \text{ m}^3$ und einer Oberfläche von $0,5 \text{ m}^2$ bzw. $1,8 \text{ m}^2$ geprüft. Als Koaleszenzeinsatz wurden ein Polyurethanschaum sowie eine Kunststoffspirale zur Vergrößerung der zur Verfügung stehenden Oberfläche verwendet. Die verschiedenen Abscheider sind in der Abbildung 3.3-1 zu sehen.



Abb. 3.3-1: Verwendete Abscheider (links Abscheider Klasse II, Mitte und rechts Koaleszenzabscheider Klasse I)

Die eingesetzten Abscheider wurden mit einem definierten Volumenstrom von 6 l/s Trinkwasser und mit einer Zumischung von $0,5 \%$ der in Tabelle 3.2-1 genannten Gemische beaufschlagt. Abweichend von den sonstigen Versuchen wurde anstatt Mineralöldiesel Heizöl EL benutzt, da Heizöl EL die weltweit eingesetzte Prüfliquidität für derartige Hydraulikversuche ist. Diese Untersuchungen werden vom Deutschen Institut für Bautechnik (DIBt) anerkannt und sind die Grundlage für die allgemeine Bauartzulassung. Bei der LGA in Würzburg wurden die Abscheider in den Prüfstand eingebaut, zu sehen in der Abbildung 3.3-2.

Die Mischung der beiden Phasen erfolgte in der Mischkammer. Über den Zulauf gelangte das belastete Wasser in den Leichtflüssigkeitsabscheider, in dem der Abscheideprozess ablief. Im Ablauf des Leichtflüssigkeitsabscheiders war ein speziell angepasstes Rohr eingelassen, das eine repräsentative Probenahme durch einen Abzweig eines kleinen Volumenstroms möglich machte. Vor der Versuchsdurchführung wurde der Abscheider 15 min mit Trinkwasser gespült. Danach erfolgte die Zudosierung des Heizöls mit $0,5 \%$ nach DIN 858-1. Nach weiteren 15 min konnte davon ausgegangen werden, dass ein stationärer Zustand erreicht war. In der $16.$ bis $20.$ min wurden in Abständen von einer Minute fünf Proben aus dem Überlauf genommen, die untersucht wurden.



Abb. 3.3-2: Zudosierung der leichten Phase zum Wasser und Einlauf in den Abscheider

Nach jedem Versuch wurde die leichte Phase von der Wasseroberfläche abgeschöpft, ein Foto des Abschöpfvorgangs ist in der Abbildung 3.3-3 zu finden. Das belastete Wasser wurde während des 15-minütigen Spülvorgangs ausgetauscht. Eine Kontrolle des Kohlenwasserstoffgehalts (KW) wurde nach der Extraktion mit Trichlortrifluorethan mittels Infrarotspektroskopie durchgeführt.



Abb. 3.3-3: Abschöpfvorgang für die leichte Phase

Die genommenen Proben aus der 16. bis 20. Minute wurden vor Ort auf den Kohlenwasserstoffgehalt (KW) nach H 18 untersucht. Ergaben sich kaum Abweichungen, wurden die Pro-

ben für die weiteren Analysen zu einer Mischprobe vereint. Neben KW nach H 18 wurden die Leitfähigkeit, der pH-Wert, das Redoxpotential und die Temperatur vor Ort bestimmt. Weitere Analysen wurden in der FH Münster und im Analysenlabor der Dr. Weßling Gruppe in Altenberge durchgeführt. Dafür wurden die Proben unmittelbar auf einen pH-Wert zwischen eins und zwei fixiert und gekühlt transportiert. Die Bestimmung des KW-Gehalts nach H 53 ohne Clean-up-Schritt über eine Florisil-Vorsäule, TOC-, TC- und des CSB-Wertes führte das Analysenlabor Dr. Weßling durch.

Es wurden zwei verschiedene Versuchsreihen durchgeführt. In der ersten Versuchsreihe, vergleiche Kapitel 4.1-1, wurden die drei Abscheider mit den in Tabelle 3.2-1 angegebenen Gemischen auf ihre hydraulische Wirksamkeit mit einem eingeleiteten Volumenstrom von 6 l/s geprüft. Aufgrund der sich daraus ergebenden Ergebnisse wurde eine neue Versuchsreihe, dargestellt in Kapitel 4.1-2, entwickelt, in der die Verweilzeit im Leichtflüssigkeitsabscheider erhöht wurde, um einen besseren Abscheideprozess zu ermöglichen. Dafür wurden die Volumenströme auf 4 l/s, 3 l/s, 2 l/s und 1,5 l/s verringert. Um den Messrahmen nicht zu sprengen, wurden diese Versuche nur mit der Zumischung von 5 % und 60 % Biodiesel durchgeführt. Diese Gemische wurden gewählt, um zum einen die realitätsnahe Situation abzudecken und zum anderen einen hohen Biodieselanteil zu untersuchen. Die Vorlaufzeit bis zum Erreichen eines stationären Zustands wurde entsprechend der verringerten Volumenströme erhöht, so dass das Abscheidervolumen viermal vor Versuchsstart ausgetauscht wurde. Abweichend von der ersten Versuchsreihe wurde die entstehende Ölschicht im Abscheider nur vor Änderung des zudosierten Gemisches abgezogen. Da dieses sich bei den einzelnen Volumenströmen nicht ändert und davon ausgegangen werden kann, dass die abgeschiedene Ölmenge keinen Einfluss auf den Abscheideprozess hat.

3.4 Standversuche

Angelehnt an die Versuche der Universität Jena zur Modellierung der chemischen Veränderung von Biodiesel-Mineralöldieselmischungen beim Einlauf in Leichtflüssigkeitsabscheider und beim Verbleib der Leichtphase zusammen mit Wasser im Leichtflüssigkeitsabscheider wurden Standversuche mit einer Laufzeit von einem Jahr durchgeführt.

Der Aufbau der Standversuche kann wie folgt beschrieben werden: In einem 20 l Glasgefäß wurden 15 l Trinkwasser aus der öffentlichen Trinkwasserversorgung eingefüllt. Dann wurde ein Standrohr aus Glas, befestigt an einer Kunststoffabdeckung für das Glasgefäß, ins Wasser getaucht. Auf die Wasserphase wurden langsam 1,7 l des jeweiligen Gemisches aus Mineralöldiesel und Biodiesel gegeben, so dass sich im Standrohr nur das Wasser und nicht die

Leichtphase befand. Beim Entnehmen einer Probe aus der Wasserphase sollte diese gerührt werden. Dafür wurde ein Magnetrührstab in die Flüssigkeit gegeben und eine Magnetrührplatte unter das Glasgefäß gestellt.

Auf der Wasserphase schwamm die Leichtphase mit der jeweiligen Zusammensetzung der einzelnen Gemische. Das Standrohr ermöglichte es, aus der Wasserphase eine Probe zu entnehmen, ohne dass die Probenahmeverrichtung mit der Leichtphase in Berührung kam. In der Abbildung 3.4-1 ist eine Darstellung eines Standversuchs von der Seite und von oben gegeben.

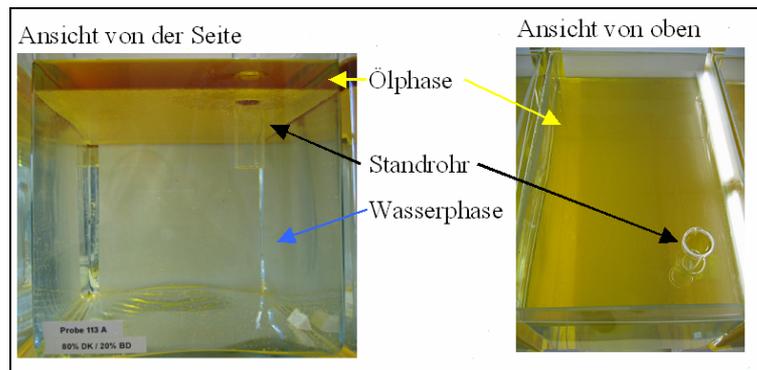


Abb. 3.4-1: Aufbau des Standversuches

Es wurden 15 Standversuche angesetzt, mit jedem der fünf genannten Gemische drei Ansätze. Dabei wurde in Anlehnung an die Versuche in Jena eine komplette Versuchsreihe bei Tageslicht für ein Jahr gelagert. Die beiden anderen Ansätze waren zwei parallele Versuchsreihen, die zur besseren Simulation der Verhältnisse im Leichtflüssigkeitsabscheider ohne Lichteinfluss durchgeführt wurden. Um den Einfluss der Temperatur möglichst gering zu halten, wurde die Umgebungstemperatur mit einer Klimaanlage zwischen 17°C und 20 °C gehalten. Abbildung 3.4-2 zeigt eine solche Versuchsreihe mit den unterschiedlichen Gemischen.

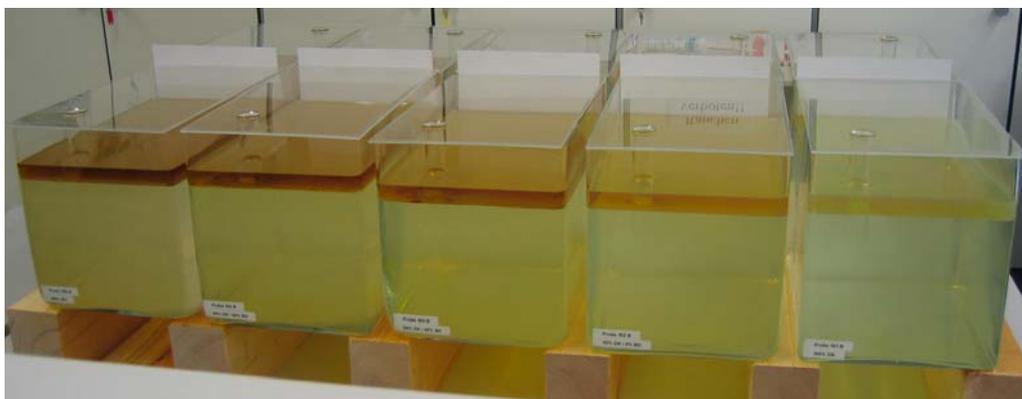


Abb. 3.4-2: Standversuche (links mit reinem Biodiesel, rechts mit reinem Mineralöldiesel)

Im Abstand von einem Monat wurden Proben aus der Wasser- und aus der Leichtphase genommen. Dazu wurde die Wasserphase für 15 min gerührt, damit eventuell entstandene Schichten homogenisiert wurden und es keinen Unterschied machte, aus welcher Höhe die Probe genommen wurde. Dann wurde über ein U-Rohr die Probe angesaugt und floss aufgrund des hydrostatischen Druckes in die Probeflaschen. Pro Probenahme wurde ein Wasservolumen von ca. 1,2 l entnommen. In der Abbildung 3.4-3 ist die für die Wasserphase verwendete Probenahmeverrichtung zu sehen. Aus der Leichtphase wurden jeweils 25 ml mit Hilfe einer Vollpipette abgefüllt. Die entnommenen Flüssigkeiten wurden durch neues Trinkwasser bzw. frisches Biodiesel-Mineralöldieselmischung ersetzt.

Die entnommenen Proben wurden auf verschiedene Parameter untersucht. Von der Wasserphase wurden die Temperatur, die Leitfähigkeit, der pH-Wert und das Redoxpotential mit Hilfe von Handmessgeräten bestimmt. Der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB) wurde mittels Küvettentests von der Firma Hach Lange ermittelt. Des Weiteren untersuchte das Analysenlabor Dr. Weßling Proben auf enthaltene Kohlenwasserstoffe. Dabei ging es neben den Standardparametern TC und TOC um den Kohlenwasserstoff-Index nach DIN EN ISO 9377-2 (H 53) [26] ohne Clean-up-Schritt.



Abb. 3.4-3: Probenahmeverrichtung für die Wasserphase der Standversuche

Neben diesen Parametern waren noch die organischen kurzkettigen Säuren von Interesse, da sie ein Anzeichen für biologischen Abbau sind. Von den leichten Phasen wurden die Neutralisationszahlen bestimmt. Die Neutralisationszahl gibt Hinweise auf mögliche Veränderung des Biodiesels hin zu Fettsäuren.

Zum Ende der Versuchreihe wurden die Färbung und die Trübung gemessen. Die Färbung und Trübung können photometrisch bestimmt werden. Dazu wird eine Küvette mit der Was-

serprobe gefüllt und mittels Spektral- oder Filterphotometer vermessen. Die Trübung des Wassers kann durch Störstoffe, wie z.B. organische Bestandteile und Bakterien hervorgerufen werden. Photometrisch wird die Trübung mit einem Trübungsmessgerät, kalibriert gegen eine Formazin-Standard-Suspension, als TEF (Trübungseinheiten Formazin) oder FNU (Formazin Nephelometric Unit) bestimmt. Bei den angewandten Verfahren zur Trübungsmessung handelt es sich um eine Messung des Streulichts.

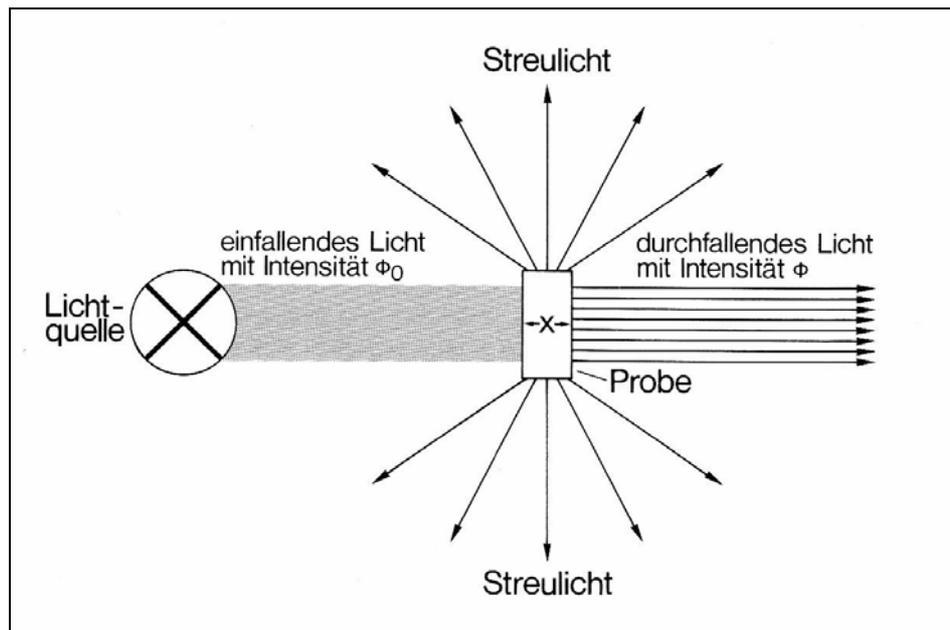


Abb. 3.4-4: Schematische Darstellung der Trübungsmessung [31]

Die Farbe wurde durch Bestimmung der spektralen Absorptionskoeffizienten bei 436 nm (gelb), 525 nm (rot) und 620 nm (blau) untersucht. Als Referenz wurde Reinstwasser verwendet.

Bei den Standversuchen entstanden schon nach kurzer Zeit, wie in den Tabellen 4.2-1 und 4.2-2 zu sehen ist, eine Schicht zwischen der leichten und der schweren Phase. Diese Schicht entwickelte sich mit zunehmender Dauer und wurde dicker. Mit steigender Biodieselsonzentration war auch Flockenbildung zu erkennen. Diese Flocken haben sich auf dem Boden der Versuchsbehälter abgesetzt und stammen wahrscheinlich von der Schicht zwischen den beiden Phasen.

Um die Frage zu klären, ob diese Flocken und die entstandene Schicht bei einsetzender Nennbelastung für den Abscheider das Koaleszenzmaterial verstopfen, wurde ein Filterexperiment mit der B-Reihe der dunklen Ansätze der Standversuche durchgeführt.

In Abbildung 3.4-5 ist der Versuchsaufbau zu sehen, bei dem der gesamte Inhalt des Versuchsbehälters, also das Öl, die Schicht und die Wasserphase mit den abgesetzten Flocken über das Koaleszenzmaterial geleitet wurde.



Abb. 3.4-5: Versuchsaufbau für die Filterversuche

Zunächst wurde das gleiche Volumen Wasser wie sich in den Versuchsbehältern befindet in das 3,5 m lange transparente Rohr mit einer Nennweite von DN 100 gefüllt. Danach wurde der Kugelhahn zu 100 % geöffnet und die Flüssigkeit über das formschlüssig eingebaute Koaleszenzmaterial mit der Porengröße 10 Pores per Inch (ppi) geleitet. Die Dauer des Ablaufs für eine festgelegte Messstrecke von 1,90 m wurde mit einer Stoppuhr erfasst. Unter dem Koaleszenzmaterial befand sich eine Stahlplatte mit einer Bohrung von 10 mm Durchmesser, die die Funktion einer hydraulischen Drossel hatte. Hiermit konnte der Volumenstrom reduziert werden, um eine Zeitmessung mit geringerem Fehler durchführen zu können. Nach Bestimmung der Ablaufzeit mit Wasser wurde die Zeit für das Abfließen der Standversuchsflüssigkeit gemessen. Nach dem Umfüllvorgang in den Versuchsaufbau stellte sich die Schichtung aufgrund des Dichteunterschieds wieder ein. Nachdem das Wasser den Koales-

zenzeinsatz fast ungehindert passieren konnte, hat dieser die Schicht und die Flocken zurückgehalten, bevor das Dieselmisch ablaufen konnte. Oftmals verstopften die zurückgehaltenen Teilchen das Koaleszenzmaterial, so dass die Leichtphase nicht mehr abfließen konnte. Ein Ablauf des Kraftstoffgemisches wurde dann manuell herbeigeführt. Bei der dritten Zeitmessung, wiederum mit normalem Leitungswasser, war beim Füllvorgang zu erkennen, dass einige Flocken und Schichtbestandteile aufstiegen und sich an der Wasseroberfläche sammelten. Allerdings sorgten die auf der Koaleszenzmatte verbliebenen Flocken und Schichtbestandteile dafür, dass sich die Ablaufzeit verlängerte.

Diese entstandene Schicht zwischen der Wasser- und der Leichtphase war optisch von unterschiedlicher Schichtstärke und sah bei jedem Kraftstoffgemisch anders aus. Um zu klären, woraus diese Schicht bestand, wurden vom Institut für Hygiene, Wasser Boden Luft, in Münster Proben der Schichten aus den hellen und aus den dunklen A-Ansätzen entnommen und bebrütet. Das entnommene Material wurde mit sterilem Leitungswasser geschüttelt. Aus der Wasserphase wurden Proben auf nährstoffreichen Nährböden, Columbiablutplatten zum Nachweis von aerobem Wachstum und Schädlerplatten zum Nachweis von anaerobem Wachstum, kultiviert ausplattiert. Die Columbiablutplatten wurden bei 30 °C für 48 h in einer normalen Luftatmosphäre, die Schädlerplatten in einem „Anaerobiertopf“ in einer sauerstofffreien Atmosphäre bebrütet. In der Abbildung 3.4-6 ist das aerobe Wachstum der Probe mit 20 % Biodiesel aus dem dunklen A-Ansatz dargestellt.



Abb. 3.4-6: Columbiablutagar zum Nachweis aeroben Wachstums

3.5 Leichtflüssigkeitsabscheider im praktischen Betrieb

In diesem Projektteil wurden in Betrieb befindliche Tankstellen, die Mineralölkraftstoffe und Biodiesel verkaufen, untersucht und von den Abscheideranlagen Ablaufproben aufgefangen.

Außerdem wurden zwei Tankstellen ausgewählt, die ausschließlich Biodiesel verkaufen. Die Tankstellenbetreiber der reinen Biodieseltankstellen sind private Unternehmen, die aber ihren Kraftstoff öffentlich zum Verkauf anbieten. Bei den Überprüfungen sollte die tatsächliche Situation an Tankstellen erfasst, Erfahrungen der Tankstellenbetreiber mit Biodiesel in Abscheideranlagen gesammelt und die Belastung der Abscheiderabläufe festgestellt werden. Die Beprobungen fanden in regelmäßigen Abständen statt.

Ausgesucht wurden Tankstellen mit verschiedenen hohen Kraftstoffumsätzen, um einen breit gefächerten Überblick zu bekommen. Die Kraftstoffumsätze sind in Tabelle 3.5-1 dargestellt.

Tab. 3.5-1: Kraftstoffumsätze der beprobten Tankstellen

Nummer	Tankstellenart	Umsatz Mineralölkraft- stoffe [l/a]	Umsatz Biodiesel [l/a]	Abscheider- anlage
501*	Freie Tankst.			S-II-P
502	Freie Tankst.	267.500	13.600	S/II-P
503*	Markentankst.	2.000.000	100.000	S-S-II-P
504*	Freie Tankst.			S-II
505	Markentankst.	846.400	21.600	S/II-P
506	Markentankst.	2.500.000	-	S-II-P
507	Privattankst.	-	1.600.000	S/II-P
508*	Markentankst.	7.000.000	-	S-II
509	Markentankst.	2.300.000	-	S-I-P
510	Markentankst.	1.864.000	-	S-I-P
511	Privattankst.	-	400.000	S-II-P

* = Tankstellen für Probenahme nicht geeignet

nicht ausgefüllte Felder = Es liegen keine Angaben vor

- = Wird nicht angeboten

S = Schlammfang

I bzw. II = Klasse I bzw. Klasse II Abscheider

P = Probenahmeschacht

Einige Tankstellenbetreiber haben keine Angaben zu den jeweiligen Umsätzen gemacht. Andere Tankstellen hatten zwar spontan ihre Unterstützung zugesagt, waren jedoch nicht geeignet bzw. ihr Engagement war nicht ernst gemeint. Eine genaue Beschreibung der Tankstellen sowie gegebenenfalls eine Begründung für die Nichteignung folgen im weiteren Text.

Tankstelle 501

Diese Tankstelle ist eine freie Tankstelle, die allerdings einen Markenkraftstoff vertreibt. Die Unterstützung wurde spontan zugesagt, jedoch war es bei mehreren vorher angemeldeten

Besuchen unmöglich, Zugang zu dem mit Containern verstellten Schlammfang zu bekommen. Ferner war der Ablauf für eine Probenahme nicht geeignet, da zwischen Schachtsohle und Schachteinlaufrohr keine Höhendifferenz vorhanden war.

Tankstelle 502

Bei Tankstelle 502 handelt es sich um eine freie Tankstelle in einem kleinen Ort. Dementsprechend liegt der Umsatz vergleichsweise niedrig. Da nur die Zapfsäulen und nicht die Tankfläche überdacht ist, wird die gesamte Regenwassermenge der Tankfläche über den Abscheider geleitet. Die Probenahme im Schacht ist sehr gut mit einem Probenahmearm durchzuführen.

Tankstelle 503

Diese Marken-Tankstelle betreibt neben der eigentlichen Tankstelle eine Portalwaschanlage für PKW. Das Abwasser der Waschanlage wird genau wie das Abwasser der überdachten Tankfläche über zwei Schlammfänge, einen Koaleszenzabscheider und Probenahmeschacht der öffentlichen Kanalisation zugeführt. Da im ablaufenden Wasser auch die Waschzusätze enthalten sind, ist die Belastung des Abscheiderablaufes wesentlich höher. Da auch Waschzusätze in die Abscheideranlage gelangen, ist die Tankstelle zur Probenahme ungeeignet und wurde nicht weiter untersucht.

Tankstelle 504

Diese freie Tankstelle hat der Beprobung der Abscheideranlage zugestimmt, jedoch haben interne Probleme bei der Tankstelle dazu geführt, dass keine Probenahme möglich war. Die Tankstelle liegt in der Nähe eines großen Einkaufszentrums und aufgrund ihrer günstigen Preise und Lage ist ein großer Kraftstoffumsatz zu vermuten. Da zudem kein Probenahmeschacht vorhanden ist, hätte sich die Probenahme der Abscheiderabläufe als schwierig erwiesen.

Tankstelle 505

Die Tankstelle 505 ist eine Markentankstelle an einer Ausfallstraße einer größeren Ortschaft. Hier wird das Abwasser der überdachten Tankfläche über einen Koaleszenzabscheider mit integriertem Schlammfang abgeleitet. Die Unterstützung der Tankstellenbetreiber für diesen Projektteil war hervorragend und eine Probenahme im Schacht ohne Probleme möglich.

Tankstelle 506

In einem kleinen 6.500 Einwohner zählenden Ort ist dies die einzige Tankstelle und hat einen relativ großen Umsatz an Mineralölkraftstoff. Die Abscheideranlage wurde seit Übernahme durch einen anderen Markenhersteller vor einigen Jahren noch nicht geleert. Die Ölschichtdicke und der Schlammstand bewegen sich aber im Rahmen der Vorschriften. Der Pächter ist im April 2006 vom Verpächter aufgefordert worden, ein Betriebstagebuch zu führen. Daher waren bis Dato keine Eintragungen verzeichnet.

Tankstelle 507

Diese freie Tankstelle ist in einem Industriegebiet angesiedelt und hat keine überdachte Tankfläche. Der Verkauf beschränkt sich auf Biodiesel. Die Abdeckungen des Koaleszenzabscheiders mit integriertem Schlammfang und des Probenahmeschachts sind nur mit einer großen Kraftanstrengung zu öffnen, da sie nach optischer Beurteilung nur selten geöffnet werden. Diese Tankstelle ist eine reine Selbstbedienungstankstelle mit Kartenzahlung ohne Kundenbetreuung durch Personal.

Tankstelle 508

Bei dieser Markentankstelle war eine Probenahme des Abscheiderablaufs nicht möglich, da zwischen Abscheider und Probenahmeschacht zwei Schmutzwasserleitungen dem Abscheiderablauf zugeführt werden. Im Abscheider ist ein Probenahmeschlauch angebracht, so dass es möglich ist, eine Probe aus dem Abscheider zu ziehen. Diese kann jedoch nicht repräsentativ sein, weil die Kohlenwasserstoffe des Weichmachers im Schlauch auch in der Probe sein können. Außerdem stand nur eine Pumpe zur Verfügung, deren Sauberkeit nicht garantiert werden konnte. Da sich zusätzlich die Probenahmemöglichkeit grundlegend von der der anderen Tankstellen und von der in der Norm beschriebenen Vorgehensweise unterscheidet, wurde auch diese Tankstelle nicht weiter beprobt.

Tankstelle 509

Diese Markentankstelle besitzt einen Klasse II Benzinabscheider, der schon aus technischen Gründen wegen fehlender Koaleszenzeinrichtung nicht bei Nennbelastung in der Lage ist, die max. Einleitung von 20 mg/l Kohlenwasserstoffe einzuhalten. Daher ist dieser Abscheider nur als Rückhaltesystem bei einer Havarie anzusehen. Die Ergebnisse der beiden Untersuchungen stellen also nur Werte aus dem normalen Tankstellenbetrieb dar, die bei Nennbelastung mit max. Volumenstrom vermutlich weit überschritten werden dürften.

Tankstelle 510

Zum Zeitpunkt der ersten Probenahme an dieser Markentankstelle im Ruhrgebiet befand sich eine mehrere Zentimeter dicke Ölschicht im Klasse II Benzinabscheider. Dies war darauf zurückzuführen, dass einige Tage zuvor der Kraftstofftank eines Autos gerissen war und der gesamte Betriebsstoff laut Angaben des Betreibers ausgelaufen ist. Hier hat die als Rückhaltesystem ausgelegte Abscheideranlage eine Verunreinigung der öffentlichen Gewässer und Kanalisationsanlagen verhindert. In der ersten von uns genommenen Ablaufprobe konnten keine Auffälligkeiten festgestellt werden, jedoch konnte bei der zweiten Probenahme ein deutlicher Anstieg der Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden.

Tankstelle 511

Die zweite reine Biodieseltankstelle ist eine private Tankstelle und wird zur Betankung des expeditionseigenen Fuhrparks genutzt. Im Laufe der Zeit sind noch einige benachbarte Unternehmen als Kunden hinzugekommen. Nach Angaben des Betreibers hat die Genehmigungsbehörde keine Abscheideranlage gefordert, aber aus Gründen der Zukunftsfähigkeit ist ein Koaleszenzabscheider eingebaut worden. Hier fällt auf, dass sich eine Schwimmschicht gebildet hat, die ähnlich der auf einem Fäkalienbehälter ist.

Zunächst wurden der optische Zustand, die örtliche Lage, der Hersteller und die Betriebstagebücher, nach den gegebenen Möglichkeiten, detailliert aufgenommen. Für diesen Teil haben drei Projektmitarbeiter die Sachkunde für den Betrieb, die Kontrolle und Wartung von Leichtflüssigkeitsabscheidern und einer zusätzlich die Fachkunde für die Generalinspektion von Leichtflüssigkeitsabscheideranlagen nach DIN EN 858-1 [3], DIN EN 858-2 [4] und DIN 1999-100 [5] erworben.

Die Ablaufproben der ausgewählten Tankstellen wurden auf CSB, TOC, TC, Kohlenwasserstoffe nach H 53 ohne Clean-up-Schritt, Temperatur, pH-Wert, Redoxpotential und Leitfähigkeit untersucht. Zusätzlich wurden die Schlammhöhe und die Ölschichtdicke in der Abscheideranlage bestimmt. Wenn die Ölschichtdicke eine Probenahme aus der Leichtphase zuließ, wurde von dieser die Dichte bei 20 °C bestimmt.

Um eine Probe des Ablaufwassers aus dem Abscheider zu erhalten, wurde zunächst an einem Bodenablauf auf der Tankfläche ca. 20 Liter normales Trinkwasser eingeleitet. Ohne Zulauf erfolgt kein Ablauf. So konnte neben der Erzeugung eines Ablaufs auch kontrolliert werden, ob die Tankfläche wirklich an diesem Abscheider angeschlossen ist. Nach kurzer Verzögerungszeit begann der Ablauf aus dem Abscheider in den Probenahmeschacht. Nachdem sich

optisch ein konstanter Volumenstrom eingestellt hatte, wurden die Ablaufproben aufgefangen. Die Erfassung der Parameter Temperatur, pH-Wert, Redoxpotential und Leitfähigkeit erfolgte direkt vor Ort, bevor die Proben gekühlt für die weiteren Analysen in das Labor transportiert wurden.

Die folgenden Bilder dokumentieren die Vorgehensweise bei der Probenahme. In den Abbildungen 3.5-1 und 3.5-2 erfolgt die Probenahme mit einem Probenahmearm.



Abb. 3.5-1: Probenahme mit Probenahmearm

Vor Ort wurden Temperatur, pH-Wert, Redoxpotential und Leitfähigkeit, im Labor die übrigen Parameter bestimmt.



Abb. 3.5-2: Probenahme und Abfüllen in die Probenflaschen

3.6 Verhalten von Mineralöl-Diesel und Bio-Diesel beim biologischen Abbau

In diesem Projektteil sollte geklärt werden, inwieweit Bakterien in der Lage sind, Biodiesel bzw. Mineralöldiesel abzubauen. Dazu wurden sowohl aerobe als auch anaerobe Versuche durchgeführt.

3.6.1 Aerober Abbau in BSB-Messsystemen mit dieselhaltiger Wasserphase

Zur Bestimmung des BSB von dieselhaltigem Wasser wurden Versuche in einem BSB-Messsystem der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten (WTW) durchgeführt. Das dieselhaltige Wasser wurde hergestellt, indem 1,4 l Trinkwasser und 100 ml Diesel-Biodieselmischung für 45 h im Scheidetrichter geschüttelt wurden. Nach dem Schütteln wurde, basierend auf der DIN 38409 H 19 (Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen – Gruppe H – Bestimmung der direkt abscheidbaren lipophilen Leichtstoffe) [32], eine Absetzzeit von 15 min gewählt, in der sich die leichte Phase größtenteils vom Wasser trennte. Die Wasserphase, eine mehr oder weniger stabile Emulsion, wurde nach 15 min abgezogen und als Probe für die BSB-Versuche verwendet.

Im ersten Schritt wurde die Wasserbelastung mit Hilfe des CSB bestimmt. Aufgrund der Höhe des CSB wurde eine geeignete Verdünnung für die Versuchsansätze gewählt. Der BSB-Wert sollte im Bereich bis 400 mg/l liegen. Als Abschätzregel wurde ein Verhältnis von BSB

zu CSB gleich eins zu zwei angenommen und 164 ml der verdünnten Lösung wurden in die 600 ml Braunglasflaschen des BSB-Messsystems gefüllt. Zusätzlich kamen 1 ml Belebtschlamm aus der öffentlichen Kläranlage (Impfschlamm) und drei Tropfen Nitrifikationsinhibitor (N-Allythioharnstoff) hinzu. Am Verschluss der Flasche war ein spezieller Köcher angebracht, in dem für die CO₂-Absorption Natriumhydroxidplättchen (NaOH) vorlagen. Die Bestimmung des BSB beruhte auf der Messung des Unterdrucks mit einem speziellen Drucksensorkopf, der gleichzeitig den Verschluss der Flasche bildete. Der Druckkopf rechnet den Unterdruck in eine verbrauchte Sauerstoffmenge um. Eine Hemmung der Nitrifikationsvorgänge und eine Absorption des gebildeten CO₂ waren nötig, da diese zu einer Druckerhöhung geführt hätten und somit eine Ermittlung des verbrauchten Sauerstoffs über den Druck nicht möglich gewesen wäre.

Die Flaschen wurden nach dem Befüllen und Verschließen in einer auf 20 °C temperierten Umgebung gerührt und die Drücke in regelmäßigen Abständen von den Druckköpfen gemessen. Mit Hilfe einer Software wurden die Drücke in BSB-Werte umgerechnet und als solche ausgegeben.

In der Abbildung 3.6-1 ist ein Bild des verwendeten BSB-Messsystems zu sehen. Die Daten konnten über eine Infrarotschnittstelle von den Druckköpfen mit einem Controller abgerufen werden.



Abb. 3.6-1: BSB-Messsystem von WTW

Für den Versuch kamen die fünf Gemische in drei parallelen Ansätzen zum Einsatz. Zusätzlich wurden zwei parallele Versuche ohne Abwasser, nur mit Belebtschlamm, als „Nullproben“ durchgeführt. Dadurch war es möglich, die Belastung des Belebtschlammes zu ermit-

teln. Bei der Auswertung wurde dann der Mittelwert der Nullproben von den einzelnen Proben abgezogen und damit der Sauerstoffverbrauch aus dem Abbau des Belebtschlamm eliminiert.

Zur Auswertung wurden die Verhältnisse von CSB zu BSB und die für den Abbau benötigten Zeiträume betrachtet. Je näher der BSB an dem CSB lag, desto größer war der biologische Abbau. Der Abbau war abgeschlossen, wenn die BSB-Kurve, korrigiert um die Nullprobe, ein Plateau bildete. Aus der verstrichenen Zeit konnte die Geschwindigkeit des Abbaus abgelesen werden.

Aufgrund der Länge der Versuche und der am Versuchsbeginn schlecht abzuschätzenden Sauerstoffverbräuche war ein Belüften des Systems teilweise nötig. Wenn die Grenze des Messbereichs, ein BSB von 400 mg/l, erreicht war, lag kaum noch Sauerstoff in der geschlossenen Flasche vor. Bei einem Mangel an Sauerstoff konnte kein aerober Abbau mehr stattfinden. Daher wurden die Flaschen bei Erreichen eines BSB-Wertes von 400 mg/l belüftet. Zusätzlich wurden die NaOH-Plätzchen ausgetauscht, damit das gebildete CO₂ weiter absorbiert werden konnte. Das Messsystem legt eine maximale Laufzeit von 99 Tagen fest. Lief ein Versuch länger als 99 Tage, wurde die Messung neu gestartet und die neuen Verbräuche zu dem bisherigen Sauerstoffverbrauch addiert.

3.6.2 Aerober Abbau in BSB-Messsystemen mit auf Wasser aufschwimmender Ölphase

Für diese Versuchsreihe wurde das gleiche BSB-Messsystem wie bei den Versuchen in 3.6.1 verwendet, lediglich die Probenvorbereitung wurde verändert. Das eingesetzte Probevolumen in den BSB-Flaschen wurde kleiner gewählt, um einen größeren Messbereich abdecken zu können. Es wurden 42,5 ml destilliertes Wasser mit 1 ml Impfschlamm, 1 ml des jeweiligen Biodiesel-Mineralöldieselgemisches und drei Tropfen Nitrifikationsinhibitor in die Braunglasflaschen gegeben. Vor dem Versuchsstart wurden Wasser und Dieselgemisch nicht vermischt, so dass die Ölphase auf der Wasserphase schwamm. Standardmäßig wurde für jedes Dieselgemisch der Versuchsansatz mit der aufschwimmenden Ölphase in drei parallelen Ansätzen während des Versuchs gerührt. Um die Situation im Leichtflüssigkeitsabscheider besser simulieren zu können, wurden zusätzlich zwei parallele Ansätze ohne Rühren gestartet. In den Köcher wurden drei NaOH-Plätzchen gefüllt, um das entstehende CO₂ zu absorbieren. Die Flaschen standen während der Versuchsdauer in einem auf 20 °C gehaltenen Thermo-schrank. Auch bei dieser Versuchsreihe mussten die Probegefäße bei Bedarf belüftet und NaOH-Plätzchen ausgetauscht werden.

3.6.3 Aerober Abbau in BSB-Messsystemen von dieselhaltigem Wasser unter Verwendung eines Emulgators

Um eine stabilere Emulsion für die aeroben Abbauprobversuche herstellen zu können, wurde das Verhalten von Dieselmischungen in Wasser unter Zugabe eines Emulgators untersucht. Natriumdodecylsulfat hat sich als ein geeigneter Emulgator herausgestellt, dessen Zugabe keinen großen Einfluss auf die biologische Abbaubarkeit hat.

Das zu untersuchende dieselhaltige Wasser bestand aus 1 l destilliertem Wasser, 0,25 ml des jeweiligen Dieselmischungen und 0,05 g Emulgator. Eine bessere Wirkung des Emulgators wurde erreicht, indem der Emulgator erst in wenig Wasser gelöst wurde. Hiernach erfolgte die Zugabe des Dieselmischungen und der Versuch dieses zu lösen. Anschließend wurde die restliche Wassermenge in die Flasche gefüllt. Um das noch aufschwimmende Öl in die Wasserphase zu bringen, wurde der Flascheninhalt kurz dispergiert. Die Dispersionsvorrichtung ist in der Abbildung 3.6-2 zu sehen.



Abb. 3.6-2: Dispersionsvorgang bei den dieselhaltigen Wasserproben

Für die Versuche wurden die gleichen fünf Dieselmischungen wie in den anderen Projektteilen untersucht. Nach Vorbereitung der Probenflüssigkeiten wurde der CSB bestimmt und die BSB-Messflaschen mit 43,5 ml Probenflüssigkeit, 1 ml Impfschlamm und drei Tropfen Nitrifikationsinhibitor gefüllt. In den Köcher im Flaschenhals wurden zur CO_2 -Absorption drei NaOH-Plätzchen vorgelegt und die Flasche des BSB-Messsystems, beschrieben in 3.6.1, mit dem Druckkopfsensor verschlossen. Während der 28 Tage wurde der Verlauf des BSB erfasst. Zur Auswertung konnte das Verhältnis CSB zu BSB betrachtet werden.

3.6.4 Aerober Abbau beim Zahn-Wellens-Test

Der Zahn-Wellens-Test ist ein Standardtest zur Bestimmung der biologische Abbaubarkeit von wasserlöslichen und filtrierbaren Stoffen. Die hier zu untersuchenden Substanzen sind nicht wasserlöslich. Daher wurde versucht, den Test so zu modifizieren, dass mit ihm trotzdem die biologische Abbaubarkeit von Mineralöldiesel und Biodiesel untersucht werden konnte.

Die Vorbereitung des dieselhaltigen Wassers erfolgte analog zu den Abbauversuchen im BSB-Messsystem im Kapitel 3.6.1. Dazu wurden 1,4 l Leitungswasser mit 100 ml Dieselgemisch 45 h im Scheidetrichter geschüttelt, anschließend wurde nach 15 minütiger Absetzzeit der Leichtphase das dieselhaltige Wasser abgezogen. Danach lag eine Emulsion vor.

Der Abbau fand durch Belebtschlamm einer öffentlichen Kläranlage statt. Damit die Belastung des Abwassers nicht zu groß ist und die Bakterien nicht geschädigt werden, schreibt die DIN EN ISO 9888 [33] vor, dass der CSB des zu untersuchenden Abwassers zwischen 100 mg/l und 1.000 mg/l liegen muss. Daher wurden im ersten Schritt die CSB-Werte des dieselhaltigen Wassers bestimmt und daraus eine geeignete Verdünnung errechnet. Untersucht wurden zwei Ansätze von Wasser geschüttelt mit reinem Mineralöldiesel und drei Ansätze von Wasser geschüttelt mit reinem Biodiesel. Zusätzlich wurden zwei Referenzansätze mit Diethylenglycol durchgeführt, die zur Kontrolle der Belebtschlammaktivität dienten. Zur Gültigkeit der Versuche mussten in dem Referenzansatz mindestens 70 % des ursprünglichen CSB-Wertes in 14 Tagen abgebaut werden [33]. Ebenfalls wurden zwei Nullproben ohne zusätzliches Abwasser angesetzt, die Aufschlüsse über die Belastung des Belebtschlammes und die Abbauvorgänge von Belebtschlamm-inhaltsstoffen gaben.

Der Zahn-Wellens-Testansatz bestand aus einer Flasche, gefüllt mit einem Liter Probevolumen, und einer ständigen Belüftungseinrichtung, die die Bakterien mit Sauerstoff versorgte. Das Probevolumen setzte sich aus 750 ml verdünntem Abwasser bzw. dieselhaltigem Wasser, 13 ml verschiedener Nährstofflösungen, je nach Belastungsgrad des Abwassers Impfschlamm mit einem Äquivalent von 0,2 bis 1 g trockene Bakterienmasse und destilliertem Wasser, das zum Auffüllen auf einen Liter verwendet wurde, zusammen. Bei den Nährstofflösungen handelte es sich um:

- 10 ml Lösung a mit 8,5 g KH_2PO_4 , 21,75 g K_2HPO_4 , 33,4 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und 0,5 g NH_4Cl aufgefüllt mit destilliertem Wasser auf einen Liter
- 1 ml Lösung b mit 22,5 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ aufgefüllt mit destilliertem Wasser auf einen Liter

- 1 ml Lösung c mit 36,4 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ aufgefüllt mit destilliertem Wasser auf einen Liter
- 1 ml Lösung c) mit 0,25 g $\text{FeCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ aufgefüllt mit destilliertem Wasser auf einen Liter

Um das nötige Belebtschlammvolumen zu bestimmen, wurde der Trockensubstanzgehalt (TS) des Belebtschlammes ermittelt, in diesem Fall lag er bei ca. 1,3 %. Als Zielgröße wurde 0,5 g getrocknete Bakterienmasse für eine mittlere Belastung ausgewählt. Aufgrund dieser Daten wurde das Belebtschlammvolumen auf 50 ml festgesetzt.

Nach dem Befüllen der Flaschen wurde die Belüftung der Versuche gestartet. Ein zusätzlicher Rührer war nicht erforderlich, da die Belüftung für eine ausreichende Durchmischung sorgte. In der Abbildung 3.6-3 ist ein Zahn-Wellens-Testansatz zu sehen.

Drei Stunden nach Starten der Belüftung wurde das erste Probevolumen entnommen, deren Belastung als Ausgangswert galt. In der Vorschrift des Zahn-Wellenstest [33] ist vor der Bestimmung des CSB-Wertes eine Filtration mit Filterpapier vorgesehen. Da vermutet wurde, dass durch Filtration die Dieselanteile der Emulsion im Filterpapier verbleiben, wurden verschiedene Probenvorbereitungen ausprobiert. Am 7., 14., 21. und 28. Tag sollten weitere Proben, die eine Abnahme der Belastung zeigen und damit den Abbau charakterisieren, genommen und analysiert werden.

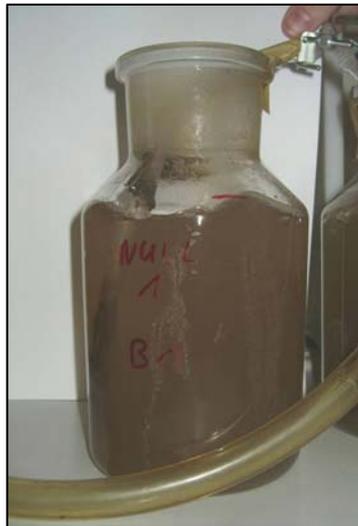


Abb. 3.6-3: Zahn-Wellens-Test-Flasche

3.6.5 Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit nach CEC L-33-A-94

Der Test CEC L-33-A-94 [41] bietet die Möglichkeit, die biologische Abbaubarkeit von Ölen in Wasser mit der einer Standardreferenzsubstanz zu vergleichen. Entwickelt wurde der Test speziell für Schmieröle, die in Zwei-Takt-Außenbordmotoren eingesetzt werden.

Das Prinzip des Tests beruht auf Messung der Abnahme der CH-Schwingung der $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ -Bande bei der Infrarotspektroskopie. In dem Testgefäß werden neben 15 g des zu testenden Öls, in diesem Fall ein Gemisch aus Mineralöldiesel und Biodiesel, gefüllt und mit 1,1,2-Trichlortrifluorethan auf 100 ml aufgefüllt. Von diesem Substanzgemisch werden 50 μl in ein definiertes mineralisches Nährmedium gegeben, ähnlich der im Zahn-Wellens-Test, und das Inokulum, 10 ml Wasser aus dem Ablauf einer Kläranlage für häusliches Abwasser, zugegeben. Diese werden inkubiert bei 25 °C zusammen mit Gefäßen, die anstelle des Öls die Referenzsubstanz (RL 130/3) enthalten. Zu Beginn des Versuches, nach sieben und nach 21 Tagen werden die Kohlenwasserstoffkonzentrationen von drei parallelen Ansätzen bestimmt. Weiterhin wurden sowohl nach sieben als auch nach 21 Tagen jeweils zwei Testansätze des Produktes untersucht, bei denen der biologische Abbauprozess durch Zugabe von 1 ml 1 %ige Quecksilber-II-chlorid-Lösung als toxische Substanz unterbunden worden war. Die Bestimmung der Kohlenwasserstoffe erfolgte dann im IR bei einer Wellenlänge von 2930 cm^{-1} . Aus den Absorptionswerten kann das verbleibende Öl errechnet werden. Eine Abnahme der Schwingung in diesem Bereich charakterisiert den Primärabbau [41]. Der Abbau wird so angegeben, dass der Kohlenwasserstoffgehalt der mit Quecksilber-II-chlorid-Lösung behandelten Proben nach sieben bzw. 21 Tagen mit 100 % zugrunde gelegt wird.

Die Untersuchungen wurden von einem externen Analyselabor, dem Hygiene Institut des Ruhrgebiets zu Gelsenkirchen, durchgeführt.

3.6.6 Anaerober Abbau

Zur Bestimmung des anaeroben Abbaus wurden Versuche zu Gasbildungsraten in 21 Tagen (GB 21) [34] durchgeführt. Die nötigen anaeroben Bakterien wurden von einer nah gelegenen Biogasanlage zur Verfügung gestellt und im eigenen Laborfermenter mit Ethanol und Fleischbrühe gefüttert.

Das Messsystem für anaerobe Gärversuche ist ähnlich wie das BSB-Messsystem von WTW aufgebaut. Es besteht aus 1 l Schott-Glasflaschen mit zwei seitlichen Stützen und einer Verschraubung für den Druckkopfsensor. Eine Darstellung des Messsystems neben dem Laborfermenter im Thermoschrank ist in der Abbildung 3.6-4 dargestellt.

Die Flaschen wurden mit 450 ml Leitungswasser, 50 ml Bakterien, 1 ml des jeweiligen Dieselmisches und einem Magnetrührstab gefüllt. Durch anaeroben Abbau wurde aus dem Dieselmisch hauptsächlich CO_2 und CH_4 erzeugt. Die Gasbildung war durch den gemessenen Druckanstieg in der Flasche zu erkennen. Über den Druck und die Kenntnis des Gasraums in den Flaschen konnte auf die gebildete Biogasmenge geschlossen werden, die Auskunft über den Grad des Abbaus gab. Damit im System kein Sauerstoff für aerobe Vorgänge zur Verfügung stand, wurde die Luft in der Flasche vor dem Verschließen mit Stickstoff verdrängt.



Abb. 3.6-4: Messsystem zum anaeroben Abbau mit Laborfermenter

Nach Verschließen der Flaschen wurden diese auf Magnetrührplatten in einem auf 35 °C [34] temperierten Thermoschrank gestellt. Die Druckköpfe ermittelten im Abstand von ca. drei Stunden den Druckanstieg in den Flaschen. Da die Druckköpfe nur für einen Überdruck von bis zu 350 hPa ausgelegt sind, war bei sehr aktiven Proben ein Entlüften des Systems erforderlich.

Eine Berechnung der gebildeten Biogasmenge auf Basis des Drucks erfolgte über das ideale Gasgesetz [34].

$$nRT = pV \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} n &= \text{Stoffmenge [mol]} \\ R &= \text{Gaskonstante, } 8,31451 \text{ [J/mol K]} \\ T &= \text{Temperatur [K]} \\ P &= \text{Druck [Pa]} \\ V &= \text{Volumen [m}^3\text{]} \end{aligned} \quad (1)$$

Durch Umstellung der Gleichung erhält man:

$$n[\text{mol}] = \frac{p \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right] \cdot V_{\text{Gas}} [\text{m}^3]}{R \left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] \cdot T [\text{K}]} \quad (2)$$

Unter Normbedingungen hat 1 mol eines idealen Gases ein Volumen von 22,4 l. Um die Gasmenge zu berechnen, wird dieser Zusammenhang verwendet und die Gleichung wie folgt umgeschrieben:

$$V_{\text{Biogas}} [\text{NI}] = 22,4 \left[\frac{\text{NI}}{\text{mol}} \right] \cdot n[\text{mol}] = 22,4 \left[\frac{\text{NI}}{\text{mol}} \right] \cdot \frac{p \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right] \cdot V_{\text{Gas}} [\text{m}^3]}{R \left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] \cdot T [\text{K}]} \quad (3)$$

Es wurden ein Gasvolumen in den Flaschen von 635 ml und eine Versuchstemperatur von 35 °C (Messvorschrift GB 21) zugrunde gelegt und 8,314 J/mol·K für die Gaskonstante eingesetzt. Dann konnten die konstanten Werte zu einer neuen Konstanten zusammengefasst werden.

$$V_{\text{Biogas}} [\text{NI}] = p \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right] \cdot 5,55 \cdot 10^{-6} \left[\frac{\text{NI} \cdot \text{m}^2}{\text{N}} \right] \quad (4)$$

Um die Biogasmenge in der Einheit NI/kg anzugeben zu können, wurde die Einwaage der Probe berücksichtigt.

$$V_{\text{Biogas}} \left[\frac{\text{NI}}{\text{kg}} \right] = \frac{p \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right] \cdot 5,55 \cdot 10^{-6} \left[\frac{\text{NI} \cdot \text{m}^2}{\text{N}} \right]}{m_{\text{Einwaage}} [\text{kg}]} \quad (5)$$

Sinnvoll ist eine Überprüfung der Aktivität des Fermenterschlamms. Dazu wurden zwei Flaschen mit 0,1 g mikrokristalliner Cellulose als Referenzsubstanz angesetzt, bei denen die gebildete Biogasmenge mindestens 400 NI/kg betragen musste [34]. Der Fermenterschlamm hatte eine eigene Biogasaktivität, die bei der Auswertung berücksichtigt werden sollte. Daher wurden Nullproben ohne Substrat angesetzt und der dabei gebildete Druck in der Berechnung von dem der anderen Versuche abgezogen. Sämtliche Substrate wurden in drei parallelen Ansätzen untersucht.

Nach der anfänglichen lag-Phase dauern die Versuche 21 Tage. Die lag-Phase beschreibt die Bakterienwachstumsphase, in der zunächst keine Vermehrung stattfindet. Nach langsamem Einsetzen der Zellteilung und eines signifikanten Druckanstiegs als Zeichen des anaeroben Abbaus ist die lag-Phase beendet.

3.7 Beständigkeitsuntersuchungen an medienberührten Bauteilen

Um die Beständigkeit gegenüber Biodiesel bzw. Diesel von Dichtungen und Beschichtungen, die dauerhaft oder zeitweise mit Diesel-/Biodiesel-Gemischen in Berührung kommen, zu bestimmen, wurden sowohl an der Fachhochschule Münster als auch im Polymer Institut in Flörsheim-Wicker Versuche zur Bestimmung der Materialbeständigkeit durchgeführt.

Für die Materialbeständigkeitsversuche der Dichtungen wurde ein namhafter Dichtungshersteller gebeten, verschiedene Dichtungen für die Versuche bereitzustellen. Geliefert worden sind sieben verschiedene Dichtungen, die zum Teil im Bezug auf Biodiesel als geeignet, zum Teil als ungeeignet gelten. In der Tabelle 3.7-1 werden die Dichtungen näher beschrieben.

Tab. 3.7-1: Übersicht über die untersuchten Dichtungen

Aussehen	Typ	Angaben zur Beständigkeit
	<u>Dichtung 1 (grün)</u> Faserverstärkte Dichtung aus NBR (Nitril-Butadien-Kautschuk) mit Aramidfasern (Polyamid)	Beständig gegen Mineralöle
	<u>Dichtung 2 (beige)</u> Glasfasern gebunden mit speziellen säurebeständigen Elastomeren	Einsatz bei Mineralöl empfiehlt der Hersteller nur bedingt bis gar nicht
	<u>Dichtung 3 (grau)</u> PTFE (Polytetrafluorethylen „Teflon“) mit großer Füllstoffmenge	Gute Chemikalienbeständigkeit

	<u>Dichtung 4 (braun)</u> Gummi-Stahl-Dichtung FKM-Viton (Fluor-Kautschuk)	Beständig gegen Mineralöle
	<u>Dichtung 5 (weiß)</u> PTFE (Polytetrafluorethylen „Teflon“) mit geringer Füllstoffmenge	Gute Chemikalienbeständigkeit
	<u>Dichtung 6 (schwarz)</u> Gummi-Stahl-Dichtung NBR (Nitril-Butadien-Kautschuk)	Beständig gegen Mineralöle
	<u>Dichtung 7 (schwarz)</u> Gummi-Stahl-Dichtung CSM („Hypalon“ chlor-sulfoniertes Polyethylen)	Einsatz bei Mineralöl empfiehlt der Hersteller nur bedingt

Unter den zahlreichen Beschichtungsherstellern für Leichtflüssigkeitsabscheider wurden zwei ausgewählt, die einen relativ hohen Marktanteil besitzen. Beide Beschichtungen werden auf Epoxidharzbasis hergestellt. Genauere Informationen zu der Art der Epoxidharze unterliegen leider dem Firmengeheimnis und sind daher unbekannt. Zur Anonymisierung wurden die beiden Beschichtungen bzw. die Beschichtungshersteller mit den Buchstaben A und B benannt. In der Abbildung 3.7-1 sind die gelieferten Beschichtungen, aufgetragen auf Stahlplatten, zu

sehen. Bei den Versuchen wurden zum einen beschichtete Stahlplatten, zum anderen beschichtete Betonwürfel eingesetzt.

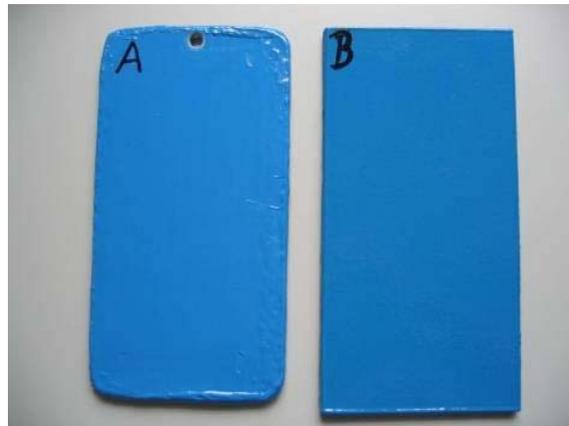


Abb. 3.7-1: Beschichtungen der beiden Hersteller aufgetragen auf Stahlplatten

Die Versuche zur Materialbeständigkeit an der Fachhochschule Münster waren ähnlich wie die Standversuche aufgebaut. Es handelte sich um die gleichen Glasgefäße. Das Mischungsverhältnis betrug auch hier 9 Teile Wasser und 1 Teil Kraftstoffgemisch. Von jedem der fünf Gemische wurden zwei parallele Versuche angesetzt. Die Gefäße wurden mit Plexiglasscheiben abgedeckt, an die Gewindestangen angebracht waren. An den Gewindestangen wurden die einzelnen Dichtungen und die beschichteten Stahlplatten aufgehängt. Die Probekörper waren immer so angebracht, dass alle drei Umgebungen - die Wasserphase, die Leichtphase und die sich darüber befindende Luft - mit dem Probekörper in Kontakt standen. Der Versuchsaufbau ist in der Abbildung 3.7-2 zu sehen.

Die Betonwürfel wurden in separaten Kunststoffwannen aus Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) angesetzt. Sie waren nicht aufgehängt, sondern standen auf dem Wannenboden. Der gesamte Versuchsaufbau befand sich im klimatisierten Raum bei 17°C bis 20 °C und war mit einer Haube abgedeckt, um Lichteinflüsse zu vermeiden.



Abb. 3.7-2: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Materialbeständigkeit

Die Beschichtungen wurden zusätzlich auf einer Seite der Probekörper eingeritzt, um eventuelle Ablöseerscheinungen an beschädigten Stellen erfassen zu können.

Im Polymer Institut wurden die Beschichtungen ähnlich eingelagert. Für 42 Tage (1.000 h) wurden die Beschichtungen den Dieselmischen, dem Wasser und der Luft ausgesetzt. Abweichend zu den Versuchen an der Fachhochschule Münster waren die Dichtungen so eingelagert, dass sie vollständig von den Prüfflüssigkeiten umgeben waren. Die Dichtungen wurden vor Versuchsbeginn und nach vier, sieben, 14, 28 und 42 Tagen Einlagerung in den Prüfflüssigkeiten auf ihr Härteverhalten nach Shore, ihre Massen- und Volumenänderungen untersucht. Zusätzlich wurden visuelle Veränderungen hinsichtlich Glanz, Farbe und Blasen protokolliert. Bei der Entnahme aus den Prüfflüssigkeiten, zu den genannten Untersuchungszeiten, wurden die Probekörper mit einem Vlies abgetupft, bis die Oberfläche keine anhaftende Prüfflüssigkeit mehr zeigte. Nach den Prüfungen kamen die Probekörper zur weiteren Konditionierung erneut in die Prüfflüssigkeiten. Zusätzlich fand nach der 1.000-Stunden-Prüfung eine weitere Prüfung von Masse- und Härteveränderung nach 24 h Rekonditionierung im Normalklima statt. Normalklima: 23°C, 50% rel. Feuchte, Luftdruck 860-1060 Pa [44].

Die Beschichtungen wurden im nicht beanspruchten Zustand auf Trockenschichtdicke, Porenfreiheit, Haft-, Schlag-, Kratzfestigkeit und Härte und im beanspruchten Zustand nach Einlagerung in die Prüfflüssigkeiten nach 1.000 h auf Glanz, Farbe, Rissbildungen, Blasengrade, Anrostungen bei den Stahlplatten, Quellungen bzw. Schrumpfungen und Härte untersucht. Die optische Prüfung über ein Jahr an der Fachhochschule Münster umfasste eine umfangreiche Fotodokumentation der Veränderungen über diesen Zeitraum. Dafür wurden die Dichtungen und Beschichtungen einmal pro Monat aus den Prüfflüssigkeiten genommen und jeder Probekörper fotografiert. Bei Auffälligkeiten wurden diese mit zusätzlichen Aufnahmen dokumentiert. Anschließend wurden die Probekörper wieder den Flüssigkeiten ausgesetzt.

Nach Ende der Einlagerung der Stahlplatten und Betonwürfel an der Fachhochschule Münster wurden diese erneut vom Polymer Institut in Flörsheim-Wicker untersucht. Da die Probekörper aufgrund von Lieferschwierigkeiten der Hersteller zu unterschiedlichen Zeiten den Versuchsflüssigkeiten ausgesetzt wurden, lagen sie nach unterschiedlich langen Beanspruchzeiten vor: Beschichtung B auf Stahlplatte war für 17 Monate eingelagert, Beschichtung A aufgebracht auf die Stahlplatten wurde für 14 Monate eingelagert und die Betonwürfel von beiden Beschichtungsherstellern wurden 13 Monaten den Flüssigkeiten vor der Prüfung ausgesetzt.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER VERSUCHE

4.1 Funktionsprüfung der hydraulischen Wirksamkeit von Leichtflüssigkeitsabscheidern

Um die hydraulische Wirksamkeit der Abscheider unter Biodieselauffluss bewerten zu können, wurden zwei Versuchsreihen mit verschiedenen Biodiesel-Mineralöldieselmischungen und unterschiedlichen zufließenden Volumenströmen durchgeführt.

4.1.1 Funktionsprüfung mit verschiedenen Biodiesel-Mineralöldieselmischungen

Im folgenden Teil wird zunächst die erste Versuchsreihe der Funktionsprüfung der hydraulischen Wirksamkeit der Leichtflüssigkeitsabscheider behandelt. Die drei Abscheider wurden mit den fünf verschiedenen Gemischen bei konstantem Volumenstrom untersucht. Aus den Ergebnissen der ersten Versuchsreihe wurde die Zweite entwickelt, daher wird diese erst im anschließenden Teil behandelt.

Die Abläufe der drei Abscheider wurden auf verschiedene Parameter untersucht. Eine Übersicht über die Temperatur, den pH-Wert, die Leitfähigkeit und das Redoxpotential ist in den Tabellen 4.1-1 bis 4.1-3 für die jeweiligen Abscheider gegeben.

Tab. 4.1-1: Messwerte Abscheider 301, Klasse II - Abscheider

Mischungsverhältnis	Temperatur °C	pH-Wert -	Leitfähigkeit mS/cm	Redoxpotential mV
100% DK 0% BD	13,9	7,07	1,3	-11
95% DK 5% BD	14,0	7,34	1,3	-11
80% DK 20% BD	14,4	7,30	1,3	-10
40% DK 60% BD	14,2	7,30	1,3	-10
0% DK 100% BD	14,3	7,30	1,3	-9

Tab. 4.1-2: Messwerte Abscheider 302, Klasse I - Abscheider

Mischungsverhältnis	Temperatur °C	pH-Wert -	Leitfähigkeit mS/cm	Redoxpotential mV
100% DK 0% BD	15,1	7,94	1,3	-41
95% DK 5% BD	14,3	7,65	1,3	-26
80% DK 20% BD	14,1	7,82	1,3	-38
40% DK 60% BD	13,7	7,55	1,3	-24
0% DK 100% BD	13,7	7,55	1,3	-22

Tab. 4.1-3: Messwerte Abscheider 303, Klasse I - Abscheider

Mischungsverhältnis	Temperatur °C	pH-Wert -	Leitfähigkeit mS/cm	Redoxpotential mV
100% DK 0% BD	14,6	7,42	1,3	-22
95% DK 5% BD	14,3	7,63	1,3	-31
80% DK 20% BD	14,3	7,48	1,3	-25
40% DK 60% BD	14,1	7,41	1,3	-24
0% DK 100% BD	13,8	7,42	1,3	-21

Aus den Tabellen ist zu erkennen, dass die Temperatur der Abläufe im Bereich zwischen 14 °C und 15 °C lagen. Die Leitfähigkeit wurde weder von Gemisch noch vom Abscheidermodell beeinflusst. Eine Abhängigkeit des pH-Werts und des Redoxpotentials vom jeweiligen Gemisch ist ebenfalls nicht erkennbar. Die leicht nach unten abweichenden Werte des ersten Abscheiders bei pH-Wert und Redoxpotential könnten möglicherweise bei der Einstellung des Messgerätes entstanden sein und sollten nicht überbewertet werden. Generell kann man aus den Ergebnissen entnehmen, dass der Einfluss der Versuche auf die vier genannten Parameter gering war. Ursache hierfür war der sehr kurze Zeitraum, in der das Wasser mit der leichten Phase in Kontakt kam, um eine wesentliche Änderung der Werte zu bewirken.

Betrachtet man die Proben des Ablaufes, so fallen die auf der Oberfläche schwimmenden Fettaugen auf, zu sehen in der Abbildung 4.1-1. Das ist ein Hinweis darauf, dass der Abscheidprozess nicht vollständig ablief.



Abb. 4.1-1: Probe des Ablaufes nach wenigen Minuten

Für die weiteren Untersuchungen war diese Erscheinung hinderlich, da eine repräsentative Probennahme aus einer vollständig homogenisierten Probenflüssigkeit mit stationärem Zustand für die Summenparameter CSB, TOC und TC nicht möglich war. Eine Mehrfachbestimmung der genannten Parameter wurde für den ersten Abscheider (301) durchgeführt und die sich ergebene Standardabweichung berechnet, vergleiche dazu die Tabellen 4.1-4 bis 4.1-6.

Tab. 4.1-4: Mehrfachbestimmung des CSB-Wertes bei dem Abscheider Kl. II mit Standardabweichung

	Abscheider 301				
CSB [mg/l]	0 % Biodiesel	5 % Biodiesel	20 % Biodiesel	60 % Biodiesel	100 % Biodiesel
Messung 1	18	170	740	840	1.800
Messung 2	18	240	500	760	1.100
Messung 3		120	360	980	1.580
Messung 4		270	650		1.500
Mittelwert	18	200	563	860	1.495
Stand. Abweichung	0	68	167	111	292

Eine Mehrfachbestimmung des CSB-Wertes, dargestellt in der Tabelle 4.1-4, zeigten deutliche Abweichungen, besonders gut zu erkennen bei dem Gemisch mit 5 % Biodieselanteil.

Tab. 4.1-5: Mehrfachbestimmung des TOC-Wertes bei dem Abscheider Kl. II mit Standardabweichung

	Abscheider 301				
TOC [mg/l]	0 % Biodiesel	5 % Biodiesel	20 % Biodiesel	60 % Biodiesel	100 % Biodiesel
Messung 1	2	12	39	54	120
Messung 2			37	28	120
Messung 3			20	45	100
Messung 4			16	26	82
Mittelwert	2	12	28	38	106
Stand. Abweichung	-	-	12	14	18

Auch bei der TOC-Messung, vergleiche Tabelle 4.1-5, ergaben sich starke Unterschiede in den Werten der Einzelmessungen.

Tab. 4.1-6: Mehrfachbestimmung des TC-Wertes bei dem Abscheider Kl. II mit Standardabweichung

	Abscheider 301				
TC [mg/l]	0 % Biodiesel	5 % Biodiesel	20 % Biodiesel	60 % Biodiesel	100 % Biodiesel
Messung 1	8	110	130	100	93
Messung 2		88	120	99	94
Messung 3		140	100	110	420
Messung 4		140	200	83	330
Mittelwert	8	120	138	98	234
Stand. Abweichung	-	25	43	11	167

In Tabelle 4.1-6 zeigt sich ein paralleles Bild des TC zum TOC und CSB. Bei Betrachtung der Standardabweichung wird deutlich, wie hoch der Fehler der gemessenen Werte war. Aufgrund dieser Tatsache, sollten die Werte nicht als Absolutwerte betrachtet werden, sondern nur als Tendenz. Bei zunehmendem Biodieselanteil stiegen die CSB- bzw. TOC- und TC-

Werte stark an. In einem Vergleich der drei eingesetzten Abscheider, dargestellt in der Tabelle 4.1-7, ist diese Tendenz gut zu erkennen.

Tab. 4.1-7: CSB-Werte des Ablaufs der drei Abscheider

CSB [mg/l]	Abscheider 301	Abscheider 302	Abscheider 303
0%	18	< 15	16
5%	200	< 15	21
20%	563	71	43
60%	860	< 15	43
100%	1.500	110	49
H19 100% BD ¹⁾	< 15	< 15	< 15

1) Probe nach Abtrennung der Fettsäuren durch 15 Min. weiterer Absetzzeit

Betrachtet man den CSB-Wert ergeben sich für den Abscheider der Klasse II ein steigender CSB-Wert mit zunehmendem Biodieselanteil im Zulauf, vergleiche dazu Abbildung 4.1-2.

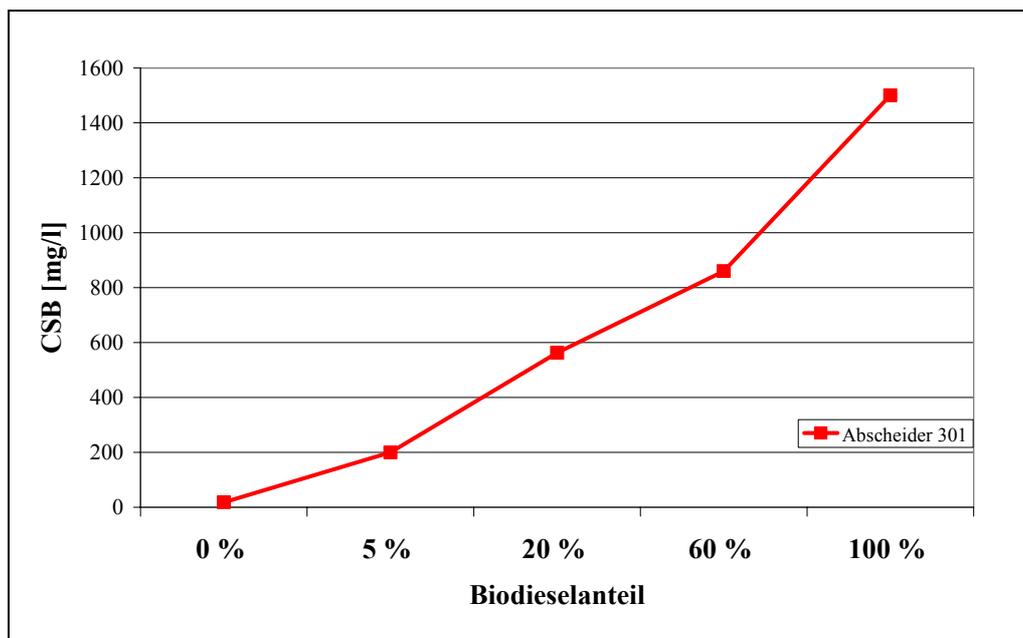


Abb. 4.1-2: CSB-Werte im Ablauf des Abscheiders 301 Kl. II

Für die anderen beiden Abscheider der Klasse I ergaben sich ähnliche Verläufe, wenn der Wert für das 60 %ige Gemisch als Messfehler gewertet wird. Dargestellt sind die Verläufe in der Abbildung 4.1-3.

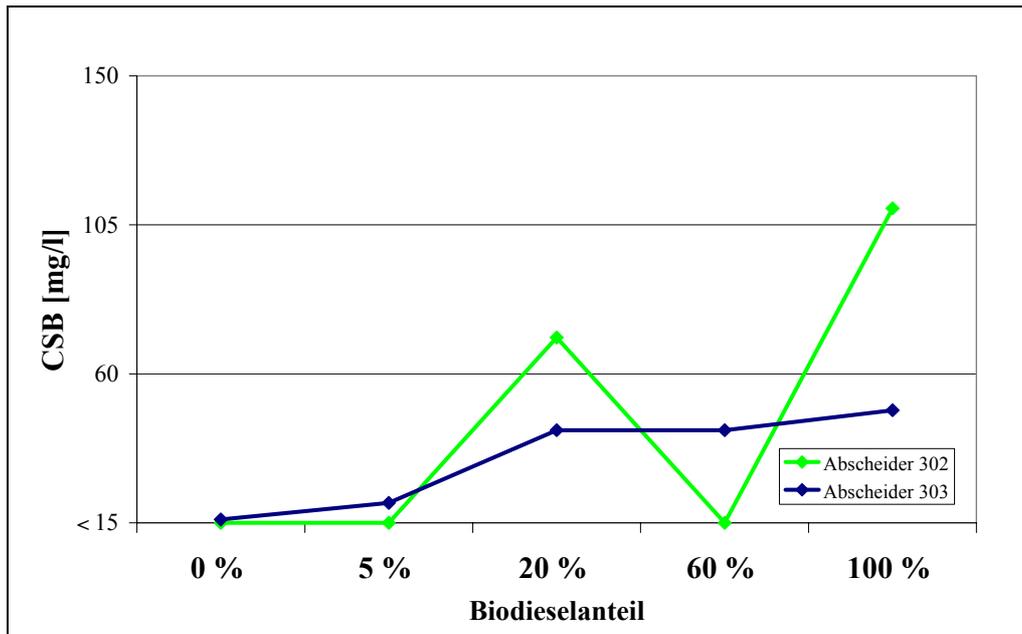


Abb. 4.1-3: CSB-Werte im Ablauf der Abscheider 302 / 303 Kl. I

Analog zum CSB-Wert sind in der Tabelle 4.1-8 die TOC-Werte aufgelistet.

Abb. 4.1-4: TOC-Werte des Ablaufs der drei Abscheider

TOC [mg/l]	Abscheider 301	Abscheider 302	Abscheider 303
0 %	2,1	< 0,5	1
5 %	12	6,6	1
20 %	28	0,8	6,2
60 %	38,3	1	1,4
100 %	106	5,7	7,3
H19 100% BD ¹⁾	11,2	1	2

1) Probe nach Abtrennung der Fettsäuren durch 15 Min. weiterer Absetzzeit

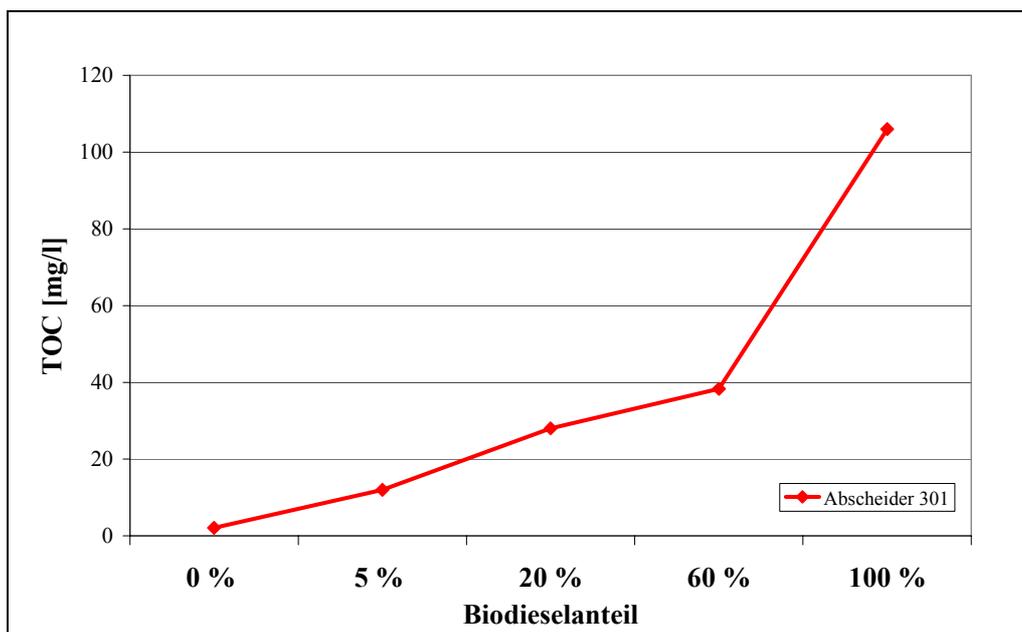


Abb. 4.1-5: TOC-Werte im Ablauf des Abscheiders 301 Kl. II

Für den Abscheider der Klasse II ergab sich wieder eine Zunahme des TOC-Werts mit steigendem Biodieselanteil im Zulauf, erkennbar in der Abbildung 4.1-5. Für die Abscheider der Klasse I ist in der Abbildung 4.1-6 kein derartiger Zusammenhang zu finden. Dies kann darin begründet liegen, dass die Werte generell relativ geringe Konzentrationen annahmen und die Problematik der repräsentativen Probenahme sich viel stärker bemerkbar machte.

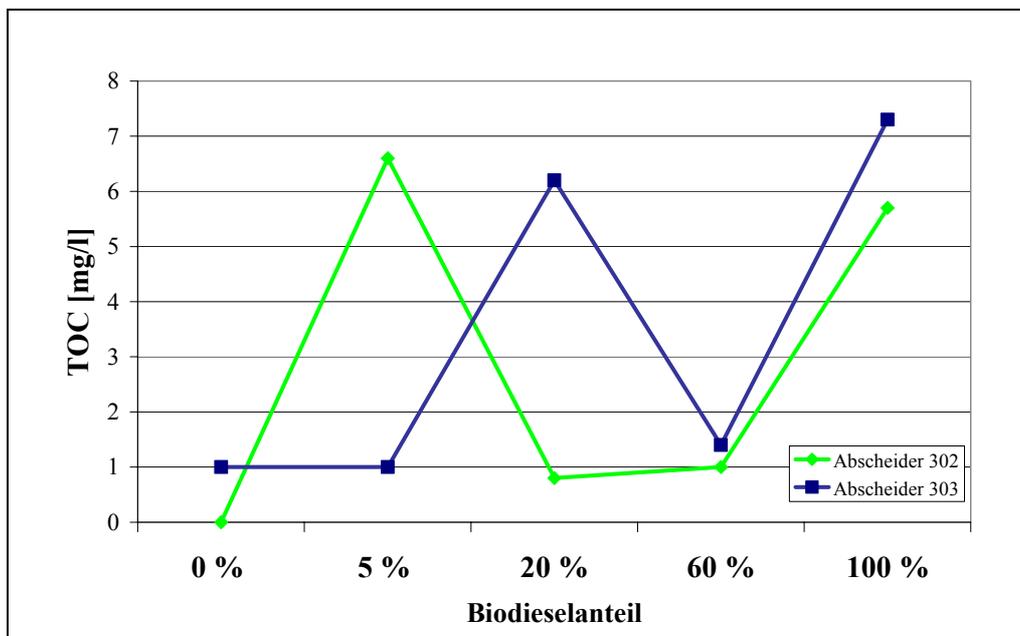


Abb. 4.1-6: TOC-Werte im Ablauf der Abscheider 302 / 303 Kl. I

Die betrachteten TC-Werte in der Tabelle 4.1-8 verhielten sich ähnlich wie die TOC-Werte.

Tab. 4.1-8: TC-Werte des Ablaufs der drei Abscheider

TC [mg/l]	Abscheider 301	Abscheider 302	Abscheider 303
0 %	82	29	35
5 %	120	42	17
20 %	138	30	34
60 %	98	34	41
100 %	234	33	38
H19 100% BD ¹⁾	89	1,7	9,4

1) Probe nach Abtrennung der Fettsäuren durch 15 Minuten weitere Absetzzeit

Für den Klasse-II-Abscheider ergibt sich aus der Abbildung 4.1-7 wie bereits für CSB und TOC wieder der Anstieg des TC mit zunehmendem Biodieselanteil, wenn der Wert bei dem 60 %igem Gemisch aus der Betrachtung genommen wird. Bei diesem Wert kann man davon ausgehen, dass es sich vermutlich um eine nicht repräsentative Probenahme handelte.

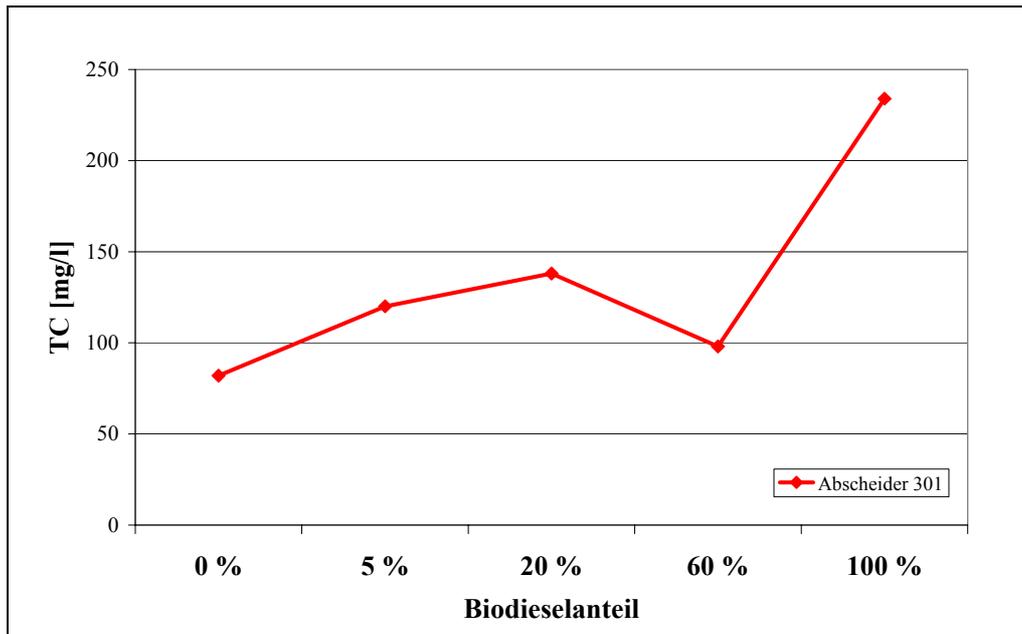


Abb. 4.1-7: TC-Werte im Ablauf des Abscheiders 301 Kl. II

Analog zu der Problematik des TOC ergeben sich aus den Kurven in Abbildung 4.1-8 wieder keine klaren Zusammenhänge zwischen TC-Wert und Biodieselanteil im Zulauf bei den Klasse I Abscheidern.

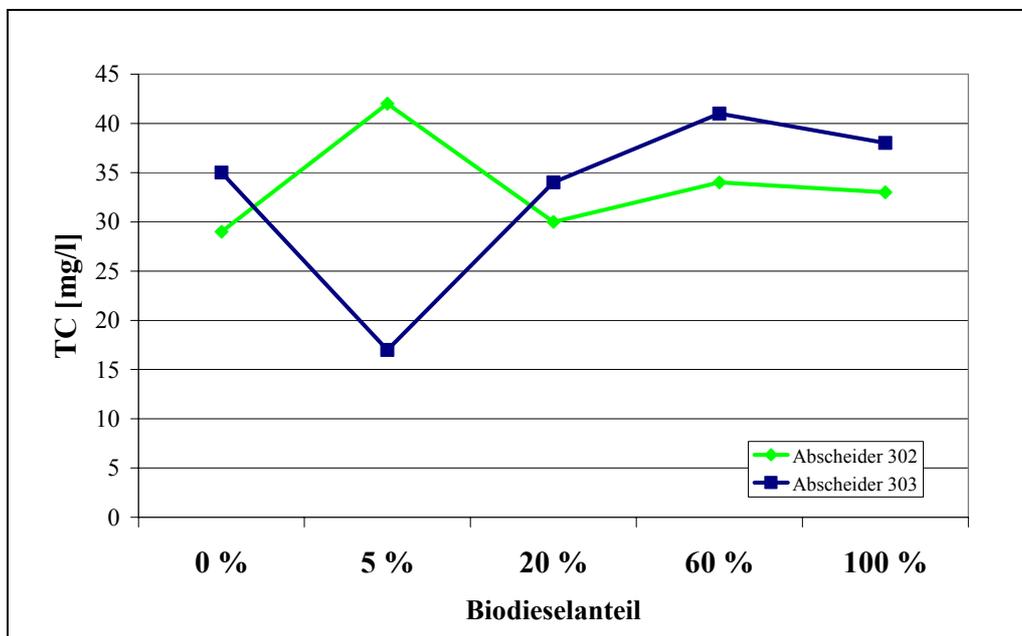


Abb. 4.1-8: TC-Werte im Ablauf der Abscheider 302 / 303 Kl. I

Zusammenfassend ergibt sich aus diesen Werten, dass bei dem Abscheider der Klasse II die Summenparameter CSB, TOC und TC mit zunehmenden Biodieselanteil anstiegen unter Vernachlässigung des TC-Werts bei der 60%igen Beimischung von Biodiesel. Warum dieser

Wert niedriger lag, war nicht eindeutig zu klären. Da die berechnete Standardabweichung mit 11 mg/l nicht besonders hoch war, konnte vermutet werden, dass der Wert bei 20 % Biodiesel zu hoch lag. Die Standardabweichung für dieses Gemisch war wesentlich größer. Daher könnte der abnehmende Verlauf auch durch diesen Wert begründet sein. Bei den Abscheidern der Klasse I ergaben sich nicht so klare Zusammenhänge zwischen Biodieselanteil im Zulauf und Kohlenstoffgehalt im Ablauf. Dies war wahrscheinlich in den wesentlich niedrigeren Werten und den sich damit stärker auswirkenden Fehlern bei Probenahme und Messungen begründet.

Ein Vergleich der Abscheider untereinander lässt deutlich die Klassen erkennen. Der erste Abscheider der Kl. II hatte wesentlich höhere CSB-, TOC- und TC-Werte als die beiden Abscheider der Kl. I, was auch gemäß der Klasseneinteilung zu erwarten war.

In der Probe bei der Beimischung von 100 % Biodiesel wurde eine zusätzliche Probe untersucht, in der die Fettsäuren nach 15-minütiger zusätzlicher Absetzzeit von der Probe getrennt worden war. Diese Probe war deutlich weniger belastet als die entsprechende mit Fettsäuren. Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass bei längerer Absetzzeit bzw. Verweilzeit im Abscheider die Belastung im Ablauf geringer ausfällt. Dieser Wissensstand war der wesentliche Anlass eine zweite Versuchsreihe zur Untersuchung der hydraulischen Wirksamkeit der Leichtflüssigkeitsabscheider durchzuführen. Auf dieses Thema wird bei der Betrachtung des KW-Index noch näher eingegangen.

Die Vorortanalysen des KW-Index wurden nach der DIN 38409-H 18: 1981-02 [27] durchgeführt. Dieses analytische Verfahren ist nur ein Nachweis für die KW aus Mineralöl und deren Produkte. Biodiesel wird hiervon nicht oder nicht vollständig erfasst.

Tab. 4.1-9: KW-Werte in den Abläufen der drei Abscheider bestimmt nach H 18

KW-Index [mg/l]	Abscheider 301	Abscheider 302	Abscheider 303
0 %	72,6	3,6	2,4
5 %	128,8	14,4	7,2
20 %	293,0	24,3	15,0
60 %	288,7	27,4	15,9
100 %	263,6	29,3	16,6

In der Tabelle 4.1-9 sind die Werte der Vorortanalyse nach H 18 gegeben. Um eine Beurteilung der Klassenzugehörigkeit vorzunehmen, muss der KW-Gehalt des Ablaufes bei reinem Mineralöl im Zulauf betrachtet werden. Aus diesem zeigt sich, ob der Abscheider die Grenzwerte der jeweiligen Klasse einhält. Für die Klasse I-Abscheider liegt der Grenzwert bei 5 mg/l und für die Klasse II-Abscheider bei 100 mg/l. Damit hielten die eingesetzten Abscheider die Grenzwerte der jeweiligen Klasse bei reinem Mineralöldieselauffluss ein.

In den Abbildungen 4.1.-9 und 4.1-10 ist ein zu Beginn steigender und schließlich abflachender Verlauf der KW-Indices bei steigender Biodieselmischung zu beobachten.

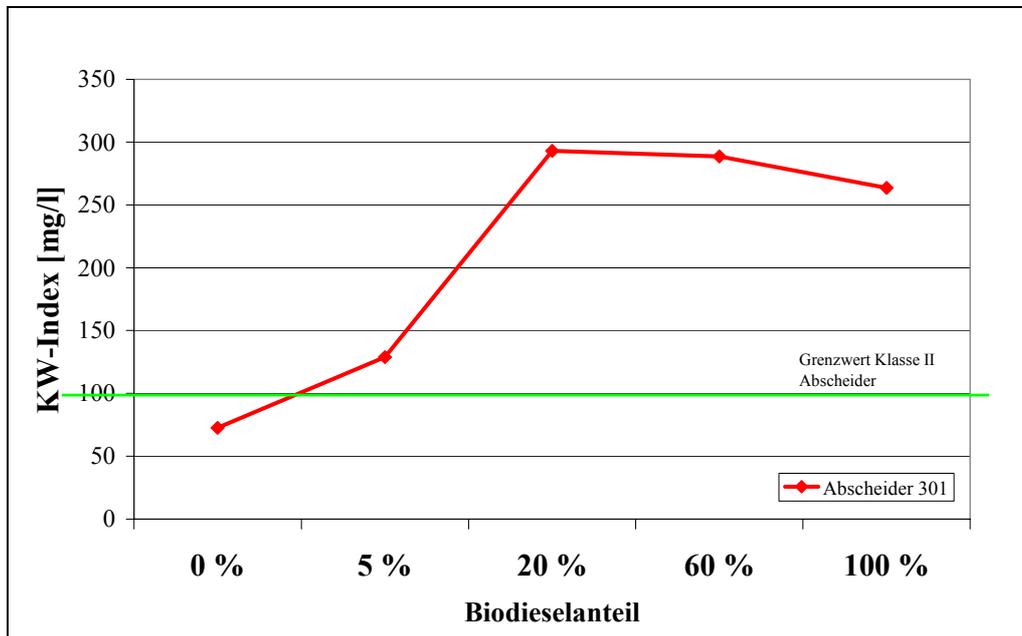


Abb. 4.1-9: KW-Index im Ablauf des Abscheiders 301 Kl. II bestimmt nach H 18

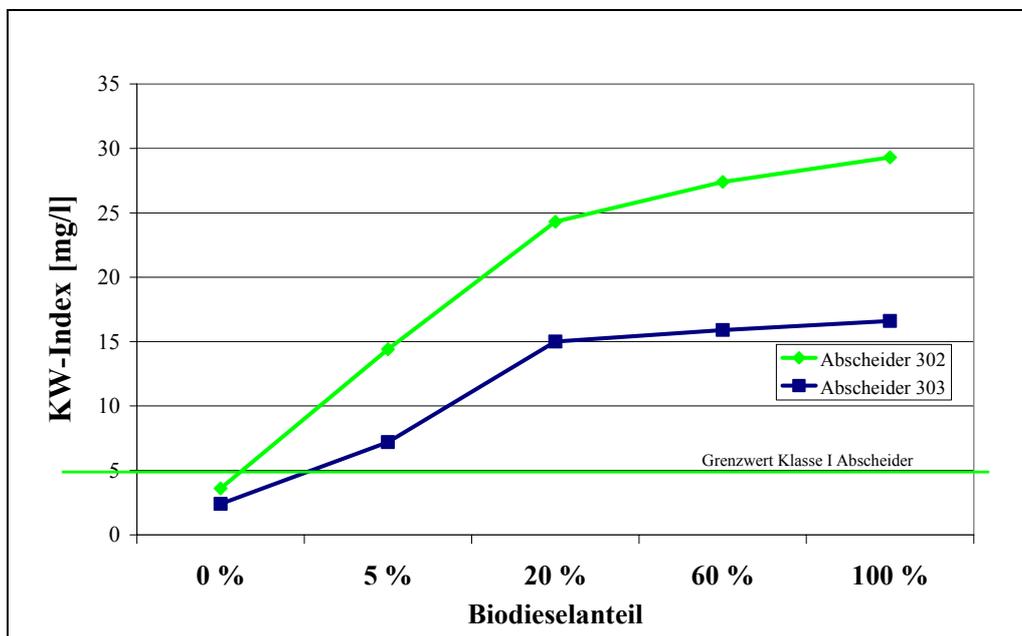


Abb. 4.1-10: KW-Index in den Abläufen der Abscheider 302 und 303 Kl. I bestimmt nach H 18

Dieser abflachende Verlauf der Kurve wurde durch den steigenden Biodieselteil am KW-Index in der Probe hervorgerufen, der durch die Analyse nicht erfasst werden konnte. Das Verfahren beruht auf der quantitativen Bestimmung der Kohlenwasserstoffe durch die cha-

rakteristische IR-Absorption der CH_3 -Gruppe bei $\nu = 2958 \text{ cm}^{-1}$ und der CH-Gruppe der Aromaten bei $\nu = 2924 \text{ cm}^{-1}$. Da es sich bei Biodiesel um einen Methyl ester mit Doppelbindungen handelt, werden die charakteristischen Absorptionen dieser Gruppen verschoben und die festgelegten Absorptionsbanden sind für eine quantitative Bestimmung nicht mehr geeignet.

Eine weitere Möglichkeit, den KW-Index zu bestimmen, bietet die DIN EN ISO 9377-2 (H 53) [26], dessen Verfahren auf einer Lösemittel extraktion und anschließender Gaschromatographie beruht. Dabei werden alle Kohlenwasserstoffe erfasst, die mit dem Lösungsmittel extrahierbar sind, einen Siedepunkt zwischen $36 \text{ }^\circ\text{C}$ und $69 \text{ }^\circ\text{C}$ haben, an Florisil nicht adsorbieren und die mit Retentionszeiten zwischen denen von n-Decan und n-Tetracontan chromatographisch bestimmt werden können. Für Biodiesel ergeben sich Probleme mit der Florisil-Vorsäule, die als Clean-up-Stufe genutzt wird. Da es sich bei Biodiesel um einen Stoff mit höherer Polarität handelt, werden Teile des Biodiesels in der Vorsäule zurückgehalten und sind damit nicht chromatographisch erfassbar. Betrachtet man die Messergebnisse in Tabelle 4.1-10 der Abläufe des Leichtflüssigkeitsabscheiders Kl. II für die verschiedenen Gemische, so fällt auf, dass ähnlich wie bei der Betrachtung nach DIN 38409-H 18 [27], ein zunächst steigender und anschließend abflachender Verlauf festzustellen ist.

Tab. 4.1-10: KW-Index im Ablauf des Abscheiders Kl. II gemessen nach H 53 mit Clean-up

KW-Index [mg/l]	Abscheider 301
0 %	65
5 %	150
20 %	370
60 %	220
100 %	150

Auf Grund dieser Ergebnisse erfolgt eine Betrachtung des KW-Indexes nach einer modifizierten DIN EN ISO 9377-2 (H 53) [26], in der die Analyse ohne die Florisilvorsäule durchgeführt wird. Aus der genannten Norm werden die Punkte 9.4 und 9.6 nicht durchgeführt. Die sich aus dieser Messung ergebenden Chromatogramme sind in der Abbildung 4.1-11 für den Abscheider der Klasse II dargestellt. In dem Chromatogramm sind deutlich die charakteristischen Peaks für Mineralöldiesel und Biodiesel zu erkennen. Als kennzeichnende Kurve für den Mineralöldiesel kann die blaue Kurve betrachtet werden, in der sich die unterschiedlichen Ketten anhand von regelmäßigen Peaks mit nur kleinen Intensitätsunterschieden zeigen. Nahm der Biodieselanteil zu, so wird dieses besonders deutlich durch den charakteristischen Peak bei einer Retentionszeit von ungefähr 5,5 min.

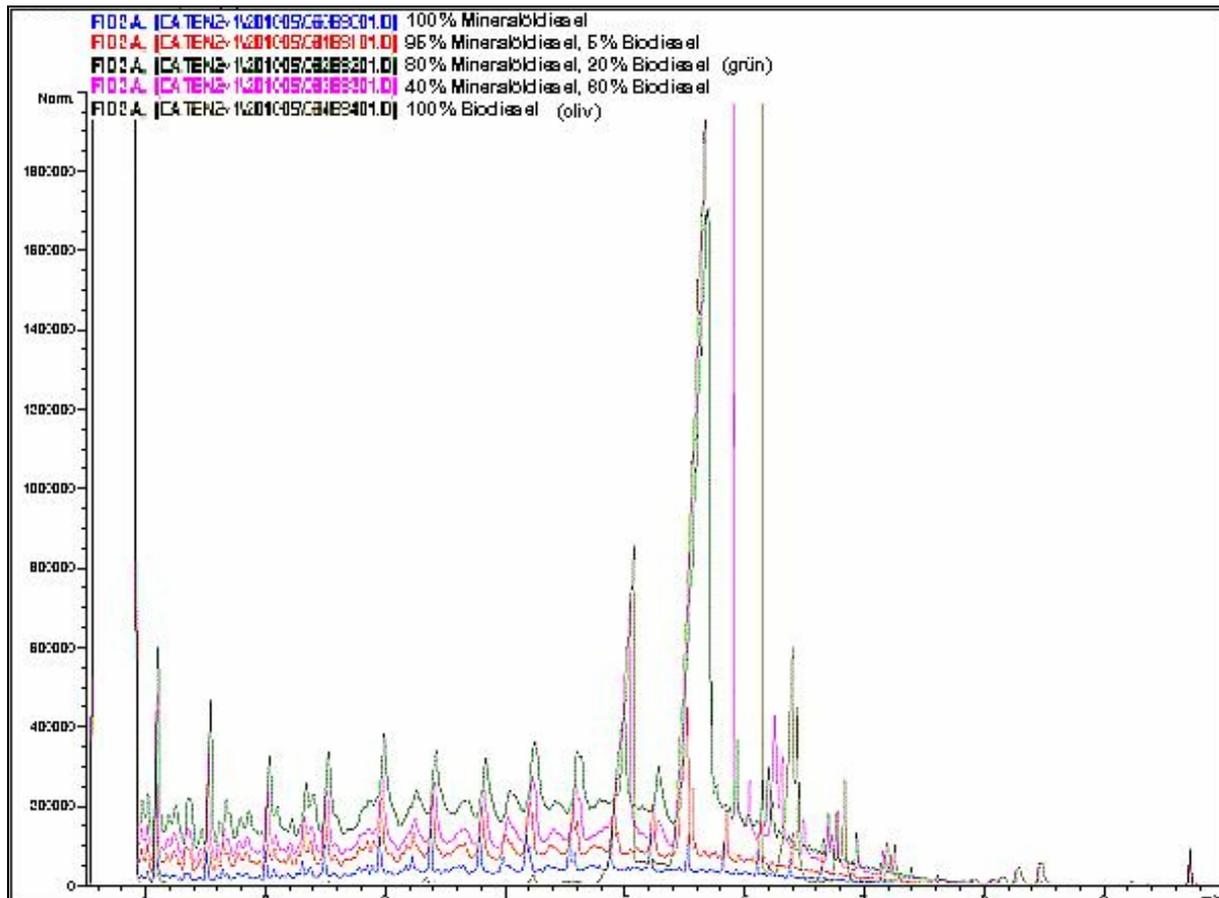


Abb. 4.1-11: Chromatogramme der Gemische für die Bestimmung des KW-Indexes nach H 53 für den Abscheider Kl. II

In der Tabelle 4.1-11 sind die KW-Indices für die Abläufe der drei eingesetzten Abscheider gegeben.

Tab. 4.1-11: KW-Indices nach H 53 ohne Clean-up

KW-Index [mg/l]	Abscheider 301	Abscheider 302	Abscheider 303
0 %	150*	3,29	3,36
5 %	210	17,3	9,78
20 %	490	26,1	19,8
60 %	620	27,3	15,6
100 %	860	20,3	22,6
H19 100% BD ¹⁾	9,6	1,14	0,4

1) Probe nach Abtrennung der Fettsäuren durch 15 Minuten weitere Absetzzeit

* Bei der bauartaufsichtlichen Zulassung wurde H 18 gemessen. Der gemessene KW-Index nach H 18 unterschritt die 100 mg/l.

In den Abbildungen 4.1-12 und 4.1-13 sind die Kurvenverläufe des KW-Index über die Gemische dargestellt. Aus diesen ist zu erkennen, dass mit zunehmendem Biodieselanteil eine Steigerung des KW-Index verbunden war.

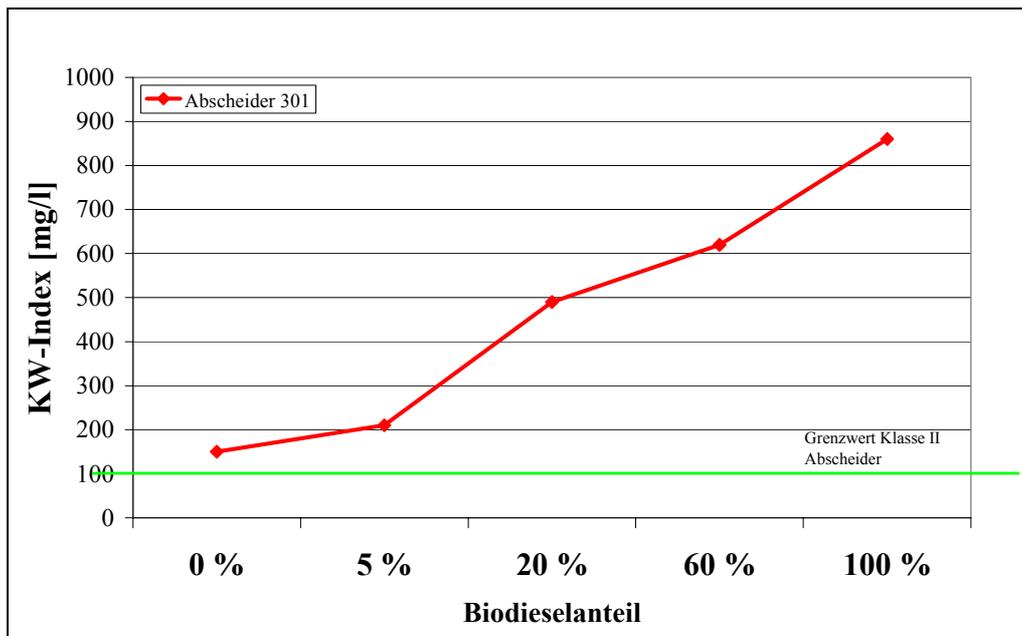


Abb. 4.1-12: KW-Index in den Abläufen des Abscheiders 301 Kl. II bestimmt nach H 53 ohne Clean-up

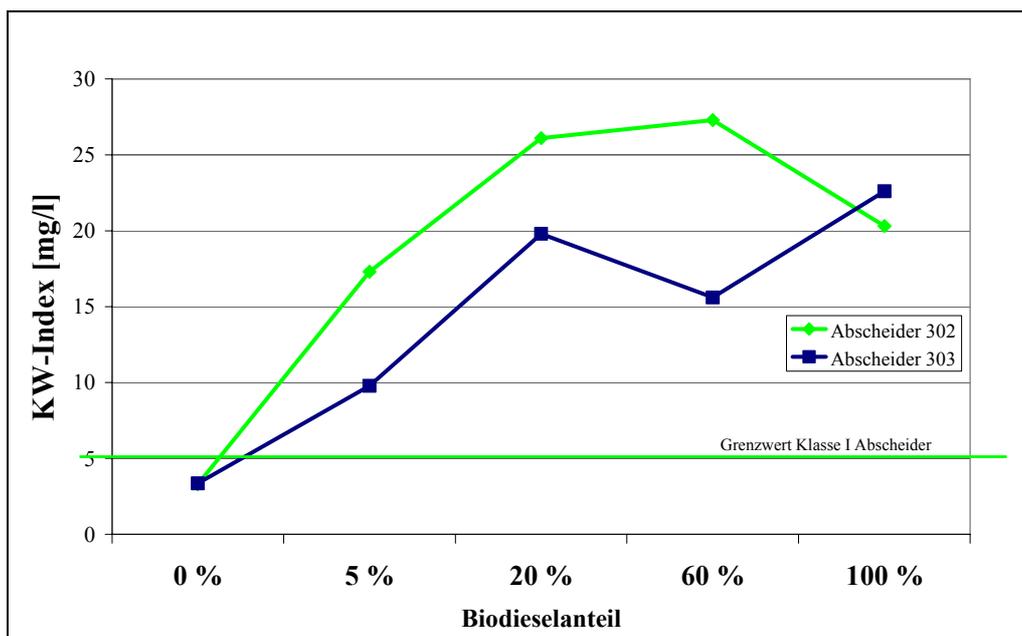


Abb. 4.1-13: KW-Index in den Abläufen der Abscheider 302 und 303 Kl. I bestimmt nach H 53 ohne Clean-up

Bei dem Abscheider der Klasse II bleibt anzumerken, dass mit der eingesetzten Analyse-methode der geforderte Grenzwert für diese Klasse nicht eingehalten wurde. Somit werden bei dieser Analyse mehr Kohlenwasserstoffe erfasst, als bei der DIN 38409-H18 [27], die bei der Zulassung der Leichtflüssigkeitsabscheider bei der LGA Würzburg eingesetzt wird. Für die Abscheider Kl. I ergaben sich nicht stetig ansteigende Verläufe. Dies kann daran liegen, dass die Messergebnisse wesentlich kleiner waren und sich Messfehler wesentlich schneller

bemerkbar machten. Als wichtigste Aussage wird festgehalten, dass bei einer Beimischung von den bereits erlaubten 5 % Biodiesel zum Mineralöl eine deutliche Überschreitung der festgelegten Grenzwerte beobachtet wurde.

Um eine Aussage über den Anteil von Biodiesel vom KW-Index im Ablauf treffen zu können, wurde eine Analyseverfahren entwickelt (siehe dazu 3.1 Analysemethoden, Teil „Trennung und Bestimmung von Biodiesel (FAME) aus Mineralöldiesel (Mitteldestillaten) durch Flüssigchromatographie und Gaschromatographie (GC-FID)“).

Nach der Trennung der Fraktionen in einen polaren und unpolaren Teil wurden die Fraktionen mittels Gaschromatographie analysiert. Die Abbildung 4.1-14 zeigt das Chromatogramm der unpolaren Fraktion, betrachtet für den ersten Abscheider der Klasse II.

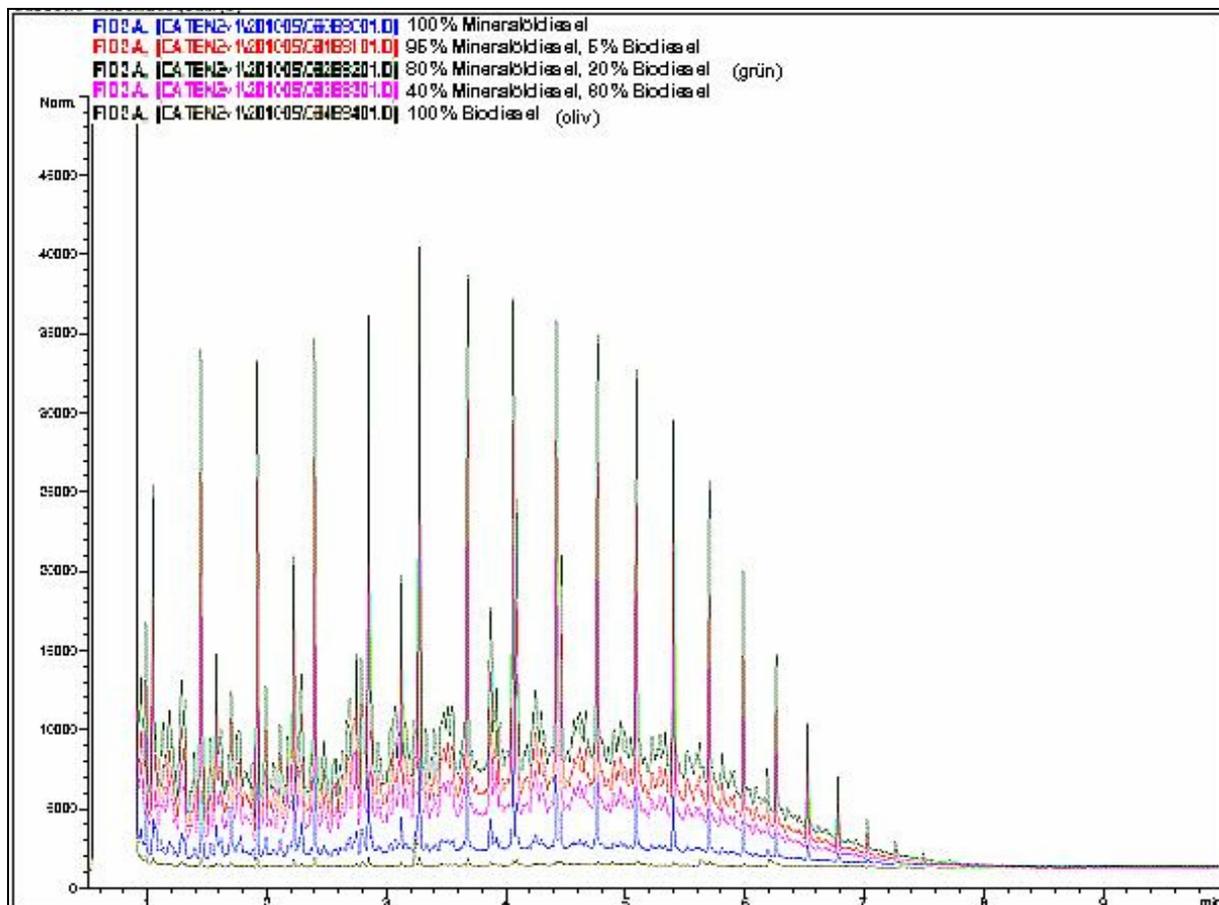


Abb. 4.1-14: Chromatogramm der unpolaren Fraktion (Abscheider Kl. II)

Zusätzlich ist der Bereich, in der C18 und C19 liegen, vergrößert in der Abbildung 4.1-15 dargestellt.

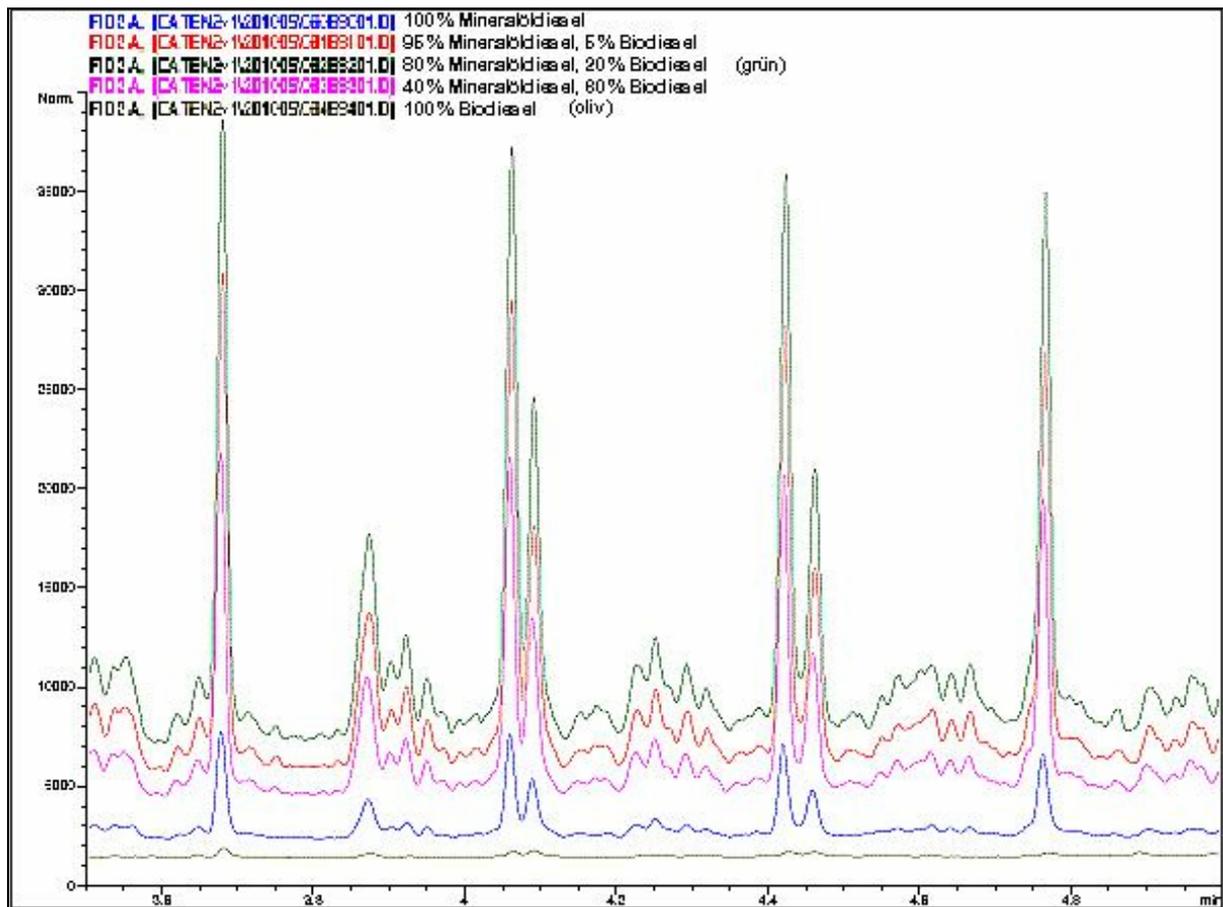


Abb. 4.1-15: Vergrößerung des Bereiches C18 und C19 aus dem Chromatogramm der unpolaren Fraktion (Abscheider Kl. II)

Aus den Chromatogrammen der unpolaren Phase ist der charakteristische Verlauf von reinem Mineraldiesel mit den Peaks der verschiedenen Kohlenstoffketten gut zu erkennen. Charakteristisch ist auch, dass bei der 100 % Biodieselmischung so gut wie keine unpolaren Anteile gefunden wurden, was in der untersten, fast peaklosen Linie im Chromatogramm zu sehen ist. In der Vergrößerung erkennt man die aus 18 bzw. 19 Kohlenstoffatomen bestehenden Ketten deutlich durch die Doppelpeaks bei einer Retentionszeit von ca. 4,1 min bzw. von ca. 4,4 min.

Bei der polaren Fraktion waren die Intensitäten der Gemische nicht parallel zum steigenden Mineraldieselanteil. Auch ergaben sich unter den Abscheidern unterschiedliche Reihenfolgen der Gemische. Dies lag wahrscheinlich daran, dass neben den unterschiedlichen Anteilen von Biodiesel am KW-Index auch der Gehalt an Kohlenwasserstoffen variierte.

Das Chromatogramm der polaren Fraktion weist ein wesentlich anderes Bild auf. Dies ist zu sehen in der Abbildung 4.1-16. Bei einer Retentionszeit zwischen fünf und sechs Minuten befindet sich der charakteristische Hauptbiodieselpeak.

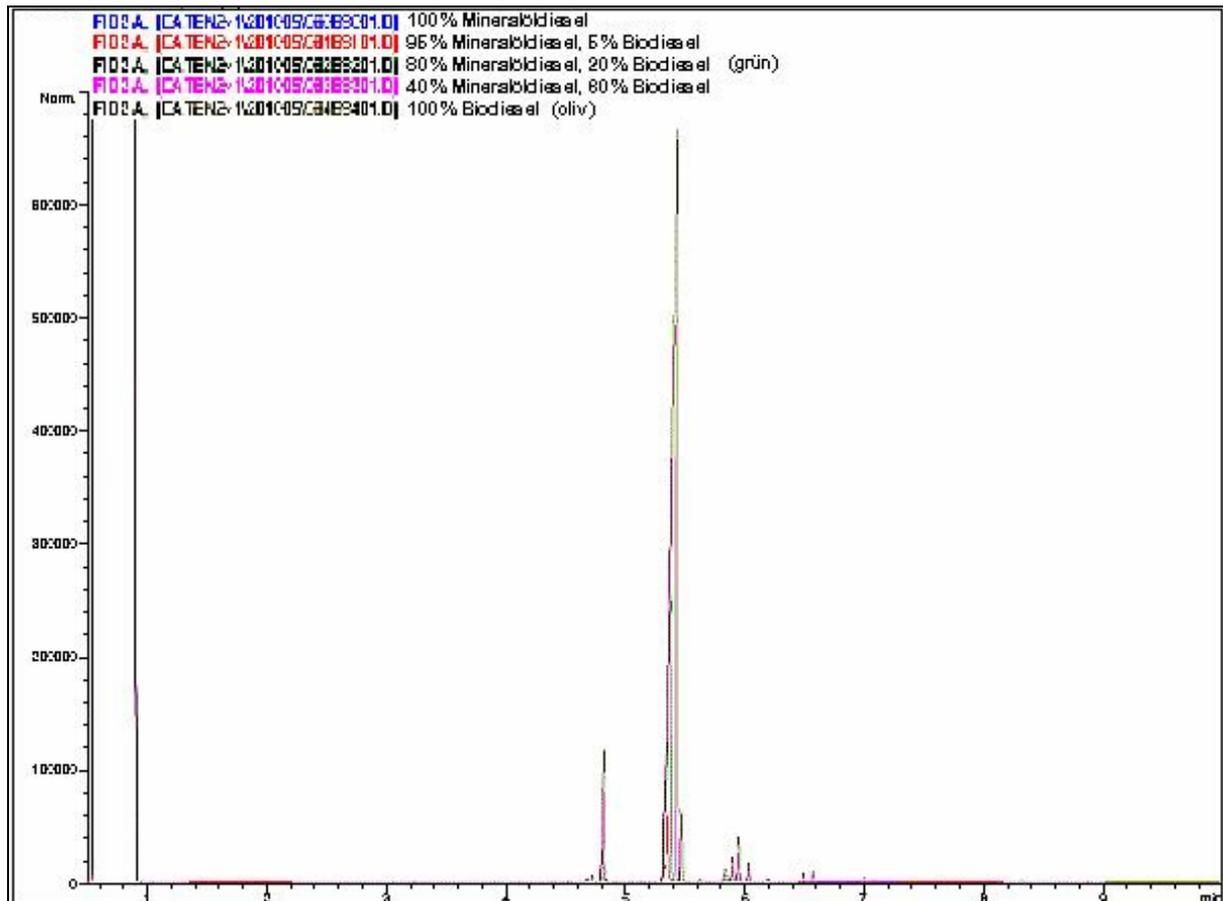


Abb. 4.1-16: Chromatogramm der polaren Fraktion (Abscheider Kl. II)

Das Intensitätsverhältnis der Gemische untereinander war bei den Abscheidern unterschiedlich. Zur Auswertung wurden die Flächen der beiden Fraktionen integriert und ins Verhältnis gesetzt. Die sich daraus gegebenen Ergebnisse sind in der Tabelle 4.1-12 dargestellt.

Tab. 4.1-12: Biodieselanteil am KW-Index gemessen nach H 53 ohne Clean up

BD-Anteil	Abscheider 301	Abscheider 302	Abscheider 303
0 % Biodiesel	2,39	*	*
5 % Biodiesel	1,75	5,69	5,53
20 % Biodiesel	16,20	19,27	18,62
60 % Biodiesel	53,95	54,33	56,96
100 % Biodiesel	99,10	**	79,66
H19 100% BD ¹⁾	88,77	**	**

1) Probe nach Abtrennung der Fettsäuren durch 15 Minuten weitere Absetzzeit

* kein Biodieselanteil nachzuweisen

** kein Mineraldiesel nachzuweisen

Aus der Tabelle ergibt sich ein zu erwartender steigender Biodieselanteil mit zunehmender Biodieselbeimischung im Zufluss des Abscheiders. Dabei unterschied sich der Biodieselanteil im Zulauf kaum von dem im Ablauf. Die Analyseverfahren war wahrscheinlich verantwortlich für die Abweichungen der Werte, z.B. bei dem nachgewiesenen Biodieselanteil von 2,39 % bei dem Test mit reinem Mineraldiesel, der theoretisch bei Null liegen müsste. Die ein-

zelen Chromatogramme der polaren Fraktion lassen die Gemischabstufungen graphisch erkennen. Beispielsweise hatte der charakteristische Biodieselpeak, betrachtet für den ersten Abscheider, die größte Intensität bei 100 % Biodieselbeimischung. Bei 60 % Biodiesel erreichte der Peak nur noch $\frac{2}{3}$ und bei 20 % nur noch $\frac{1}{3}$ der Intensität. Die beiden anderen Gemische wiesen eine so geringe Biodieselkonzentration auf, dass sie in dem Chromatogramm nur schwer zu erkennen sind. Für die beiden anderen Abscheider ergaben sich Chromatogramme mit analoger Gemischabstufung.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass alle getesteten Abscheider unter Biodieseeinfluss die Anforderungen ihrer Klasse nicht einhalten konnten. Dies zeigte sich auch schon bei der bereits erlaubten Zumischung von 5 % Biodiesel. Anscheinend steigt der Kohlenwasserstoffgehalt auch mit zunehmendem Biodieselanteil im Zulauf. Diese sehr hohen KW-Indices der Abscheiderabläufe bei Beimischung von Biodiesel hat die Frage aufgeworfen, wie sich eine längere Absetzzeit auswirken würde. Dazu wurden die Abläufe bei reiner Biodieselbelastung weitere 15 Minuten stehen gelassen und die gebildeten Fettaugen mittels Scheidetrichter von der wässrigen Phase getrennt. Die KW-Indices lagen dann wesentlich niedriger, bei dem Abscheider Kl. II um einen Faktor von fast 90 und bei den Abscheidern der Kl. I bei einem Faktor von 18 bzw. 57. Dieses Ergebnis hat die Frage aufgeworfen, welche Belastungen die Abläufe der Abscheider hätten, wenn die Volumenströme verringert würden, um eine längere Verweilzeit der Flüssigkeit im Abscheider und damit eine längere Absetzzeit zu realisieren. Die Versuche wurden im zweiten Teil der Funktionsprüfung zur hydraulischen Wirksamkeit durchgeführt.

4.1.2 Funktionsprüfung mit reduzierten Volumenströmen

In der zweiten Versuchsreihe wurden die bereits geprüften Abscheider mit verschiedenen Volumenströmen beaufschlagt. Dabei wurden die untersuchten Versuchsflüssigkeiten auf zwei Gemische beschränkt, um den Aufwand klein zu halten und die finanziellen Möglichkeiten nicht zu überschreiten. Als Gemisch wurde in Anlehnung an die Situation an den Tankstellen ein Anteil von 5 % Biodiesel gewählt. Um eine Aussage über ein Gemisch mit hohem aber nicht reinem Biodiesel machen zu können und diese dennoch mit den Ergebnissen der ersten Versuchsreihe vergleichen zu können, wurde zusätzlich das Gemisch mit 60 % Biodiesel ausgewählt.

Für die Prüfungen wurden die Volumenströme, dargestellt in Tabelle 4.1-13, mit den entsprechenden Dichtefaktoren untersucht.

Tab. 4.1-13: Gewählte Volumenströme mit dem entsprechenden Dichtefaktor für die Berechnung der neuen Nenngröße ausgehend von Abscheidern der Nenngröße sechs

Nenngröße	Volumenstrom	Dichtefaktor
6	6 l/s	$f_d = 0$
4	4 l/s	$f_d = 1,5$
3	3 l/s	$f_d = 2$
2	3 l/s	$f_d = 3$
1,5	1,5 l/s	$f_d = 4$

Die Abläufe wurden auf die relevanten Parameter untersucht. Als wichtigster Parameter hat sich aus der ersten Versuchsreihe in Kapitel 4.1.1 der KW-Index nach H 53 ohne Clean-up-Schritt herausgestellt. Bei den anderen Parametern wie TOC, TC und CSB gab es Probleme mit der repräsentativen Probenahme aufgrund der auf der Oberfläche schwimmenden Fettsäuren. Die Werte für Temperatur, Leitfähigkeit, Redoxpotential und pH-Wert wurden zwar dokumentiert, aber die Unterschiede stammen nicht von dem Versuch selbst, sondern vom eingesetzten Wasser. Daher werden hier nur die KW-Indices nach H 53 ohne Clean-up-Schritt besprochen, im Anhang 1 sind weitere gemessene Werte zu finden.

Betrachtet man die KW-Indices in den Abläufen, dargestellt in der Tabelle 4.1-14 und 4.1-15, so fällt kein stetiger Abfall der KW-Belastung mit Verringerung des Volumenstroms auf.

Tab. 4.1-14: KW-Indices nach H 53 für die Abläufe der Abscheider in der zweiten Versuchsreihe beim Gemisch mit 5 % Biodiesel

Gemisch 5 % Biodiesel	KW-Index nach H 53 ohne Clean-up-Schritt [mg/l]		
	Abscheider 301, Kl. II	Abscheider 302, Kl. I	Abscheider 303, Kl. I
Volumenstrom [l/s]			
1,5	27	4,2	1,2
2	40	2,0	1,1
3	93	3,8	0,6
4	110	2,5	5,7
6	210	(17,3)	9,78

Tab. 4.1-15: KW-Indices nach H 53 für die Abläufe der Abscheider in der zweiten Versuchsreihe beim Gemisch mit 60 % Biodiesel

Gemisch 60 % Biodiesel	KW-Index nach H 53 ohne Clean-up-Schritt [mg/l]		
	Abscheider 301, Kl. II	Abscheider 301, Kl. II	Abscheider 301, Kl. II
Volumenstrom [l/s]			
1,5	120	11	0,9
2	200	17	1,0
3	460	15	1,1
4	310	9,4	6,9
6	620	(27,3)	15,6

Die Werte für den Volumenstrom mit 6 l/s wurden aus der ersten Versuchsreihe genommen. Bei dem zweiten Abscheider mit dem PU-Schaum als Koaleszenzmaterial sind die Ergebnisse der ersten und der zweiten Versuchsreihe nicht miteinander vergleichbar. Dies lag daran, dass es sich bei dem geprüften Abscheider um ein Serienprodukt mit einem Fehler handelte. Zwischen Halterung und Koaleszenzeinsatz blieb nach Einbau des Koaleszenzeinsatzes eine Öffnung, hervorgerufen durch zwei nicht auf Gehrung geschnittene U-Profile. Durch den geringeren Widerstand floss ein Teil des Wassers durch diese Öffnung anstatt durch das Koaleszenzmaterial. Dadurch verringerte sich die Koaleszenzwirkung und der Abscheidprozess verschlechterte sich. Bei der ersten Versuchsreihe war dieser schwer zu erkennende Mangel nicht aufgefallen und der Abscheider nur mit der verschlechterten Wirkungsweise geprüft worden. Zu Beginn der zweiten Versuchsreihe war diese Öffnung entdeckt worden und mit einer Dichtung verschlossen worden. Um zu erfahren, wie groß die Abweichung ist, wurden die Messungen mit reinem Heizöl und 5 % Biodieselanteil bei einem Volumenstrom von 6 l/s wiederholt. Bei Zufluss von reinem Heizöl hatte sich der KW-Index nach H 18 von 3,6 mg/l auf 1,6 mg/l reduziert. Noch deutlicher war der Unterschied bei dem Gemisch mit 5 % Biodiesel, dort lag die Konzentration mit der Öffnung 14,4 mg/l und nach Schließen der Öffnung nur noch 3,0 mg/l. Damit hätte der Abscheider mit 5 % Biodiesel sogar noch die Grenze der Klasse I von 5 mg/l eingehalten. Aus den Werten ist deutlich zu erkennen, dass die Prüfungen der ersten und zweiten Versuchsreihe nicht miteinander vergleichbar sind, daher werden die Ergebnisse der Prüfung mit der Öffnung in Klammern angegeben.

In der Abbildung 4.1-16 sind die Belastungen der Abläufe des Klasse II Abscheiders bei Zufluss von Heizöl mit 5 % bzw. 60 % Biodieselbeimischung in Abhängigkeit von den verschiedenen Volumenströmen dargestellt. Dabei ergab sich für das 5 % Biodieselmischungs ein fast linearer Anstieg des KW-Index mit steigendem Volumenstrom. Der Grenzwert von 100 mg/l wurde bei einem Zufluss von 4 l/s noch eingehalten. Bei Betrachtung der Mischung mit 60 % Biodiesel ergab sich kein so klarer Zusammenhang zwischen Volumenstrom und Kohlenwasserstoffbelastung. Bei 60 % Biodiesel lagen auch bei einer Verringerung der Volumenströme bis zu 1,5 l/s alle Werte über dem Grenzwert. Würde der Wert bei 3 l/s als Messfehler betrachtet werden, ergäbe sich mit zunehmendem Volumenstrom wieder ein steigender Verlauf der Kurve.

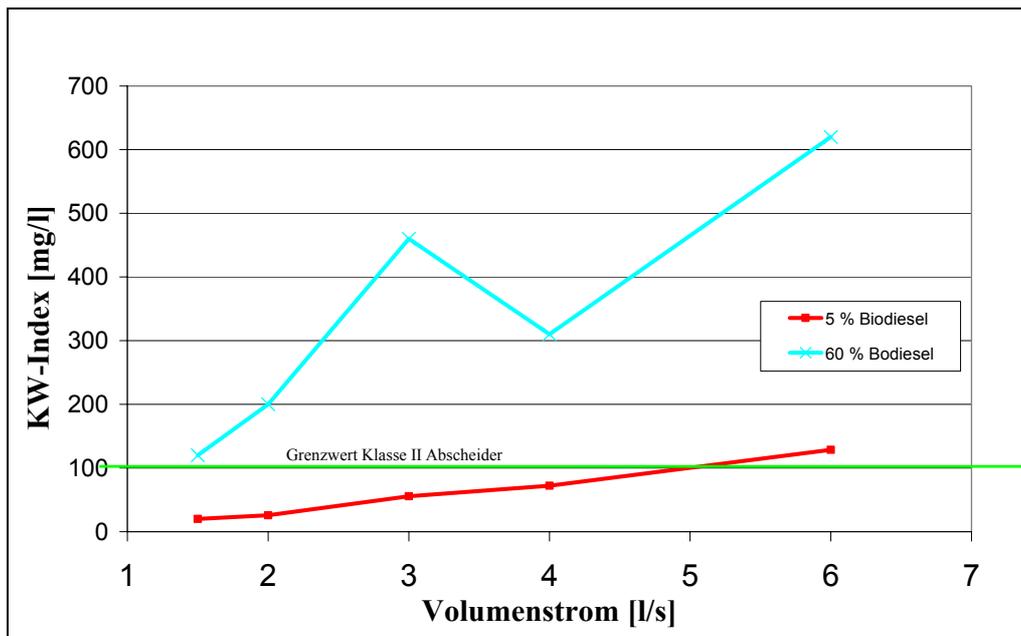


Abb. 4.1-17: KW-Indices nach H 53 der Abläufe des ersten Abscheiders der Klasse II bei unterschiedlichen Volumenströmen und den Gemischen mit 5 % und 60 % Biodiesel

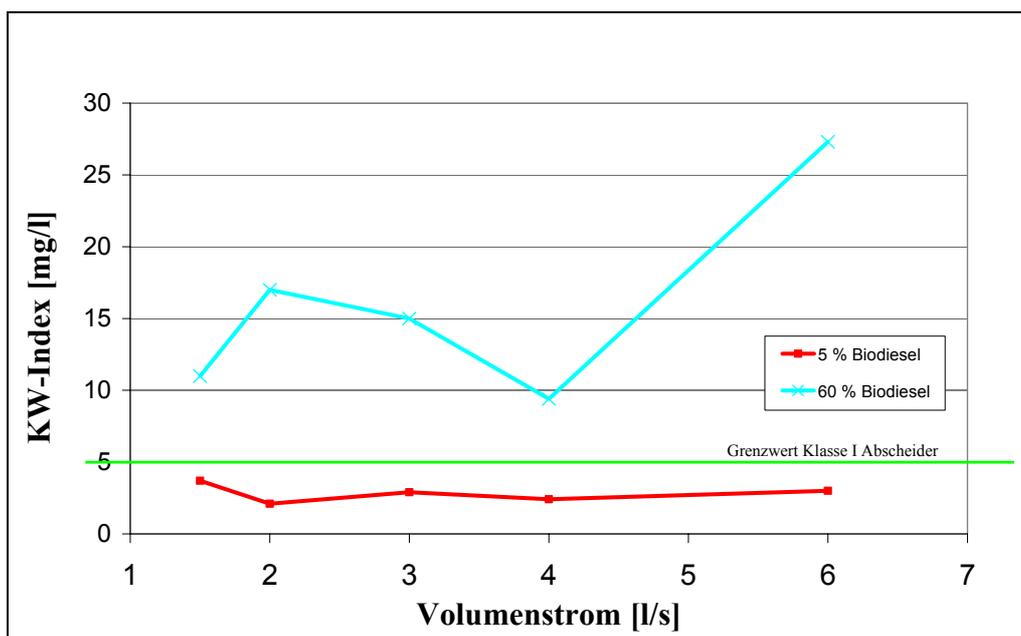


Abb. 4.1-18: KW-Indices nach H 53 der Abläufe des Abscheiders der Klasse I mit PU-Schaum als Koaleszenzeinrichtung bei unterschiedlichen Volumenströmen und den Gemischen mit 5 % und 60 % Biodiesel

Für den zweiten Abscheider mit PU-Schaum als Koaleszenzmaterial ergaben sich erwartungsgemäß wesentlich geringere Werte, dargestellt in der Abbildung 4.1-18.

Eine Beimischung von 5 % Biodiesel war hier völlig unproblematisch, da bei allen Volumenströmen die KW-Indices unter dem Grenzwert der Klasse I lagen. Dagegen überschritt das

Gemisch mit 60 % Biodiesel die 5 mg/l –Marke auch bei den verringerten Volumenströmen. Ein linearer Zusammenhang war auch hier nicht gegeben. Wie bereits bei dem ersten Abscheider der Klasse II ergab sich bei 4 l/s wieder ein geringerer KW-Index als bei den noch kleineren Volumenströmen. Es könnte auch vermutet werden, dass bei den 4 l/s der Abscheider bei einer Zumischung von 60 % Biodiesel optimal arbeitet.

Das beste Abscheideverhalten zeigte wie in der ersten Versuchsreihe der Leichtflüssigkeitsabscheider der Klasse I mit eingebauter Spirale. Die einzelnen Kurven für die Beimischung von 5 % und 60 % Biodiesel sind in der Abbildung 4.1-19 gegeben.

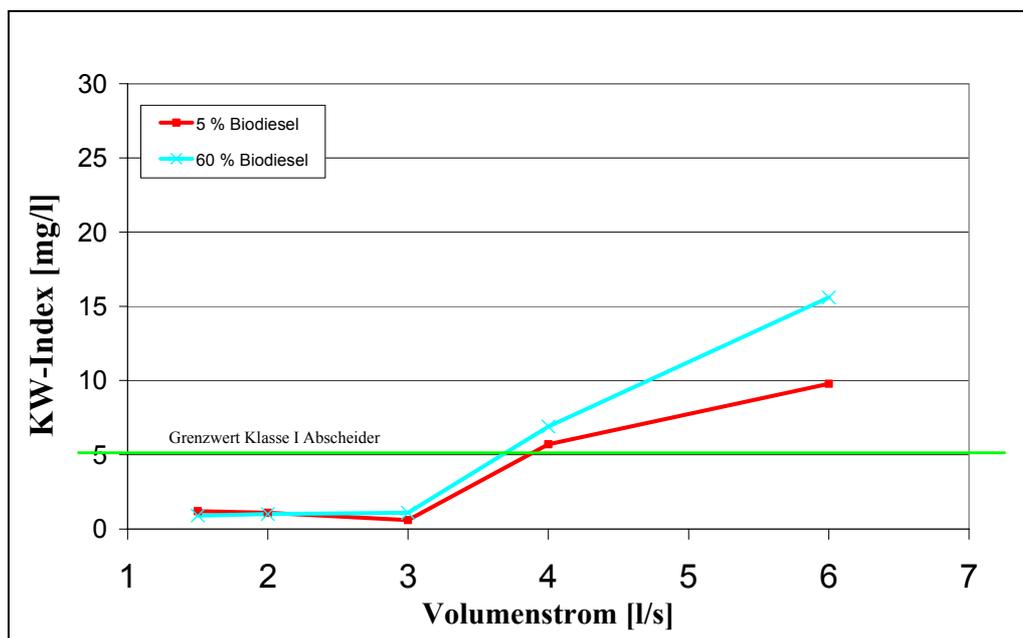


Abb. 4.1-19: KW-Indices nach H 53 der Abläufe des Abscheiders der Klasse I mit Spirale als Koaleszenzeinsatz bei unterschiedlichen Volumenströmen und den Gemischen mit 5 % und 60 % Biodiesel

Bei Betrachtung der Grafik fällt auf, dass sich die KW-Indices erst ab einem Volumenstrom von 3 l/s wesentlich erhöhten. Die Werte bis zum Volumenstrom von 3 l/s lagen in dem Bereich unter 2 mg/l und waren damit sehr gering, daher dürfen die kleinen Unterschiede in diesem Bereich nicht überbewertet werden. Für beide Mischungen wurde der durch die Klasse festgesetzte Grenzwert ab dem Volumenstrom von 4 l/s überschritten. Deutlich ist aber auch hier, dass eine Reduzierung des Volumenstroms ein Absenken der KW-Indices bewirkt.

Um wieder den Anteil des Biodiesels am KW-Index zu bestimmen, wurden die Proben auch auf die Fettsäuremethylester untersucht. In den Tabellen 4.1-16 und 4.1-17 sind die Biodieselanteile dargestellt. Bei einer 5 % Biodieselbeimischung sind auch im Ablauf die 5 % Biodieselanteil zu erwarten. Die Werte beim ersten Abscheider lagen auch ziemlich genau bei 5 %.

Bei den Klasse I Abscheidern wurden etwas höhere Werte gefunden. Allerdings lag das vermutlich daran, dass die KW-Belastung recht gering war und daher die Bestimmung der Fettsäuremethylestern nicht mehr so genau war.

Tab. 4.1-16: Biodieselanteil vom KW-Index bei 5 % Biodieselbeimischung

Gemisch 5 % Biodiesel	FAME: Biodieselanteil am KW-Index [Vol. %]		
	Abscheider 301, Kl. II	Abscheider 302, Kl. I	Abscheider 303, Kl. I
Volumenstrom [l/s]			
1,5	6,7	4,8	9,0
2	6,6	9,6	10,4
3	5,7	8,4	11,1
4	5,7	7,4	6,3
6	1,8	5,7	5,5

Ein analoges Bild zeigte sich für die 60 % Beimischung von Biodiesel. Die Werte lagen sogar noch näher an den zu erwartenden 60 %. Generell war die Kohlenwasserstoffbelastungen höher und damit auch die Bestimmbarkeit größer.

Tab. 4.1-17: Biodieselanteil vom KW-Index bei 60 % Biodieselbeimischung

Gemisch 60 % Biodiesel	FAME: Biodieselanteil am KW-Index [Vol. %]		
	Abscheider 301, Kl. II	Abscheider 302, Kl. I	Abscheider 303, Kl. I
Volumenstrom [l/s]			
1,5	58,9	56,9	38,3
2	58,0	57,7	47,5
3	55,5	56,5	49,7
4	58,6	45,2	59,7
6	54,0	54,3	57,0

Aus der Erkenntnis heraus, dass der Biodieselanteil im Ablauf gleich mit dem des Zulaufs ist, wurde überlegt, nur den „gefährlichen“ Anteil des KW-Index zu betrachten. Da Biodiesel leicht biologisch abbaubar ist, wurde der Biodieselanteil aus dem KW-Index herausgerechnet und für eine Bewertung des Abscheiders nur die Kohlenwasserstoffe vom Heizöl betrachtet. In den Tabellen 4.1-18 und 4.1-19 wurden die KW-Indices mit dem Heizölanteil multipliziert.

Tab. 4.1-18: KW-Indices nach H 53 ohne Biodieselanteil für die Abläufe der Abscheider in der zweiten Versuchsreihe beim Gemisch mit 5 % Biodiesel

Gemisch 5 % Biodiesel	KW-Index nach H 53 ohne Biodieselanteil [mg/l]		
	Abscheider 301, Kl. II	Abscheider 302, Kl. I	Abscheider 303, Kl. I
Volumenstrom [l/s]			
1,5	25,7	4,0	1,1
2	38,0	1,9	1,0
3	88,4	3,6	0,6
4	104,5	2,4	5,4
6	199,5	(16,4)	9,3

Tab. 4.1-19: KW-Indices nach H 53 ohne Biodieselanteil für die Abläufe der Abscheider in der zweiten Versuchsreihe beim Gemisch mit 60 % Biodiesel

Gemisch 5 % Biodiesel	KW-Index nach H 53 ohne Biodieselanteil [mg/l]		
	Abscheider 301, Kl. II	Abscheider 302, Kl. I	Abscheider 303, Kl. I
Volumenstrom [l/s]			
1,5	48,0	4,4	0,4
2	80,0	6,8	0,4
3	184,0	6,0	0,4
4	124,0	3,8	2,8
6	248,0	(10,9)	6,2

Bei der graphischen Darstellung in Abbildung 4.1-20 sind die Werte für den Gesamt-KW-Index und der um den Biodieselanteil verringerte KW-Index für den ersten Abscheider der Klasse II wiedergegeben.

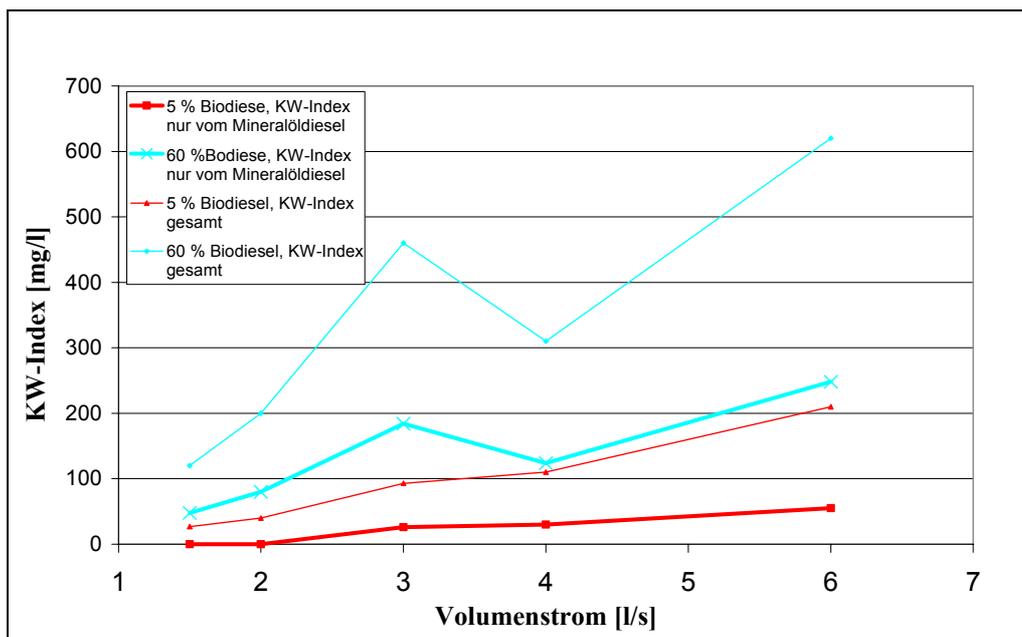


Abb. 4.1-20: KW-Index im Ablauf des ersten Abscheiders der Klasse II, im Vergleich Gesamt-KW-Index und KW-Index vom Mineralöldieselanteil ausgehend

Deutlich ist zu erkennen, dass sich dadurch die Belastungen der Abläufe wesentlich verringern. Für die Mischung mit 5 % Biodiesel liegen die Werte damit immer unterhalb der 100 mg/l-Grenze. Bei einer Vereinbarung, dass nur der „gefährliche“, schwer abbaubare Kohlenwasserstoffanteil vom Mineralöldiesel betrachtet werden würde, würde der getestete Klasse-II-Abscheider den festgelegten Grenzwert einhalten. Bei dem Gemisch mit 60 % Biodiesel trifft dieser Effekt nicht zu. Auch beim Abziehen der errechneten Kohlenwasserstoffe vom Mineralöldiesel werden die Grenzwerte schon bei 3 l/s überschritten.

In der Abbildung 4.1-21 sind die Werte analog für den zweiten Abscheider der Klasse I mit dem PU-Schaum als Koaleszenzmaterial dargestellt.

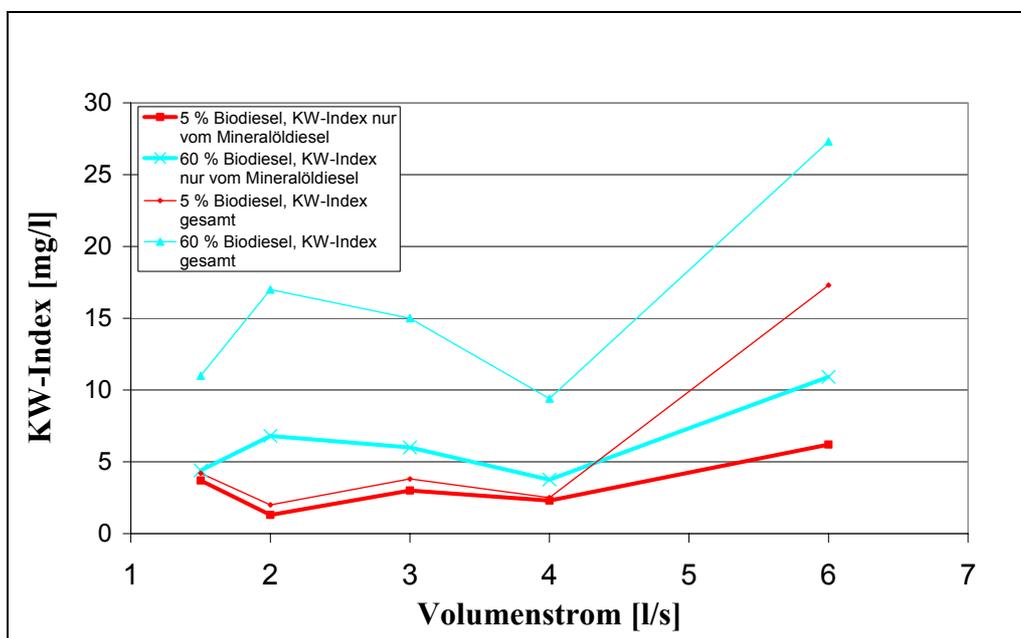


Abb. 4.1-21: KW-Index im Ablauf des Abscheiders der Klasse I mit PU-Schaum als Koaleszenzeinsatz, im Vergleich Gesamt-KW-Index und KW-Index vom Mineralöldieselanteil ausgehend

Auch hier war die deutliche Abnahme der Kohlenwasserstoffe nach dem Abziehen des Biodieselanteils zu erkennen. Um den Grenzwert der Klasse I von 5 mg/l einhalten zu können, hat die ausschließliche Betrachtung der Mineralölkohlenwasserstoffe keinen großen Effekt bei der 5 % Biodieselbeimischung. Deutlicherer Einfluss ist bei 60 % Biodiesel zu erkennen, dort liegt der KW-Index der Prüfung mit dem Volumenstrom von 4 l/s noch unterhalb der Grenze. Eine interessante Erkenntnis zeigt sich bei der Betrachtung der Werte für den dritten Abscheider mit der Spirale, dargestellt in der Abbildung 4.1-22. Dort ist in Hinblick auf die Mineralölkohlenwasserstoffe zu erkennen, dass sich für das 60 % Biodieselgemisch geringere Belastungen als für das Gemisch mit 5 % Biodiesel ergeben.

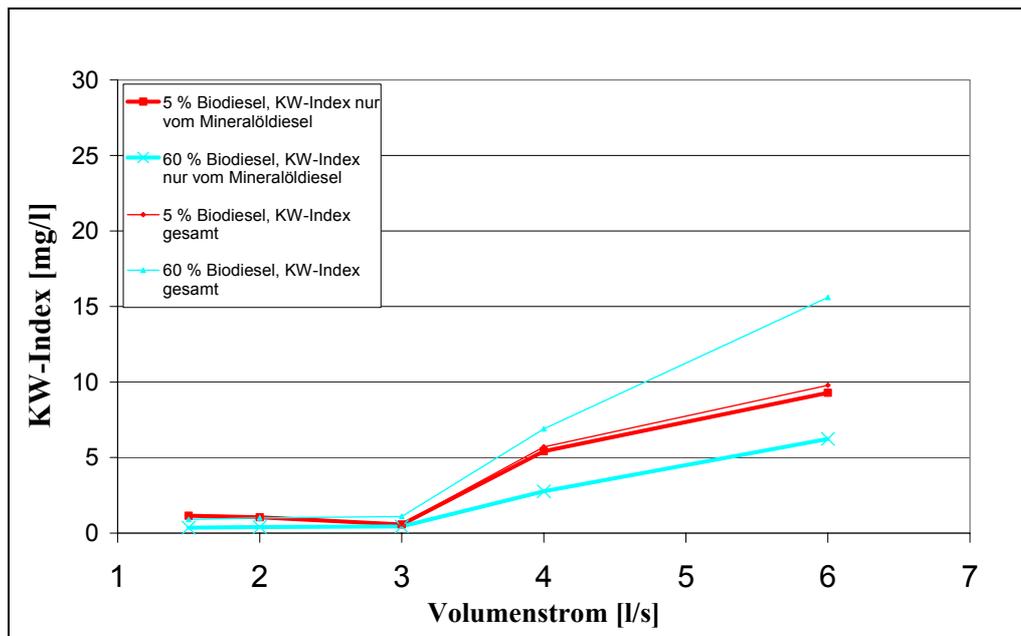


Abb. 4.1-22: KW-Index im Ablauf des Abscheiders der Klasse I mit Spirale als Koaleszenzmaterial, im Vergleich Gesamt-KW-Index und KW-Index vom Mineralöldieselanteil ausgehend

Da sich in den Untersuchungen zur Klärung der biologischen Abbaubarkeit von Biodiesel gezeigt hat, dass Biodiesel leichter abbaubar ist, ist das Herausrechnen der Biodieselskohlenwasserstoffe eine interessante Betrachtung.

Eine Verringerung des Volumenstroms hat gezeigt, dass in der Regel eine niedrigere Belastung der Abläufe zu erreichen ist. Zur Berechnung von Abscheideranlagen bei Zumischung von Biodiesel könnte man daher vorschlagen, die Nenngröße bei Zuflussmöglichkeit von Mineralöl-Biodieselmischungen größer zu wählen als bei ausschließlichem Zulauf von Mineralöldiesel. Dies ist begründet in der höheren Verweilzeit im Abscheider und damit dem Kraftstoff mehr Zeit gegeben wird, sich abzuscheiden. Für Biodiesel in der Reinform (B100) sollten die Zapfsäulen so aufgestellt werden, dass der mögliche Abfluss in ein separates Fangbecken fließt und sich nicht mit Mineralöldiesel vermischen kann.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich die hydraulische Wirksamkeit der Abscheider bei Biodieselmischung verschlechtert. Im Ablauf werden ähnliche große Anteile an Biodiesel und Mineralöldiesel wie im Zulauf gefunden. Nach Klärung der biologischen Abbaubarkeit von Biodiesel kann der KW-Index, vom Mineralöldiesel ausgehend, errechnet werden und dieser für die Berechnung der Abscheidergröße zu Grunde gelegt werden.

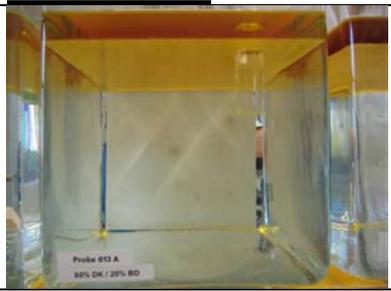
4.2 Standversuche

Die bei den Standversuchen untersuchten Flüssigkeiten veränderten sich in dem Zeitraum von einem Jahr sowohl optisch als auch chemisch und biologisch. In der Tabelle 4.2-1 sind Bilder der Versuche mit Lichteinfluss im Ausgangszustand und am Ende des Projektteils nach einem Jahr für die einzelnen Mischungen abgebildet. Zusätzlich sind die Veränderungen kurz zusammengefasst. Im Anhang 2 sind die Bilder aus der seitlichen Sicht sowie von oben für jeden Monat zu finden.

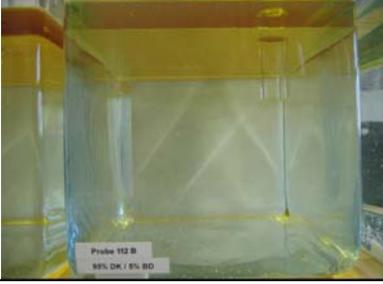
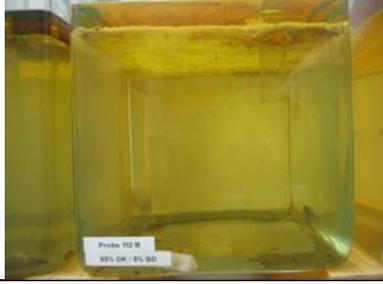
Die Versuche ohne Lichteinfluss zeigten weniger starke Trübungen der Wasserphase als die Versuche mit Lichteinfluss. Trotzdem waren Veränderungen deutlich sichtbar. In der Tabelle 4.2-2 sind die Standversuche ohne Lichteinfluss im Ausgangszustand und nach zwölf Monaten für die einzelnen Mischungen abgebildet und die Veränderungen zusammengefasst. Die parallelen Ansätze A und B sind untereinander dargestellt, so dass ein Vergleich der beiden Parallelansätze möglich ist. Für die Ansätze A und B ergaben sich teilweise unterschiedliche Veränderungen im Laufe der Zeit.

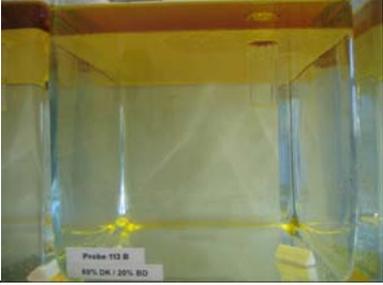
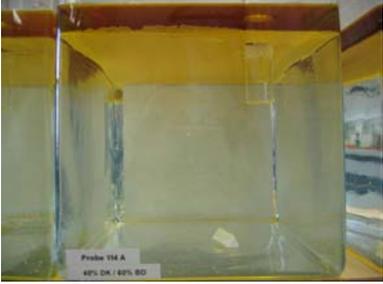
Die Veränderungen in der Wasserphase waren stärker als in der Leichtphase. Optische Veränderungen waren in beiden Phasen deutlich sichtbar. Zwischen den beiden Phasen bildete sich eine dünne Schicht aus, in der Bakterien angesiedelt waren. Teilweise waren auf dieser Schicht rote und dunkle schimmelartige Stellen zu finden.

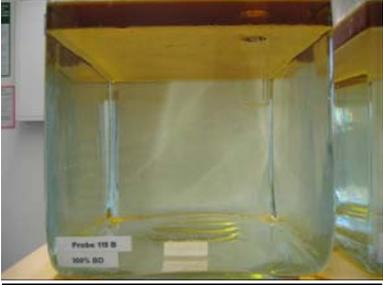
Tab. 4.2-1: Optische Veränderungen der Standversuche mit Lichteinfluss über ein Jahr

Ausgangszustand	Veränderungen	Nach 12 Monaten
0 % Biodiesel		
	<ul style="list-style-type: none"> - Schichtbildung zwischen den Phasen nach 1. Monat zu erkennen - Wasserphase verfärbt sich mit der Zeit immer mehr - Leichtphase wird dunkler 	
5 % Biodiesel		
	<ul style="list-style-type: none"> - Schichtbildung zwischen den Phasen nach 1. Monat zu erkennen - Wasserphase verfärbt sich mit der Zeit immer mehr - Leichtphase wird dunkler 	
20 % Biodiesel		
	<ul style="list-style-type: none"> - Schichtbildung zwischen den Phasen nach 1. Monat zu erkennen - Wasserphase verfärbt sich mit der Zeit immer mehr - Leichtphase wird dunkler - Bildung der roten Flecken an der Grenzschicht zwischen den Phasen nach dem 4. Monat 	
60 % Biodiesel		
	<ul style="list-style-type: none"> - Schichtbildung zwischen den Phasen nach 1. Monat zu erkennen - Trübung der Wasserphase ab 2. Monat. Rückbildung ab 5. Monat, bis 8. Monat fast klar, dann starke Trübung - Leichtphase wird heller ab 8. Monat 	
100 % Biodiesel		
	<ul style="list-style-type: none"> - Schichtbildung zwischen den Phasen nach 1. Monat - Trübung der Wasserphase setzt sofort ein, aber leichter als bei den anderen Versuchen, ab 9. Monat ist stärkere Trübung zu finden, diese nimmt zu - Leichtphase ändert seine Farbe hin zu gelb ab 9. Monat - ab 3. Monat sind schwarze Stellen an der Grenzschicht der Phasen zu sehen 	

Tab. 4.2-2: Optische Veränderungen der Standversuche Versuchsreihe A und B ohne Lichteinfluss über ein Jahr

Ausgangszustand	Veränderungen	Nach 12 Monaten
<u>0 % Biodiesel</u>		
<p>Ansatz A:</p> 	<p>Ansatz A:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Schichtbildung zwischen den Phasen nach 1. Monat zu erkennen - direktes Einsetzen der Trübung in der Wasserphase, nimmt mit der Zeit zu, geht von gelblich bis orange - Leichtphase wird dunkler 	<p>Ansatz A:</p> 
<p>Ansatz B:</p> 	<p>Ansatz B:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Schichtbildung zwischen den Phasen nach 1. Monat zu erkennen - direktes Einsetzen der Trübung in der Wasserphase, nimmt mit der Zeit zu, geht von gelblich bis orange - Leichtphase wird dunkler 	<p>Ansatz B:</p> 
<u>5 % Biodiesel</u>		
<p>Ansatz A:</p> 	<p>Ansatz A:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Schichtbildung zwischen den Phasen nach 1. Monat zu erkennen - direktes Einsetzen der Trübung in der Wasserphase, nimmt mit der Zeit zu, geht von gelblich bis orange - nach 4. Monat dunkle Flecken an Phasengrenzschicht 	<p>Ansatz A:</p> 
<p>Ansatz B:</p> 	<p>Ansatz B:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Schichtbildung zwischen den Phasen nach 1. Monat zu erkennen - direktes Einsetzen der Trübung in der Wasserphase, nimmt erst zu, dann wieder ab, gelbliche Farbe - nach 4. Monat dunkle Flecken an Phasengrenzschicht 	<p>Ansatz B:</p> 

20 % Biodiesel		
<p>Ansatz A:</p> 	<p>Ansatz A:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Schichtbildung zwischen den Phasen nach 1. Monat zu erkennen - direktes Einsetzen der Trübung in der Wasserphase, gelbliche Farbe - nach 3. Monat Entstehung von dunklen Flecken an Phasengrenzschicht 	<p>Ansatz A:</p> 
<p>Ansatz B:</p> 	<p>Ansatz B:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Schichtbildung zwischen den Phasen nach 1. Monat zu erkennen - direktes Einsetzen der Trübung in der Wasserphase, gelbliche Farbe - nach 3. Monat Entstehung von dunklen Flecken an Phasengrenzschicht 	<p>Ansatz B:</p> 
60 % Biodiesel		
<p>Ansatz A:</p> 	<p>Ansatz A:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Schichtbildung zwischen den Phasen nach 1. Monat zu erkennen - direktes Einsetzen der Trübung in der Wasserphase, gelbliche Farbe, bildet sich zeitweise wieder zurück - nach 7. Monat Entstehung von dunklen Flecken an Phasengrenzschicht 	<p>Ansatz A:</p> 
<p>Ansatz B:</p> 	<p>Ansatz B:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Schichtbildung zwischen den Phasen nach 1. Monat zu erkennen - direktes Einsetzen der Trübung in der Wasserphase, gelbliche Farbe - nach 4. Monat Entstehung von dunklen Flecken an Phasengrenzschicht, erst wenig, ab 9. Monat deutlicher 	<p>Ansatz B:</p> 

100 % Biodiesel		
<p>Ansatz A:</p> 	<p>Ansatz A:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Schichtbildung zwischen den Phasen nach 1. Monat direktes Einsetzen der Trübung in der Wasserphase, gelbliche Farbe, nimmt wieder leicht ab 5. Monat - nach 4. Monat Entstehung von dunklen Flecken an Phasengrenzschicht ab 8. Monat 	<p>Ansatz A:</p> 
<p>Ansatz B:</p> 	<p>Ansatz B:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Schichtbildung fast direkt nach Versuchsstart - direktes Einsetzen der Trübung in der Wasserphase, gelbliche Farbe - nach 8. Monat Entstehung von dunklen Flecken an Phasengrenzschicht ab 8. Monat 	<p>Ansatz B:</p> 

Zusätzlich wurden die Trübung und die Farbe der Wasserphasen bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4.2-3 zu finden. Bei der Trübung wurde die unfiltrierte Probe untersucht, wodurch es zum Teil zu starken Schwankungen der Werte kam.

Tab. 4.2-3: Farbe und Trübung der Wasserphase aus den Standversuchen

Biodieselanteil	Farbe			Trübung NTU
	Extinktion bei 620 nm	Extinktion bei 525 nm	Extinktion bei 436 nm	
0 %, hell	18,62	28,62	45,12	97
5 %, hell	43,94	47,94	47,60	384
20 %, hell	23,56	35,34	52,76	345
60 %, hell	27,54	39,02	50,88	360
100 %, hell	23,92	31,76	44,22	176
0 %, dunkel A	0,66	1,70	5,58	0
5 %, dunkel A	1,76	2,86	5,12	0
20 %, dunkel A	1,46	2,10	3,88	1,9
60 %, dunkel A	1,94	2,80	4,56	0,1
100 %, dunkel A	3,48	4,60	6,90	35
0 %, dunkel B	0,76	1,54	4,92	0,4
5 %, dunkel B	0,70	0,96	1,82	0
20 %, dunkel B	2,28	3,00	4,60	14
60 %, dunkel B	2,96	4,08	6,30	12
100 %, dunkel B	Probe mit Biodiesel verunreinigt			

Untersuchungen mit dem Mikroskop konnten Bakterien nachweisen. In der Abbildung 4.2-1 sind einige Mikroskopaufnahmen aus der Wasserphase und Teile der genannten Schicht zwischen den beiden Phasen zu sehen. Bei den Standversuchen mit 100 % Biodiesel kam es zu einer Bildung von weißen flächigen Flocken, die sich offenbar von der Schicht zwischen den beiden Flüssigkeitsphasen abgelöst hatten.

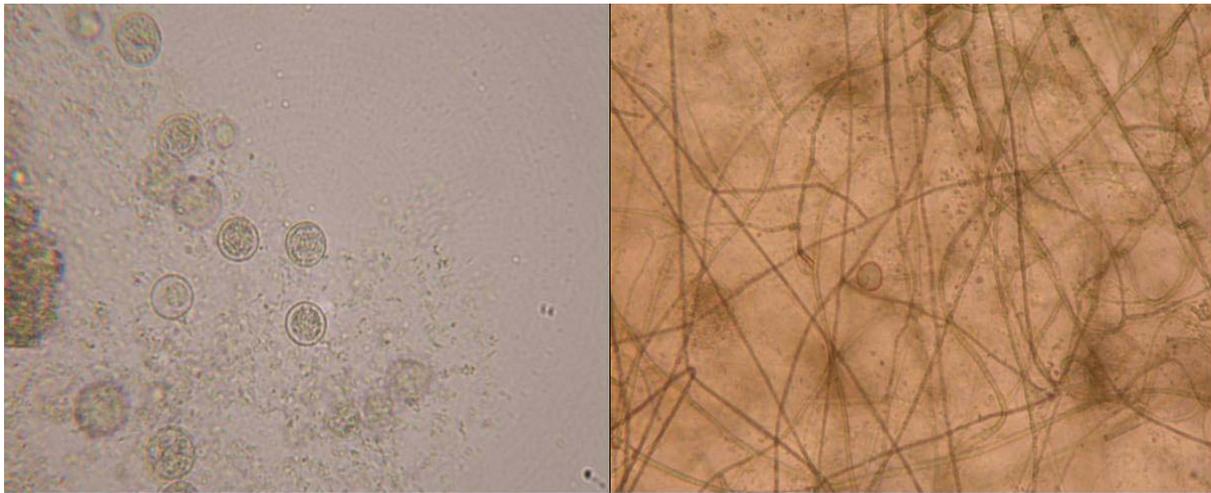


Abb. 4.2-1: Aufnahmen des Wassers mit weißen Flocken (links, Vergrößerung ca. 400fach) und Schleim aus Standrohr (rechts, Vergrößerung ca. 200fach) beim Standversuch mit 100 % Biodiesel unter Lichteinfluss

Das Ausbilden dieser Schicht zwischen den beiden Phasen wurde auch in einer Studie an der Universität Oldenburg von der Arbeitsgruppe Mikrobiologie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Karl-Heinz Blotevogel beobachtet, wie schon in Kapitel 2.4 beschrieben worden ist. In Versuchen zum Langzeitlagerverhalten von reinen Rapsölmethylestern und von unterschiedlichen Mischungen aus herkömmlichem Diesel und Biodiesel wurde das Wachstum von natürlich vorkommenden Mikroorganismen untersucht. Es wurde festgestellt, dass an der Grenzfläche von Wasser und Kraftstoff Mikroorganismen leben und sich vermehren. Bereits eine geringe Biodieselbeimischung führt zu einem drastischen Anstieg der bakteriellen Keimzahl und zu einem verstärkten Wachstum von Pilzen. Dieses hat einen guten biologischen Abbau der Biodieselskomponenten zur Folge. Die Mikroorganismen können diese Substanzen auch unter sauerstofffreien Bedingungen verwerten [18]. Diese in der genannten Studie gewonnenen Erkenntnisse fanden sich auch in Versuchen an der Fachhochschule Münster wieder. Von dem Institut für Hygiene der Universitätsklinik Münster wurden das Wachstum auf Columbiablut- und Schädlerplatten untersucht. Die Ergebnisse zeigten ein Wachstum ausschließlich unter aeroben Bedingungen. Eine mikroskopische Analyse ergab, dass es sich bei den Bakterien um Sporenbildner von vier bis fünf unterschiedlichen Spezies handelt.

Neben den optischen waren besonders die chemischen Veränderungen der Standversuche an der Fachhochschule Münster von Interesse. Die genommenen Proben der Wasserphase wurden auf

- Temperatur
- Leitfähigkeit
- pH-Wert
- Redoxpotential
- CSB
- TOC
- TC
- Kohlenwasserstoff-Index nach H 53 ohne Clean-up-Schritt
- und kurzkettige organische Säuren

untersucht. Für die Proben aus der leichten Phase wurden die Neutralisationszahlen bestimmt. Diese gaben Aufschluss über eine Hydrolyse des Biodieselanteils. Bei Betrachtung der Abbildungen 4.2-2 und 4.2-3 fällt auf, dass sich die Neutralisationszahlen bei einer Biodieselbeimischung von 0 % und 5 % kaum verändert haben.

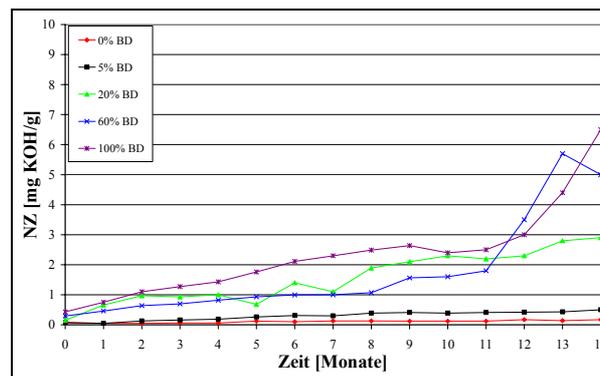


Abb. 4.2-2: Verläufe der Neutralisationszahlen für die Versuchsreihe mit Lichteinfluss

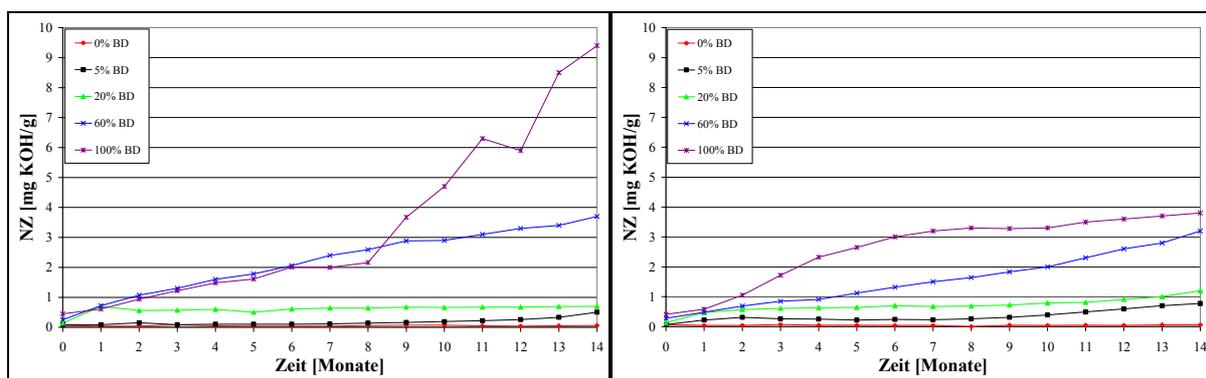


Abb. 4.2-3: Verläufe der Neutralisationszahlen für die Versuchsreihen ohne Lichteinfluss (links Ansatz A, rechts Ansatz B)

Die deutlichste Veränderung der Neutralisationszahl war bei reinem Biodiesel zu finden. Stark ansteigende Entwicklungen traten aber auch bei den Gemischen mit 20 % und 60 %

Biodieselbeimischung in den Versuchsreihen mit Lichteinfluss auf. Bei den Versuchen ohne Lichteinfluss änderten sich die Neutralisationszahlen der Gemische mit 100 % Biodiesel und 60 % Biodieselbeimischung deutlich. Das bestärkte die Vermutung, dass die Neutralisationszahl sich aufgrund der Hydrolyse des Biodiesels änderte. Die Titrationskurven zeigten, dass die Neutralisationszahl ausschließlich durch die Fettsäuren zustande kam und keine starken Säuren beteiligt waren.

Es ist auffällig, dass die parallelen Ansätze A und B ohne Lichteinfluss Abweichungen bei den Beimischungen von 60 % und 100 % Biodiesel zeigten. Dieses unterschiedliche Verhalten der gleichen Versuchsreihen trat auch bei anderen Analyseparametern auf.

In der Wasserphase ergaben sich bei Kontrolle der Temperatur keinerlei Besonderheiten. Im Gegensatz dazu war die Entwicklung der Leitfähigkeit schwieriger zu erklären.

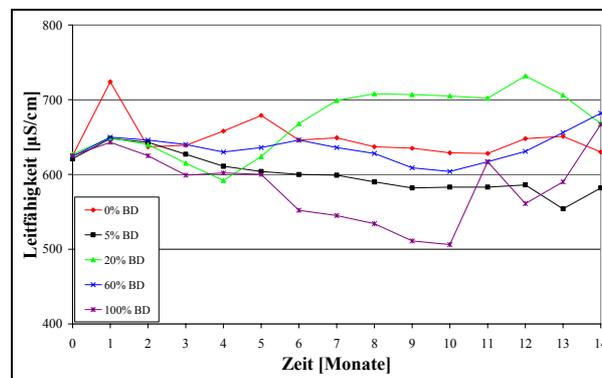


Abb. 4.2-4: Verläufe der Leitfähigkeiten für die Versuchsreihe mit Lichteinfluss

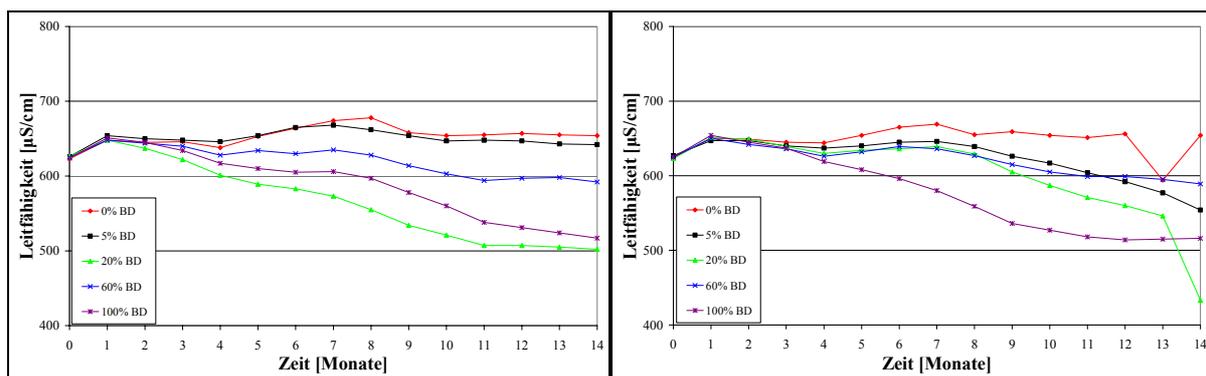


Abb. 4.2-5: Verläufe der Leitfähigkeiten für die Versuchsreihen ohne Lichteinfluss (links Ansatz A, rechts Ansatz B)

Bei relativ hoher Grundleitfähigkeit, hervorgerufen durch das verwendete Trinkwasser, stieg die Leitfähigkeit bei der Versuchsreihe mit Lichteinfluss bei einigen Dieselmischungen an, bei anderen fiel sie. Dargestellt ist der Verlauf dieses Versuchs in Abbildung 4.2-4. Bei den Versuchsreihen ohne Lichteinfluss war ein abnehmender Trend der Leitfähigkeit zuerkennen,

dargestellt in Abbildung 4.2-5. Dieser war erstaunlich, denn aufgrund des Nachweises kurz-kettiger organischer Säuren, auf die später noch eingegangen wird, war eine Leitfähigkeitszunahme zu erwarten. Eine Systematik zwischen Biodieselanteil und Leitfähigkeit war nicht zu erkennen. Es konnte lediglich festgestellt werden, dass sich die Leitfähigkeit mit der Zeit veränderte.

Weniger stark änderte sich der pH-Wert der Wasserphase über den betrachteten Zeitraum. In der Abbildung 4.2-6 und 4.2-7 ist zu erkennen, dass der pH-Wert erst nach acht bis neun Monaten abnahm. Eine Ausnahme bildete die Probe mit einer Biodieselbeimischung von 20 % unter Lichteinfluss. In diesem Fall sank der pH-Wert schon nach wenigen Monaten im Vergleich zu den anderen Proben drastisch. Die Anomalie dieser Mischung konnte in der folgenden Betrachtung mehrfach beobachtet werden. Der pH-Wert des 60 %igen Gemisches sinkt nach dem zehnten Monat wie das Gemisch mit 20 % Biodiesel ebenfalls stark.

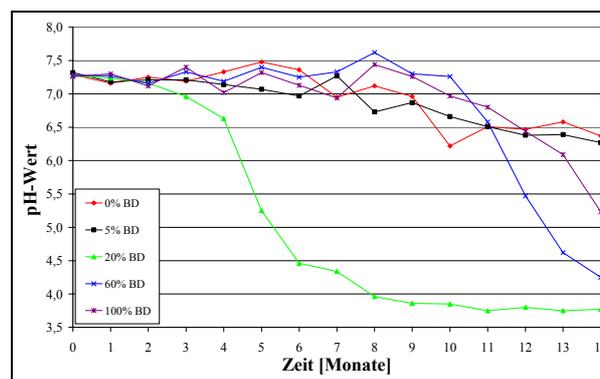


Abb. 4.2-6: Verläufe der pH-Werte für die Versuchsreihe mit Lichteinfluss

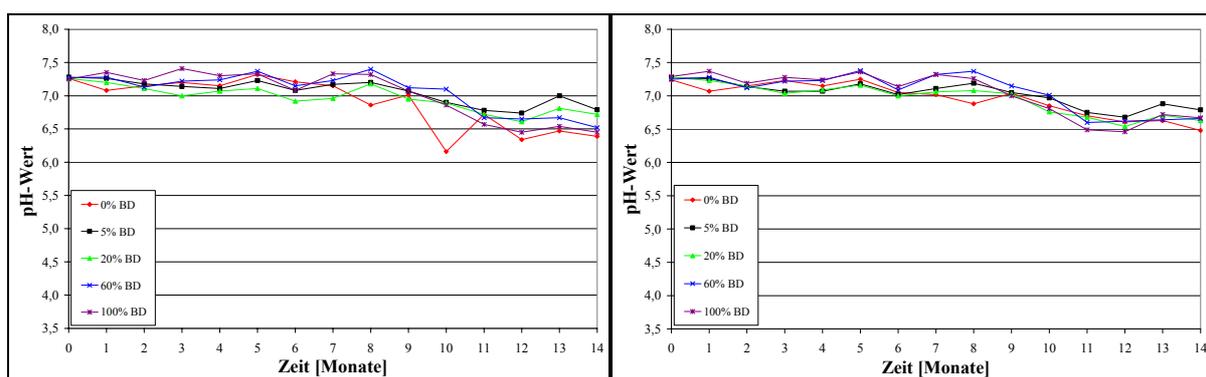


Abb. 4.2-7: Verläufe der pH-Werte für die Versuchsreihen ohne Lichteinfluss (links Ansatz A, rechts Ansatz B)

Bei Analyse des Redoxpotentials in den Abbildungen 4.2-8 und 4.2-9 fiel wieder die Mischung mit 20 % Biodiesel bei der hellen Versuchsreihe auf. Diese wich analog zum pH-Wert nach wenigen Monaten stark von den anderen ab. Das gleiche Verhalten, aber zeitlich verzögert, zeigte auch das Gemisch mit 60 % Biodiesel.

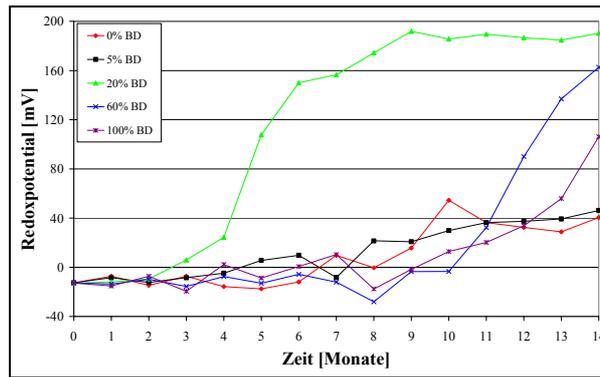


Abb. 4.2-8: Verläufe der Redoxpotentiale für die Versuchsreihe mit Lichteinfluss

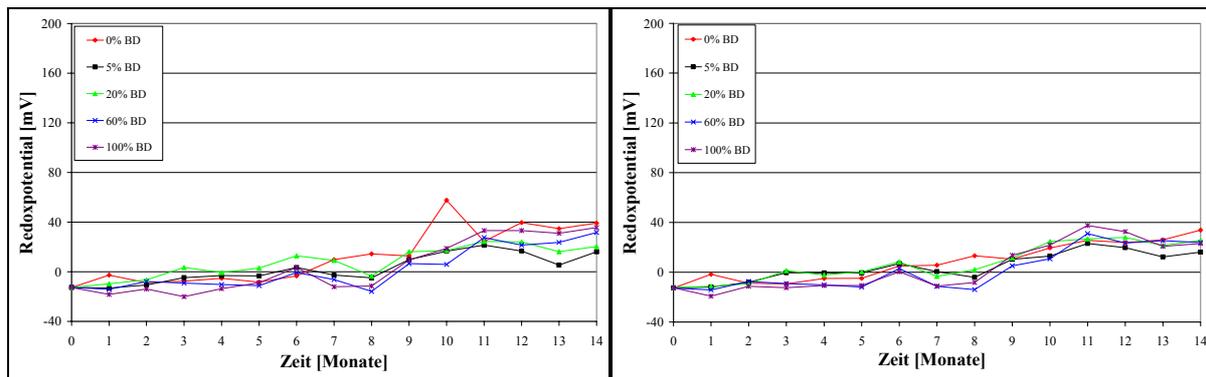


Abb. 4.2-9: Verläufe der Redoxpotentiale für die Versuchsreihen ohne Lichteinfluss (links Ansatz A, rechts Ansatz B)

Ansonsten änderten sich die Redoxpotentiale unter den einzelnen Mischungen nur gering. Ab dem achten Monat stiegen die Werte leicht an. Kleine Abweichungen, wie beispielsweise bei der Probe mit 100 % Mineralöldiesel im Ansatz A ohne Lichteinfluss im zehnten Monat, könnten auch von Messungenauigkeiten herrühren. Auffällig war die Korrelation zwischen pH-Wert und Redoxpotential. Wird das Redoxpotential über den pH-Wert aufgetragen, erhält man die drei Korrelationsgeraden in den Abbildungen 4.2-10 und 4.2-11.

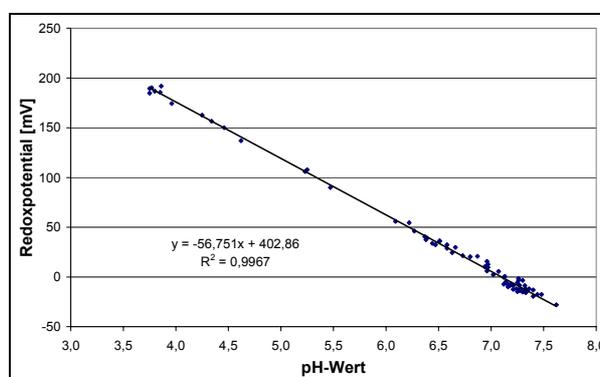


Abb. 4.2-10: Korrelation zwischen Redoxpotential und pH-Wert bei der Versuchsreihe mit Lichteinfluss

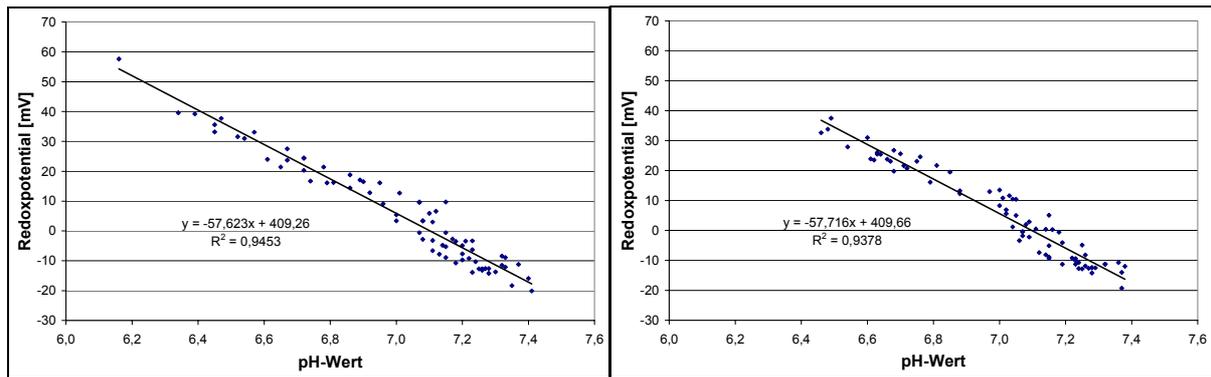


Abb. 4.2-11: Korrelationen zwischen Redoxpotential und pH-Wert bei den Versuchsreihen ohne Lichteinfluss (links Ansatz A, rechts Ansatz B)

Bei der Versuchsreihe unter Lichteinfluss ist der Regressionskoeffizient der Gerade größer. Für die Versuche ohne Lichteinfluss ergab sich ein kleinerer Regressionskoeffizient, es kann jedoch immer noch von einem starken Zusammenhang der beiden Werte gesprochen werden. Die CSB-Werte wurde bei dieser Untersuchungsreihe mit Dr. Lange Küvettentest bestimmt, weil sich bei einem Vergleich eine hohe Korrelation (Korrelationskoeffizient von 0,996) zwischen CSB_{DIN} und $CSB_{Küvettentest}$ zeigte. Bei Betrachtung des CSB in den Abbildungen 4.2-12 und 4.2-13 fallen deutliche Unterschiede zwischen den Proben mit und ohne Lichteinfluss auf: Lag die maximale Belastung des Wassers im Versuch unter Lichteinfluss bei ca. 3.500 mg/l, so überschritten die Belastungen bei den Versuchsreihen ohne Licht lediglich einmal eine Konzentration von 600 mg/l. Es sei hier darauf hingewiesen, dass die Skalierung der Ordinate für die Versuche mit und ohne Lichteinfluss unterschiedlich gewählt wurde. Das Verhalten der Gemische untereinander war ebenfalls vom Licht abhängig. Unter Lichteinfluss waren die höchsten Belastungen des Wassers bei einer Biodieselbeimischung von 5 % und 20 % zu finden.

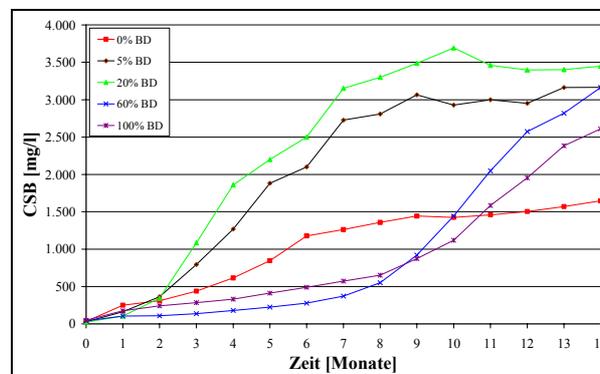


Abb. 4.2-12: Verläufe der CSB-Werte für die Versuchsreihe mit Lichteinfluss

Dagegen verliefen bei den zwei Versuchsansätzen ohne Lichteinfluss die Mischungen mit 0 %, 5 % und 20 % ähnlich. Bei diesen Gemischen stieg der CSB innerhalb des ersten Monats auf 100 mg/l, danach veränderte sich der CSB-Wert kaum noch. Die Mischung mit 60 % Biodiesel bzw. der reine Biodiesel erreichte wesentlich höhere CSB-Werte und damit eine größere Belastungen.

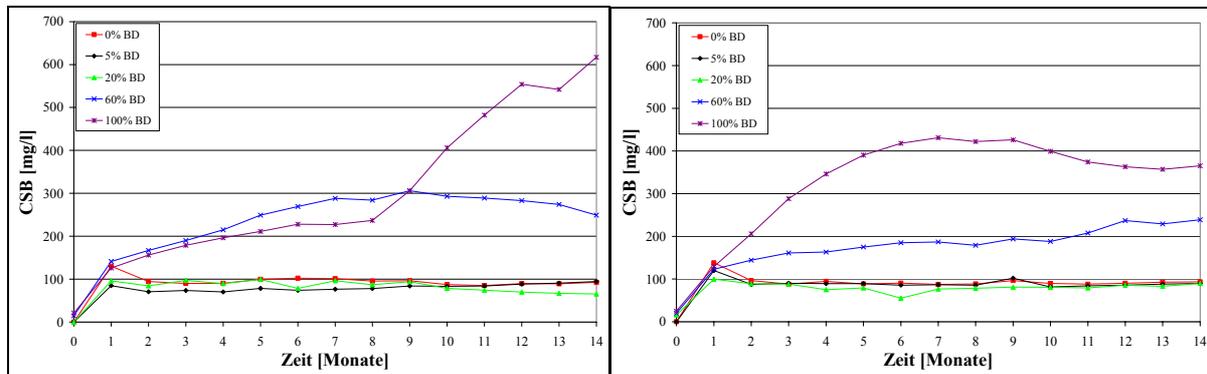


Abb. 4.2-13: Verläufe der CSB-Werte für die Versuchsreihen ohne Lichteinfluss (links Ansatz A, rechts Ansatz B)

Zusätzlich fielen wieder die Unterschiede der parallelen Ansätze ohne Lichteinfluss auf. Diese waren hauptsächlich bei hohen Biodieselanteilen zu finden. Wahrscheinlich entstanden die Unterschiede durch abweichende Entwicklung der Biologie in den Standversuchen, worauf später noch eingegangen wird.

Ähnlich zum CSB verlaufen die Werte von TOC und TC in den Abbildungen 4.2-14, 4.2-15, 4.2-18 und 4.2-19. Generell waren die Belastungen unter Lichteinwirkung größer. Hierbei zeigten die Mischungen mit 5 % und 20 % Biodiesel die höchsten TOC-Werte, die der anderen Mischungen stiegen langsamer im Laufe der Zeit an. Dagegen ergab sich bei den Versuchen ohne Lichteinfluss für die Biodieselbeimischung von 0 %, 5 % und 20 % ein Anstieg auf 20 mg/l im ersten Monat, danach blieben die Werte nahezu konstant. Die beiden anderen Mischungen mit größeren Biodieselanteilen hatten einen höheren TOC-Wert, aber auch hier verliefen die Parallelansätze nicht gleich. Bei der Darstellung des TOC wurden wieder die Skalierungen der Ordinate für die Versuche mit und ohne Lichteinwirkung unterschiedlich gewählt.

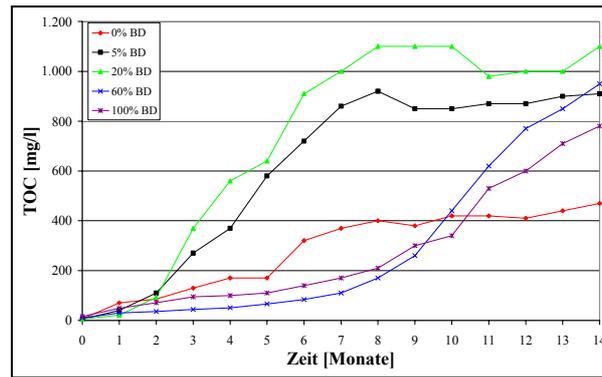


Abb. 4.2-14: Verläufe der TOC-Werte für die Versuchsreihe mit Lichteinfluss

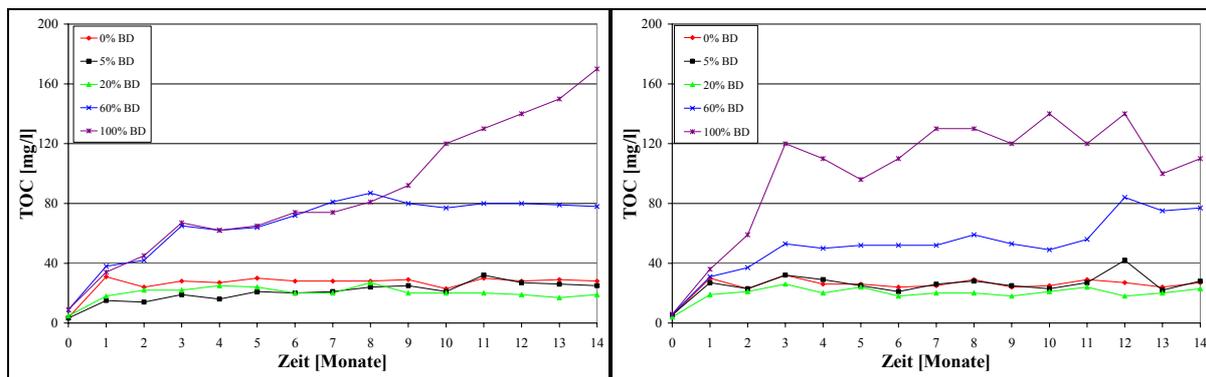


Abb. 4.2-15: Verläufe der TOC-Werte für die Versuchsreihen ohne Lichteinfluss (links Ansatz A, rechts Ansatz B)

Die ähnlichen Verläufe der CSB- zu den TOC-Werten lassen sich in den Abbildungen 4.2-16 und 4.2-17 erkennen, in denen die beiden Werte gegeneinander aufgetragen wurden. Die Korrelation war bei niedrigen CSB- und TOC-Werten sehr gut, bei höheren nahm sie etwas ab.

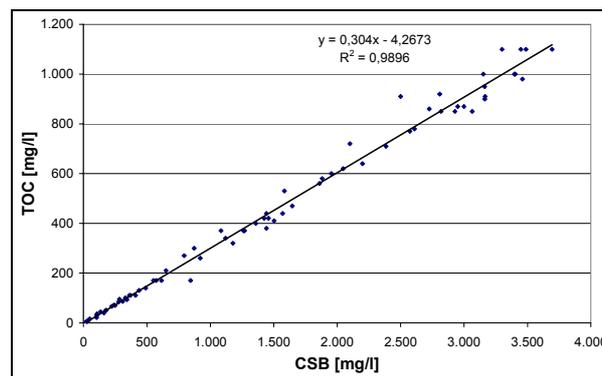


Abb. 4.2-16: Korrelation zwischen TOC- und CSB-Wert bei der Versuchsreihe mit Lichteinfluss

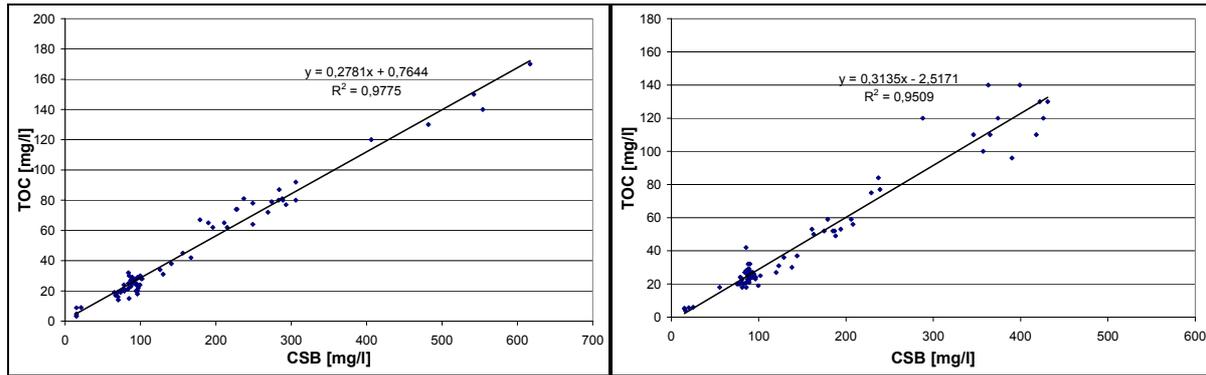


Abb. 4.2-17: Korrelationen zwischen TOC- und CSB-Wert bei den Versuchsreihen ohne Lichteinfluss (links Ansatz A, rechts Ansatz B)

Die TC-Werte verliefen analog zu denen des TOC, lediglich die anorganische Belastung des benutzten Trinkwassers spielte zusätzlich beim TC eine Rolle. In den Abbildungen 4.2-18 und 4.2-19 ist die Entwicklung der TC-Werte für die verschiedenen Versuche zu sehen.

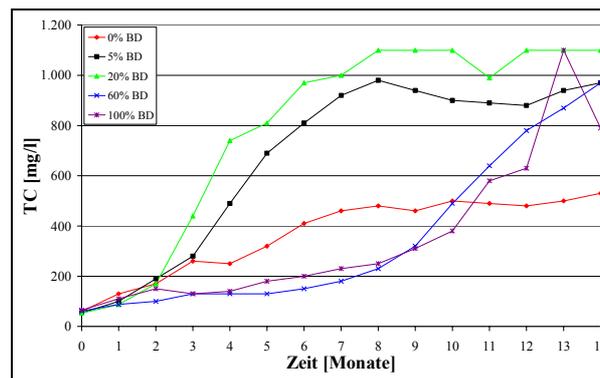


Abb. 4.2-18: Verläufe der TC-Werte für die Versuchsreihe mit Lichteinfluss

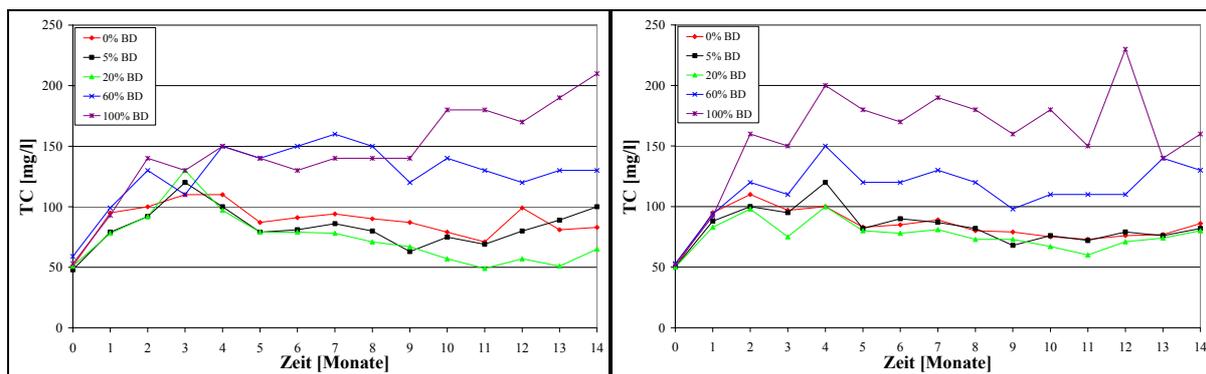


Abb. 4.2-19: Verläufe der TC-Werte für die Versuchsreihen ohne Lichteinfluss (links Ansatz A, rechts Ansatz B)

Anorganischen Kohlenstoffverbindungen im Trinkwasser, wie z.B. Kalk, lassen die TC-Verläufe ohne Licht scheinbar unterschiedlich zum CSB verlaufen. Dies ist auch in den Korrelationsdiagrammen in den Abbildungen 4.2-20 und 4.2-21 zu erkennen.

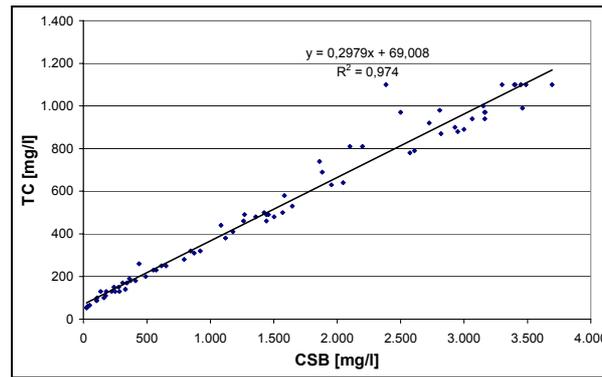


Abb. 4.2-20: Korrelation zwischen TC- und CSB-Wert bei der Versuchsreihe mit Lichteinfluss

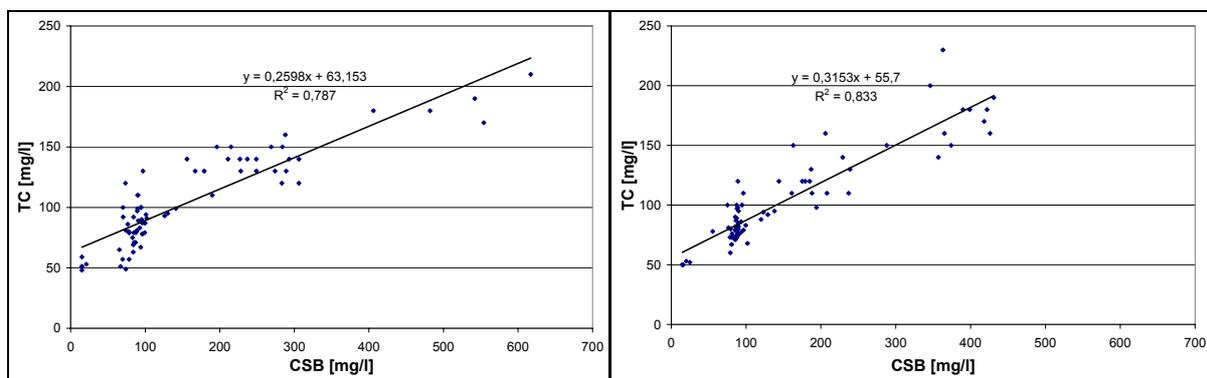


Abb. 4.2-21: Korrelationen zwischen TC- und CSB-Wert bei den Versuchsreihen ohne Lichteinfluss (links Ansatz A, rechts Ansatz B)

Bei der Korrelationsgeraden für die Versuchsreihe mit Lichteinfluss ergab sich ein relativ hoher Regressionswert, bei den beiden Versuchsreihen ohne Lichteinfluss kann nicht mehr von einer hohen Korrelation gesprochen werden. Wahrscheinlich steigen die Anteile an anorganischem Kohlenstoff in Folge des biologischen Abbaus.

Zusammenfassend betrachtet, spiegelten die drei Summenparameter CSB, TOC und TC die Gesamtverschmutzung des Wassers mit Kohlenstoffverbindungen gut wider. Dabei wurden alle Arten von Kohlenstoffen erfasst. Um eine Beurteilung der „gefährlichen“ Kohlenwasserstoffe aus Dieselkraftstoff vornehmen zu können, wurde der Kohlenwasserstoff-Index nach H 53 ohne Clean-up-Schritt über eine Florisil-Säule bestimmt. Auf den Clean-up-Schritt wurde verzichtet, um auch die vom Biodiesel stammenden Kohlenwasserstoffe erfassen zu können. Die Abbildungen 4.2-22 und 4.2-23 zeigen die Veränderungen der Kohlenwasserstoff-Indices der Standversuche über vierzehn Monate.

Bei den Versuchen mit Lichteinfluss ergaben sich nachvollziehbare Werte für die mineralöldieselhaltigen Mischungen. Die Kohlenwasserstoff-Indices von reinem Mineralöldiesel und vom Gemisch mit 5 % Biodiesel verliefen fast gleich. Bei der 20 % Biodieselbeimischung

war die Entwicklung des Kohlenwasserstoff-Index etwas und bei der mit 60 % deutlich geringer. Fraglich waren die ab dem achten Monat springenden Werte bei reinem Biodiesel. Zu erwarten war, dass ein Übergang von Biodiesel in die Wasserphase nur in Form von Abbauprodukten stattgefunden hat und diese mit der Analysemethode nicht erfasst worden sind. Die Tatsache, dass die Kohlenwasserstoff-Indices nicht stetig anstiegen, sondern sich Sprünge ergaben, machte es notwendig, den Grund für die erhöhten Werte an einer anderen Stelle zu suchen. Bei den Versuchen ohne Lichteinfluss waren die Kohlenwasserstoff-Indices sehr gering, mit Ausnahme des 100 % Biodiesels. Bei beiden Ansätzen waren ähnliche Sprünge wie bei dem Versuchansatz mit Lichteinfluss zu sehen.

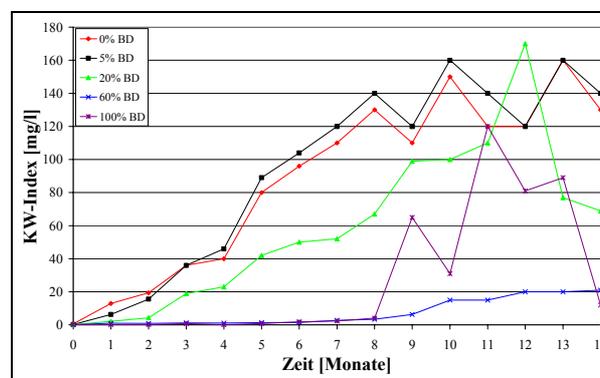


Abb. 4.2-22: Verläufe der Kohlenwasserstoff-Indices für die Versuchsreihe mit Lichteinfluss

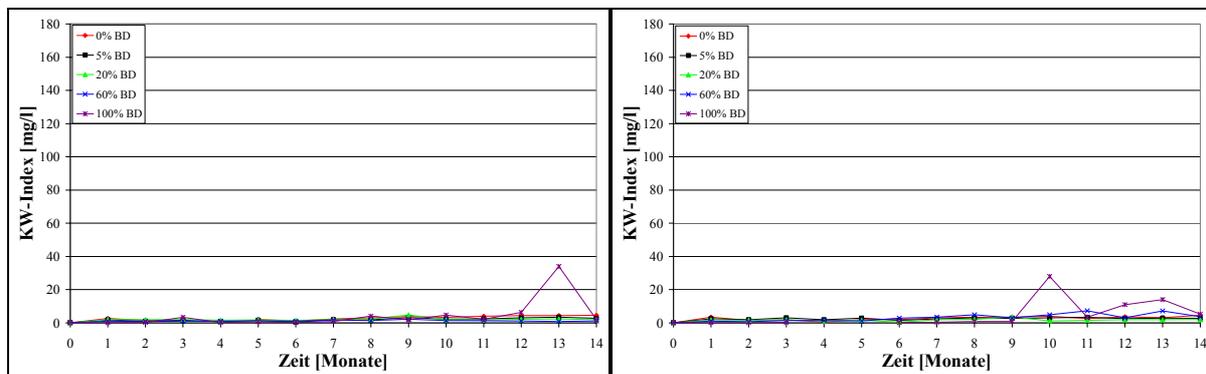


Abb. 4.2-23: Verläufe der Kohlenwasserstoff-Indices für die Versuchsreihen ohne Lichteinfluss (links Ansatz A, rechts Ansatz B)

Bei diesen beiden Proben war die Menge der in der Wasserphase schwimmenden weißen Flocken sehr hoch. Daher wurde vermutet, dass je nachdem wie viele Flocken bei der Probenahme mit in die Flasche abgefüllt wurden, die Kohlenwasserstoffbelastung höher lag. Beispielsweise könnte der Biodiesel an den Flocken angelagert sein. Würden die Flocken in die Wasserphase sinken, so würde Biodiesel ins Wasser gelangen. Zur Bestätigung dieser Vermutung wurden zwei Proben von dem 100 % Biodieselstandversuch mit Lichteinfluss

Tab. 4.2-6: Übersicht über die kurzkettigen organischen Säuren aus den Standversuchen nach fünf bis vierzehn Monaten für das Gemisch mit 20 % Biodiesel

Gemisch: 20 % BD	Monat	mit Leichteinfluss														A ohne Lichteinfluss														B ohne Lichteinfluss													
		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14												
Essigsäure	mg/l	11,5	22	25	28	21	34	48	48	58	54	<2	<2	<2	<2	<2	<2	2,4	2,8	2,4	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	4,3	4	3,1											
Propionsäure	mg/l	<2	32	31	32	33	33	40	40	52	46	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2											
n-Buttersäure	mg/l	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2											
iso-Buttersäure	mg/l	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2											
Valeriansäure	mg/l	<2	3,2	5,1	6	6,1	6,4	8,3	9,3	11	11	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2											
Capronsäure	mg/l	14,7	31	38	42	44	46	64	60	73	73	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2											

Tab. 4.2-7: Übersicht über die kurzkettigen organischen Säuren aus den Standversuchen nach fünf bis vierzehn Monaten für das Gemisch mit 60 % Biodiesel

Gemisch: 60 % BD	Monat	mit Leichteinfluss														A ohne Lichteinfluss														B ohne Lichteinfluss													
		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14												
Essigsäure	mg/l	<2	4,1	4	13	7,6	21	30	43	52	59	<2	<2	<2	<2	<2	<2	20	28	39	37	<2	5,8	8,4	7,9	5,3	27	47	57	74	73												
Propionsäure	mg/l	<2	<2	<2	<2	8,7	14	30	43	57	56	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2											
n-Buttersäure	mg/l	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2											
iso-Buttersäure	mg/l	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2											
Valeriansäure	mg/l	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	3	4,3	4,7	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2											
Capronsäure	mg/l	<2	<2	<2	<2	2,1	5,6	15	24	32	37	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2											

Tab. 4.2-8: Übersicht über die kurzkettigen organischen Säuren aus den Standversuchen nach fünf bis vierzehn Monaten für das Gemisch mit 100 % Biodiesel

Gemisch: 100 % BD	Monat	mit Leichteinfluss														A ohne Lichteinfluss														B ohne Lichteinfluss													
		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14												
Essigsäure	mg/l	15,9	23	23	27	31	47	54	61	69	62	9,74	32	32	26	24	34	32	43	57	72	-	7,5	25	36	34	57	69	64	59	38												
Propionsäure	mg/l	<2	<2	<2	<2	<2	9,2	19	34	56	55	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	2,1	<2	6,1	-	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	2,8	<2	<2											
n-Buttersäure	mg/l	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	-	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2											
iso-Buttersäure	mg/l	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	-	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2											
Valeriansäure	mg/l	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	2,1	3,4	3,5	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	-	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2											
Capronsäure	mg/l	<2	<2	<2	<2	<2	2,5	6,2	11	19	26	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	-	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2											

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass von der über dem Wasser befindlichen Leichtphase Belastungen in Form von unterschiedlichen Kohlenwasserstoffen in die Wasserphase übergingen. Zusätzlich bildete sich eine Biologie aus, die zu einem Abbau der Ölphase führte. Der Abbau wurde bei größeren Anteilen an Biodiesel in der Leichtphase verstärkt. Je mehr Zeit verging und je länger sich die Biologie ausbilden konnte, desto größer waren auch die Belastungen mit Kohlenwasserstoffen im Wasser. Es zeigte sich auch, dass die Belastungen, besonders ohne Lichteinfluss, nicht nur von den ursprünglichen Kohlenwasserstoffen der Leichtphase stammen, sondern vermutlich ungefährlichere Abbauprodukte, wie z.B. kurzkettige organische Säuren, waren.

Für die Bewertung von Ablaufproben aus Abscheideranlagen sollten daher immer CSB oder TOC als Summenparameter - repräsentativ für die gesamte Verschmutzung - zusammen mit dem Kohlenwasserstoff-Index nach H 53 ohne Clean-up-Schritt, zur Identifizierung des gefährlicheren Kohlenwasserstoffanteils, bestimmt werden. Aus dem Vergleich dieser Werte kann dann abgelesen werden, wie hoch und von welcher Art die Verschmutzung des Wassers ist.

Um den Einfluss der gebildeten Schicht zwischen den beiden Phasen auf das Koaleszenzmaterial bewerten zu können, wurden Filterversuche durchgeführt. Dabei wurde untersucht, in wie weit die Schicht die Durchflussgeschwindigkeit des Wassers durch das Koaleszenzmaterial verringert. In der Tabelle 4.2-9 sind die Ablaufzeiten des Filterversuchs aufgeführt.

Tab. 4.2-9: Messergebnisse „Filterversuche“ mit Koaleszenzmaterial

Probe Nr.	Ablaufzeit [s]			Bemerkung
	Wasser vor Probe	Probe	Wasser nach Probe	
1 Testversuch	46,6			mit neuem Koaleszenzmaterial; neues Wasser
2 Testversuch	42,5			ohne Koaleszenzmaterial; Wasser aus 1 Testversuch
	47,5			mit Koaleszenzmaterial und Wasser aus 1 Testversuch
0 %, dunkel B		49,1		
			53,0	Wasser aus 1 Testversuch
	47,9			neues Koaleszenzmaterial und Wasser aus 1 Testversuch
5 %, dunkel B		50,0		
			82,8	Wasser aus 1 Testversuch
			86,4	Wasser aus 1 Testversuch
	-			Dichtheitsprüfung nach Koaleszenzmattenwechsel
20 %, dunkel B		50,6		Ölschicht läuft nicht mehr ab; Ölschicht manuell entfernt
			110,1	neues Wasser
	49,0			neues Koaleszenzmaterial und neues Wasser
60 %, dunkel B		51,7		Ölschicht läuft nicht mehr ab; Ölschicht manuell entfernt
			70,1	neues Wasser
	48,4			neues Koaleszenzmaterial und neues Wasser
100 %, dunkel B		51,1		Ölschicht läuft nicht mehr ab; Ölschicht manuell entfernt
			68,6	neues Wasser

Deutlich zu erkennen ist, dass sich die Ablaufzeiten des Wassers nach dem Versuch mit dem Kraftstoff-Wasser-Gemisch vergrößern. Dies wird durch das Verstopfen der Poren hervorgerufen. Beim Befüllen haben sich einige Flocken und Schichtbestandteile Koaleszenzmaterial abgelöst und sind zur Wasseroberfläche aufgestiegen. Dadurch wurde der Durchfluss für das Wasser wieder geringfügig erleichtert. Trotzdem war eine deutliche Abnahme der Durchflussgeschwindigkeit zu beobachten. Das heißt, es besteht die Gefahr, dass eine solche Schicht die Poren des Koaleszenzmaterials verstopft. Bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten in realen Abscheideranlagen werden sich die Schichtbestandteile und Flocken vermutlich im Bereich der Leichtphase und direkt unter der Leichtphase am Koaleszenzmaterial anlagern. Allerdings ist zu bedenken, dass die Schicht im realen Abscheider bei plötzlicher Beaufschlagung mit Nennbelastung aufreißen kann und durch die Verwirbelung bzw. Strö-

mung großflächig die Poren auf dem Koaleszenzmaterial im Bereich der Wasserphase verstopfen kann.

Die Schicht lagerte sich bei allen Filterproben, die in den Versuchsaufbau umgefüllt wurden, unter der Leichtphase und über der schweren Phase an, wie es auch in der Abbildung 4.2-24 zu sehen ist. Da dieses Verhalten auch bei den Standversuchen mit dem Kraftstoff-Wasser-Gemisch zu beobachten war, kann davon ausgegangen werden, dass die Schicht eine geringere Dichte als Wasser, aber eine größere als die Mineralöldiesel-Biodiesel-Gemische hat. Das heißt, dass die Schicht in einem realen Leichtflüssigkeitsabscheider im Ruhezustand immer unter der Leichtphase zu finden ist.



Abb. 4.2-24: Schichtbildung bei den Filterversuchen

In der folgenden Abbildung 4.2-25 sind die Koaleszenzmaterialien mit den abgesetzten Feststoffen nach dem Ausbau des aus den einzelnen Versuchen zu sehen.



Abb. 4.2-25: Koaleszenzmaterial mit den abgesetzten Feststoffen (von links nach rechts: 0% BD, 5% BD, 20% BD, 60% BD und 100% BD)

herausgenommen werden konnte. Das erschwerte die Reinigung bzw. Prüfung des Materials im Rahmen der Generalinspektion.



Abb. 4.3-2: Koaleszenzabscheider in optisch schlechtem Zustand



Abb. 4.3-3: Koaleszenzabscheider mit integriertem Schlammfang und versetzt eingebautem Koaleszenzmaterial

Weiter war auffällig, dass zum Teil die Tarierung der selbsttätigen Verschlussvorrichtung durch zusätzlich angebrachte Gewichte verändert wurde. Diese Gewichte sind unter anderem Metalldrähte, die zu einem Haken geformt und bis zum Schachtrand reichen. Sie sollten als „Hilfe für die Funktionsprüfung“ des Sachkundigen dienen. Dass hierbei die Funktion nachteilig verändert wird, ein verfrühter Verschluss erfolgt und somit eine geringere Menge Kraftstoff, als ursprünglich errechnet, gespeichert werden kann, scheint den Betreibern unbewusst zu sein.

Ein Beispiel dazu ist in Abbildung 4.3-4 gegeben, die Verschlusseinrichtung ist farblich markiert.



Abb. 4.3-4: Abscheider mit veränderter Tarierung

Bei einigen Abscheideranlagen war im Probenahmeschacht keine Höhendifferenz zwischen Schachtsohle und Einlaufunterkante vorhanden, so dass eine Probenahme am Einlauf des Probenahmeschachtes nicht möglich war, ohne gleichzeitig die Probe mit dem im Probenahmeschacht stehenden Wasser zu verunreinigen. Die Abbildung 4.3-5 zeigt den fehlerhaften Einbau.



Abb. 4.3-5: Fehlende Höhendifferenz beim Einlauf für die Probenahme

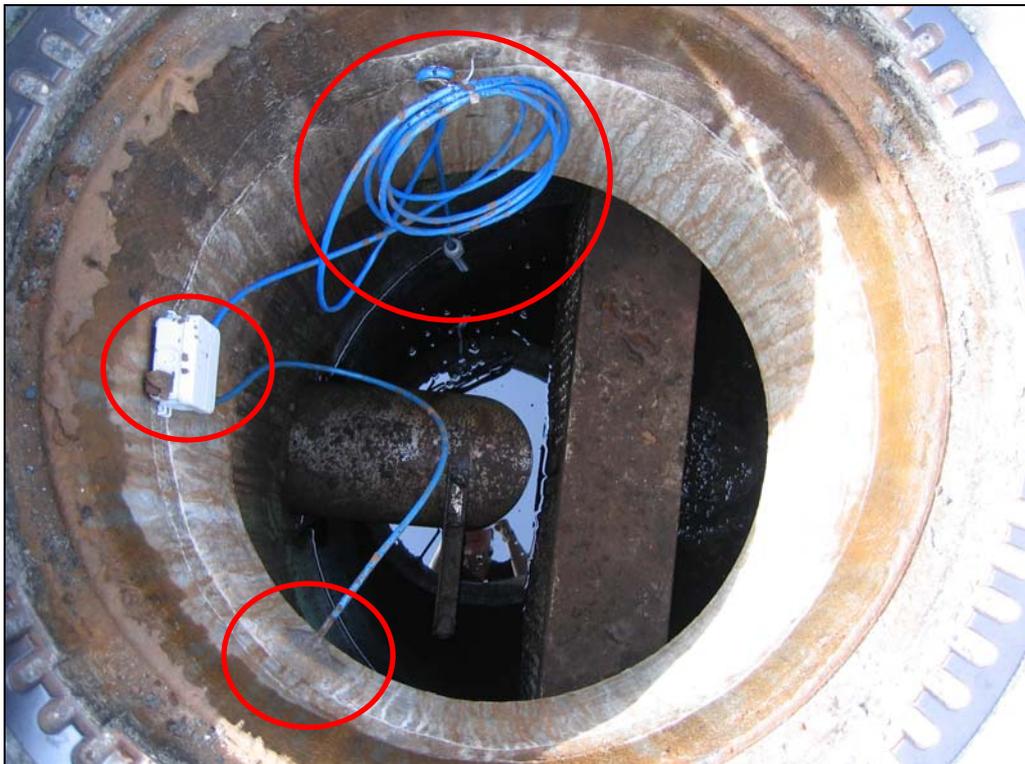


Abb. 4.3-6: Mangelhaft eingebaute Warcheinrichtung

Die elektrischen Warcheinrichtungen, die in Abhängigkeit von Einbaulage und Höhendifferenz von Oberkante Abscheideranlage zu Oberkante des niedrigsten Einlaufs auf der Tankfläche

erforderlich sind, wiesen oftmals Mängel beim Einbau auf. So waren die Messfühler nicht korrekt auf einer festgelegten Höhe montiert, sondern wurden einfach „höhenvariabel“ in den Schacht gehängt. Außerdem waren die Kabeldurchführungen für die Warneinrichtung aus dem Schacht nur mangelhaft oder mit einem falschen Werkstoff abgedichtet. Auch war zu beobachten, dass nicht explosionsgeschützte, sondern handelsübliche Verteilerdosen im Domschacht angebracht waren. Ein Beispiel hierfür stellt die Abbildung 4.3-6 dar.

Bei der Aufnahme der technischen Daten der Abscheideranlagen war zu erkennen, dass die Markentankstellen, aber auch einige freie und private Tankstellen großen Wert darauf legen, die Unterlagen vollständig zu haben. Allerdings ließ die Ordnung und Übersicht in den Unterlagen oft zu wünschen übrig. Ein schneller Überblick war schwierig, weil jedes Betriebstagebuch und jedes Prüfprotokoll über die Generalinspektion individuell gestaltet war. Selbst innerhalb einer Tankstellenkette unterschieden sich Aussehen und Anordnung der Unterlagen gravierend.

Die Tankstellen, die weniger Wert auf Vollständigkeit der Unterlagen legen, taten sich schwer bei der Bereitstellung der relevanten Unterlagen. Sehr oft war es auch nicht möglich, einen Lageplan des Tankstellengeländes zu bekommen, in dem die Rohrleitungen von der Tankfläche zur Abscheideranlage eingezeichnet sind.

Die Betriebstagebücher wurden entweder sehr genau geführt oder gar nicht. Einige Tankstellen haben auch die gesamte Überwachung, Prüfung und Reinigung an Fremdfirmen übergeben, die selbständig in regelmäßigen Abständen die notwendigen Arbeiten ausführen.

Abschließend lässt sich zu diesem Teil feststellen, dass Handlungsbedarf besteht. Die Ein- und Aufbauanleitungen für den späteren ordnungs- und sachgemäßen Betrieb einer Abscheideranlage sollten von einer zentralen Stelle erstellt werden und von allen Herstellern mit den Abscheideranlagen ausgeliefert werden. Zum Beispiel sollte der Sinn des Höhenversatzes vom Einlauf zum Boden im Probenahmeschacht erklärt werden, damit der Monteur ein Gefühl für die Einbauvorschriften entwickelt. Dies würde bei Beachten der Anleitung einen ordnungs- und sachgemäßen Betrieb gewährleisten, einschließlich einer einwandfreien repräsentativen Probenahmemöglichkeit. Ferner wäre es sinnvoll, ein einheitliches Betriebstagebuch einzuführen. Dies dient nicht nur dem Betreiber, sondern auch allen, die mit diesen Unterlagen arbeiten bzw. diese prüfen müssen. Weiter ist es notwendig, aktuelle Revisionspläne der jeweiligen Tankstelle vor Ort bereit zu halten. Im Falle einer Havarie ist es so möglich, sofort zu erkennen, wo welche Rohrleitungen verlaufen, wo sie angeschlossen sind, welche Kapazitäten zum Auffangen der Flüssigkeit in der Abscheideranlage zur Verfügung stehen und wo die Hilfskräfte Rohrleitungen verschließen können.

Die Umsetzung der oben beschriebenen Maßnahmen würde eine deutliche Verbesserung der derzeitigen Situation der Abscheideranlagen ergeben.

Im zweiten Teil der Untersuchungen zum praktischen Betrieb von Leichtflüssigkeitsabscheidern wurden die Ablaufproben aus den Abscheideranlagen untersucht. Die Ergebnisse der untersuchten Parameter CSB, TOC, TC, Kohlenwasserstoffe nach H 53 ohne Clean-up-Schritt, Temperatur, pH-Wert, Redoxpotential und Leitfähigkeit sind in der Tabelle 4.3-1 gegeben. Bei den Tankstellen, bei denen im Abscheider eine Ölschicht zu finden war, wurde diese entnommen und im Labor die Dichte mit einem Dichtearäometer bestimmt.

Tab. 4.3-1: Übersicht über die Tankstellenbesuche

Tankstelle Nr:	Datum der Probenahme	Letzte Ent- sorgung	Ölschichtdicke [cm]	Schlammhöhe [cm]	Temperatur [°C]	pH-Wert	Leitfähigkeit [µS/cm]	Redoxpotential [mV]	CSB [mg/l]	TOC [mg/l]	TC [mg/l]	KW [mg/l]	Dichte des Öls bei 20°C [g/cm³]	Bemerkungen
501	3.5.06		6,5										0,954	Tankstelle hat keinen geeigneten Probenahmeschacht
502	3.5.06		~ 0	1	14,1	6,47	262	33,3	63	15	35	0,1		
	18.7.06	6.6.07	~ 0	0	26,1	5,85	514	69,3	39,9	11	15	0,3		
	28.2.07	6.6.07	~ 0	0	8,4	4,96	201	112,1	27,5	2,8	20	2		
503	2.5.06	12.7.05		15	15,3	6,75	1869	19,9	624	220	320	16		direkt vor Entsorgung, Waschanlage auch über Abscheider
504														nach Projektzusage Pächter nicht kooperativ
505	25.1.06	Okt 05 ?			7,3	7,27	1900	-13,8	114	43	74	2		
	3.5.06		~ 0	6	13,3	7,05	1770	1,5	202	46	90	2,7		
	18.7.06		~ 0	4	23,4	6,40	375	38,0	89,1	19	41	0,6		Entleerung
	28.2.07		~ 0	8	8,4	6,18	203	45,5	53,8	8,3	29	3,2		
506	3.5.06		1,5	19	15,1	6,72	195	19,6	33,9	13	30	0,1	0,954	
	18.7.06		3	22	27,0	6,52	133	31,6	49,4	10	27	0,8	0,860	
	28.2.07		2	24	8,3	5,90	140	60,8	25,4	5,3	19	1,5	0,860	MTBE < 1 µg/l, ETBE 1,9 µg/l
507	22.3.06		3	0									0,881	Probenahmeschacht ließ sich nicht öffnen
	17.7.06		0	0	26,9	6,89	762	8,5	<15	2,3	59	< 0,1		
	27.2.07	1.9.06 (?)	0	1,5	9,8	5,45	359	89,0	112	33	66	1,3		
508	22.3.06	5.4.06	0,5	~ 0	9,8	6,44	545	34,4	81,4	13	32	-		Kein Probenahmeschacht; Probe durch Schlauch gezogen
509	22.3.06	27.7.05	1	6	10,2	5,98	2590	58,9	217	61	75	2,9		
	27.2.07	8.3.06 (?)	0	4,5	8,8	6,10	773	52,7	59,7	10	32	1,8		MTBE < 2,8 µg/l, ETBE 3 µg/l
510	22.3.06		4	2,5	7,2	7,34	469	-16,2	22,1	58	87	4,2	0,840	PKW Tank einige Tage vorher geplatzt
	27.2.07		6	4	8,9	6,36	358	38,3	998	270	270	32	0,850	in der Probe schwimmen Feststoffe, MTBE < 1 µg/l, ETBE < 1 µg/l
511	22.3.06			1	7,5	6,62	240	23,1	29,7	8,2	26	0,2		
	17.7.06		0	0,5	25,9	6,27	458	44,1	48,1	15	32	0,2		Schwimmschicht auf Oberfläche
	27.2.07		0	1	7,9	5,00	89	112,7	16,6	4,3	15	0,2		

Bei Betrachtung der Tabelle 4.3-1 ist auffällig, dass sehr oft die genauen Daten der letzten Entsorgung nicht vorlagen bzw. nicht vorgelegt werden konnten. Die Ölschichtdicken befanden sich durchweg im geringen Bereich von 0 bis 6,5 cm. Das heißt, dass die maximale Ölspeichermenge nie erreicht wurde. Ebenso verhielt es sich mit der Schlammhöhe im Schlammfang der Abscheideranlagen. Die Temperaturmessung des Wassers im Abscheider folgte den Umgebungstemperaturen. Bei der pH-Wertmessung lagen die ermittelten Werte im Bereich von 7,34 bis 4,96. Folglich war in einigen Fällen ein leicht saures Milieu zu finden. In der Wasserphase haben die Messungen des Kohlenwasserstoffindex Werte zwischen $< 0,1$ und 32 mg/l ergeben. Damit wurden die 20 mg KW/l nur einmal überschritten. Bei dieser Tankstelle war auffällig, dass die Ölschicht, die von einem geplatzten PKW-Tank stammt, nicht entsorgt wurde und damit der KW-Index innerhalb eines Jahres von 4 auf 32 mg/l angestiegen ist. Bei einer der beiden Biodieseltankstellen (Nr. 507) war nur einmal eine Ölschicht feststellbar, ansonsten befand sich auf der Wasseroberfläche eine Schicht, die ähnlich der in einer Fäkaliensammelgrube war. Obwohl ein Betreiber anmerkte, dass beim Tankvorgang sehr oft Biodiesel verschüttet würde, wurde bei den Besuchen später keine Ölschicht festgestellt, obwohl keine Entsorgung zwischenzeitlich stattgefunden hat. Dies lässt vermuten, dass der Biokraftstoff relativ schnell abgebaut wurde. Sehr stark schwankten die Werte der Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit kann durch Zufluss von Leitungswasser (LF von 30 – 2.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$), Regenwasser (LF von 5 – 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$) oder durch den Eintrag zusätzlicher Ionen steigen. Auch der Abbau von Biodiesel und Mineralöldiesel kann Ionen hervorrufen, die den pH-Wert absenken. Ein Beispiel sind kurzkettige Säuren. Ebenfalls auffällig war, dass bei einem höheren KW-Index die Parameter CSB, TOC und TC sofort stark ansteigen. Das ähnliche Verhalten von CSB bzw. TOC und KW-Index könnte für eine einfache Bestimmung der Belastungen des Wassers im Abscheider genutzt werden. Da es für CSB und TOC zuverlässige Küvettentests gibt, die einfach und schnell durchgeführt werden können, kann der Belastungsgrad des Wassers einfach bestimmt werden. Liegen die Konzentrationen hoch, könnte zusätzlich eine KW-Index-Bestimmung nach H 53 ohne Clean-up-Schritt vorgenommen werden, um die Kohlenwasserstoffe aus dem Diesel erfassen zu können. Eine regelmäßige Analyse der Wassers im Abscheider ist zu empfehlen, um die Funktionsfähigkeit der Abscheideranlage zu kontrollieren. Bei Bestimmung der Dichte der abgeschiedenen Ölphase konnten starke Schwankungen festgestellt werden. Hier lagen die Werte im Bereich von 0,84 kg/l bis 0,954 kg/l. Fraglich war, ob die Tarierung der selbsttätigen Verschlusseinrichtung jeweils richtig für diese Flüssigkeitsdichte eingestellt war.

4.4 Verhalten von Mineralöl-Diesel und Bio-Diesel beim biologischen Abbau

Im folgenden Teil werden die Ergebnisse der einzelnen Versuche zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit von Mineralöl- bzw. Biodiesel sowie deren Gemische dargestellt und diskutiert.

4.4.1 Aerober Abbau in BSB-Messsystemen mit dieselhaltiger Wasserphase

Das dieselhaltige Wasser wurde hergestellt, indem Leitungswasser zusammen mit Dieselmisch 45 h im Scheidetrichter geschüttelt wurde. Nach 15 minütigem Absetzen der Leichtphase wurde das dieselhaltige Wasser über den Hahn des Scheidetrichters abgefüllt. Dieses Wasser wurde auf seinen CSB-Wert, der den Verschmutzungsgrad widerspiegelt, untersucht. Mit dem dieselhaltigen Wasser wurden nach Verdünnung Langzeit-BSB-Versuche durchgeführt.

Bei dieser Art der Versuchsdurchführung kann es zu Schwierigkeiten bei der Reproduzierbarkeit der Versuche kommen. In der Abbildung 4.4-1 sind als Beispiel die BSB-Verläufe zweier paralleler Versuche gezeigt. Deutlich sind die Abweichungen der Ansätze zu sehen, die teilweise fast einen BSB-Unterschied von 100 mg/l erreichten.

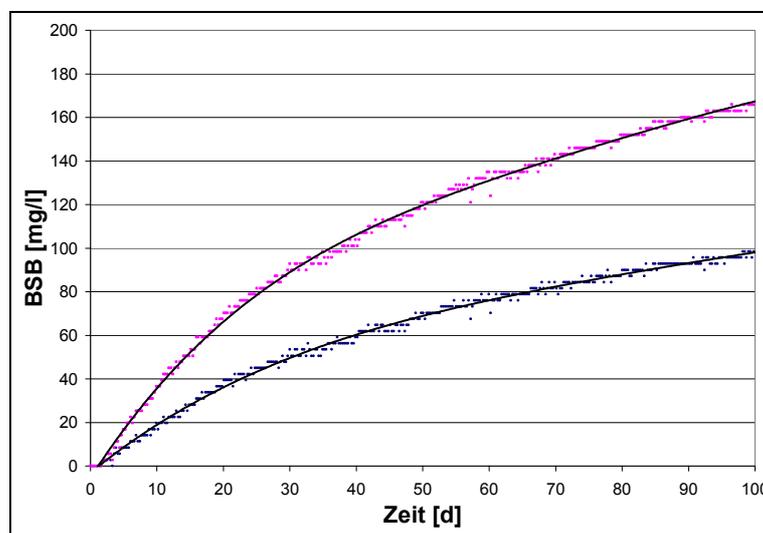


Abb. 4.4-1: Mögliche Abweichung von parallelen BSB-Versuchen

Die Unterschiede können verschiedene Ursachen haben. Zum einen konnte eine Homogenität des Impfschlammes bei parallel laufenden Versuchen nicht garantiert werden. Diese Inhomogenität konnte unterschiedliche Belastungsgrade des Impfschlammes und damit abweichende BSB-Werte zur Folge haben. Zum anderen handelte es sich um biologische Versuche, bei denen es zu unterschiedlichen Entwicklungen der Biologie kommen kann.

Für die Auswertung der Versuche wurden die Mittelwerte der parallelen Ansätze gebildet. Falls der Verlauf eines Versuchs charakteristisch anders war, so wurde er für die Auswertung vernachlässigt. Der Mittelwert der Nullproben wurde subtrahiert. Für die einzelnen Versuche mit dieselhaltiger Wasserphase ergaben sich die folgenden zeitlichen BSB-Verläufe, dargestellt in den Abbildungen 4.4-2 bis 4.4-6.

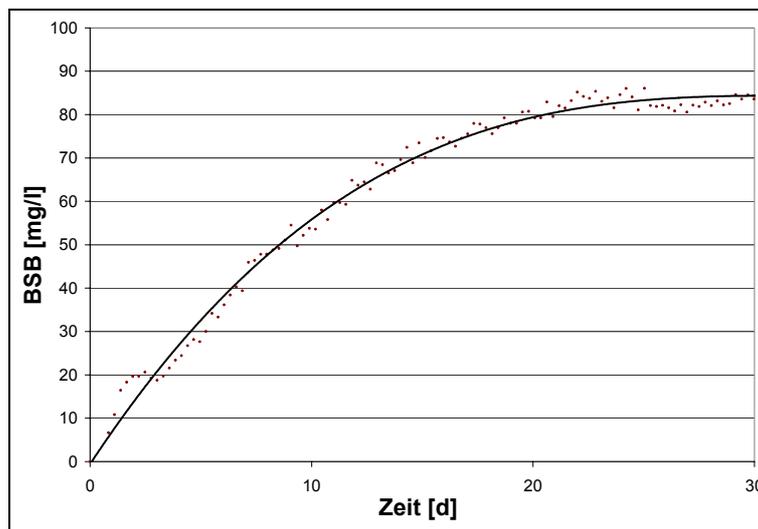


Abb. 4.4-2: BSB-Verlauf von Wasser beaufschlagt mit reinem Mineralöldiesel

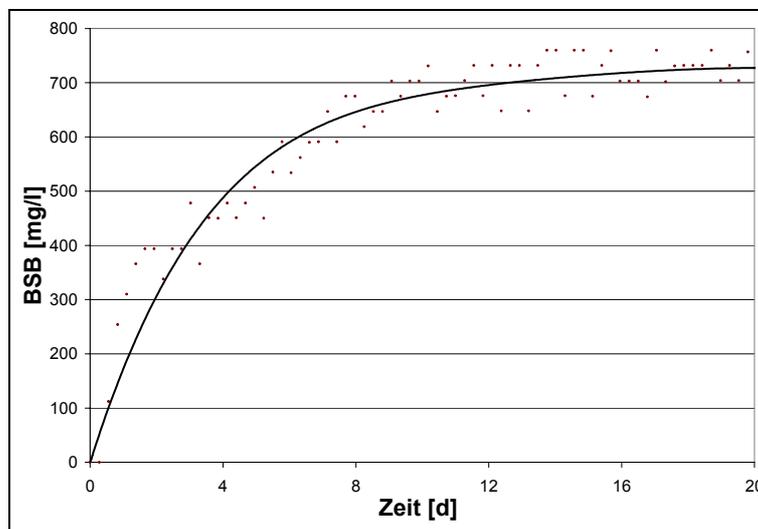


Abb. 4.4-3: BSB-Verlauf von Wasser beaufschlagt mit Mineralöldiesel und 5 % Biodieselbeimischung

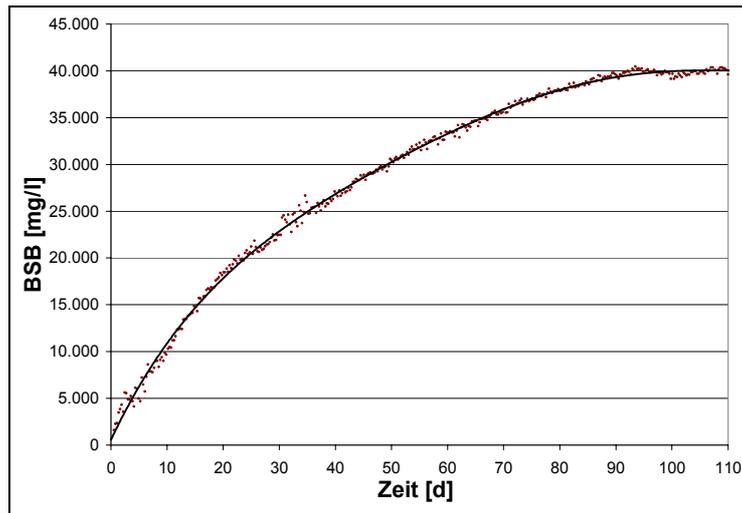


Abb. 4.4-4: BSB-Verlauf von Wasser beaufschlagt mit Mineralöldiesel und 20 % Biodieselbeimischung

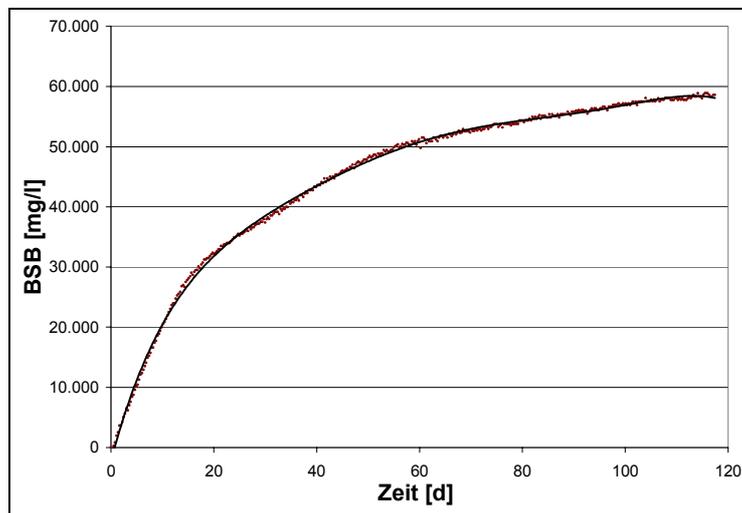


Abb. 4.4-5: BSB-Verlauf von Wasser beaufschlagt mit Mineralöldiesel und 60 % Biodieselbeimischung

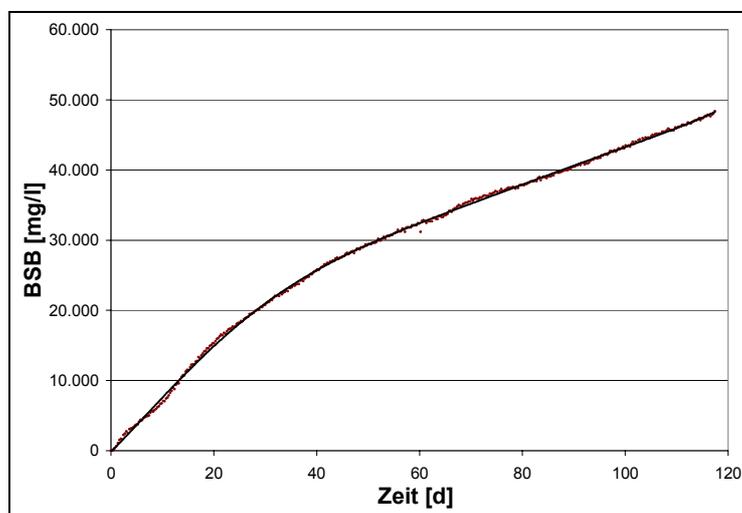


Abb. 4.4-6: BSB-Verlauf von Wasser beaufschlagt mit reinem Biodiesel

Die BSB-Verläufe der einzelnen Versuche waren sehr verschieden. Der Versuch mit reinem Biodiesel wurde vor Erreichen des Plateaus abgebrochen, da auch nach einer Laufzeit von über 100 Tagen keine Annäherung des BSB an einen konstanten Wert zu erkennen war. Zusätzlich bestand die Gefahr, dass der Nitrifikationsinhibitor aufgebraucht war. Daher wurde dieser Versuch zusammen mit dem für die 60 % Biodieselbeimischung beendet.

Die Ergebnisse aus diesen Versuchen sind in der Tabelle 4.4-1 zusammengestellt.

Tab. 4.4-1: Ergebnisse für die Langzeit-BSB-Versuche mit dieselhaltigem Wasser

Gemisch	CSB	BSB ₅	BSB ₂₈	BSB _{Ende}	CSB/BSB ₅	CSB/BSB ₂₈	CSB/BSB _{Ende}
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l			
0 % BD	334	28	82	84 nach 30 Tagen	11,9	4,1	4,0
5 % BD	6.090	507	672	730 nach 12 Tagen	12,0	9,1	8,3
20 % BD	75.800	4.970	21.500	43.000 nach 95 Tagen	15,3	3,5	1,8
60 % BD	81.800	10.130	36.900	62.000 nach 118 Tagen	8,1	2,2	1,3
100 % BD	47.700	3.705	19.920	43.000 nach 118 Tagen*	12,9	2,4	1,1*

* Versuch wurde vorzeitig beendet

Bei Betrachtung der CSB-Werte ist der Wert bei reinem Biodiesel auffällig niedrig. Die Belastung des Wassers scheint mit steigendem Biodieselanteil zu zunehmen. Allerdings müssen die Werte mit Vorsicht betrachtet werden. Der CSB-Wert spiegelt die Belastung des Abwassers nach ca. 15 Minuten Absetzzeit wider. Eine konstant gleiche Absetzzeit war aufgrund des Handlings nicht möglich, daher kam es hier schon zu kleinen Unterschieden von wenigen Minuten. Diese wirkten sich auf den Belastungsgrad aus. Nach dem Abfüllen der Wasserphase aus dem Scheidetrichter lag eine Emulsion vor, aus der sich teilweise wieder an der Wasseroberfläche abscheidbare Leichtflüssigkeitströpfchen bildeten. Vor Entnahme der Probemenge für den CSB-Test und den BSB-Versuchsansatz wurde die Probe geschüttelt. Eine vollständige Homogenität ließ sich nicht erreichen. Hier lag wahrscheinlich einer der größten Fehler des Systems. Eine längere Absetzzeit und eine Entnahme eines nicht repräsentativen Volumens für die CSB-Untersuchung hatten vermutlich den niedrigen CSB-Wert bei 100 % Biodiesel hervorgerufen.

Des Weiteren ist auffällig, dass bei Betrachtung der Verhältnisse von CSB zu BSB - als Kriterium für die biologische Abbaubarkeit der Dieselmische – Biodiesel im wässrigen Milieu, wie in der Literatur oft beschrieben (vergleiche Kapitel 2.5), gut biologisch abbaubar war. Der Versuch mit reinem Biodiesel zeigte, dass dieser Kraftstoff wahrscheinlich sogar zu 100 % abbaubar ist, jedoch der dafür benötigte Zeitraum relativ groß ist. Die biologische Abbaubarkeit nahm ab, wenn Mineralöldiesel dazu gegeben wurde. Beim Vergleich der Gemische untereinander - in Hinblick auf das CSB zu BSB Verhältnis - fiel die 5 % Biodieselbeimischung auf. Sowohl die Abbaudauer, als auch der Anteil des BSB am CSB waren verhält-

nismäßig gering. Weil dieses Ergebnis nicht in die Reihe passte und ein weiterer Ansatz mit einer 5 % Biodieselmischung einen wesentlich besseren Abbau zeigte, wird das Ergebnis dieses Versuches in Frage gestellt. Eine Versuchswiederholung ist zu empfehlen, konnte aber im Zeitrahmen dieses Projekts nicht mehr durchgeführt werden.

Ansonsten ergaben sich für die einzelnen Gemische relativ gute, aber lang andauernde Abbaubarkeiten. Im Vergleich dazu liegt das CSB zu BSB Verhältnis von kommunalem Abwasser bei ungefähr zwei. Damit erreichten die hier untersuchten dieselhaltigen Wässer ab einer Biodieselbeimischung von 20 % ähnliche Werte.

Generell soll noch darauf hingewiesen werden, dass es sich um eine Versuchsreihe handelt, deren Aussage überprüft werden sollte. In dieser Versuchsreihe wurden erste Erfahrungen mit Langzeit-BSB-Versuchen gesammelt und es bestand noch Optimierungsbedarf bezüglich Probenvolumen, Dosierung des Nitrifikationsinhibitors und NaOH-Plätzchen sowie der Belüftungsintervalle. Um die Fehlerquellen zu reduzieren, wurden Versuche mit einer anderen Probenvorbereitung durchgeführt. Anstelle einer Emulsion wurde der Dieselmischung direkt auf die Wasserphase gegeben.

4.4.2 Aerober Abbau in BSB-Messsystemen mit auf Wasser aufschwimmender Ölphase

Die Ergebnisse der BSB-Versuche mit aufschwimmender Ölphase ähnelten denen aus der Versuchsreihe mit dieselhaltigem Wasser, siehe Kapitel 4.4.1. Bei der Auswertung der Versuche mit aufschwimmender Dieselphase konnte nicht das Verhältnis von CSB zu BSB betrachtet werden, da die CSB-Werte nicht analytisch zu bestimmen waren. Daher waren die erreichten BSB-Werte und die Kurvenverläufe von Interesse. Zusätzlich wurde der Unterschied zwischen gerührten und nicht gerührten Proben untersucht.

Im ersten Schritt soll auf den Einfluss des Rührens eingegangen werden. Dazu sind in der Abbildung 4.4-7 die BSB-Verläufe des Wassers, versetzt mit 1 ml Mineralöldiesel, für die gerührte und ungerührte Probe in den ersten 60 Tagen gegeben. Dabei ist zu erkennen, dass bei der ungerührten Probe der biologische Abbau wesentlich langsamer verlief als bei der gerührten Probe. Dies beruht auf dem höheren Stoffaustausch durch das Rühren. Das Rühren bringt Sauerstoff in die Flüssigkeit, welchen die Bakterien für den Abbau benötigen. Zusätzlich fand in der gerührten Probe eine bessere Verteilung von Bakterien und abzubauenen Substanz statt. Daher war es kaum verwunderlich, dass der Abbau durch das Rühren beschleunigt wurde.

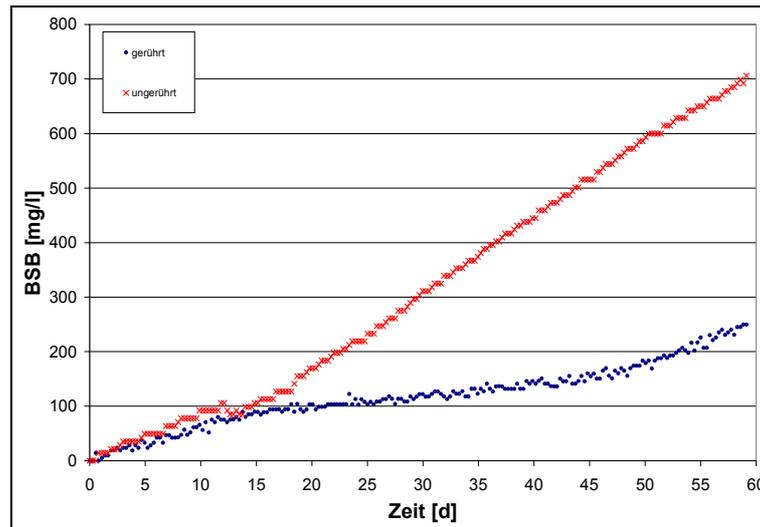


Abb. 4.4-7: Unterschied zwischen gerührten und ungerührten BSB-Versuchen bei reinem Mineralöldiesel

Im folgenden Teil werden lediglich die gerührten Versuche miteinander verglichen. In der Abbildung 4.4-8 ist der BSB-Verlauf des Wassers, versetzt mit 1 ml Mineralöldiesel, dargestellt. Für die Auswertung wurde, wie auch bei den bisherigen BSB-Versuchen, aus den drei parallelen Ansätzen der Mittelwert gebildet und dieser betrachtet. Bei der Probe mit 100 % Mineralöldiesel fiel auf, dass der Druckanstieg nach 50 Tagen steiler geworden ist. Ein Abflachen der Kurve zu einem Plateau ist auch nach 150 Tagen nicht zu erkennen.

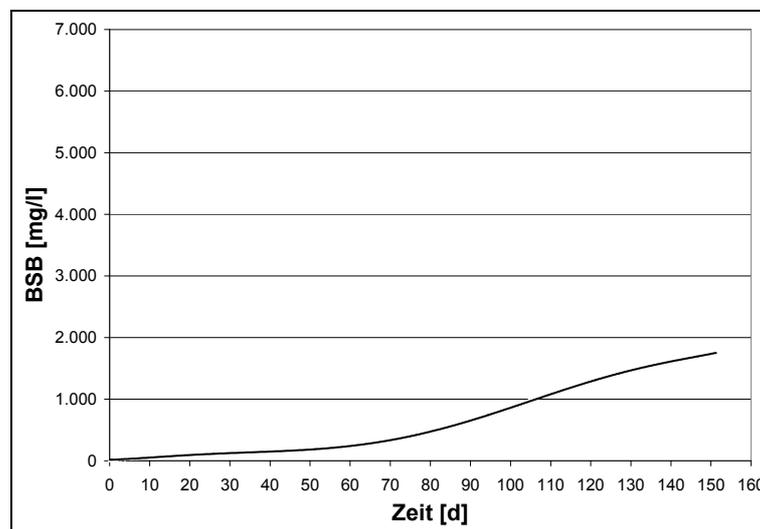


Abb. 4.4-8: BSB-Verlauf des Wassers mit der aufschwimmenden Phase aus reinem Mineralöldiesel

Ähnlich war auch der Verlauf des nächsten Versuchs mit dem 5 % Biodieselgemisch, dargestellt in der Abbildung 4.4-9. Dabei lagen die Sauerstoffverbräuche zwar höher, die Kurvenverläufe waren aber relativ ähnlich.

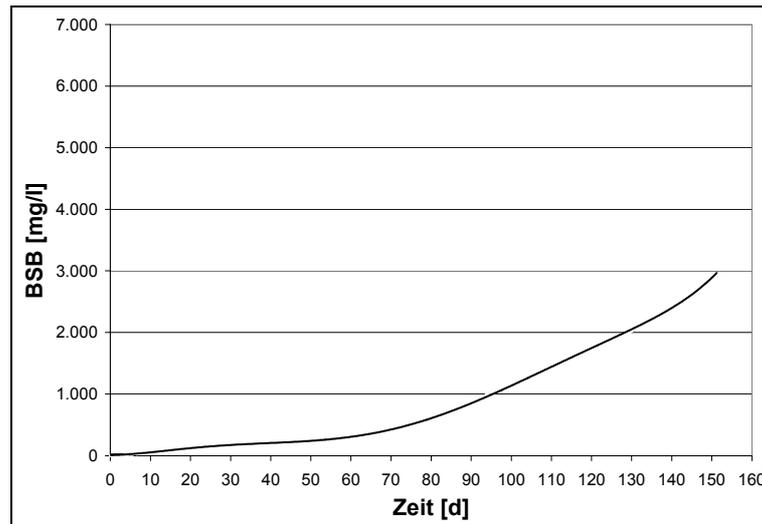


Abb. 4.4-9: BSB-Verlauf des Wassers mit der aufschwimmenden Phase aus Mineralöldiesel mit 5 % Biodieselbeimischung

Bei der Zugabe von 1 ml Dieselgemisch, bestehend aus 20 % Biodiesel und 80 % Mineralöldiesel bzw. 60 % Biodiesel und 40 % Mineralöldiesel, ergaben sich auch keine charakteristisch anderen Verläufe, wie die Abbildung 4.4-10 und 4.4-11 zeigen.

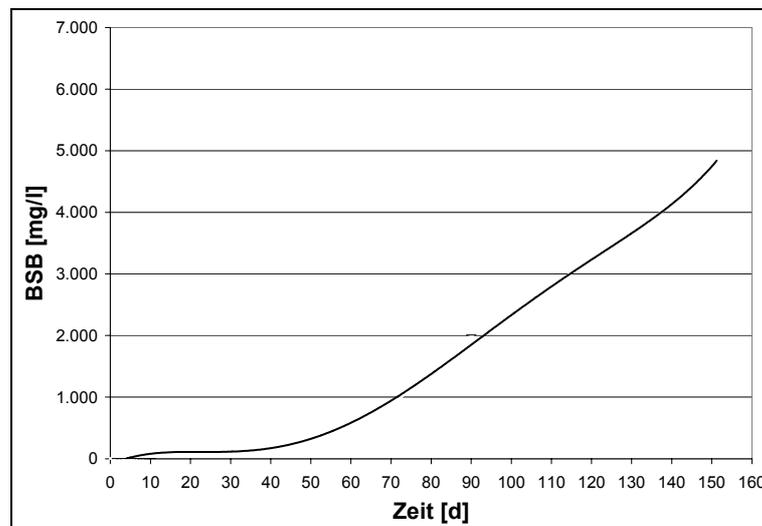


Abb. 4.4-10: BSB-Verlauf des Wassers mit der aufschwimmenden Phase aus Mineralöldiesel mit 20 % Biodieselbeimischung

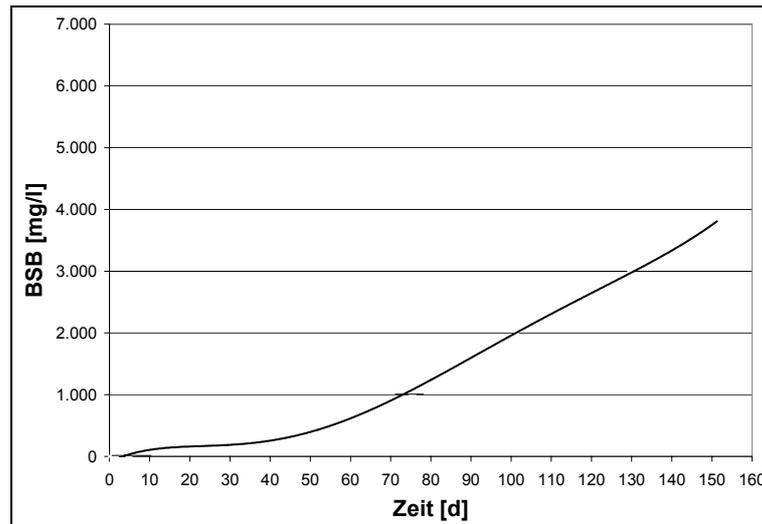


Abb. 4.4-11: BSB-Verlauf des Wassers mit der aufschwimmenden Phase aus Mineralöldiesel mit 60 % Biodieselbeimischung

Verwunderlich ist der größere Sauerstoffverbrauch bei der 20 % Biodieselbeimischung. Zu erwarten wäre eine Zunahme des BSB und damit des Abbaugrads mit steigendem Biodieselanteil. Der Versuch mit reinem Biodiesel, dargestellt in der Abbildung 4.4-12, bestätigte diesen Zusammenhang wieder.

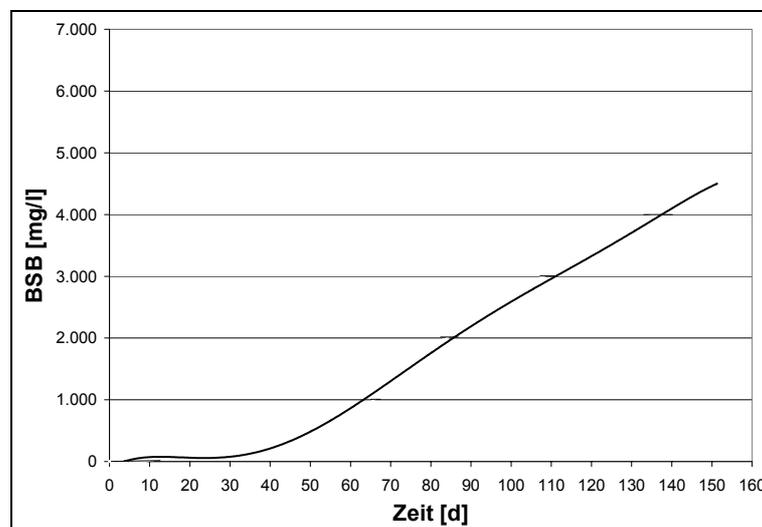


Abb. 4.4-12: BSB-Verlauf des Wassers mit der aufschwimmenden Phase reinem Biodiesel

Der Zeitraum bis zum deutlichen Anstieg der Kurven wird mit steigendem Biodieselanteil geringer. Ein Zusammenhang zwischen BSB-Werten und den Biodieselanteilen kann in einer Übersicht zusammengefasst werden, dargestellt in der Tabelle 4.4-2.

Tab. 4.4-2: Ergebnisübersicht für die BSB-Versuche mit aufschwimmender Ölphase

Gemisch	BSB₅	BSB₂₈	BSB₁₅₀
	mg/l	mg/l	mg/l
0 % BD	33	113	1742
5 % BD	21	163	2863
20 % BD	0	146	4713
60 % BD	9	238	3693
100 % BD	0	94	4488

Dabei ist zu erkennen, dass nach fünf und 28 Tagen kein proportionaler Zusammenhang zwischen BSB-Wert und Biodieselanteil bestand. Es kann gesagt werden, dass das biologische System einige Tage brauchte, um eine gute Abbauleistung zu zeigen. Danach nahm die Abbaubarkeit abgesehen von der 20 % Biodieselmischung mit steigendem Biodieselanteil zu. Um den Abbaugrad bewerten zu können, wurde ein theoretischer CSB von 1 ml Biodiesel in 43,5 ml Wasser errechnet. Eine Analyse ist bei einem Öl nicht möglich, da es sich bei dem CSB um einen typischen Wasserparameter handelt. Setzt man Ölsäuremethylester als einzige vorkommende Substanz im Biodiesel voraus, ergibt sich ein theoretischer CSB von ca. 59 g O₂/l. Damit ist nach 150 Tagen nur ein Bruchteil abgebaut worden.

Aus der Erkenntnis, dass die Konzentrationen noch immer zu hoch sind und der Versuchszeitraum damit sehr groß ist, wurden BSB-Versuche mit Wasser-Diesel-Proben unter Zugabe eines Emulgators durchgeführt.

4.4.3 Aerober Abbau in BSB-Messsystemen von dieselhaltigem Wasser unter Verwendung eines Emulgators

Nach Herstellung der Ausgangsflüssigkeiten, bestehend aus 1 l Wasser, 0,250 ml Dieselmischung und 0,05 g Emulgator, wurden ihre CSB-Werte bestimmt. In der Tabelle 4.4-3 sind die CSB-Werte dargestellt. Zu erwarten sind damit nach Abzug des BSB-Werts der Nullprobe Sauerstoffverbräuche von 500 bis 700 mg/l. Betrachtet wurde, angelehnt an die Bestimmung der Ökotoxizität – Abbaubarkeit- C.5. Biochemischer Sauerstoffbedarf aus dem Anhang V zur Richtlinie 67/548/EWG des Rates vom 27. Juni 1967 zur „Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe“ ein maximaler Bewertungszeitraum von 28 Tagen [42].

Bei der Emulsion aus Wasser und reinem Mineralöldiesel lag der CSB bei 535 mg/l, der BSB-Versuch hat einen biologischen Sauerstoffverbrauch in 28 Tagen von etwas über 50 mg/l gezeigt, zu sehen in der Abbildung 4.4-13. Dabei war der Abbau bereits nach dem 20. Tag fast abgeschlossen. Einen wesentlich schlechteren Abbau hat der Versuch mit 5 % Biodiesel-

beimischung in Abbildung 4.4-14 gezeigt. Der maximale BSB-Wert lag bei 25 mg/l, obwohl der CSB mit 570 mg/l wesentlich höher als bei reinem Mineralöldiesel war.

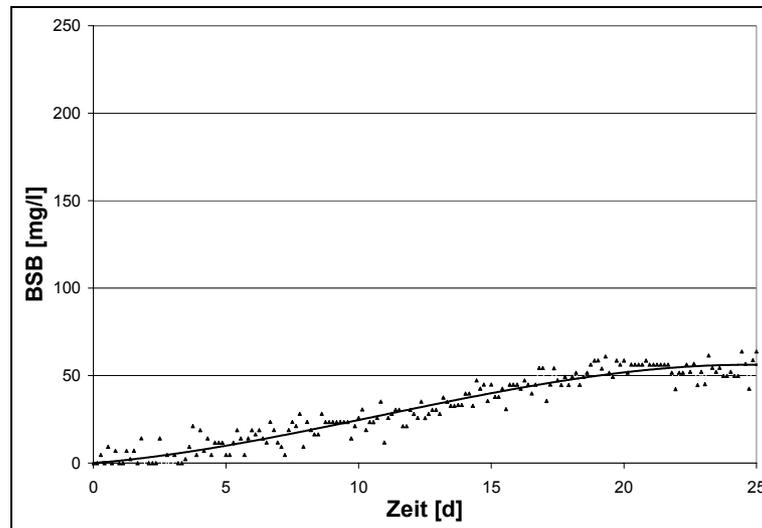


Abb. 4.4-13: BSB-Verlauf von Wasser beaufschlagt mit reinem Mineralöldiesel und Emulgatorzugabe

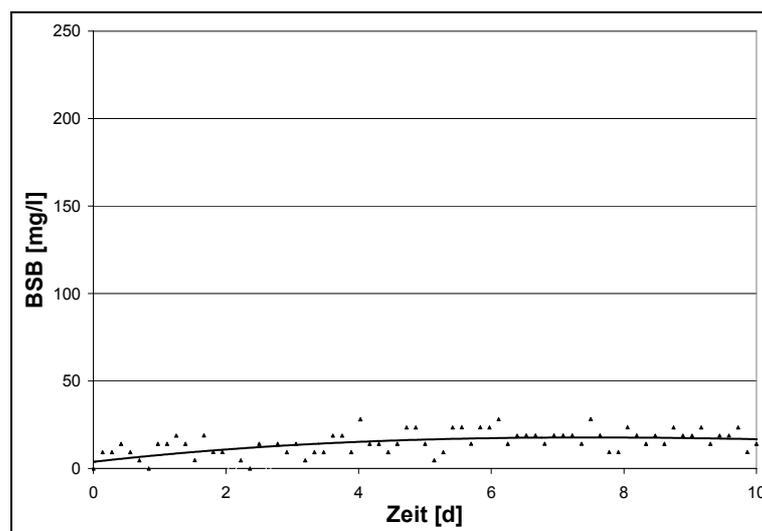


Abb. 4.4-14: BSB-Verlauf von Wasser beaufschlagt mit Mineralöldiesel, 5 % Biodieselbeimischung und Emulgatorzugabe

Ähnlich wie der Versuch mit reinem Mineralöldiesel ergab sich für die Mischung mit 20 % Biodiesel ein BSB von ca. 50 mg/l. Der CSB lag mit 583 mg/l aber wesentlich höher.

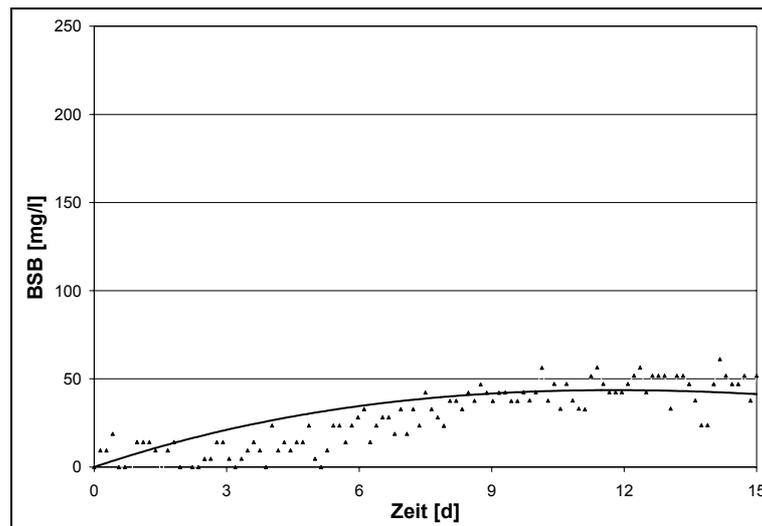


Abb. 4.4-15: BSB-Verlauf von Wasser beaufschlagt mit Mineralöldiesel, 20 % Biodieselbeimischung und Emulgatorzugabe

Die höchsten BSB-Werte wurden von reinem Biodiesel und der 60 % Biodieselbeimischung erreicht. Für eine 60 % Biodieselbeimischung ergibt sich in Abbildung 4.4-16 nach 15 Tagen ein fast konstanter BSB-Wert von 100 mg/l bei einem Ausgangs-CSB-Wert von 688 mg/l. Der Sauerstoffverbrauch bei biodieselhaltigem Wasser zeigt in Abbildung 4.4-17 einen schneller einsetzenden Abbau, der auch bei einem hohen CSB einen hohen BSB erzielt.

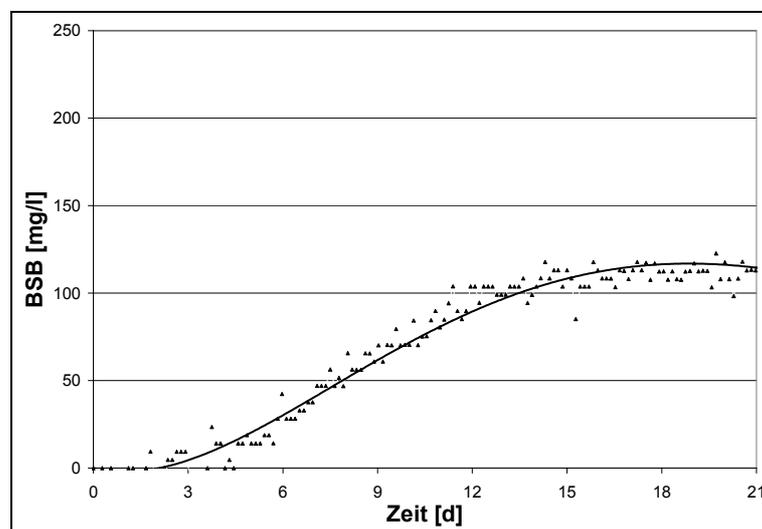


Abb. 4.4-16: BSB-Verlauf von Wasser beaufschlagt mit Mineralöldiesel, 60 % Biodieselbeimischung und Emulgatorzugabe

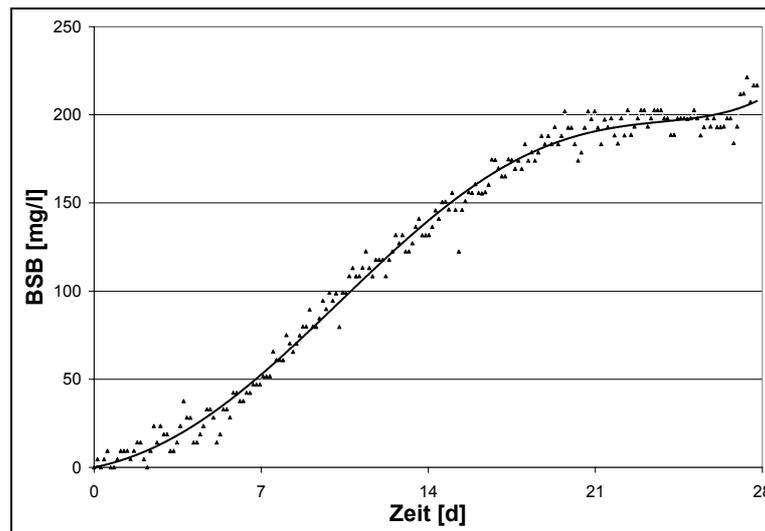


Abb. 4.4-17: BSB-Verlauf von Wasser beaufschlagt mit reinem Biodiesel und Emulgatorzugabe

Um eine Bewertung vornehmen zu können, werden der CSB und BSB nach 28 Tagen ins Verhältnis gesetzt, die jeweiligen Werte sind in der Tabelle 4.4-3 zu finden.

Tab. 4.4-3: Ergebnisübersicht für die BSB-Versuche dieselhaltigem Wasser unter Verwendung eines Emulgators

Gemisch	CSB	BSB ₂₈	CSB/BSB ₂₈
	mg/l	mg/l	mg/l
Nullprobe	344	240	1,4
0 % BD	535	56,5	9,5
5 % BD	570	18,7	30,5
20 % BD	583	28,3	20,6
60 % BD	688	99,0	7,0
100 % BD	722	217	3,3

An den geringen erreichten BSB-Werten ist zu erkennen, dass lediglich ein Teil des Diesels abgebaut wurde. Reiner Biodiesel und die Mischung mit 60 % Biodiesel zeigen die besten Abbaubarkeiten. Bei Betrachtung der Ergebnisse muss ebenfalls die Wirkung des Emulgators berücksichtigt werden. Aus der Nullprobe kann abgeleitet werden, dass der Emulgator keine große Hemmung auf den Abbau hat. Aus den Versuchen in Kapitel 4.4.2 hat sich gezeigt, dass ein Abbau erst nach 40 bis 50 Tagen deutlich ansteigt. Daher ist zu vermuten, dass auch bei diesen Versuchen die Abbaubarkeiten noch deutlich zunehmen werden. Der Bewertungszeitraum von 28 Tagen ist wahrscheinlich zu gering.

Da im Leichtflüssigkeitsabscheider vermutlich eher anaerobe Verhältnisse vorliegen, wurden auch Abbauprobversuche unter anaeroben Bedingungen durchgeführt, vergleiche Kapitel 4.4.6.

4.4.4 Aerober Abbau mit Zahn-Wellens-Test

Zunächst wurde versucht, den Zahn-Wellens-Test mit Mineralöldiesel und Biodiesel analog der Norm DIN EN ISO 9888 [33] durchzuführen. Dazu wurden drei Stunden nach Versuchstart die ersten Proben entnommen, über einen Papierfilter gefiltert und die CSB-Werte bestimmt. Für Mineralöldiesel wurde aufgrund der gewählten Verdünnung ein CSB von ca. 160 mg/l erwartet. Bei der Analyse wurden jedoch Werte von kleiner als 100 mg/l festgestellt. Der gleiche Effekt zeigte sich bei reinem Biodiesel. Nach der gewählten Verdünnung sollte ein CSB von ca. 290 mg/l wieder zu finden sein. Der bestimmte Belastungsgrad nach Filtration unterschritt einen CSB von 100 mg/l. Durch den Filtrationsvorgang trennten sich die Dieselanteile ab. Neben den Papierfiltern wurde auch ein Glasfaserfilter getestet, der zum gleichen Ergebnis führte.

Um das Abtrennen des Diesels durch die Filtration zu umgehen, wurde versucht ohne Filtrationsschritt den CSB von der unbehandelten Probe zu bestimmen. Bei diesem Vorgehen wurde der CSB des Belebtschlammes miterfasst, wodurch die ermittelten CSB-Werte wesentlich höher lagen. Allerdings zeigte sich, dass es Probleme bei der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gab. Es kam zu Störungen bei der optischen Vermessung der CSB-Küvetten im Spektralphotometer durch nicht sedimentierte Belebtschlammteilchen. Um diese Fehlerquelle auszuschalten, wurde auf TOC-Messung umgestellt. Die TOC-Küvette besteht aus einer Aufschlussküvette, die auf eine Indikatorküvette geschraubt wird. In die Aufschlussküvette wird das Probevolumen gegeben, anorganischer Kohlenstoff ausgetrieben und anschließend bei Temperatureinwirkung der organische Kohlenstoff in Form von CO_2 freigesetzt. Das CO_2 steigt auf und gelangt über eine Membran in die Indikatorküvette, in der sich der vorliegende Indikator analog der CO_2 -Menge verfärbt. Da zur spektralen Auswertung nur die Indikatorküvette benutzt wird, störten Belebtschlammteilchen in der Aufschlussküvette nicht. Allerdings zeigte sich auch hier keine Reproduzierbarkeit der Analysen. Die CSB- und TOC-Werte schwankten mit der zufällig erfassten Belebtschlammmenge in dem entnommenen Probevolumen. Deshalb wurde versucht, den Belebtschlamm mit Hilfe einer Zentrifuge abzutrennen. Dazu wurden 10 ml Probe entnommen und für zwei Minuten zentrifugiert. Eine Bildung von Öltröpfchen an der Wasseroberfläche war nicht zu beobachten. Die überstehende Wasserphase wurde auf ihren CSB untersucht. Aber auch hier konnten die erwarteten Konzentrationen nicht nachgewiesen werden. Die CSB-Werte lagen unterhalb der Messbereichsgrenze von 15 mg/l. Wahrscheinlich lagerte sich der Diesel an die Bakterienflocken und konnte damit nicht mehr in der Flüssigkeit nachgewiesen werden.

Es kann festgestellt werden, dass der Zahl-Wellens-Test auch mit den Modifikationen nicht zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit von Mineralöldiesel und Biodiesel geeignet ist. Als Alternative wurde der CEC L-33-A-94-Test (Biodegradability of Two-Stroke Cycle Outboard Engine Oils in Water) durchgeführt, der speziell für Motoröle in wässriger Umgebung entwickelt worden ist.

4.4.5 Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit nach CEC L-33-A-94

In dem Test CEC L-33-A-94 (Anhang 4) zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit von Ölen hat sich zum Teil ein von den anderen Tests abweichendes Ergebnis gezeigt. In der Tabelle 4.4-4 sind die Abbauraten der einzelnen Gemische zusammengestellt.

Tab. 4.4-4: Abbaurate der Kraftstoffgemische nach CEC L-33-A-94, Methode ist nicht für Biodiesel geeignet

Gemisch	Abbaurate nach	Abbaurate nach	Anfangs- KW- Konzentration
	7 Tagen	21 Tagen	
	[%]	[%]	mg/l
100 % MD / 0 % BD	35,2	87,2	45,4
95 % MD / 5 % BD	46,7	81,6	42,6
80 % MD / 20 % BD	17,7	79,9	37,4
40 % MD / 60 % BD	10,7	79,8	37,4
0 % MD / 100 % BD	24,6	76,3	40,1
Referenzöl	16,9	84,0	33,5

Aus der Tabelle ist zu erkennen, dass Mineralöldiesel scheinbar besser abbaubar ist als Biodiesel. Dieses Ergebnis spricht allerdings gegen sämtliche Literaturstellen und gegen die bereits durchgeführten Abbauprobeversuche.

Im Gespräch mit dem durchführenden Analysenlabor, dem Hygiene Institut der Stadt Gelsenkirchen, zeigte sich, dass es vermutlich zu Querempfindlichkeiten mit Abbauprodukten wie kurzkettige Säuren und Alkoholen kommt. Aus dem Abbau ergeben sich neue CH_3 -Gruppen, die bei der Analyse mit dem Infrarotspektrometer im Anregungsbereich ebenfalls erfasst werden. Dies bedeutet, dass alle nicht vollständig mineralisierten Rapsölmethyl-esteranteile als niedermolekulare Abbauprodukte auf CH_3 - und CH_2 - Basis einen Mehrbefund ergeben können, der nicht den Grad des bereits vollzogenen biologischen Abbaus widerspiegelt. Es werden daher bei der Auswertung auch Moleküle betrachtet, die eigentlich als abgebaute Substanz zählen müssten. Die Methode ist daher für die Analyse des Biodiesels nicht geeignet.

4.4.6 Anaerober Abbau

Zur Bestimmung der Abbaubarkeit der Dieselmische unter anaeroben Bedingungen wurde der Druckanstieg, hervorgerufen durch das gebildete Biogasgas, betrachtet. Bei der Auswertung wurde aus den drei parallel laufenden Versuchen der Mittelwert gebildet. Wenn ein Versuch wesentlich von den anderen beiden abwich, so wurde dieser bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt. Um die Druckzunahme aufgrund des Abbaus vom Impfschlamm bei der Auswertung nicht miteinzufassen, wurde der Mittelwert der Nullproben subtrahiert.

Für das reine Mineralöldieselmisch ergab sich der Verlauf in Abbildung 4.4-18. Es zeigte sich, dass die Druckzunahme geringer war als bei der Nullprobe. Dieses äußerte sich durch eine rechnerisch negative Druckzunahme nach Abzug des Druckanstiegs bei der Nullprobe.

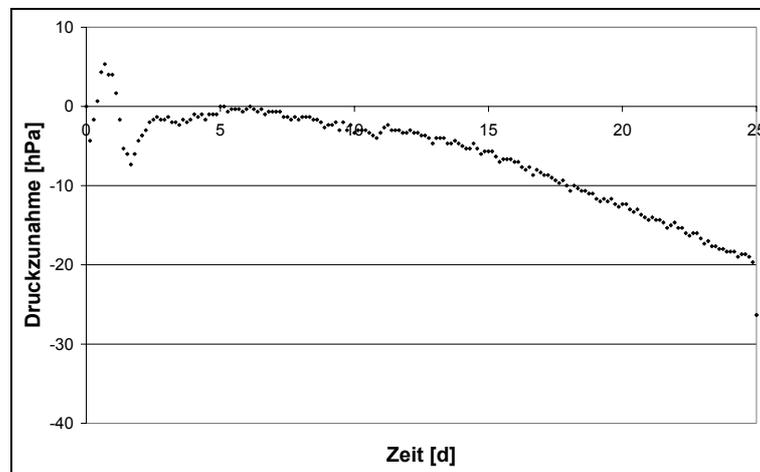


Abb. 4.4-18: Druckverlauf beim anaeroben Abbau von reinem Mineralöldiesel

Damit wurde der eingesetzte Mineralöldiesel nicht abgebaut. Er hemmte sogar den Abbau der organischen Substanzen, die mit den Bakterien dem Versuch zugeführt wurden. Bei einer Beimischung von 5 % Biodiesel war bereits ein deutlicher Abbau feststellbar, zu sehen an dem Druckanstieg in Abbildung 4.4-19. Nach einer ca. viertägigen lag-Phase stieg der Druck langsam auf 80 hPa an und blieb ab dem zwanzigsten Tag fast konstant.

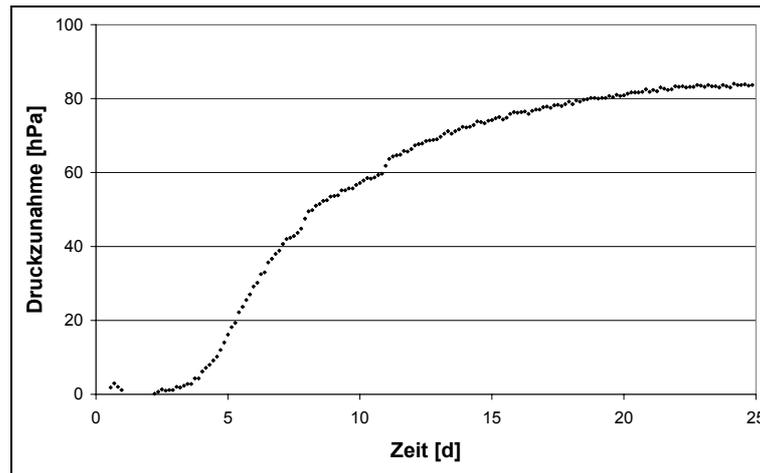


Abb. 4.4-19: Druckverlauf beim anaeroben Abbau von Mineralöldiesel mit 5 % Biodieselbeimischung

Ausgeprägter waren die Druckanstiege und damit der Abbau bei den Gemischen mit 20 % und 60 % Biodiesel. Bei einer Beimischung von 20 % ergab sich eine ähnlich lange lag-Phase wie bei dem 5 % Biodieselmischung und eine Plateaubildung ungefähr nach dem 18. Tag, dargestellt in der Abbildung 4.4-20.

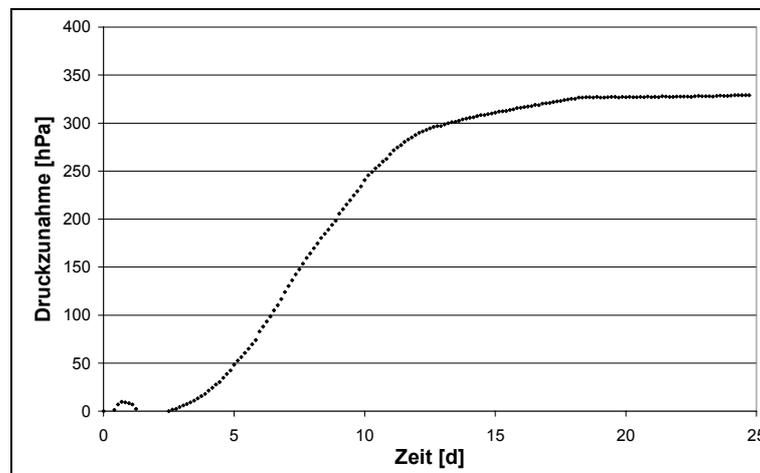


Abb. 4.4-20: Druckverlauf beim anaeroben Abbau von Mineralöldiesel mit 20 % Biodieselbeimischung

In der Abbildung 4.4-21 ist der Druckverlauf für das 60 %ige Gemisch zu sehen. Der Druck erreichte höhere Werte als bei den Gemischen mit geringerem Biodieselanteil, was für einen besseren Abbau spricht. Die Druckkurve verlief nicht zu einem Plateau hin. Ein deutlicher Abbau fand auch noch nach dem 20. Tag statt.

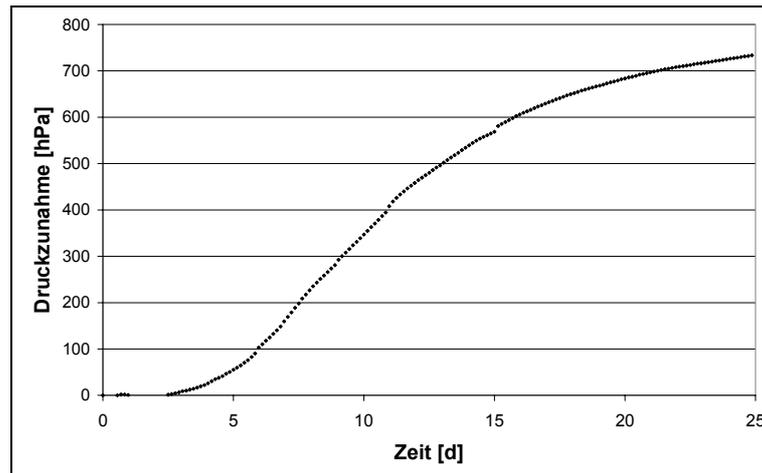


Abb. 4.4-21: Druckverlauf beim anaeroben Abbau von Mineralöldiesel mit 60 % Biodieselbeimischung

Der Trend des steileren und längeren Druckanstiegs setzte sich auch bei reinem Biodiesel fort, zu erkennen in der Abbildung 4.4-22.

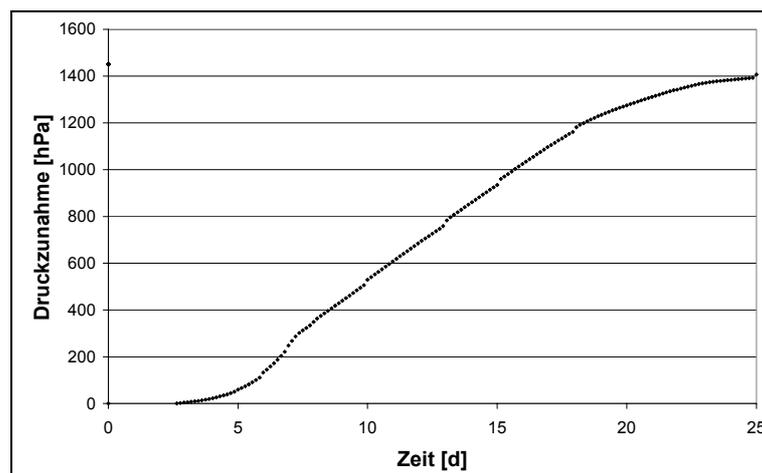


Abb. 4.4-22: Druckverlauf beim anaeroben Abbau von reinem Biodiesel

Eine Übersicht der Druckzunahme für die jeweiligen Gemische ist in der Tabelle 4.4-5 gegeben. Zusätzlich konnte aus der Druckzunahme und dem bekannten Gasvolumen in der Versuchsflasche die gebildete Biogasmenge errechnet werden.

Tab. 4.4-5: Druckzunahme und produzierte Biogasmenge in den Anaerobversuchen

Gemisch	Druckzunahme [hPa]	Biogas [NI/kg]
0 % Biodiesel, 100 % Mineralöldiesel	-26	-13
5 % Biodiesel, 95 % Mineralöldiesel	84	56
20 % Biodiesel, 80 % Mineralöldiesel	329	211
60 % Biodiesel, 40 % Mineralöldiesel	733	535
100 % Biodiesel, 0 % Mineralöldiesel	1400	917

Um einen Vergleich zu sehr aktiven Substanzen zu haben, die als Substrate in Biogasanlagen eingesetzt werden, kann Maissilage betrachtet werden. Untersuchungen in der gleichen Versuchsanlage haben für Maissilage ein Biogaspotential von ca. 490 NI/kg organische Trockensubstanz ergeben. Ein ähnliches Biogaspotential hatte das Gemisch mit 60 % Biodieselbeimischung.

Damit bestärkten die Anaerobversuche die aus den Versuchen zur aeroben Abbaubarkeit gewonnenen Erkenntnisse: Biodiesel war wesentlich besser von Bakterien abbaubar. Daraus folgt auch die höhere Umweltverträglichkeit von Biodiesel bei unkontrolliertem Austritt. Für die Leichtflüssigkeitsabscheider heißt dies auch, dass bei langen Verweilzeiten des Wasser-Dieselmisches im Abscheider unter dem Einfluss von Bakterien ein Abbau stattfinden kann. Zusätzlich beeinflusste die Temperatur über 20 °C den Abbau erheblich [22]. Im Hochsommer kann es zu einem erhöhten Abbau durch Temperaturen oberhalb von 20 °C kommen.

4.5 Beständigkeitsuntersuchung an flüssigkeitsberührten Bauteilen

Um die Beständigkeiten der Dichtungen bewerten zu können, sind im folgenden Teil für jede getestete Dichtung Übersichtstabellen gegeben, in denen die Ergebnisse der 1.000-Stunden-Prüfung vom Polymer Institut und die optischen Veränderungen nach einem Jahr für die jeweiligen Gemische zusammengefasst sind.

In der Tabelle 4.5-1 ist die Ergebnisübersicht für die Dichtung 1, eine Nitril-Butadien-Kautschuk-Dichtung verstärkt mit Aramidfasern, zu sehen. Aus der 1.000-Stunden-Prüfung ist zu erkennen, dass die Dichtung nach Einlagerung in die Prüfflüssigkeiten weicher wurde (negative prozentuale Veränderung der Shore-Härte) und das Volumen und die Masse zunahm. Dabei änderte sich die Härte mit steigendem Biodieselanteil stärker, auf die Veränderung der Masse und des Volumens hatte der Biodieselanteil nur geringen Einfluss. Optisch waren an der Dichtung Verfärbungen zu erkennen. Ein Aufquellen des Dichtungsmaterials oder ähnliches konnte nicht festgestellt werden. Es gab zwar Unterschiede zwischen den verschiedenen Mischungen. Da diese aber gering waren, darf vermutet werden, dass die Dichtung auch für den Einsatz mit Biodiesel geeignet ist.

In der Tabelle 4.5-2 zeigt die Dichtung 2, bestehend aus einem glasfasergebundenen Elastomer, ein unterschiedliches Verhalten bei der Aussetzung von Mineralöldiesel und Biodiesel.

Tab. 4.5-1: Ergebnisübersicht der Dichtung 1 aus NBR mit Aramidfasern

Biodieselanteil [Vol. %]	Dichtung 1		
	Ergebnis 1.000-Stunden-Prüfung	Beobachtungen	Aussehen nach 12 Monaten
0 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz Farbe und Blasengrad Massenänderung + 12 % Volumenänderung + 2 % Härteänderung - 14 % nach Rekonditionierung: Massenänderung + 10 % 	<ul style="list-style-type: none"> Färbung des Materials, in der Leichtphase im 1. Monat erkennbar, in Wasserphase langsamere Veränderung 	
5 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz Farbe und Blasengrad Massenänderung + 13 % Volumenänderung + 4 % Härteänderung - 15 % nach Rekonditionierung: Massenänderung + 10 % 	<ul style="list-style-type: none"> Färbung hauptsächlich im Bereich der Leichtphase ab 1. Monat erkennbar Am Ring hängt Schleim aus der Schicht zwischen den Flüssigphasen 	
20 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz Farbe und Blasengrad Massenänderung + 14 % Volumenänderung + 3 % Härteänderung - 11 % nach Rekonditionierung: Massenänderung + 10 % 	<ul style="list-style-type: none"> Färbung hauptsächlich im Bereich der Leichtphase ab 1. Monat erkennbar 	
60 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz Farbe und Blasengrad Massenänderung + 15 % Volumenänderung + 5 % Härteänderung - 21 % nach Rekonditionierung: Massenänderung + 14 % 	<ul style="list-style-type: none"> Färbung hauptsächlich im Bereich der Leichtphase ab 1. Monat erkennbar 	
100 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz Farbe und Blasengrad Massenänderung + 16 % Volumenänderung + 7 % Härteänderung - 26 % nach Rekonditionierung: Massenänderung + 16 % 	<ul style="list-style-type: none"> geringe Verfärbung 	

Tab. 4.5-2: Ergebnisübersicht der Dichtung 2 aus Glasfaser mit Elastomerbinder

Biodiesel- anteil [Vol. %]	Dichtung 2		
	Ergebnis 1.000-Stunden- Prüfung	Beobachtungen	Aussehen nach 12 Monaten
0 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz, Farbe und Blasengrad ändert sich (Max. bei 0 % Biodiesel) Massenänderung + 9 % Volumenänderung + 2 % Härteänderung - 70 % nach Rekonditionierung: Massenänderung + 7 % 	<ul style="list-style-type: none"> Verfärbung des eingetauchten Materials in Leichtphase ab 1. Monat, in der Wasserphase ab 2. Monat erkennbar, Verfärbung nimmt mit der Zeit zu 	
5 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz, Farbe und Blasengrad ändern sich Massenänderung + 10 % Volumenänderung + 1 % Härteänderung - 29 % nach Rekonditionierung: Massenänderung + 7 %, Härteänderung - 28 % 	<ul style="list-style-type: none"> Färbung hauptsächlich im Bereich der Leichtphase leichte Verformung ab 1. Monat erkennbar 	
20 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz, Farbe und Blasengrad ändern sich Massenänderung + 13 % keine Volumenänderung Härteänderung - 38 % nach Rekonditionierung: Massenänderung + 10 %, Härteänderung - 35 % 	<ul style="list-style-type: none"> Verfärbung hauptsächlich im Bereich der Leichtphase ab 1. Monat erkennbar leichte Verformung anfangend im 1. Monat 	
60 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz und Blasengrad, Farbe ändert sich Massenänderung + 29 % keine Volumenänderung Härteänderung - 63 % nach Rekonditionierung: Massenänderung + 25 % 	<ul style="list-style-type: none"> Verfärbung in der leichten und schweren Phase ab 1. Monat starke Verformung und seitliches Aufquellen im Bereich der Leichtphase schon nach 1 Monat 	
100 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz und Blasengrad, Farbe ändert sich Massenänderung + 44 % keine Volumenänderung Härteänderung - 8 % nach Rekonditionierung: Massenänderung + 44 %, Härteänderung - 24 % 	<ul style="list-style-type: none"> Verfärbung starke Verformung seitliches Aufquellen im Bereich der Leichtphase schon im 1. Monat zu erkennen 	

Tab. 4.5-3: Ergebnisübersicht der Dichtung 3 aus PTFE mit hoher Füllstoffmenge

Biodiesel- anteil [Vol. %]	Dichtung 3	Beobachtungen	Aussehen nach 12 Monaten
	Ergebnis 1.000-Stunden- Prüfung		
0 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz Farbe und Blasengrad Massenänderung + 2 % keine Volumenänderung Härteänderung - 11 % nach Rekonditionierung: Massenänderung + 1 % 	<ul style="list-style-type: none"> kaum Verände- rungen 	
5 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz Farbe und Blasengrad Massenänderung + 2 % Volumenänderung + 1 % Härteänderung - 10 % nach Rekonditionierung: Massenänderung + 1 % 	<ul style="list-style-type: none"> kaum Verände- rungen 	
20 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz Farbe und Blasengrad Massenänderung + 2 % Volumenänderung + 1 % Härteänderung - 12 % nach Rekonditionierung: Härteänderung - 11 % 	<ul style="list-style-type: none"> kaum Verände- rungen 	
60 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz Farbe und Blasengrad Massenänderung + 2 % Volumenänderung + 3 % Härteänderung - 11 % nach Rekonditionierung: wie vor der Rekonditionierung 	<ul style="list-style-type: none"> kaum Verände- rungen 	
100 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz Farbe und Blasengrad Massenänderung + 2 % Volumenänderung -1 % Härteänderung - 11 % nach Rekonditionierung: wie vor der Rekonditionierung 	<ul style="list-style-type: none"> kaum Verände- rungen 	

Bei Einlagerung der Dichtung 2 in die Flüssigkeiten änderten sich die Masse und die Härte erheblich, dagegen blieb das Volumen quasi konstant. Die Veränderungen waren auch optisch gut erkennbar. Je höher der Biodieselanteil desto größer war die Massenzunahme. Es kam zu einem verstärkten Aufquellen der Dichtung in der Leichtphase und zu Verformungen. Ein Zusammenhang zwischen dem Biodieselanteil und der Änderung der Härte war nicht festzustellen. Insgesamt wurde die Dichtung beim Einlagern weicher. In einem Gespräch mit dem Hersteller wurde von diesem vermutet, dass die Massenzunahme durch die Empfindlichkeit des in der Dichtung verwendeten Binders gegenüber Biodiesel hervorgerufen wurde. Aufgrund dieser Empfindlichkeit gegenüber Biodiesel kam es vermutlich zu einer stärkeren Biodieselaufnahme aus der Umgebung in die Dichtung. Diese konnte über die Masse registriert werden.

Die PTFE-Dichtung mit der Nummer 3, in der Tabelle 4.5-3, zeigte während der 1.000-Stunden-Prüfung kaum Veränderungen bei der Einlagerung in Mineralöldiesel und Biodiesel und auch in der optischen Prüfung über ein Jahr. Die Masse und das Volumen änderten sich fast nicht durch das Einlagern, die Härte der Dichtung wurde etwas geringer. Unterschiede zwischen Biodiesel und Mineralöldiesel waren nicht zu finden. Damit erfüllten sich die Angaben des Herstellers bezüglich der guten Chemikalienbeständigkeit auch hinsichtlich Biodiesel.

Ein ähnliches Verhalten wie die PTFE-Dichtung zeigte die Fluorkautschuk-Dichtung mit der Nummer 4 in Tabelle 4.5-4. Wie nach der angegebenen Beständigkeit gegenüber Mineralölen zu vermuten war, veränderte sich die Dichtung kaum hinsichtlich Masse, Volumen, Härte und Aussehen beim reinem Mineralöldiesel. Da das Verhalten bei reinem Mineralöldiesel, bei Biodieselbeimischungen und bei reinem Biodiesel gleich war, darf angenommen werden, dass diese Dichtung auch für Biodiesel geeignet ist.

Anders sah es bei der nächsten Dichtung in Tabelle 4.5-5 aus. Dichtung 5, aus PTFE, verhielt sich bezüglich Volumen- und Härteänderung ähnlich wie die andere PTFE-Dichtung mit der Nummer 3. Allerdings kam es hier zu einer relativ hohen Massenzunahme durch die Einlagerung der Dichtung in die Prüfflüssigkeiten sowohl bei Mineralöldiesel als auch bei Biodiesel. Dies lag wahrscheinlich darin begründet, dass die relativ weiche Dichtung eine Porenstruktur besitzt, die sich mit den jeweiligen Flüssigkeiten im ungepressten Zustand füllen konnte. Dabei stand die Massenaufnahme vor der Rekonditionierung nicht im proportionalen Zusammenhang zum Biodieselanteil. Die Massenänderung nach Rekonditionierung fiel allerdings bei höherem Biodieselanteil geringer aus. Generell betrachtet waren die Unterschiede zwischen reinem Mineralöldiesel und Biodiesel bzw. unterschiedlichen Biodieselbei-

mischungen nicht ausgeprägt. Daher kann in den Einsatzgebieten, in denen die Dichtung für Mineralöldiesel geeignet ist, auch eine Eignung bezüglich Biodiesel vermutet werden.

In Tabelle 4.5-6 und 4.5-7 sind die Ergebnisse von der Gummistahldichtung 6 und der chlor-sulfonierten Polyethylen-Dichtung 7 gegeben.

Die Gummistahldichtung 6 besteht aus Nitril-Butadien-Kautschuk, dem gleichen Material wie Dichtung 1. Sie zeigte eine relativ gute Beständigkeit gegenüber Biodiesel. Während der Einlagerung über einen Zeitraum von einem Jahr waren die optischen Veränderungen gering. Das Dichtungsmaterial färbte sich leicht gelb bei der Einlagerung in Mineralöldiesel. Auch die 1.000-Stunden-Prüfung zeigte keine starke Beeinflussung der Dichtung. Es kam zu einer geringeren Massen- und Volumenzunahme, leicht ansteigend mit zunehmendem Biodieselanteil. Generell wurde die Dichtung bei der Einlagerung weicher. Ein proportionaler Zusammenhang zwischen Veränderung und Biodieselanteil bestand vor der Rekonditionierung nicht. Durch die Rekonditionierung änderte sich die Dichtung nur geringfügig. Auch diese Dichtung scheint, aufgrund des ähnlichen Verhaltens in Mineralöl- und Biodiesel, für die Beimischung von Biodiesel geeignet zu sein.

Die ausgeprägtesten Veränderungen zeigte die Dichtung 7 aus chlorsulfoniertem Polyethylen. Der Aufquellgrad des Dichtungsmaterials ist in den Fotos in Tabelle 4.5-7 deutlich zu sehen. Mit einer Volumenänderung von mehr als 50 % und einer Massenzunahme von über einem Viertel, bewirkte Biodiesel bei dieser Dichtung die deutlichsten Veränderungen unter den untersuchten Dichtungen. Neben dem Volumen und der Masse wurde auch die Härte wesentlich verändert, ebenfalls zu erkennen bei reinem Mineralöldiesel. Da eindeutig keine Beständigkeit gegeben ist, sollte beim Einsatz von Biodiesel von dieser Dichtung und auch von Dichtungen aus demselben Material abgesehen werden.

Tab. 4.5-4: Ergebnisübersicht der Dichtung 4 aus FKM-Viton

Biodiesel- anteil [Vol. %]	Dichtung 4	Beobachtungen	Aussehen nach 12 Monaten
	Ergebnis 1.000-Stunden- Prüfung		
0 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz Farbe und Blasengrad keine Massenänderung Volumenänderung + 2 % Härteänderung - 1 % nach Rekonditionierung: keine Massenänderung, keine Härteänderung 	<ul style="list-style-type: none"> kaum Veränderungen 	
5 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz Farbe und Blasengrad keine Massenänderung Volumenänderung + 1 % Härteänderung + 1 % nach Rekonditionierung: keine Massenänderung, keine Härteänderung 	<ul style="list-style-type: none"> kaum Veränderungen 	
20 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz Farbe und Blasengrad keine Massenänderung keine Volumenänderung Härteänderung + 1 %, nach Rekonditionierung: wie vor der Rekonditionierung 	<ul style="list-style-type: none"> kaum Veränderungen 	
60 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz Farbe und Blasengrad keine Massenänderung keine Volumenänderung Härteänderung + 1 % nach Rekonditionierung: wie vor der Rekonditionierung 	<ul style="list-style-type: none"> kaum Veränderungen 	
100 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz Farbe und Blasengrad keine Massenänderung keine Volumenänderung Härteänderung - 1 % nach Rekonditionierung: keine Massenänderung, keine Härteänderung 	<ul style="list-style-type: none"> kaum Veränderungen 	

Tab. 4.5-5: Ergebnisübersicht der Dichtung 5 aus PTFE mit kleiner Füllstoffmenge

Biodieselanteil [Vol. %]	Dichtung 5	Beobachtungen	Aussehen nach 12 Monaten
	Ergebnis 1.000-Stunden-Prüfung		
0 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz und Blasengrad, Farbveränderung Massenänderung + 35 % Volumenänderung + 1 % Härteänderung + 2 % nach Rekonditionierung: Massenänderung + 22 % 	<ul style="list-style-type: none"> Anhaften von Schleim aus der Schicht zwischen den zwei Flüssigkeitsphasen, Schleim kann abgewischt werden 	
5 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz und Blasengrad, Farbveränderung Massenänderung + 45 % keine Volumenänderung keine Härteänderung nach Rekonditionierung: Massenänderung + 30 % 	<ul style="list-style-type: none"> leichte Verformung ab 1. Monat erkennbar 	
20 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz und Blasengrad, Farbveränderung Massenänderung + 41 % Volumenänderung + 2 % keine Härteänderung nach Rekonditionierung: Massenänderung + 30 % 	<ul style="list-style-type: none"> stärkere Verformung ab 1. Monat erkennbar leicht gelbliche Verfärbung mit der Zeit 	
60 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz und Blasengrad, Farbveränderung Massenänderung + 49 % Volumenänderung + 1 % Härteänderung - 1 % nach Rekonditionierung: Massenänderung + 43 % 	<ul style="list-style-type: none"> stärkere Verformung ab 1. Monat erkennbar komplette gelbliche Verfärbung ab 1. Monat erkennbar 	
100 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz und Blasengrad, Farbveränderung (Max. bei 100 % Biodiesel) Massenänderung + 41 % Volumenänderung + 4 % Härteänderung + 2 % nach Rekonditionierung: wie vor der Rekonditionierung 	<ul style="list-style-type: none"> stärkere Verformung ab 1. Monat erkennbar komplette gelbliche Verfärbung ab 1. Monat erkennbar 	

Tab. 4.5-6: Ergebnisübersicht der Dichtung 6 aus NBR

Biodiesel- anteil [Vol. %]	Dichtung 6	Beobachtungen	Aussehen nach 12 Monaten
	Ergebnis 1.000-Stunden- Prüfung		
0 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz Farbe und Blasengrad Massenänderung + 4 % Volumenänderung + 8 % Härteänderung - 11 % nach Rekonditionierung: Massenänderung + 3 % 	<ul style="list-style-type: none"> kaum Veränderungen leichte gelbliche Färbung im Bereich der Dieselschicht ab 1. Monat 	
5 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz Farbe und Blasengrad Massenänderung + 4 % Volumenänderung + 9 % Härteänderung - 8 % nach Rekonditionierung: Massenänderung + 3 % 	<ul style="list-style-type: none"> kaum Veränderungen leichte gelbliche Färbung im Bereich der Dieselschicht ab 1. Monat zu erkennen 	
20 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz Farbe und Blasengrad Massenänderung + 5 % Volumenänderung + 10 % Härteänderung - 10 % nach Rekonditionierung: Massenänderung + 4 %, Härteänderung - 8 % 	<ul style="list-style-type: none"> kaum Veränderungen 	
60 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz Farbe und Blasengrad Massenänderung + 5 % Volumenänderung + 10 % Härteänderung - 9 % nach Rekonditionierung: Massenänderung + 4 %, Härteänderung - 7 % 	<ul style="list-style-type: none"> kaum Veränderungen 	
100 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz Farbe und Blasengrad Massenänderung + 6 % Volumenänderung + 12 % Härteänderung - 8 % nach Rekonditionierung: Härteänderung - 7 % 	<ul style="list-style-type: none"> kaum Veränderungen 	

Tab. 4.5-7: Ergebnisübersicht der Dichtung 7 aus CSM

Biodiesel- anteil [Vol. %]	Dichtung 7	Beobachtungen	Aussehen nach 12 Monaten
	Ergebnis 1.000-Stunden- Prüfung		
0 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz Farbe und Blasengrad Massenänderung + 6 % Volumenänderung + 17 % Härteänderung - 39 % nach Rekonditionierung: Massenänderung + 4 % 	<ul style="list-style-type: none"> kaum Veränderungen 	
5 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz Farbe und Blasengrad Massenänderung + 7 % Volumenänderung + 19 % Härteänderung - 17 % nach Rekonditionierung: wie vor der Rekonditionierung 	<ul style="list-style-type: none"> Schleim aus der Schicht zwischen den beiden Phasen hängt locker an der Dichtung 	
20 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz Farbe und Blasengrad Massenänderung + 9 % Volumenänderung + 26 % Härteänderung - 22 % nach Rekonditionierung: Massenänderung + 7 %, Härteänderung - 18 % 	<ul style="list-style-type: none"> Aufquellen der Dichtung im Bereich der Leichtphase ab 1. Monat zu erkennen 	
60 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz Farbe und Blasengrad Massenänderung + 20 % Volumenänderung + 49 % Härteänderung - 35 % nach Rekonditionierung: Massenänderung + 17 %, Härteänderung - 34 % 	<ul style="list-style-type: none"> starkes Aufquellen der Dichtung im Bereich der Leichtphase ab 1. Monat zu erkennen 	
100 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> keine Veränderung in Glanz Farbe und Blasengrad Massenänderung + 26 % Volumenänderung + 68 % Härteänderung - 20 % nach Rekonditionierung: wie vor der Rekonditionierung 	<ul style="list-style-type: none"> Sehr starkes Aufquellen der Dichtung im Bereich der Leichtphase ab 1. Monat zu erkennen, in der Wasserphase ab 9. Monat 	

Bezüglich der Bewertung der Dichtungen muss erwähnt werden, dass zwischen der Beständigkeit und Eignung einer Dichtung unterschieden werden muss. Die im Rahmen dieses Projektes durchgeführten Versuche zur Beständigkeit lassen nur Vermutungen zur Eignung der Dichtungen beim Einsatz mit Biodiesel zu. Wenn sich die Dichtung unter Biodiesel ähnlich verhält wie unter Mineralöldiesel, so kann davon ausgegangen werden, dass eine Substitution von Mineralöldiesel durch Biodiesel für die Einsatzgebiete möglich ist, in denen sich die Dichtung unter Mineralöldiesel bewährt hat. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass CSM nicht für Biodiesel geeignet ist, hingegen NBR, PTFE und FKM vermutlich beständig gegenüber Biodiesel sind.

Aus diesen Versuchen kann das „aggressive“ Verhalten von Biodiesel gegenüber einigen Kunststoffen bestätigt werden. Beschädigungen wie in der Abbildung 4.5-1 sind keine Seltenheit. Es ist eine PVC-Wanne zu sehen, in der ein Kraftstofffilter, der für Biodiesel benutzt worden ist, für wenige Stunden gelegen hat. Polyethylen (PE) und -propylen (PP) gelten aus Werkstoffsicht als beständig [43].



Abb. 4.5-1: Von Biodiesel beschädigte PVC-Wanne

Die Beschichtungen auf Stahlplatten und Betonwürfeln wurden ebenfalls in die Flüssigkeiten eingelagert. Bei der 1.000-Stunden-Prüfung im Polymer Institut in Flörsheim-Wicker wurde die Beständigkeit gegenüber Biodiesel an den beiden Beschichtungssystemen in Anlehnung an die DIN EN 858-1 [3] durchgeführt. Im Gegensatz zu den Dichtungen sind an die Beschichtungen in Abscheideranlagen Anforderungen in der Norm festgelegt. Nach diesen wird die Zulassung für den Einsatz in Leichtflüssigkeitsabscheidern vergeben.

Im ersten Teil der Prüfung wurden die Beschichtungen im unbeanspruchten Zustand auf die in der Tabelle 4.5-8 gegebenen Parameter untersucht.

Tab. 4.5-8: Prüfungen der Beschichtungen im unbeanspruchten Zustand [35]

Kapitel im Bericht	Prüfung	Ergebnis (Mittelwerte)		Anforderung	Anfor. erfüllt
		Aufbau A	Aufbau B		
3.1	Trockenschichtdicke [µm]				
3.1.1	auf Stahl (Gesamtsystem)				
3.1.2	auf Beton	1000	500	1)	-
	1. Lage	960	nicht messbar	1)	-
	2. Lage	420	610	1)	-
3.2	Porenfreiheit	alle Probekörper porenfrei		porenfrei	ja
3.3	Haftfestigkeit [N/mm²]				
3.3.1	auf Stahl				
	Mittelwert	> 8,7	> 7,5	≥ 6,0	ja
	kleinster Einzelwert	> 8,1 (Kleberbruch)	> 6,9 (Kleberbruch)	1)	-
3.3.2	Haftfestigkeit [N/mm²]				
	auf Beton				
	Mittelwert	4,0	3,9	≥ 2,0	ja
	kleinster Einzelwert	3,5 (Betonbruch)	3,7 (Betonbruch)	1) 1)	- -
3.4	Schlagfestigkeit [Nm]	bei 4 Nm keine Abplatzungen, keine konzentrischen und radialen Einrisse		> 4	ja
3.5	Kratzfestigkeit [N]	bei 50 N keine durchgehende Schädigung der Beschichtung		> 50	ja

1) nicht mit Anforderungen belegt

Dabei ist das Polymer Institut zu dem Ergebnis gekommen, dass bei der Herstellung und Aufbringung der Beschichtung auf Beton und Stahl die Vorgaben bei der Härte, der Haftfestigkeit, Kratzfestigkeit, Porenfreiheit, und Schlagfestigkeit eingehalten wurden (vergleiche Prüfbericht 4408-1 im Anhang 3). Bezüglich der Trockenschichtdicke, bestimmt nach ISO 2808 [36], sind keine Anforderungen in der DIN EN 858-1 [3] gestellt. Aus den Messwerten, dargestellt in der Tabelle 4.5-8, kann abgelesen werden, dass die Schichtdicke auf den Prüfkörpern des Herstellers A größer war als auf denen des Herstellers B.

Zusätzlich wurde die Chemikalienbeständigkeit der Beschichtungen nach Beanspruchung durch die verschiedenen Dieselmische untersucht. Dabei wurde auf Glanz, Farbe, Rissbildung, Blasengrad, Anrostung für die Stahlplatten, Quellung bzw. Schrumpfung und Härte geachtet. In der Tabelle 4.5-9 ist eine Übersicht der Ergebnisse dargestellt.

Tab. 4.5-9: Prüfungen der Beschichtungen im beanspruchten Zustand [35]

Prüfung / Prüflüssigkeit	Aufbau A		Aufbau B		Anfor- derung	Anf. erfüllt
	Stahl	Beton	Stahl	Beton		
Chemikalienbeständigkeit¹⁾						
<i>100 Vol-% Mineralöldiesel / 0 Vol-% Biodiesel</i>						
Veränderung Shore-D Härte nach 1000 h	-5	-8	-5	-2	-	-
nach 1000 h + 24 h Rekond. ²⁾	-5	-6	-1	± 0	≤ -25	-
Blasengrad			m0/g0		m2/g2	ja
Rostgrad Re0			Re0		Re0	ja
keine Ablösung am Einschnitt			keine		keine Ablösung	ja
<i>95 Vol-% Mineralöldiesel / 5 Vol-% Biodiesel</i>						
Veränderung Shore-D Härte nach 1000 h	-5	-8	-5	-2		-
nach 1000 h + 24 h Rekond. ²⁾	-5	-6	-1	± 0	≤ -25	-
Blasengrad			m0/g0		m2/g2	ja
Rostgrad Re0			Re0		Re0	ja
keine Ablösung am Einschnitt			keine		keine Ablösung	ja
<i>80 Vol-% Mineralöldiesel / 20 Vol-% Biodiesel</i>						
Veränderung Shore-D Härte nach 1000 h	-10	-10	-4	-2		-
nach 1000 h + 24 h Rekond. ²⁾	-6	-6	± 0	± 0	≤ -25	-
Blasengrad			m0/g0		m2/g2	ja
Rostgrad Re0			Re0		Re0	ja
keine Ablösung am Einschnitt			keine		keine Ablösung	ja
<i>40 Vol-% Mineralöldiesel / 60 Vol-% Biodiesel</i>						
Veränderung Shore-D Härte nach 1000 h	-11	-11	-3	-2		-
nach 1000 h + 24 h Rekond. ²⁾	-8	-8	± 0	± 0	≤ -25	-
Blasengrad			m0/g0		m2/g2	ja
Rostgrad Re0			Re0		Re0	ja
keine Ablösung am Einschnitt			keine		keine Ablösung	ja
<i>0 Vol-% Mineralöldiesel / 100 Vol-% Biodiesel</i>						
Veränderung Shore-D Härte nach 1000 h	-4	-13	-4	-2		-
nach 1000 h + 24 h Rekond. ²⁾	-8	-9	± 0	± 0	≤ -25	-
Blasengrad			m0/g0		m2/g2	ja
Rostgrad Re0			Re0		Re0	ja
keine Ablösung am Einschnitt			keine		keine Ablösung	ja

2) nach 24 h Rekonditionierung im Normklima DIN 50 014-23/50-2

3) Prüfgemisch jeweils mit Deionat im Verhältnis 1 : 1 unterschichtet

Für die Beschichtung A wurde lediglich eine leichte Farbänderung im Übergangsbereich bei der Biodieselbeimischung von 5 % und 20 % festgestellt. Für die übrigen Parameter Glanz, Rissbildung, Blasengrad, Anrostung, Quellung und Schrumpfung konnten keine Veränderun-

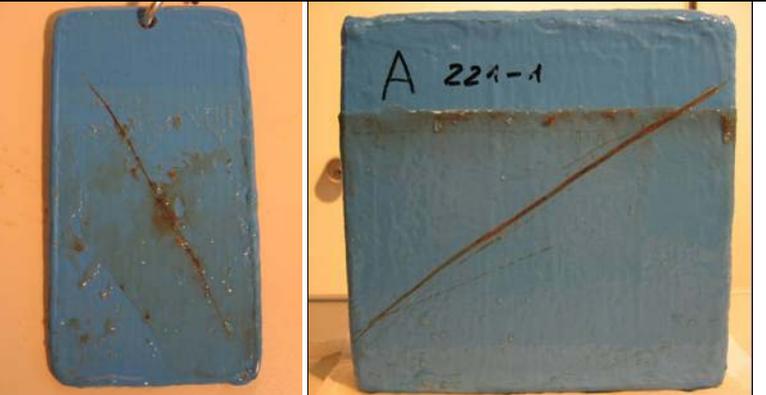
gen festgestellt werden. Die Härte änderte sich geringfügig. Ein Zusammenhang zwischen Härteänderung und Biodieselanteil war aber nicht zu erkennen.

Bei der Beschichtung B sehen die Ergebnisse, abgesehen von der Farbänderung, ähnlich aus. Für Glanz, Rissbildung, Blasengrad, Anrostung, Quellung und Schrumpfung wurden keine Besonderheiten festgestellt. Allerdings veränderte sich die Farbe leicht bis stark in der Wasserphase bei sämtlichen untersuchten Gemischen. In dem Übergangsbereich kam es nur bei der 5 % und 20 % Biodieselbeimischung zu einer Veränderung. Die Änderung der Härte war geringer als bei der Beschichtung A.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass beide Beschichtungen die in der Norm festgelegten Anforderungen erfüllen und damit für Abscheideranlagen zugelassen sind.

Bei der Einlagerung über ein Jahr mit der optischen Sichtprüfung an der Fachhochschule Münster wurden die beschichteten Prüfkörper an einer Seite mit einem spitzen Gegenstand angeritzt, um mögliche Ablösungserscheinungen an beschädigten Beschichtungsstellen simulieren zu können. In der Tabelle 4.5-10 sind die Veränderungen der Beschichtung vom Hersteller A zusammengefasst.

Tab. 4.5-10: Ergebnisübersicht zur Beschichtung A

Biodiesel- anteil [Vol. %]	<u>Beschichtung A</u>	
	Beobachtung	Aussehen nach 12 Monaten
0 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> kaum sichtbare Veränderungen 	
5 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> kaum sichtbare Veränderungen 	

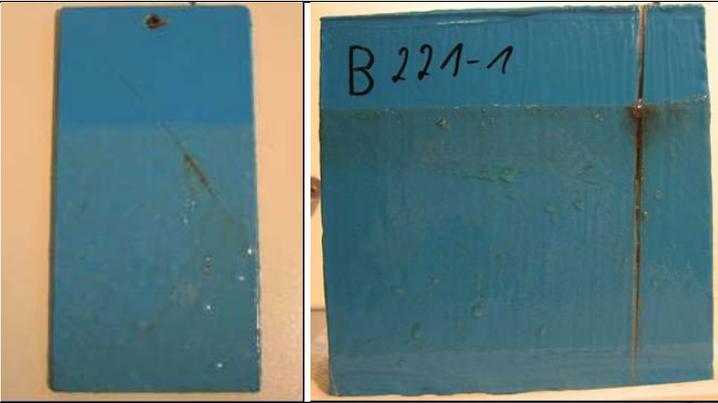
20 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> • kaum sichtbare Veränderungen 		
60 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> • kaum sichtbare Veränderungen 		
100 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> • kaum sichtbare Veränderungen 		

Dabei fällt auf, dass es keine optischen Unterschiede zwischen der Einlagerung in die einzelnen Gemischen gab. Die an den Beschichtungen anhaftenden schleimartigen Flocken stammten aus der Grenzschicht zwischen der Leichtphase und dem Wasser. Beim Herausziehen der Dichtung aus dem Versuchsaufbau blieben diese an der Dichtung haften, sie konnten aber abgewischt werden. Zusätzlich war zu erkennen, dass es zu keinen Veränderungen des Beschichtungsmaterials in Form von Ablösungserscheinungen an den beschädigten Stellen kam.

In der Tabelle 4.5-11 sind optische Veränderungen für die Beschichtung des Herstellers B zusammengestellt. Zu einer leichten Verfärbung im Bereich der Wasserphase kam es bei der Einlagerung in reinem Mineralöldiesel. Bei den Versuchen mit einer Biodieselbeimischung von 5 % und 20 % änderte sich die Farbe im Bereich der Leichtphase. In den nächsten

Gemischen mit 60 % bzw. 100 % Biodiesel waren die stärksten Veränderungen der Beschichtung zu erkennen. Bei diesen Flüssigkeiten bildete sich eine dunkle Schicht an der Epoxidharzbeschichtung im Bereich der Wasserphase aus, die nur schwer zu entfernen war. Die Ausbildung dieser Schicht wurde schon nach dem ersten Monat nach Einlagerung in die Flüssigkeit beobachtet. Nach Untersuchungen des Herstellers handelt es sich bei dieser Schicht um Calcium-Seifen aus ungesättigten Fettsäuren des Biodiesels und Calciumverbindungen des Wassers [37].

Tab. 4.5-11: Ergebnisübersicht zur Beschichtung B

Biodiesel- anteil [Vol. %]	Beschichtung B	
	Beobachtung	Aussehen nach 12 Monaten
0 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> • leichte Verfärbung in der Wasserphase ab 1. Monat zu erkennen 	
5 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> • leichte Veränderungen im Bereich der Dieselphase ab 1. Monat zu erkennen 	
20 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> • leichte Veränderungen im Bereich der Dieselphase ab 1. Monat zu erkennen, im Bereich der Wasserphase ab 3. Monat 	

60 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> • Verfärbung in der Wasserphase ab 2. Monat, dunkle stark anhaftende Schicht • Verfärbung in der Leichtphase ab 1. Monat zu erkennen 		
100 % Biodiesel	<ul style="list-style-type: none"> • Starke Verfärbung in der Wasserphase, dunkle stark anhaftende Schicht Beginn im 1. Monat • Verfärbung in der Leichtphase ab 1. Monat zu erkennen • Abplatzen der Beschichtung auf Betonkörper an der Beschädigung im Bereich der Leichtphase 		

Die Versuche für die Materialbeständigkeit wurden auch nach den geforderten 12 Monaten noch weiter beobachtet. Innerhalb der 12 Monate waren bei den meisten Materialien nur wenige optische Veränderungen bezüglich der Beständigkeit zu erkennen. Nach ca. 14 Monaten jedoch wurde bei einer Gummi-Stahl-Dichtung mit dem Werkstoff CSM ein Aufreißen der Gummiummantelung, wie in Abbildung 4.5-2 zu sehen, bei dem Kraftstoffgemisch mit 100 % Biodiesel beobachtet. Dies ist die Folge der in den vorhergehenden 12 Monaten schon festgestellten Veränderung die sich weiter fortgesetzt hat.



Abb. 4.5-2: Aufgeplatzte CSM-Ummantelung nach 14 Monaten

Bei der Beschichtung B ist nach 14 Monaten eine Blasenbildung zu erkennen. Diese ist aber nicht von der Kraftstoffmischung abhängig, denn in allen Gemischen ist diese Blasenbildung zu beobachten. Als Beispiel für die Blasenbildung dienen die Fotos nach 14 Monaten für die Gemische mit 0 %, 20 % und 100 % Biodiesel, die in der Abbildung 4.5-3 zu sehen sind. Weiter ist bei dem beschichteten Prüfkörper B aus Beton im 100 % Biodieselmischung in Abbildung 4.5-4 zu erkennen, dass sich am Rand der künstlich erzeugten Oberflächenbeschädigung die Beschichtung vom Trägermaterial ablöste.



Abb. 4.5-3: Blasenbildung bei Beschichtung B in 0 %, 20 % und 100 % Biodiesel



Abb. 4.5-4: Abgelöste Beschichtung auf dem Betonprüfkörper

Der Hersteller der Beschichtung B hat diese Schadstellen näher untersucht und die Entstehungsweise bzw. Herkunft ermittelt. Nahaufnahmen der Schadstellen sind in der Abbildung 4.5-5 dargestellt. Nach Öffnen der Blasen auf den Stahlplatten wurde der pH-Wert der darunter befindlichen Flüssigkeit mit pH-Papier gemessen. Die Flüssigkeit war stark alkalisch.

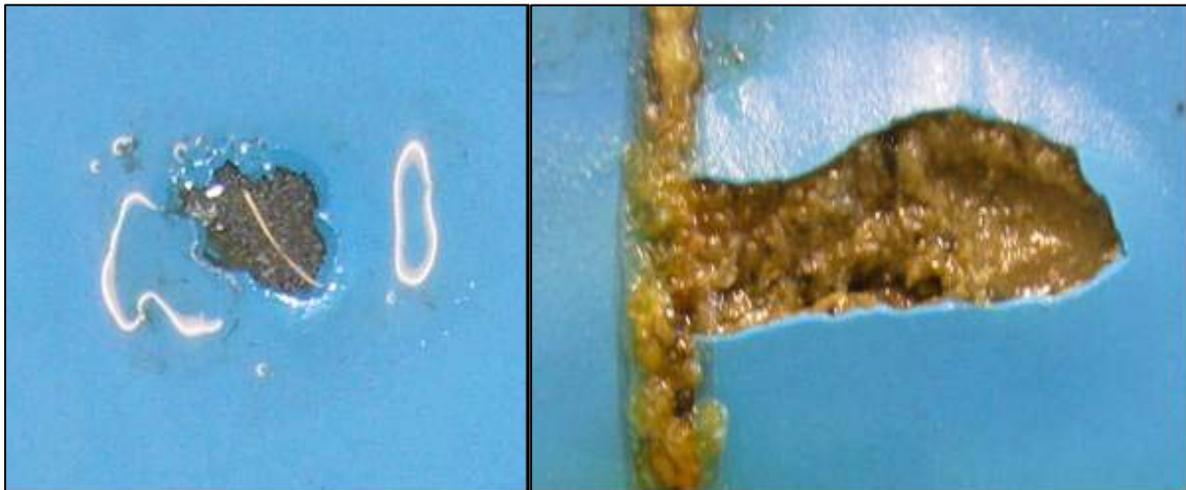


Abb. 4.5-5: Geöffnete Blasen auf der Stahlplatte links und auf Beton rechts im Bild

Eine mögliche Erklärung für die Blasenbildung ist der Korrosionsstromkreis, der sich aufgrund der Verletzung an der Stahloberfläche einstellen kann, wie in der Abbildung 4.5.6 dargestellt.

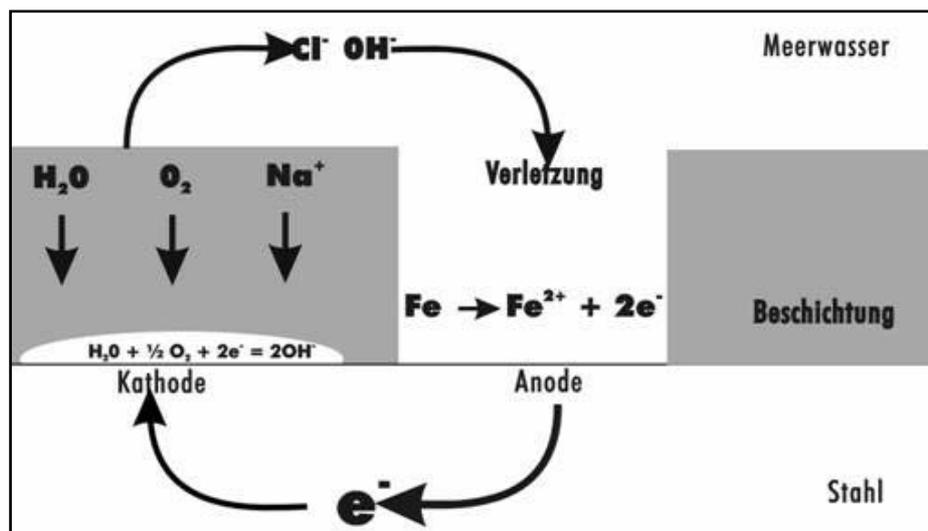


Abb. 4.5-6: Korrosionsstromkreis bei verletzter Beschichtung

Wasser und Sauerstoff diffundieren aufgrund von Konzentrationsgefälle durch den Beschichtungsfilm zur Stahloberfläche. Dies geschieht größtenteils über Lösungsdiffusion durch das Bindemittel der Korrosionsschutzbeschichtung. Auf der Stahloberfläche trifft das

die Beschichtung durchdringende Wasser auf wasserlösliche Verunreinigungen, die sich mehr oder weniger auf jeder Oberfläche befinden, löst diese auf und bildet so unter der Beschichtung eine kleine, Elektrolyt gefüllte Blase.

In dieser Elektrolytzelle kann die Kathodenreaktion, der Verbrauch der an der Anode freiwerdenden Elektronen, stattfinden. Bei dieser Darstellung wird die Funktion der Korrosionsschutzbeschichtung als elektrischer Widerstand im Korrosionsstromkreis deutlich.

Eine Potentialdifferenz zwischen Anode (freigelegter Stahl) und Kathode (beschichteter Stahl) bewirkt eine Wanderung von Anionen durch den Elektrolyten zur Anode und von Kationen durch die Beschichtung zur Kathode. Die an der Anode freiwerdenden Elektronen fließen über den Stahl zur Kathode und schließen so den Stromkreis. Ionen benötigen für diese Wanderung durch einen Beschichtungsfilm, im Gegensatz zu Wasser und Sauerstoff, ausschließlich Kanäle, also Poren. Diese sind in einer Korrosionsschutzbeschichtung mehr oder weniger ausgeprägt vorhanden, da ein Beschichtungsfilm heterogen aufgebaut ist und eine Vielzahl von makroskopischen und mikroskopischen Poren sowie Strukturporen enthält.

Die am Betonwürfel abgeplatzte Beschichtung an der Grenze zur absichtlich herbeigeführten Beschädigung war nach Angaben des Beschichtungsherstellers vorhersehbar. Nachdem die Abplatzung, die auf Höhe der Leichtphaseschicht entstand, ganz entfernt wurde, siehe Abbildung 4.5-5, konnte man feststellen, dass an der Beschichtung noch eine dünne Betonschicht anhaftete. Gleichzeitig wurde sichtbar, dass sich der Beton unter der Abplatzung aufgelöst hatte. Dies ist nach Aussage des Herstellers die Folge der Einwirkung der Säure aus dem Biodiesel. Untermauert wird die Aussage durch die Messung der Neutralisationszahl in der Leichtphase in dem entsprechenden Prüfbehälter mit 100 % Biodiesel bei den Standversuchen. Hier lagen die Messwerte weitaus höher als bei der geringeren Biodieselskonzentration. Der Beton wurde aufgelöst, hat Flüssigkeit aufgesogen und somit die Beschichtung hoch gedrückt bis zum Aufplatzen, siehe Abbildung 4.5-4. Die Messwerte aller Prüfbehälter der Beständigkeitsversuche sind in der Tabelle 4.5-12 dargestellt. Die Behälter mit der Nummer 201 A, 201 B bis 205 A, 205 B waren Ganzglasbehälter in denen die Dichtungen und die Beschichtungen auf Stahlplatten eingelagert waren. Die Behälter 221 A bis 225 A enthielten die Beschichtungen auf den Betonwürfeln und bestanden aus Polyethylen (PE).

Tab. 4.5-12: Messwerte aus der Wasserphase in den Prüfbehältern der Beständigkeitsversuche

Probe Nr.:	Kraftstoffgemisch	pH-Wert	Temperatur	Redoxpotential	Leitfähigkeit
			°C	mV	µS/cm
201 A	0 % BD 100 % MD	6,58	18,5	26,8	736
201 B	0 % BD 100 % MD	6,52	18,5	30,6	725
221 A	0 % BD 100 % MD	6,53	18,4	29,7	697
202 A	5 % BD 95 % MD	6,66	18,2	22,2	690
202 B	5 % BD 95 % MD	6,55	18,3	28,9	715
222 A	5 % BD 95 % MD	6,47	18,6	33,2	473
203 A	20 % BD 80 % MD	6,61	18,3	25,4	753
203 B	20 % BD 80 % MD	5,49	18,3	90,1	768
223 A	20 % BD 80 % MD	6,28	18,5	44,6	458
204 A	60 % BD 40 % MD	4,00	18,4	176,9	1.072
204 B	60 % BD 40 % MD	3,87	18,4	184,4	1.142
224 A	60 % BD 40 % MD	3,50	18,4	206,2	840
205 A	100 % BD 0 % MD	3,97	18,3	178,6	1.177
205 B	100 % BD 0 % MD	3,74	18,3	192,0	1.305
225 A	100 % BD 0 % MD	3,36	18,1	213,8	1.185

Mit steigendem Biodieselanteil sinkt der pH-Wert bis auf einen Wert von 3,36, ebenso ist eine steigende Tendenz für das Redoxpotential und die Leitfähigkeit zu erkennen. Des Weiteren ist auffällig, dass die eingelagerten Prüfkörper auch einen wesentlichen Einfluss auf pH-Wert, Redoxpotential und Leitfähigkeit haben. Zum Beispiel sind unterschiedliche Messwerte bei den Versuchen mit den eingelagerten Betonkörpern und denen mit eingelagerten Dichtungen und beschichteten Stahlplatten für das gleiche Gemisch zu finden.

Anhand dieser Veränderungen nach über einem Jahr Kontakt mit den verschiedenen Kraftstoffgemischen ist zu erkennen, dass die Ergebnisse der Materialprüfungen nach 1.000 h, wie in der DIN EN 858-1 [3] beschrieben, nur eine bedingte Aussagekraft, besonders in Bezug auf eventuelle Beschädigungen der Beschichtung und Langzeitbeständigkeit, haben. Auch die Veränderung der Prüfflüssigkeit über einen längeren Zeitraum wird in der DIN EN 858-1 nicht erfasst.

Ausdrücklich sei an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen, dass beide Beschichtungen über den geprüften Zeitraum dem Biodiesel gegenüber beständig waren. Die Blasenbildung und das Abplatzen der Beschichtung ist höchst wahrscheinlich auf die Beschädigung der Beschichtung zurückzuführen, da hierdurch ein Kontakt zwischen Trägermaterial und Flüssigkeit hergestellt wurde.

Im April 2007 wurden die an der Fachhochschule eingelagerten Beschichtungssysteme auf Stahlplatten und auf Betonwürfeln, direkt nach der Entnahme, zum Polymer Institut nach

Flörsheim-Wicker transportiert und in Anlehnung an die DIN EN 858-1 geprüft. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4.5-13 dargestellt.

Tab. 4.5-13: Ergebnisse der Beschichtungsprüfung nach Einlagerung von über einem Jahr [35]

Kap. Be-richt	Prüfung / Prüfflüssigkeit	Aufbau A		Aufbau B		Anforderung ¹⁾
		Stahl	Beton	Stahl	Beton	
4	Chemikalienbeständigkeit²⁾ <i>100 Vol-% Mineralöldiesel / 0 Vol-% Biodiesel</i>					
	Veränderung Shore-D Härte nach 1 Jahr	-6	-5	-4	+1	-
	nach 1 Jahr + 24 h Rekond. ³⁾	-3	-5	-1	+4	≤ -25
	Blasengrad	0(S0)	0(S0)	3(S5)	0S(0)	≤ 2(S2)
	Rostgrad Re0	Re0				Re0
	Ablösung am Einschnitt	keine				keine Ablösung
	<i>95 Vol-% Mineralöldiesel / 5 Vol-% Biodiesel</i>					
	Veränderung Shore-D Härte nach 1 Jahr	-5	-5	-1	-1	≤ -25
	nach 1 Jahr + 24 h Rekond. ³⁾	-4	-5	-1	+1	≤ -25
	Blasengrad	0(S0)	0(S0)	3(S4)	0S(0)	≤ 2(S2)
	Rostgrad Re0	Re0				Re0
	Ablösung am Einschnitt	keine				keine Ablösung
	<i>80 Vol-% Mineralöldiesel / 20 Vol-% Biodiesel</i>					
	Veränderung Shore-D Härte nach 1 Jahr	-4	-5	-3	-1	≤ -25
	nach 1 Jahr + 24 h Rekond. ³⁾	-3	-5	-3	+3	≤ -25
	Blasengrad	0(S0)	0(S0)	2(S4)	0(S0)	≤ 2(S2)
	Rostgrad Re0	Re0				Re0
	Ablösung am Einschnitt	keine				keine Ablösung
	<i>40 Vol-% Mineralöldiesel / 60 Vol-% Biodiesel</i>					
	Veränderung Shore-D Härte nach 1 Jahr	-5	-4	-4	-4	≤ -25
nach 1 Jahr + 24 h Rekond. ³⁾	±0	-4	-4	+1	≤ -25	
Blasengrad	0(S0)	0(S0)	2(S4)	0(S0)	≤ 2(S2)	
Rostgrad Re0	Re0				Re0	
Ablösung am Einschnitt	keine				keine Ablösung	
4	Chemikalienbeständigkeit²⁾ <i>0 Vol-% Mineralöldiesel / 100 Vol-% Biodiesel</i>					
	Veränderung Shore-D Härte nach 1 Jahr	-5	-6	-3	+1	≤ -25
	nach 1 Jahr + 24 h Rekond. ³⁾	-5	-5	-1	+1	≤ -25
	Blasengrad	0(S0)	0(S0)	2(S4)	0(S0)	≤ 2(S2)
	Rostgrad Re0	Re0				Re0
	Ablösung am Einschnitt	keine				keine Ablösung
					1	

¹⁾ Die Anforderungen der DIN EN 858-1 wurden auf Wunsch des Auftraggebers angegeben. Die durchgeführten Prüfungen weichen im Wesentlichen hinsichtlich der folgenden Punkte von der Norm ab:
- Prüfgemische (vgl. Kapitel 3)
- Einlagerungsdauer (vgl. Kapitel 3)
- Beurteilungszeitpunkt nach Entnahme (vgl. Kapitel 4)

²⁾ Prüfgemische jeweils mit Wasser im Verhältnis 9 : 1 unterschichtet, nach Angaben des Auftraggebers

³⁾ Nach 24 h Rekonditionierung im Normalklima DIN 50014-23/50-2

Das Beschichtungssystem A hielt auch nach über einem Jahr Einlagerung in die Prüfflüssigkeiten die Anforderungen der DIN EN 858-1 ein. Bei der Beschichtung B auf Betonprüfkörper zeigten sich abgesehen von der Einlagerung in 100 % Biodiesel keine Auffälligkeiten. Unter dem Einfluss von reinem Biodiesel war eine Abplatzung der Beschichtung mit anhaftendem Beton aufgetreten. Für die beschichteten Stahlplatten ergab sich eine Blasenbildung bei sämtlichen Gemischen, die vermutlich durch den sich einstellenden Korrosionsstromkreis aufgrund der Beschädigung hervorgerufen wurden. Ohne absichtlich vorgenommene Beschädigung würde vermutlich auch die Beschichtung B die Anforderungen der Norm DIN EN 858-1 erfüllen.

5 SCHLUSSFOLGERUNG UND EMPFEHLUNGEN

Im folgenden Teil werden die gezogenen Schlussfolgerungen und die sich daraus ergebenden Empfehlungen zu den einzelnen Projektteilen kurz beschrieben.

5.1 Funktionsprüfung der hydraulischen Wirksamkeit von Leichtflüssigkeitsabscheidern

Bei den Versuchen zur hydraulischen Wirksamkeit konnte festgestellt werden, dass der Biodieselanteil des einfließenden Kraftstoff-Wasser-Gemisches einen großen Einfluss auf die Abscheidewirkung hatte. Bereits bei einer Beimischung von 5 % Biodiesel waren die Abscheider aus der Serienproduktion bei Nennbelastung nicht mehr in der Lage, die geforderten KW-Grenzwerte der jeweiligen Klassen einzuhalten. Die zusätzlichen Versuche mit verminderter Zulaufmenge haben gezeigt, dass es ohne Veränderungen an der vorhandenen Technik jedoch mit reduziertem Volumenstrom möglich ist, die Belastungen des Ablaufes auch bei Biodieselzumischungen zu verringern. Als Konsequenz daraus müsste die Behältergröße der Abscheider erhöht werden, um damit die Verweilzeit zu verlängern. Eine andere Alternative für bereits eingebaute Abscheider ist die Reduzierung der an die Abscheideranlage angeschlossenen Grundfläche oder der Schmutzwassermenge. Um die schlechtere Abscheidewirkung von Biodiesel bei der Auslegung miterfassen zu können, kann der Dichtefaktor je nach Biodieselanteil erhöht werden, da dieser für die Auslegung von Abscheidern eine wichtige Rolle spielt. Für die Anpassung der geltenden Norm an die neue Situation mit Biodiesel ist eine Änderung der Dichtefaktorregelung in der geltenden Norm zu empfehlen. Bei der Nenngrößenberechnung für Abscheideranlagen kann der Dichtefaktor f_d bei Zuflussmöglichkeit von Biodiesel vergrößert werden. Damit würden die Verweilzeit und die Abscheiderate ansteigen.

Abscheider der Klasse II, deren Bauart einen nachträglichen Einbau von Koaleszenzmaterial erlauben, können bei fachgerechter Nachrüstung als Klasse I Abscheider bezüglich der Dichtefaktoren bewertet werden. Bei neuartigen Bauarten von Abscheidern ist für die Bestimmung des Dichtefaktors die Prüfung mit reinem Heizöl EL und zusätzlich mit einer Biodieselbeimischung von z.B. 10 % und 40 % zu empfehlen.

5.2 Standversuche

Die Standversuche zeigten, dass deutliche Belastungen von der Leichtphase in das Wasser übergehen. Dabei spielen biologische Prozesse eine wichtige Rolle. Zur Charakterisierung der

Belastungen sind besonders die Summenparameter CSB und TOC geeignet. Um Kohlenwasserstoffe von Mineralöldiesel und Biodiesel in ihrer ursprünglichen Form nachweisen zu können, kann der Kohlenwasserstoff-Index nach H 53 ohne die Aufreinigung über eine Florisil-Säule durchgeführt werden. Kurzkettige organische Säuren geben Aufschluss über Abbauprozesse. Die Versuche reagierten erheblich auf Lichteinwirkung.

In den Filterversuchen hat sich gezeigt, dass die sich bildende Schicht und die Flocken das Koaleszenzmaterial verstopfen können. Die Wahrscheinlichkeit ist jedoch sehr gering, weil der Zufluss in Abscheideranlagen bei weitem nicht der der Nennbelastung entspricht und ein Ablösen der Schicht von der Leichtphase aufgrund der schwachen Verwirbelung vermutlich nicht stattfinden wird. In regelmäßigen Abständen sollten die Abscheideranlagen auf einen Aufstau vor dem Koaleszenzmaterial kontrolliert werden, was gegebenenfalls eine Reinigung des Materials zur Folge haben kann.

5.3 Leichtflüssigkeitsabscheider im praktischen Betrieb

Während der Besuche an den Tankstellen hat sich gezeigt, dass einige Tankstellenbetreiber bzw. -pächter großen Wert auf einen ordnungs- und sachgemäßen Betrieb der Anlagen legten. Die Betriebstagebücher wurden zur Feststellung des korrekten Betriebs der Abscheideranlage geführt und die Entsorgungsintervalle dokumentiert. Oft wurde anstelle der bedarfsgerechten Entsorgung ein Entsorgungsunternehmen mit der regelmäßigen Entsorgung nach zeitlichen Intervallen beauftragt. Bei den Besuchen waren auch einige Tankstellenbetreiber dabei, die eine Abscheideranlage als „notwendiges Übel“ ansahen. Dementsprechend waren die Anlagen in keinem guten Zustand, es waren die technischen Einrichtungen, wie z.B. die Tarierung nachträglich verändert, die elektrischen Warneinrichtungen nicht korrekt eingebaut und beim Einbau des Koaleszenzmaterials konnten optisch Undichtigkeiten festgestellt werden.

Die Probenahme war bei einigen Abscheideranlagen schwierig, da beim Probenahmeschacht der Höhenversatz von Schachtsohle zur Unterkante der Einlaufs nicht oder nur sehr gering vorhanden war. Bei einigen Tankstellen wurde kein Probenahmeschacht eingebaut oder zwischen Abscheider und Probenahmeschacht eine Schmutzwasserleitung angeschlossen. Für einen korrekten Betrieb ist zu empfehlen, dass der Einbau von einer unabhängigen Institution überprüft wird und ein einheitliches Betriebstagebuch vorgeschrieben wird. Dies erleichtert die Übersichtlichkeit für die Behörden und Entsorgungsunternehmen. Außerdem wäre es weiterhin sinnvoll, ein einheitliches Prüfprotokoll für die Generalinspektion einzuführen, ebenfalls vor dem Hintergrund des schnelleren Überblicks und der Einheitlichkeit.

Bei der Analyse der Ablaufproben wurde festgestellt, dass nicht alle Tankstellen unterhalb der 20 mg Gesamtkohlenwasserstoffe/l, festgeschrieben in der Abwasserverordnung [39], lagen. Erhöhte Kohlenwasserstoffwerte wurden bei der Tankstelle festgestellt, bei der unkontrolliert Leichtflüssigkeit ausgelaufen war. Die hohen Belastungen im Ablauf konnten noch nicht nach einigen Tagen festgestellt werden, jedoch nach fast einem Jahr. Daher ist eine Kontrolle der Ablaufwerte in regelmäßigen Abständen in jedem Fall zu empfehlen. Vielleicht können anstelle der aufwendigen Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Indexes nach H 53 ohne Cleanup-Schritt CSB und TOC Schnelltests zur Kontrolle der Ablaufwerte verwendet werden.

Nach einem Schadensfall ist eine außerplanmäßige Entsorgung des Abscheiderinhalts zu empfehlen. Wie sich bei den Tankstellenbesuchen zeigt, kann es beim längeren Verbleib einer größeren Menge abgeschiedene Leichtphase, z.B. bei einem Schadenfall, zu einer Überschreitung der Grenzwerte kommen.

Des Weiteren ist darauf zu achten, dass die Tarierung der selbsttätigen Verschlusseinrichtung an den Biodieselgehalt angepasst werden muss. Bereits bestehende Anlagen können durch Reduzierung der Zulaufmenge ertüchtigt werden, so dass die Nenngröße für den Anwendungsfall ausreichend ist. Ein Beispiel zur Reduzierung wäre die dauerhafte Schließung von Wasserquellen auf der Tankfläche.

Um den Übergang der Kohlenwasserstoffe aus der Leichtphase in das Wasser zu reduzieren, sollten die Entsorgungsintervalle verkürzt werden, wenn im Abscheider größere Mengen an abgeschiedener Leichtflüssigkeit vorliegen.

Bei der periodischen Überwachung des Abscheiders sollte besonders auf den korrekten Betrieb, ein ausreichendes Restspeichervermögen für die Leichtphase und die richtige Funktion geachtet werden. Zusätzlich sollte der pH-Wert der Wasserphase gemessen werden. Dadurch können beschleunigte mikrobiologische Aktivitäten, die einen unzulässigen Austrag von Kohlenwasserstoffen und einen Angriff auf die Werkstoffe des Abscheiders zur Folge haben können, erkannt werden.

5.4 Biologische Abbaubarkeit

Die Versuche zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit zeigten, dass Biodiesel gut biologisch abbaubar ist. Geringe Biodieselbeimischungen zum Mineralöldiesel erhöhten den Abbau des Erdölraffinats. Neben den hier durchgeführten Versuchen sollten weitere, eventuell aussagekräftigere Methoden gesucht werden, um die biologische Abbaubarkeit zu bestimmen.

Der Abbau hat sich auch in den Standversuchen widerspiegelt. Er kann durch kurzkettige organische Säuren und einem pH-Wert-Anstieg nachgewiesen werden. Eine Kontrolle des pH-Werts zum Nachweis mikrobiologischer Aktivität ist zu empfehlen.

5.5 Materialbeständigkeit

Durch die Beständigkeitsversuche ist das unterschiedliche Verhalten von Mineralöldiesel und Biodiesel auf verschiedene Materialien deutlich geworden. Um beurteilen zu können, ob Dichtungen für Biodiesel geeignet sind, müssen weitere Erfahrungen gesammelt und zusätzliches Wissen über Dichtungen, ihren Einsatz und das Verhalten im eingebauten Zustand, erworben werden. Da Veränderungen auch noch nach einer Laufzeit von 1.000 Stunden zu beobachten waren, sollten die Prüfungen der 1.000-Stunden-Prüfung nach einer wesentlich längeren Einlagerung wiederholt werden. Dabei sollte der Zeitraum mindestens ein Jahr betragen.

Bei der baulichen Zulassung von Leichtflüssigkeitsabscheidern sollte darauf geachtet werden, dass keine Materialien eingesetzt werden, deren geringe Beständigkeit gegenüber Biodiesel bekannt ist. Bei bereits in Betrieb befindlichen Abscheideranlagen ist zu empfehlen, die Intervalle zur Dichtigkeitsprüfung zu verkürzen und ein generelles Umrüsten auf biodieselbeständige Materialien - soweit es möglich ist – vorzunehmen.

6 ZUSAMMENFASSUNG

Das Forschungs- und Entwicklungsvorhaben „Abscheidewirkung von Leichtflüssigkeitsabscheidern bei Zufluss von Biodieselprodukten“ hatte eine Gesamtlaufzeit von 23 Monaten und wurde vom Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein Westfalen (MUNLV NRW) gefördert. In diesem Projekt waren fünf Schwerpunkte von besonderem Interesse, die mit fünf Kraftstoffgemischen durchgeführt wurden. Die Gemische setzten sich aus Biodiesel (Fettsäuremethylester - FAME) und Mineralöldiesel zusammen. Mischung 1 bestand aus reinem Mineralöldiesel, Mischung 2 aus 5 % (V/V) Biodiesel und 95 % (V/V) Mineralöldiesel, Mischung 3 aus 20 % (V/V) Biodiesel und 80 % (V/V) Mineralöldiesel, Mischung 4 aus 60 % (V/V) Biodiesel und 40 % (V/V) Mineralöldiesel und Mischung 5 aus reinem Biodiesel.

Die **Bestimmung der hydraulischen Wirksamkeit** von Leichtflüssigkeitsabscheidern bei Zufluss von Biodiesekraftstoff war ein Untersuchungsschwerpunkt. In wie weit Biodiesel die hydraulische Wirksamkeit von Abscheideranlagen beeinflusst, war bislang nicht bekannt. Eine Verschlechterung wurde aufgrund des geringeren Dichteunterschieds zu Wasser vermutet. Für die Untersuchungen wurden drei verschiedene Abscheider aus beiden Abscheiderklassen mit unterschiedlicher Abscheidetechnik an der Landesgewerbeanstalt (LGA) Quali Test in Würzburg unter Prüfbedingungen nach DIN EN 858-1 getestet. Die Testmedien waren Wasser, Biodiesel nach DIN EN 14214 und Heizöl EL nach ISO 8217. Die Ablaufproben der Abscheider wurden auf ihren Kohlenwasserstoffgehalt nach DIN EN ISO 9377-2, Juli 2001 (Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index Teil 2: Verfahren nach Lösemittelextraktion und Gaschromatographie) verzeichnet unter den Deutschen Einheitsverfahren für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (DEV) als H 53 ohne Clean-up-Schritt bestimmt. Parameter wie der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB), der Gesamtorganische Kohlenstoffgehalt (TOC) und Gesamtkohlenstoffgehalt (TC) erwiesen sich als ungeeignet, da der Fehler durch die an der Oberfläche schwimmenden Öltröpfchen zu groß war. Mit diesen Versuchen konnte nachgewiesen werden, dass eine Biodieselbeimischung die hydraulische Wirksamkeit wesentlich verschlechtert. Die Abscheider aus der Serienproduktion konnten bereits bei einer Biodieselbeimischung von 5 % (V/V) die Grenzwerte der jeweiligen Klassen nicht mehr einhalten. Eine chromatographische Analyse der Kohlenwasserstoffe zeigte im Ablauf die gleiche Dieselmischung wie im Zulauf. Aufgrund der starken Verschlechterung der hydraulischen Wirksamkeit bei Zufluss von Biodiesel wurde überlegt, in wie weit eine Erhöhung der Absetzzeit, hervorgerufen durch eine Reduzierung des zufließenden Volumenstroms, die Belastungen der Abläufe verringern kann. Dazu wurden Versuche mit reduziertem Volumen-

strom für die Gemische mit 5 % (V/V) und 60 % (V/V) durchgeführt. Als Ergebnis zeigte sich, dass durch die verringerte Zulaufmenge in der Regel eine niedrigere Belastung der Abläufe zu erreichen ist. Als Konsequenz daraus muss bei der Auslegung der Leichtflüssigkeitsabscheider die schlechtere Wirksamkeit der Abscheider bei Anwesenheit von Biodiesel beachtet werden. Eine Möglichkeit, die Verschlechterung zu berücksichtigen, besteht in der Erhöhung des Dichtefaktors. Die Prüfungen vor der baulichen Zulassung sollten zusätzlich mindestens mit einem, besser mit zwei, biodieselhaltigen Gemischen durchgeführt werden. Bereits eingebaute Abscheider könnten durch eine Reduzierung der zulaufenden Schmutzwassermengen ertüchtigt werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen gehen in die Erarbeitung einer Norm ein, die der Ergänzung der DIN 1999-100 dient.

Die **Standversuche** dienten der Modellierung der chemischen und biologischen Veränderung der Wasser- und Dieselphase beim Einlauf und Verbleib im Leichtflüssigkeitsabscheider. Diese bestanden aus einem Glasgefäß gefüllt mit 15 l Trinkwasser, auf das 1,7 l Dieselmisch aufgebracht wurde. Es konnte festgestellt werden, dass von der Leichtphase Belastungen in Form von unterschiedlichen Kohlenwasserstoffen in das Wasser übergehen. Zwischen den beiden Phasen bildete sich eine Biologie aus, die zum Abbau des Dieselmisches beitrug. Über die Zeit bildete sich die Schicht immer mehr aus und die in der Wasserphase nachgewiesenen Belastungen stiegen analog dazu an. Von der Schicht lösten sich teilweise große Flocken ab, die Kohlenwasserstoffverbindungen aus dem Diesel mit in die Wasserphase brachten. Ansonsten waren überwiegend ungefährlichere Abbauprodukte, wie z.B. kurzketige organische Säuren in der Wasserphase zu finden. Unter Einwirkung von Licht ist dieser Abbau größer. Eine Kontrolle des pH-Wertes des Wassers ist zu empfehlen, da ein Absinken des pH-Wertes auf einen erhöhten Abbau schließen lässt. Lange im Abscheider verbliebenes Wasser kann anhand von CSB oder TOC zusammen mit dem Kohlenwasserstoff (KW)-Index nach DEV H 53 ohne Clean-up-Schritt auf die gesamte Kohlenwasserstoffbelastung und auf die direkt vom Diesel stammende Kohlenwasserstoffmenge untersucht werden. Ein Vergleich dieser Werte zeigt die Art der Kohlenwasserstoffbelastung. Die sich ausbildende Schicht zwischen den beiden Flüssigkeitsphasen kann zum Teil, wie Filterversuche gezeigt haben, das Koaleszenzmaterial verstopfen. Das Risiko wird allerdings eher gering eingeschätzt, eine regelmäßige Kontrolle sollte dennoch erfolgen.

Ein weiterer Schwerpunkt waren die **Leichtflüssigkeitsabscheider im praktischen Betrieb**. In diesem Projektteil wurden elf Tankstellen unterschiedlicher Marken nach ihrem Kraftstoffangebot ausgewählt. Es handelte sich um Tankstellen entweder mit Biodiesel- und Mineralöldieselzapfsäulen, nur Mineralöldieselzapfsäulen oder nur Biodieselzapfsäulen. Durch die

Auswahl der unterschiedlichen Kraftstoffangebote an den Tankstellen, konnten immer andere Flüssigkeiten im Abscheider erwartet werden. Der aktuelle Zustand des Abscheiders wurde mit den Flüssigkeitsständen, der Ölschichtdicke, der Schlammhöhe und einer optischen Sichtprüfung erfasst. Zusätzlich wurden die technischen Daten der Anlage, soweit möglich, aus den Betriebstagebüchern oder aus den Protokollen der letzten Generalinspektion von Projektmitarbeitern im Rahmen der Tankstellenbeprobung aufgenommen. Für die Beurteilung und Aufnahme der Abscheiderdaten verfügen alle Projektmitarbeiter über den Sachkundenachweis nach DIN EN 858-1 und einer zusätzlich über den Fachkundenachweis nach DIN EN 858-1. Die Ergebnisse der Tankstellenbesuche sind sehr unterschiedlich, z.B. reichte die Führung von Betriebstagebüchern von sehr genau geführt bis zu gar nicht geführt. Ebenso verhielt es sich auch mit den Entsorgungsintervallen. Von der regelmäßigen Entsorgung im Rhythmus von einem halben Jahr bis zur bedarfsgerechten Entsorgung je nach Ölschichtdicke nutzten die Betreiber den gesetzlichen Rahmen aus. In den meisten Fällen konnte keine Ölschicht auf der Wasserphase und keine Überschreitung der zulässigen 20 mg KW/l festgestellt werden. Bei einer Tankstelle war jedoch über ein Jahr lang eine mehrere Zentimeter dicke Ölschicht vorhanden. Der KW-Index in der Wasserphase ist während dieser Zeit über die vorgegebenen 20 mg KW/l angestiegen. Um einer Überschreitung des KW-Index vorzubeugen, wäre eine Entsorgung nach Havarien sofort, ansonsten nach einem bestimmten Zeitintervall sinnvoll. Ansonsten waren bei einigen Tankstellenbesuchen der korrekte Einbau der Abscheideranlage oder einzelner Bauteile, wie Warneinrichtungen und Koaleszenzmaterial, zu bemängeln.

Im Falle des verunreinigten Wassers stellte sich die Frage nach der **biologischen Abbaubarkeit** von Mineralöldiesel und Biodiesel. Diese wurde in einem weiteren Projektteil untersucht. Dabei zeigte sich, dass ein Abbau sowohl unter aeroben wie auch anaeroben Bedingungen stattfindet. Biodiesel zeigte eine wesentlich bessere und schnellere Abbaubarkeit. Die Abbaubarkeit von Mineralöldiesel wurde durch die Beimischung von Biodiesel verbessert.

Die **Beständigkeit** gegenüber Mineralöldiesel-Biodiesel-Mischungen von Dichtungen und Beschichtungen wurden über ein Jahr untersucht. Dazu wurden die Dichtungen und Beschichtungen den Prüf Flüssigkeiten ausgesetzt. Nach 1.000 Stunden wurden die Beschichtungssysteme nach DIN EN 858-1 von einer zugelassenen Prüf stelle getestet. Die Anforderungen wurden bei beiden Beschichtungssystemen für sämtliche Gemische eingehalten. Für die Dichtungen sind keine Anforderungen in der Norm festgeschrieben, so dass lediglich die Veränderungen bezüglich Härte, Volumen und Masse betrachtet wurden. Dabei zeigten sich teilweise deutliche Veränderungen der Dichtungen unter Biodieseeinfluss. Zusätzlich zur 1.000-Stunden-Prüfung wurden optische Sichtprüfungen über ein Jahr an der Fachschule

Münster durchgeführt. Für die Dichtungen hat wurde festgestellt, dass Chlor-Sulfat-Polyethylen (CSM) vermutlich nicht geeignet ist, dagegen Polytetrafluorethylen (PTFE – Teflon), Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR) und Fluorkautschuk (FKM) in der Regel auch bei Biodiesel eingesetzt werden können.

Eine der Beschichtungen, aufgebracht auf Stahlplatten, wies nach 14 Monaten eine Blasenbildung auf. Eine mögliche Erklärung für die Blasenbildung ist der Korrosionsstromkreis, der sich aufgrund der absichtlich vorgenommenen Beschädigung an der Stahloberfläche einstellen konnte. Wurde die Beschichtung auf Beton aufgetragen, so konnten diese Blasen nicht beobachtet werden. Allerdings kam es nach der Einlagerung in Biodiesel bei der gleichen Beschichtung zu einer dunklen Belagbildung und zu einer aufgeplatzten Stelle in der Nähe der Beschädigung. Dies ist nach Aussage des Herstellers die Folge der Einwirkung der Säure aus dem Biodiesel. Der pH-Wert in der Prüflüssigkeit lag unterhalb von vier. Nach Abschluss der Versuche an der Fachhochschule Münster wurden die Beschichtungssysteme analog der 1.000-Stunden-Prüfung untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass beide Beschichtungen über den geprüften Zeitraum den Einflüssen aus Biodiesel, Mineralöldiesel und Wasser Stand gehalten haben. Lediglich die Blasenbildung und der Abplatzer auf dem einen Beschichtungssystem, die sehr wahrscheinlich auf die absichtlich herbeigeführte Beschädigung der Beschichtung beruhen, decken Schwachstellen auf. Ein guter Schutz gegen Zersetzung und Undichtigkeiten wird nur durch ein sorgfältiges Auftragen und einen pfleglichen Umgang mit der Beschichtung gewährleistet. Insgesamt konnten aus den durchgeführten Versuchen Erkenntnisse zum Langzeitverhalten im Abscheider und zu dem Einfluss von Biodiesel auf den Abscheider gewonnen werden. Diese geben nötige Informationen, um in einer Norm den Fall der Anwesenheit von Biodiesel in Abscheideranlagen berücksichtigen zu können.

Es sollten die Anforderungen an die eingesetzten Werkstoffe geändert werden. Bei einigen metallischen Werkstoffen kann es zu katalytischen Erscheinungen und Materialablösungen kommen. Die Eigenschaften der Fettsäuremethylester können verändert werden und zur Bildung von polymeren Niederschlägen und Seifenausscheidungen führen. Diese könnten die Wirksamkeit des Abscheiders beeinträchtigen. Beim Kontakt von Beton mit Biodiesel besteht die Gefahr des Ausblühens und Abplatzens, wenn keine ausreichende Hydratisierung des Betons gegeben ist. Für die Auslegung von Abscheidern spielt der Dichtefaktor eine wichtige Rolle. Um die schlechtere Abscheidewirkung von Biodiesel bei der Auslegung miterfassen zu können, kann der Dichtefaktor je nach Biodieselanteil erhöht werden. Abscheider der Klasse II, deren Bauart einen nachträglichen Einbau von Koaleszenzmaterial erlauben, können bei fachgerechter Nachrüstung als Klasse I Abscheider bezüglich der Dichtefaktoren bewertet

werden. Bei neuartigen Bauarten von Abscheidern ist für die Bestimmung des Dichtefaktors die Prüfung mit reinem Heizöl EL und zusätzlich mit einer Biodieselbeimischung von z.B. 5 % und gegebenenfalls einer weiteren Mischung vorzunehmen. Die Tarierung der selbsttätigen Verschlusseinrichtung muss an den Biodieselgehalt angepasst werden. Bereits bestehende Anlagen können durch Reduzierung der Zulaufmenge ertüchtigt werden, so dass die Nenngröße für den Anwendungsfall ausreichend ist. Um den Übergang der Kohlenwasserstoffe aus der Leichtphase in das Wasser zu reduzieren, sollten die Entsorgungsintervalle verkürzt werden, wenn im Abscheider abgeschiedene Leichtflüssigkeiten vorliegen. Bei der periodischen Überwachung des Abscheiders sollte besonders auf den korrekten Betrieb, ein ausreichendes Restspeichervermögen für die Leichtphase und die richtige Funktion geachtet werden. Zusätzlich sollte der pH-Wert der Wasserphase gemessen werden. Dadurch können beschleunigte mikrobiologische Aktivitäten, die einen unzulässigen Austrag von Kohlenwasserstoffen und einen Angriff auf die Werkstoffe des Abscheiders zur Folge haben können, erkannt werden. Des Weiteren ist eine Überprüfung des Ablaufes auf Kohlenwasserstoffe nach DEV H 53 ohne Reinigungsschritte und eine Bestimmung des TOC bzw. CSB in regelmäßigen Abständen zu empfehlen.

Mit diesen und eventuell weiteren Maßnahmen kann sichergestellt werden, dass Leichtflüssigkeitsabscheider ihren Zweck auch unter Biodieselzufluss erfüllen.

7 SUMMARY

The research and development project “Effectiveness of light liquid separators under the inflow of biodiesel products” ran for a total period of 23 months and was supported by funding from the Ministry of the Environment and Nature Conservation, Agriculture and Consumer Protection of the State of North Rhine-Westphalia (Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein Westfalen – MUNLV NRW). The project focused on five questions of particular interest, which were investigated using five different fuel mixtures. The mixtures were made up of biodiesel (fatty acid methyl ester - FAME) and mineral-oil diesel. Mixture 1 consisted of pure mineral-oil diesel, Mixture 2 of 5 % (V/V) biodiesel and 95 % (V/V) mineral-oil diesel, Mixture 3 of 20 % (V/V) biodiesel and 80 % (V/V) mineral-oil diesel, Mixture 4 of 60 % (V/V) biodiesel and 40 % (V/V) mineral-oil diesel and Mixture 5 of pure biodiesel.

One of the five focal topics of investigation was **analysis of the hydraulic efficiency** of light liquid separators under the influx of biodiesel. There was no previous knowledge concerning whether and to what extent biodiesel influences the hydraulic efficiency of separator systems. It was assumed that their efficiency would be impaired due to the smaller density difference as compared to water. For purposes of the investigation, three different separators from both separator classes using different separation techniques were tested by Landesgewerbeamt (LGA) Quali Test in Würzburg under the test conditions specified in DIN EN 858-1. The test media were water, biodiesel according to DIN EN 14214, and heating oil EL according to ISO 8217. The outflow samples from the separators were analysed for their hydrocarbon content in accordance with as DIN EN ISO 9377-2, July 2001 (Regulation of the hydrocarbon index part 2: Method after solvent extraction and Gaschromatographie) recorded in the German standard methods for the examination of water, waste water and sludge (DEV) H 53 with no clean-up step. Parameters such as chemical oxygen demand (COD), total organic carbon (TOC) and total carbon (TC) proved unsuitable as the margin of error caused by oil droplets floating on the surface was too great. The trials showed that the addition of biodiesel to fuel causes a significant deterioration in hydraulic efficiency. Even with the addition of only 5 % (V/V) biodiesel, the standard production separators were no longer able to meet the limits for the respective classes. Chromatographic analysis of the hydrocarbons showed the same diesel composition in the outflow as in the inflow. In view of the sharp deterioration in hydraulic efficiency under the influx of biodiesel, it was thought that increasing the settling time, achieved by reducing the inflow volume, might reduce the level of contamination in the outflow. To investigate this, trials were conducted with a reduced volume flow for the

5 % (V/V) and 60 % (V/V) mixtures. These trials showed that as a rule, a lower level of contamination in the outflow can be achieved by reducing the inflow volume. The conclusion to be drawn from this is that the light liquid separators must be designed in such a way as to take account of the reduction in separator efficiency in the presence of biodiesel. One possibility way to allow for this deterioration is to increase the density factor. The tests for type approval should additionally include at least one mixture, or even better two, containing biodiesel. The performance of separators which are already installed could be enhanced by reducing the volume of incoming water. The results of this research have influence on the acquirement of a norm which serves the completion of the DIN 1999-100.

The static tests had the aim of modelling the chemical and biological change in the water and diesel phase during inflow and the subsequent dwell time in the light liquid separator. The tests were conducted on a glass vessel filled with 15 l tap water, to which 1.7 l of diesel mixture were added. It was found that contamination of the water occurred through various hydrocarbons passing from the light phase into the water. Between the two phases, a biology developed that contributed to degradation of the diesel mixture. Over time, this layer became increasingly pronounced, with the contamination in the water phase increasing in proportion. Sometimes even large flakes detached themselves from the layer, and also transported hydrocarbon compounds from the diesel into the water phase. Apart from these, the water phase was mostly found to contain less dangerous degradation products, such as short-chain organic acids. This degradation is intensified by exposure to light. Monitoring of the pH value of the water is recommended, as a fall in the pH value is indicative of increased degradation. Water with a long dwell time in the separator can be analysed for total hydrocarbon content and the total hydrocarbon content originating direct from the diesel by means of COD or TOC together with the hydrocarbon index according to DEV H 53 without clean-up step. Comparison of the two value indicates the nature of the hydrocarbon content. As filter trials have shown, the layer that forms between the two liquid phases can partially block the coalescence material. Although the risk of this is generally assessed as low, regular monitoring should nevertheless be carried out.

Another main topic of investigation were **light liquid separators in practical operation**. In this part of the project, eleven fuel stations of different brands were selected on the strength of their product ranges. The fuel stations included either ones selling biodiesel and mineral-oil diesel, ones selling mineral-oil diesel only, or ones selling biodiesel only. Through the range of different fuels on offer at the fuel stations, different liquids could be expected to be found in the separators. The status of the separators was determined by measurement of the liquid

levels, the thickness of the oil layer, the sludge thickness, and a visual inspection. Additionally, the technical data of the systems were, as far as possible, obtained by the project participants during the sample selection process recorded from the operating logbooks for the separators or the documentation of the last general inspection. To enable them to take and assess the separator data, all the people working on the project attended a specialist knowledge seminar as specified by DIN EN 858-1. The results of the fuel station visits were very varied, e.g. some logbooks were found to be kept in great detail, while in other cases no logbook was kept at all. A similar situation was found in respect of the emptying intervals. The operators made use of the full scope permitted by law, ranging from regular emptying at half-yearly intervals, to emptying only when the thickness of the oil layer required. In the majority of cases, no oil layer was found on the water phase and no exceeding of the 20 mg HC/litre limit was observed. At one fuel station, however, an oil layer with a thickness of several centimetres was present for a period of a year. During this time, the hydrocarbon index in the water phase exceeded the specified level of 20 mg HC/l. To prevent the hydrocarbon index from being exceeded, it would be sensible to require emptying immediately after any major spillage and otherwise at specified intervals. Apart from this, inspection of the fuel stations revealed in some cases that the separator system or individual components, such as warning devices and coalescence material, were incorrectly installed.

With regard to the contaminated water, the question arose as to the **biodegradability** of mineral-oil diesel and biodiesel. This was investigated in a further part of the project and showed that degradation takes place under both aerobic and anaerobic conditions. Biodiesel degrades significantly better and faster. The **resistance** of seals and coatings to mineral-oil diesel/biodiesel mixtures was investigated over a period of a year. To this end, the seals and coatings were exposed to the test liquids. After 1,000 hours, the coating systems pursuant to DIN EN 858-1 were tested by a recognised testing body. In the case of both coating systems, the requirements were met for exposure to all mixtures. For seals, no requirements are laid down in the standard, so only the changes in hardness, volume and mass were investigated. These revealed sometimes substantial changes in the seals under exposure to biodiesel. In addition to the 1,000-hour test, visual inspections were conducted for a period of a year at Muenster University of Applied Sciences. Where the seals are concerned, it was found that chlorosulphonated polyethylene (CSM) is presumably not a suitable material, whereas polytetrafluorethylene (PTFE), Nitrile (NBR) and Fluorinated Hydrocarbon (FPM) are normally also fit for use with biodiesel.

One of the coatings, applied to steel plates, showed the formation of blisters. One possible explanation for this blistering is the corrosion current which was able to occur due to deliberate damage caused to the surface of the steel plate. Where the coating was applied to concrete, no such blistering was observed. However, after immersion of this coating in biodiesel, a dark film formed, and the coating cracked near to the site of the damage. According to the manufacturer, this was due to the effect of the acid from the biodiesel. The pH value in the test liquid was below four. After completion of the trials at Münster University of Applied Sciences, the coating systems were examined in the same way as for the 1,000 hour test. The outcome was that over the test period, both coatings withstood the influences of the biodiesel, mineral-oil diesel and water. Only the blistering and flaking-off in the case of the one coating system, which was very probably due to the intentional damage to the coating, revealed weak points. Good protection against decomposition and leaks can only be ensured through careful application and careful handling of the coating. Altogether, the tests that were performed were able to provide new knowledge concerning the long-time behaviour in the separator and the influence of biodiesel on the separator. This provides some necessary information for use in the formulation of technical standards in order to take account of the presence of biodiesel in separator systems.

One thing that is essential is that the specifications for the materials employed must change. In the case of some metallic materials, catalytic phenomena and material flaking may occur. The properties of the fatty acid methyl esters can change and lead to the formation of polymer precipitation and saponification. This may have a detrimental effect on the efficiency of the separator. Contact between biodiesel and concrete can cause the risk of efflorescence and flaking if the concrete is not sufficiently hydrated. In the design of separators, the density factor plays a major role. In order to take the poorer separation effect with biodiesel into account in the design, the density factor can be increased in line with the proportion of biodiesel. Class II separators, whose design allows the retrofitting of coalescence material, can, provided they undergo professional retrofitting, be rated as Class I separators in terms of density factor. In the design of new separator type, testing must be conducted with pure heating oil EL and also with the addition e.g. of 5 % and eventually another percentage of biodiesel. The balance of the self-actuating closure device must be adjusted in line with the biodiesel content. The performance of existing installations can be enhanced by reducing the inflow volume, so that the rated volume is sufficient for the application. To reduce the transfer of hydrocarbons from the light phase into the water, the emptying intervals should be reduced if there are light liquids in the separator. At the periodic inspections of the separator, attention

should be paid in particular to correct operation, sufficient remaining storage capacity for the light phase, and proper functioning. In addition, the pH value of the water phase should be measured. This would enable accelerated microbiological activity, which can result in excessive precipitation of hydrocarbons and aggressive behaviour towards the separator materials, to be recognised. Additionally, monitoring of the outflow for hydrocarbons in accordance with DEV H 53 without cleaning steps and analysis of the TOC and COD at regular intervals are recommended.

With these measures, and perhaps other ones as well, it will be possible to enable light liquid separators to fulfil their task even under exposure to biodiesel.

8 VERZEICHNISSE

8.1 Literaturverzeichnis

- [1] **2003/30/EG, Europäische Union** (2003)
„Richtlinie 2003/30/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 8. Mai 2003 zu Förderung der Verwendung von Biokraftstoffen oder anderen erneuerbaren Kraftstoffen im Verkehrssektor“, Amtsblatt der Europäischen Union L123 DE 17.05.2003
- [2] **Wasserhaushaltsgesetz (WHG)** (1996)
Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts in der Fassung der Bekanntmachung vom 12. November 1996, § 19g Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen
- [3] **DIN EN 858-1** (2002)
„Abscheideranlagen für Leichtflüssigkeiten (z.B. Öl und Benzin); Teil 1: Bau-, Funktions- und Prüfgrundsätze, Kennzeichnung und Güteüberwachung“, Deutsche Fassung EN 858-1:2002 vom Mai 2002
- [4] **DIN EN 858-2** (2003)
„Abscheideranlagen für Leichtflüssigkeiten (z.B. Öl und Benzin); Teil 2: Wahl der Nenngröße, Einbau, Betrieb und Wartung“, Deutsche Fassung EN 858-2:2003 vom Oktober 2003
- [5] **DIN EN 1999-100** (2003)
„Abscheideranlagen für Leichtflüssigkeiten; Teil 100: Anforderungen für die Anwendung von Abscheideranlagen nach DIN EN 858-1 und DIN EN 858-2 vom Oktober 2003
- [6] **Duden, Chemie** (1995)
Sachlexikon, Dudenverlag, 3. überarbeitete Auflage, ISBN 3-411-05383-6
- [7] **Mortimer, Charles E.** (2001)
Chemie, 7. korrigierte Auflage, Thieme-Verlag, ISBN 3-13-484307-2
- [8] **Fröhling, Jörg-Christian; Ludzay, Jan** (2002)
„Zusammensetzung von Dieselmotorkraftstoffen aus deutschen Raffinerien“, DGMK-Forschungsbericht 583, ISBN 3-936418-01-2
- [9] **DIN 4045** (2003)
„Abwassertechnik – Grundbegriffe“ vom August 2003
- [10] **Aral** (2004)
Sicherheitsdatenblatt „Aral Diesel / Aral SuperDiesel / Aral LKW Diesel (Mindestanforderungen gem. DIN EN 590)“, erstellt durch Product Stewardship Group (UK)

- [11] **DIN EN 590** (2004)
„Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Dieselkraftstoff – Anforderungen und Prüfverfahren“, Deutsche Fassung EN 590:2004 vom März 2004
- [12] **Altmann, Bernd-Rüdiger** (2005)
„Biokraftstoffe – Anforderungen Eigenschaften, Auswirkungen von Beimischungen zu konventionelle Kraftstoffen“, Erdöl Erdgas Kohle 121 Jg. 2005, Heft 4
- [13] **DIN EN 14214** (2003)
„Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Fettsäure-Methylester (FAME) für Dieselmotoren – Anforderungen und Prüfverfahren“, Deutsche Fassung EN 14214:2003 vom November 2003
- [14] **Bockey, Dieter** (2006)
„Biodiesel und pflanzliche Öle als Kraftstoffe – aus der Nische in den Kraftstoffmarkt“, Stand und Entwicklungsperspektiven, Union zur Förderung von Öl- und Proteinpflanzen e.V. (UFOP)
- [15] **Union zur Förderung von Öl- und Proteinpflanzen e.V. (UFOP)**
http://www.ufop.de/biodiesel_tankstellen.php vom 13. April 2007
- [16] **Ondruschka, Bernd; Lauterbach, Manfred; Klupsch, Steffen et al.** (2005)
„Leichtflüssigkeitsabscheider und Biokraftstoffe“, DGMK-Forschungsbericht 643 , ISBN 3-936418-50-0
- [17] **Blotevogel, Karl-Heinz** (1996)
„Große Probleme bei der Lagerung von Biodiesel“, Studie an der Universität Oldenburg, Arbeitsgruppe Allgemeine Mikrobiologie unter der Leitung von Prof. Dr. Karl-Heinz Blotevogel, Forschung aktuell, <http://www.uni-oldenburg.de/presse/f-aktuell/96-068pm.htm> vom 21.12.2006
- [18] **Wiese, Jürgen; König, Joachim und Blotevogel, Karl-Heinz** (1996)
„Bestimmung der Anfälligkeit von Rapsölmethylester gegen mikrobielles Wachstum – Bei Einsatz als Dieselkraftstoff“, Fachbereich Biologie, Arbeitsgruppe Mikrobiologie, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
- [19] **Hornscheid und Dr. Stiefel** (1997)
„Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit von Connediesel PME 99/-22 in Closed-Bottle-Test“, IWL-Abschlussbericht mit der Prüfnummer 197-26/2431/9.400, Institut für gewerbliche Wasserwirtschaft und Luftreinhaltung GmbH, Wankelstr. 33, 50996 Köln

- [20] **Perterson, C.L. and Möller, Gregory** (Jahr unbekannt)
“Biodegradability, BOD₅, COD and toxicity of biodiesel fuels”, Department of Biological and Agricultural Engineering and Department of Food Science and Toxicology University of Idaho
- [21] **Zhang, Xiulin; Peterson, Charles; Reece, Daryl; et al.** (1998)
“Biodegradability of biodiesel in the aquatic environment”, American Society of Agricultural and Biological Engineers, VOL. 41(5): 1423-1430
- [22] **Leung, D.Y.C.; Koo, B.C.P.; Guo, Y.** (2005)
“Degradation of biodiesel under different storage conditions“, Department of Mechanical Engineering, University of Hong Kong, Pokfulam Road, HONG-KONG, Bioresource technology, 2006, vol. 97, n°2, pp. 250-256
- [23] **DIN 38409 H41** (1980)
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) im Bereich über 15 mg/l (H 41) vom Dezember 1980
- [24] **DIN EN 1484 H3** (1997)
„Wasseranalytik - Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)“; Deutsche Fassung EN 1484-1997 vom August 1997
- [25] **DIN EN 14104** (2003)
„Erzeugnisse aus pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen - Fettsäure-Methylester (FAME) - Bestimmung der Säurezahl“; Deutsche Fassung EN 14104:2003 vom Oktober 2003
- [26] **DIN EN ISO 9377-2 H 53** (2001)
„Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index – Teil 2: Verfahren nach Lösungsmittelextraktion und Gaschromatographie“, Deutsche Fassung der DIN EN ISO 9377-2:2000 vom Juli 2001
- [27] **DIN 38409 H18** (1981)
„Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H), Bestimmung von Kohlenwasserstoffen (H 18)“ vom Februar 1981

- [28] **DIN EN 14331** (2004)
„Flüssige Mineralölerzeugnisse - Trennung und Bestimmung von Fettsäure-Methylestern (FAME) aus Mitteldestillaten - Flüssigchromatographie (LC)/Gaschromatographie (GC)“; Deutsche Fassung EN 14331:2004 vom Juni 2004
- [29] **DIN EN ISO 5508** (1995)
„Tierische und pflanzliche Fette und Öle - Gaschromatographische Untersuchung der Methylester von Fettsäuren (ISO 5508:1990)“; Deutsche Fassung EN ISO 5508:1995 vom Juli 1995
- [30] **ISO 8217** (1993)
„Mineralölerzeugnisse; Kraft- und Brennstoffe (Klasse F); Anforderungen an Schiffsfahrtsbrennstoffe“; Identisch mit ISO 8217:1987 vom Dezember 1993
- [31] **Sontheimer, Heinrich et al** (1980)
„Wasserchemie für Ingenieure“, ZfGW-Verlag Frankfurt, ISBN 3-922671-00-4
- [32] **DIN 38409 H19** (1986)
„Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) - Bestimmung der direkt abscheidbaren lipophilen Leichtstoffe (H 19)“ vom Februar 1986
- [33] **DIN EN ISO 9888** (1999)
„Bestimmung der aeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe im wässrigen Medium – Statischer Test (Zahn-Wellens-Test)“; Deutsche Fassung EN ISO 9888:1999 vom November 1999
- [34] **Abfallablagereungsverordnung** (2001)
„Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen – AnfAbIV – Abfallablagereungsverordnung“, vom 20.02.2001, 2.6 Gasbildung (GB₂₁) (Anhang 2 Nr. 5), https://www.umwelt-online.de/regelwerk/abfall/ta_siedl/abfablv2.htm vom 02.05.2006
- [35] **Schwamborn, Bernd; Ehrental, Oliver** (2006)
„Prüfung von Beschichtungssystemen hinsichtlich Beständigkeit von Biodiesel“, Prüfbericht P 4408-1, „Prüfung von Dichtungsringen hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegenüber Biodiesel“ Prüfbericht P 4408-2 und Prüfbericht P 4408-3 „Prüfung an Beschichtungssystemen hinsichtlich Beständigkeit gegenüber Biodiesel nach 1-jähriger Exposition“ des Polymer Instituts – Forschungsinstitut für polymere Baustoff Dr. R. Stenner GmbH in Flörsheim-Wicker

- [36] **ISO 2808** (2005)
„Beschichtungsstoffe - Bestimmung der Schichtdicke (ISO/DIS 2808:2004)“;
Deutsche Fassung prEN ISO 2808:2004 / Achtung: Vorgesehen als Ersatz für DIN
EN ISO 2808 (1999-10) vom Januar 2005
- [37] **Lüdemann, Helmut** (2007)
Analysen im Labor für Instrumentelle Analytik, Ratzeburg
- [38] **Gesetz zur Einführung einer Biokraftstoffquote durch Änderung des Bundes-
Immissionsschutzgesetzes und zur Änderung energie- und stromrechtlicher Vor-
schriften** (2006)
- [39] **Abwasserverordnung** (2004)
„Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer“
(AbwV)
- [40] **Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Wasserhaushaltsgesetz über die
Einstufung wassergefährdender Stoffe in Wassergefährdungsklassen** (1999,
Teiländerung 2005)
Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe – VwVwS
- [41] **Co-ordinating European Council** (1997)
„CEC L-33-A-94 – Biodegradability of Two-Stroke Cycle Outboard Engine Oils in
Water“
- [42] **Richtlinie 67/548/EWG** (1967)
„Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften für die Einstufung,
Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe“, Bestimmung der Ökotoxizität –
Abbaubarkeit- C.5. Biochemischer Sauerstoffbedarf aus dem Anhang V zur Richtlinie
67/548/EWG des Rates vom 27. Juni 1967
- [43] **Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e.V. (AGQM)** (2006)
„Biodiesel – Probleme aus der Praxis und Lösungsvorschläge“, [http://www.agqm-
biodiesel.de/downloads/pdfs/ProblemePraxisLoesungsvorschlaege.pdf](http://www.agqm-biodiesel.de/downloads/pdfs/ProblemePraxisLoesungsvorschlaege.pdf) vom
15.06.2007
- [44] **DIN 50014** (1985)
Klimate und ihre technische Anwendung, Normalklimate

8.2 Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1-1:	Chromatogramm von Mineralöldiesel	6
Abb. 2.1-2:	Umesterung von Rapsöl zu RME [12]	7
Abb. 2.1-3:	Chromatogramm von Biodiesel	8
Abb. 2.3-1:	Aufbau der Standversuche in der Universität Jena [16].....	10
Abb. 3.3-1:	Verwendete Abscheider (links Abscheider Klasse II, Mitte und rechts Koaleszenzabscheider Klasse I)	20
Abb. 3.3-2:	Zudosierung der leichten Phase zum Wasser und Einlauf in den Abscheider	21
Abb. 3.3-3:	Abschöpfvorgang für die leichte Phase.....	21
Abb. 3.4-1:	Aufbau des Standversuches.....	23
Abb. 3.4-2:	Standversuche (links mit reinem Biodiesel, rechts mit reinem Mineralöldiesel).....	23
Abb. 3.4-3:	Probenahmeverrichtung für die Wasserphase der Standversuche	24
Abb. 3.4-4:	Schematische Darstellung der Trübungsmessung [31]	25
Abb. 3.4-5:	Versuchsaufbau für die Filterversuche.....	26
Abb. 3.4-6:	Columbiablutagar zum Nachweis aeroben Wachstums	27
Abb. 3.5-1:	Probenahme mit Probenahmearm	32
Abb. 3.5-2:	Probenahme und Abfüllen in die Probenflaschen	33
Abb. 3.6-1:	BSB-Messsystem von WTW	34
Abb. 3.6-2:	Dispersionsvorgang bei den dieselhaltigen Wasserproben	36
Abb. 3.6-3:	Zahn-Wellens-Test-Flasche	38
Abb. 3.6-4:	Messsystem zum anaeroben Abbau mit Laborfermenter	40
Abb. 3.7-1:	Beschichtungen der beiden Hersteller aufgetragen auf Stahlplatten.....	44
Abb. 3.7-2:	Versuchsaufbau zur Bestimmung der Materialbeständigkeit.....	44
Abb. 4.1-1:	Probe des Ablaufes nach wenigen Minuten	47
Abb. 4.1-2:	CSB-Werte im Ablauf des Abscheiders 301 Kl. II	49
Abb. 4.1-3:	CSB-Werte im Ablauf der Abscheider 302 / 303 Kl. I	50
Abb. 4.1-4:	TOC-Werte des Ablaufs der drei Abscheider	50
Abb. 4.1-5:	TOC-Werte im Ablauf des Abscheiders 301 Kl. II.....	50
Abb. 4.1-6:	TOC-Werte im Ablauf der Abscheider 302 / 303 Kl. I.....	51
Abb. 4.1-7:	TC-Werte im Ablauf des Abscheiders 301 Kl. II.....	52
Abb. 4.1-8:	TC-Werte im Ablauf der Abscheider 302 / 303 Kl. I.....	52
Abb. 4.1-9:	KW-Index im Ablauf des Abscheiders 301 Kl. II bestimmt nach H 18	54
Abb. 4.1-10:	KW-Index in den Abläufen der Abscheider 302 und 303 Kl. I bestimmt nach H 18	54
Abb. 4.1-11:	Chromatogramme der Gemische für die Bestimmung des KW-Indexes nach H 53 für den Abscheider Kl. II	56
Abb. 4.1-12:	KW-Index in den Abläufen des Abscheiders 301 Kl. II bestimmt nach H 53 ohne Clean-up.....	57
Abb. 4.1-13:	KW-Index in den Abläufen der Abscheider 302 und 303 Kl. I bestimmt nach H 53 ohne Clean-up.....	57
Abb. 4.1-14:	Chromatogramm der unpolaren Fraktion (Abscheider Kl. II)	58
Abb. 4.1-15:	Vergrößerung des Bereiches C18 und C19 aus dem Chromatogramm der unpolaren Fraktion (Abscheider Kl. II).....	59
Abb. 4.1-16:	Chromatogramm der polaren Fraktion (Abscheider Kl. II)	60
Abb. 4.1-17:	KW-Indices nach H 53 der Abläufe des ersten Abscheiders der Klasse II bei unterschiedlichen Volumenströmen und den Gemischen mit 5 % und 60 % Biodiesel	64

Abb. 4.1-18:	KW-Indices nach H 53 der Abläufe des Abscheiders der Klasse I mit PU-Schaum als Koaleszenzeinrichtung bei unterschiedlichen Volumenströmen und den Gemischen mit 5 % und 60 % Biodiesel	64
Abb. 4.1-19:	KW-Indices nach H 53 der Abläufe des Abscheiders der Klasse I mit Spirale als Koaleszenzeinsatz bei unterschiedlichen Volumenströmen und den Gemischen mit 5 % und 60 % Biodiesel	65
Abb. 4.1-20:	KW-Index im Ablauf des ersten Abscheiders der Klasse II, im Vergleich Gesamt-KW-Index und KW-Index vom Mineralöldieselanteil ausgehend	67
Abb. 4.1-21:	KW-Index im Ablauf des Abscheiders der Klasse I mit PU-Schaum als Koaleszenzeinsatz, im Vergleich Gesamt-KW-Index und KW-Index vom Mineralöldieselanteil ausgehend	68
Abb. 4.1-22:	KW-Index im Ablauf des Abscheiders der Klasse I mit Spirale als Koaleszenzmaterial, im Vergleich Gesamt-KW-Index und KW-Index vom Mineralöldieselanteil ausgehend	69
Abb. 4.2-1:	Aufnahmen des Wassers mit weißen Flocken (links, Vergrößerung ca. 400fach) und Schleim aus Standrohr (rechts, Vergrößerung ca. 200fach) beim Standversuch mit 100 % Biodiesel unter Lichteinfluss	75
Abb. 4.2-2:	Verläufe der Neutralisationszahlen für die Versuchsreihe mit Lichteinfluss..	76
Abb. 4.2-3:	Verläufe der Neutralisationszahlen für die Versuchsreihen ohne Lichteinfluss (links Ansatz A, rechts Ansatz B).....	76
Abb. 4.2-4:	Verläufe der Leitfähigkeiten für die Versuchsreihe mit Lichteinfluss.....	77
Abb. 4.2-5:	Verläufe der Leitfähigkeiten für die Versuchsreihen ohne Lichteinfluss (links Ansatz A, rechts Ansatz B).....	77
Abb. 4.2-6:	Verläufe der pH-Werte für die Versuchsreihe mit Lichteinfluss	78
Abb. 4.2-7:	Verläufe der pH-Werte für die Versuchsreihen ohne Lichteinfluss (links Ansatz A, rechts Ansatz B).....	78
Abb. 4.2-8:	Verläufe der Redoxpotentiale für die Versuchsreihe mit Lichteinfluss	79
Abb. 4.2-9:	Verläufe der Redoxpotentiale für die Versuchsreihen ohne Lichteinfluss (links Ansatz A, rechts Ansatz B)	79
Abb. 4.2-10:	Korrelation zwischen Redoxpotential und pH-Wert bei der Versuchsreihe mit Lichteinfluss	79
Abb. 4.2-11:	Korrelationen zwischen Redoxpotential und pH-Wert bei den Versuchsreihen ohne Lichteinfluss (links Ansatz A, rechts Ansatz B).....	80
Abb. 4.2-12:	Verläufe der CSB-Werte für die Versuchsreihe mit Lichteinfluss	80
Abb. 4.2-13:	Verläufe der CSB-Werte für die Versuchsreihen ohne Lichteinfluss (links Ansatz A, rechts Ansatz B)	81
Abb. 4.2-14:	Verläufe der TOC-Werte für die Versuchsreihe mit Lichteinfluss	82
Abb. 4.2-15:	Verläufe der TOC-Werte für die Versuchsreihen ohne Lichteinfluss (links Ansatz A, rechts Ansatz B)	82
Abb. 4.2-16:	Korrelation zwischen TOC- und CSB-Wert bei der Versuchsreihe mit Lichteinfluss	82
Abb. 4.2-17:	Korrelationen zwischen TOC- und CSB-Wert bei den Versuchsreihen ohne Lichteinfluss (links Ansatz A, rechts Ansatz B)	83
Abb. 4.2-18:	Verläufe der TC-Werte für die Versuchsreihe mit Lichteinfluss	83
Abb. 4.2-19:	Verläufe der TC-Werte für die Versuchsreihen ohne Lichteinfluss (links Ansatz A, rechts Ansatz B)	83
Abb. 4.2-20:	Korrelation zwischen TC- und CSB-Wert bei der Versuchsreihe mit Lichteinfluss	84
Abb. 4.2-21:	Korrelationen zwischen TC- und CSB-Wert bei den Versuchsreihen ohne Lichteinfluss (links Ansatz A, rechts Ansatz B)	84

Abb. 4.2-22:	Verläufe der Kohlenwasserstoff-Indices für die Versuchsreihe mit Lichteinfluss	85
Abb. 4.2-23:	Verläufe der Kohlenwasserstoff-Indices für die Versuchsreihen ohne Lichteinfluss (links Ansatz A, rechts Ansatz B)	85
Abb. 4.2-24:	Schichtbildung bei den Filterversuchen	89
Abb. 4.2-25:	Koaleszenzmaterial mit den abgesetzten Feststoffen (von links nach rechts: 0% BD, 5% BD, 20% BD, 60% BD und 100% BD)	89
Abb. 4.3-1:	Koaleszenzabscheider in optisch gutem Zustand	90
Abb. 4.3-2:	Koaleszenzabscheider in optisch schlechtem Zustand	91
Abb. 4.3-3:	Koaleszenzabscheider mit integriertem Schlammfang und versetzt eingebautem Koaleszenzmaterial	91
Abb. 4.3-4:	Abscheider mit veränderter Tarierung	92
Abb. 4.3-5:	Fehlende Höhendifferenz beim Einlauf für die Probenahme	93
Abb. 4.3-6:	Mangelhaft eingebaute Warneinrichtung	93
Abb. 4.4-1:	Mögliche Abweichung von parallelen BSB-Versuchen	97
Abb. 4.4-2:	BSB-Verlauf von Wasser beaufschlagt mit reinem Mineralöldiesel	98
Abb. 4.4-3:	BSB-Verlauf von Wasser beaufschlagt mit Mineralöldiesel und 5 % Biodieselbeimischung	98
Abb. 4.4-4:	BSB-Verlauf von Wasser beaufschlagt mit Mineralöldiesel und 20 % Biodieselbeimischung	99
Abb. 4.4-5:	BSB-Verlauf von Wasser beaufschlagt mit Mineralöldiesel und 60 % Biodieselbeimischung	99
Abb. 4.4-6:	BSB-Verlauf von Wasser beaufschlagt mit reinem Biodiesel	99
Abb. 4.4-7:	Unterschied zwischen gerührten und ungerührten BSB-Versuchen bei reinem Mineralöldiesel	102
Abb. 4.4-8:	BSB-Verlauf des Wassers mit der aufschwimmenden Phase aus reinem Mineralöldiesel	102
Abb. 4.4-9:	BSB-Verlauf des Wassers mit der aufschwimmenden Phase aus Mineralöldiesel mit 5 % Biodieselbeimischung	103
Abb. 4.4-10:	BSB-Verlauf des Wassers mit der aufschwimmenden Phase aus Mineralöldiesel mit 20 % Biodieselbeimischung	103
Abb. 4.4-11:	BSB-Verlauf des Wassers mit der aufschwimmenden Phase aus Mineralöldiesel mit 60 % Biodieselbeimischung	104
Abb. 4.4-12:	BSB-Verlauf des Wassers mit der aufschwimmenden Phase reinem Biodiesel	104
Abb. 4.4-13:	BSB-Verlauf von Wasser beaufschlagt mit reinem Mineralöldiesel und Emulgatorzugabe	106
Abb. 4.4-14:	BSB-Verlauf von Wasser beaufschlagt mit Mineralöldiesel, 5 % Biodieselbeimischung und Emulgatorzugabe	106
Abb. 4.4-15:	BSB-Verlauf von Wasser beaufschlagt mit Mineralöldiesel, 20 % Biodieselbeimischung und Emulgatorzugabe	107
Abb. 4.4-16:	BSB-Verlauf von Wasser beaufschlagt mit Mineralöldiesel, 60 % Biodieselbeimischung und Emulgatorzugabe	107
Abb. 4.4-17:	BSB-Verlauf von Wasser beaufschlagt mit reinem Biodiesel und Emulgatorzugabe	108
Abb. 4.4-18:	Druckverlauf beim anaeroben Abbau von reinem Mineralöldiesel	111
Abb. 4.4-19:	Druckverlauf beim anaeroben Abbau von Mineralöldiesel mit 5 % Biodieselbeimischung	112
Abb. 4.4-20:	Druckverlauf beim anaeroben Abbau von Mineralöldiesel mit 20 % Biodieselbeimischung	112

Abb. 4.4-21:	Druckverlauf beim anaeroben Abbau von Mineralöldiesel mit 60 % Biodieselbeimischung.....	113
Abb. 4.4-22:	Druckverlauf beim anaeroben Abbau von reinem Biodiesel	113
Abb. 4.5-1:	Von Biodiesel beschädigte PVC-Wanne.....	124
Abb. 4.5-2:	Aufgeplatzte CSM-Ummantelung nach 14 Monaten.....	130
Abb. 4.5-3:	Blasenbildung bei Beschichtung B in 0 %, 20 % und 100 % Biodiesel	131
Abb. 4.5-4:	Abgelöste Beschichtung auf dem Betonprüfkörper	131
Abb. 4.5-5:	Geöffnete blasen auf der Stahlplatte links und auf Beton rechts im Bild	132
Abb. 4.5-6:	Korrosionsstromkreis bei verletzter Beschichtung	132

8.3 Tabellenverzeichnis

Tab. 3.2-1:	Verwendete Gemische.....	19
Tab. 3.5-1:	Kraftstoffumsätze der beprobten Tankstellen	28
Tab. 3.7-1:	Übersicht über die untersuchten Dichtungen	42
Tab. 4.1-1:	Messwerte Abscheider 301, Klasse II - Abscheider	46
Tab. 4.1-2:	Messwerte Abscheider 302, Klasse I - Abscheider.....	46
Tab. 4.1-3:	Messwerte Abscheider 303, Klasse I - Abscheider.....	46
Tab. 4.1-4:	Mehrfachbestimmung des CSB-Wertes bei dem Abscheider Kl. II mit Standardabweichung	48
Tab. 4.1-5:	Mehrfachbestimmung des TOC-Wertes bei dem Abscheider Kl. II mit Standardabweichung	48
Tab. 4.1-6:	Mehrfachbestimmung des TC-Wertes bei dem Abscheider Kl. II mit Standardabweichung	48
Tab. 4.1-7:	CSB-Werte des Ablaufs der drei Abscheider.....	49
Tab. 4.1-8:	TC-Werte des Ablaufs der drei Abscheider	51
Tab. 4.1-9:	KW-Werte in den Abläufen der drei Abscheider bestimmt nach H 18	53
Tab. 4.1-10:	KW-Index im Ablauf des Abscheiders Kl. II gemessen nach H 53 mit Clean-up	55
Tab. 4.1-11:	KW-Indices nach H 53 ohne Clean-up	56
Tab. 4.1-12:	Biodieselanteil am KW-Index gemessen nach H 53 ohne Clean up.....	60
Tab. 4.1-13:	Gewählte Volumenströme mit dem entsprechenden Dichtefaktor für die Berechnung der neuen Nenngröße ausgehend von Abscheidern der Nenngröße sechs	62
Tab. 4.1-14:	KW-Indices nach H 53 für die Abläufe der Abscheider in der zweiten Versuchsreihe beim Gemisch mit 5 % Biodiesel.....	62
Tab. 4.1-15:	KW-Indices nach H 53 für die Abläufe der Abscheider in der zweiten Versuchsreihe beim Gemisch mit 60 % Biodiesel.....	62
Tab. 4.1-16:	Biodieselanteil vom KW-Index bei 5 % Biodieselbeimischung.....	66
Tab. 4.1-17:	Biodieselanteil vom KW-Index bei 60 % Biodieselbeimischung.....	66
Tab. 4.1-18:	KW-Indices nach H 53 ohne Biodieselanteil für die Abläufe der Abscheider in der zweiten Versuchsreihe beim Gemisch mit 5 % Biodiesel .	67
Tab. 4.1-19:	KW-Indices nach H 53 ohne Biodieselanteil für die Abläufe der Abscheider in der zweiten Versuchsreihe beim Gemisch mit 60 % Biodiesel.....	67
Tab. 4.2-1:	Optische Veränderungen der Standversuche mit Lichteinfluss über ein Jahr .	71
Tab. 4.2-2:	Optische Veränderungen der Standversuche Versuchsreihe A und B ohne Lichteinfluss über ein Jahr.....	72
Tab. 4.2-3:	Farbe und Trübung der Wasserphase aus den Standversuchen.....	74
Tab. 4.2-4:	Übersicht über die kurzkettigen organischen Säuren aus den Standversuchen nach fünf bis vierzehn Monaten für das Gemisch mit 0 % Biodiesel.....	86
Tab. 4.2-5:	Übersicht über die kurzkettigen organischen Säuren aus den Standversuchen nach fünf bis vierzehn Monaten für das Gemisch mit 5 % Biodiesel.....	86
Tab. 4.2-6:	Übersicht über die kurzkettigen organischen Säuren aus den Standversuchen nach fünf bis vierzehn Monaten für das Gemisch mit 20 % Biodiesel	87
Tab. 4.2-7:	Übersicht über die kurzkettigen organischen Säuren aus den Standversuchen nach fünf bis vierzehn Monaten für das Gemisch mit 60 % Biodiesel	87

Tab. 4.2-8:	Übersicht über die kurzketigen organischen Säuren aus den Standversuchen nach fünf bis vierzehn Monaten für das Gemisch mit 100 % Biodiesel	87
Tab. 4.2-9:	Messergebnisse „Filterversuche“ mit Koaleszenzmaterial	88
Tab. 4.3-1:	Übersicht über die Tankstellenbesuche.....	95
Tab. 4.4-1:	Ergebnisse für die Langzeit-BSB-Versuche mit dieselhaltigem Wasser	100
Tab. 4.4-2:	Ergebnisübersicht für die BSB-Versuche mit aufschwimmender Ölphase ..	105
Tab. 4.4-3:	Ergebnisübersicht für die BSB-Versuche dieselhaltigem Wasser unter Verwendung eines Emulgators.....	108
Tab. 4.4-4:	Abbaurrate der Kraftstoffgemische nach CEC L-33-A-94, Methode ist nicht für Biodiesel geeignet.....	110
Tab. 4.4-5:	Druckzunahme und produzierte Biogasmenge in den Anaerobversuchen....	113
Tab. 4.5-1:	Ergebnisübersicht der Dichtung 1 aus NBR mit Aramidfasern	115
Tab. 4.5-2:	Ergebnisübersicht der Dichtung 2 aus Glasfaser mit Elastomerbinder.....	116
Tab. 4.5-3:	Ergebnisübersicht der Dichtung 3 aus PTFE mit hoher Füllstoffmenge	117
Tab. 4.5-4:	Ergebnisübersicht der Dichtung 4 aus FKM-Viton.....	120
Tab. 4.5-5:	Ergebnisübersicht der Dichtung 5 aus PTFE mit kleiner Füllstoffmenge	121
Tab. 4.5-6:	Ergebnisübersicht der Dichtung 6 aus NBR	122
Tab. 4.5-7:	Ergebnisübersicht der Dichtung 7 aus CSM	123
Tab. 4.5-8:	Prüfungen der Beschichtungen im unbeanspruchten Zustand [35].....	125
Tab. 4.5-9:	Prüfungen der Beschichtungen im beanspruchten Zustand [35].....	126
Tab. 4.5-10:	Ergebnisübersicht zur Beschichtung A	127
Tab. 4.5-11:	Ergebnisübersicht zur Beschichtung B	129
Tab. 4.5-12:	Messwerte aus der Wasserphase in den Prüfbehältern der Beständigkeitsversuche	134
Tab. 4.5-13:	Ergebnisse der Beschichtungsprüfung nach Einlagerung von über einem Jahr [35].....	135

8.4 Formelzeichen

a	Jahr
°C	Grad Celsius
cm	Zentimeter
d	Tag
h	Stunde
hPa	Hektopascal
J	Joule
K	Kelvin
kg	Kilogramm
l	Liter
m	Meter
m ²	Quadratmeter
m ³	Kubikmeter
m _{Einwaage}	Masse der Einwaage
mesh	Maschen pro Zoll (25,4 mm)
mg	Milligramm
min	Minute
ml	Milliliter
mm	Millimeter
mol	Mol
mS	Millisiemens
mV	Millivolt
n	Stoffmenge
N	Newton
nm	Nanometer
NI	Normliter
p	Druck
R	Gaskonstante
s	Sekunde
T	Temperatur
V _{Gas}	Gasvolumen in der Flasche
V _{Biogas}	Biogasvolumen
V/V	Volumenprozent
µm	Mikrometer
%	Prozent
ς	Dichte

8.5 Abkürzungsverzeichnis

AGQM	Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e.V.
BD	Biodiesel
BSB	Biochemischer Sauerstoffbedarf
C18	Kohlenstoffkette mit 18 Kohlenstoffatomen
C19	Kohlenstoffkette mit 19 Kohlenstoffatomen
C24	Kohlenstoffkette mit 24 Kohlenstoffatomen
C24:1	Kohlenstoffkette mit 24 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung
C24:2	Kohlenstoffkette mit 24 Kohlenstoffatomen und zwei Doppelbindungen
CaCl ₂	Calciumchlorid
CH ₄	Methan
CO ₂	Kohlendioxid
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
CSM	chlorsulfoniertes Polyethylen, „Hypalon“
DIBt	Deutsches Institut für Bautechnik
DK	Dieselmotoren
DN	Design unit
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff
EG	Europäische Gemeinschaft
EL	Extra leicht
EPA	Environment Protection Authority
F&E	Forschung und Entwicklung
ETBE	Ethyl-Tertiär-Butylether
FAME	Fettsäuremethylester
FeCl ₃	Eisen(III)-chlorid
FH	Fachhochschule
FID	Flammenionisationsdetektor
FKM	Fluor-Kautschuk
FNU	Formazin Nephelometric Unit
GB 21	Gasbildungsrate in 21 Tagen
GC	Gaschromatographie
H ₂ O	Wasser
ID	Innerer Durchmesser
IWL	Institut für gewerbliche Wasserwirtschaft und Luftreinhaltung
K ₂ HPO ₄	Dikaliumhydrogenphosphat
KH ₂ PO ₄	Kaliumhydrogenphosphat
Kl.	Klasse
KOH	Kaliumhydroxid
KW	Kohlenwasserstoffe
LC	Flüssigkeitschromatographie
LGA	Landesgewerbeamt
LF	Leitfähigkeit
MgSO ₄	Magnesiumsulfat
MTBE	Methyl-Tertiär-Butylether
Na ₂ HPO ₄	Dinatriumhydrogenphosphat
NaOH	Natriumhydroxid
NBR	Nitril-Butadien-Kautschuk
NG	Nenngröße
NH ₄ Cl	Ammoniumchlorid
Nr.	Nummer

O ₂	Sauerstoff
OECD	Organisation for Economic Cooperation and Development
PME	Pflanzenölmethylester
ppi	pores per inch
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetra-fluorethylen „Teflon“
PU	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
REE	Rapsmethylester
RME	Rapsmethylester
TC	Gesamtkohlenstoff
TEF	Trübungseinheiten Formazin
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff
TS	Trockensubstanzgehalt
WHG	Wasserhaushaltsgesetz
WTW	Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten

8.6 Anhangverzeichnis

Anhang 1: Hydraulische Wirksamkeit

- Anhang 1.1 Bilder des Abscheiders Klasse II
- Anhang 1.2 Bilder des Abscheiders Klasse I mit PU-Schaum als Koaleszenzmaterial
- Anhang 1.3 Bilder des Abscheiders Klasse I mit Spirale als Koaleszenzeinsatz
- Anhang 1.4 Ergebnisse der ersten Versuchsreihe
- Anhang 1.5 Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe

Anhang 2: Standversuche

- Anhang 2.1 Bilder der Standversuche
- Anhang 2.2 Analyseergebnisse der Standversuche
- Anhang 2.3 Filterversuche

Anhang 3: Beständigkeitsversuche

- Anhang 3.1 Bilder der Prüfkörper
- Anhang 3.2 Prüfbericht P 4408-1 vom Polymer Institut
- Anhang 3.3 Prüfbericht P 4408-2 vom Polymer Institut
- Anhang 3.4 Prüfbericht P 4408-3 vom Polymer Institut

Anhang 4: Biologisch Abbaubarkeit

- Anhang 4.1 CEC L-33-A-94

Anhang 5: Leichtflüssigkeitsabscheider im praktischen Betrieb

- Anhang 5.1 Biokraftstoffquotengesetz