Steigerung der Prozesseffizienz in der Altpapieraufbereitung durch biotechnologische Behandlung der Deinkingschlämme

**Friedrich Steffen** 

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades im Fachbereich Biologie der Fakultät Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften an der Universität Hamburg Abteilung Holzchemie

Hamburg, 2018

Disputationstermin: 23.10.2018

Gutachter:

Prof. Dr. Bodo Saake Universität Hamburg Institut für Holzwissenschaften Abteilung Holzchemie Haidkrugsweg 1 22885 Barsbüttel-Willinghusen

Prof. Dr.-Ing. Samuel Schabel Technische Universität Darmstadt Papierfabrikation u. Mechanische Verfahrenstechnik Alexanderstraße 8 64283 Darmstadt

# Vorwort und Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von März 2013 bis April 2018 am Institut für Holzwissenschaften der Universität Hamburg in der Abteilung Holzchemie. Die Untersuchungen erfolgten im Rahmen des ZIM-Kooperationsprojektes "Steigerung der Prozesseffizienz in der Altpapieraufbereitung durch biotechnologische Behandlung der Deinkingschlämme", gefördert durch die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (Förderkennzeichen: 2353703SA3). Projektpartner waren die Firma Steinbeis Papier aus Glückstadt und die Technische Universität Hamburg. Weitere Untersuchungen erfolgten im Rahmen des INFOR-Projektes 168 R "Experimentelle Studie zur Trennung organischer und anorganischer Feinstoffe aus der Papiererzeugung und Verwertung der organischen Fraktion zu Cellulose-Nanofasern bzw. Umsetzung zu Biogas über anaerobe Verfahren", gefördert durch den Verband Deutscher Papierfabriken. Projektpartner waren die Technische Universität Darmstadt und die Universität Freiburg.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Bodo Saake für die Anleitung sowie für die Unterstützung in allen Belangen dieser Arbeit. Unsere Gespräche und Diskussionen haben sehr zu meiner persönlichen und beruflichen Entwicklung beigetragen.

Ein großes Dankeschön richtet sich an Ron Janzon. Dafür, dass deine Tür für mich immer offen stand und für deine konstruktiven Ratschläge und Kommentare, die nicht nur bei der Anfertigung von Manuskripten und Projektberichten sehr hilfreich waren.

Bei Frank Wenig möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit bedanken. Danke, dass du dir jedes Mal die Zeit genommen hast meine seitenlangen Emails zu lesen und am Telefon mit mir zu besprechen.

Othar Kordsachia, der mich seit nunmehr 9 Jahren auf meinem Werdegang begleitet, danke ich für die ständige Gesprächs- und Diskussionsbereitschaft. Danke, dass du mir mit deinem freundschaftlichen Rat immer wieder zur Seite standst. Ein herzliches iMuchas gracias! geht an Ana Requejo. Danke für deine wertvolle Unterstützung bei der Durchführung der Experimente und deine Hilfe bei der Anfertigung meiner ersten Veröffentlichung. Además, le agradezco por los buenos momentos aquí en Hamburgo y especialmente por su cálida hospitalidad durante mi estadía en Córdoba.

Bei meinem alten Freund Jonas möchte mich ganz besonders für das Korrekturlesen und den "Feinschliff" meiner Veröffentlichungen bedanken.

Ich danke allen Mitarbeitern der Holzchemie für die gute Zusammenarbeit und die wertvolle Unterstützung sowie für das Schaffen eines freundlichen und angenehmen Arbeitsklimas. Danke an Nicole Erasmy für die Kohlenhydratanalysen und Christiane Riegert für die Elementaranalysen. Danke an Inge Stichweh, Cornelia Hamann, Patrick Eidam, Martina Heitmann, Bernhard Ziegler, Sascha Lebioda, Ramona Bahmann, Anna Knöpfle, Marie Bendler, Andreas Schreiber, Katrin Schwarz, Jürgen Odermatt, Ralph Lehnen und alle, die ich jetzt leider vergessen habe.

Meinen "Mitstreitern", oder besser gesagt "Leidensgenossen", Steffi, Isabell, Youssef, Nick, Kamyar, Nuno, Vinícius, Jens, Dominic, Laura, Jan, Jacob, Alex, Dirk, Taiwo und Yongshun danke ich für die intensiven Gespräche und die netten Stammtisch-Abende.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Freunden und meiner Familie, besonders bei meinen Eltern bedanken. Ihr habt mich immer unterstützt, so gut ihr konntet. Ohne euch wäre ich nicht hier!

Toutes les grandes personnes ont d'abord été des enfants. (Mais peu d'entre elles s'en souviennent.)

- Antoine de Saint-Exupéry -

# Liste der Publikationen

Diese Arbeit basiert auf folgenden Publikationen. Die Ergebnisse der Veröffentlichungen wurden mit freundlicher Genehmigung der jeweiligen Verlage reproduziert. Diese Arbeit enthält zudem bisher unveröffentlichte Ergebnisse.

- Publikation I Steffen, F., Requejo, A., Ewald, C., Janzon, R. und Saake, B., (2016). Anaerobic digestion of fines from recovered paper processing Influence of fiber source, lignin and ash content on biogas potential. *Bioresource Technology*, 200, S. 506–513.
- Publikation II Steffen, F., Wenig, F., Janzon, R. und Saake, B., (2017). Valorization of waste streams from deinked pulp mills through anaerobic digestion of deinking sludge. *BioResources*, 12(3), S. 4547–4566.
- Publikation III Steffen, F., Janzon, R. und Saake, B., (2017). Enzymatic treatment of deinking sludge – Effect on fibre and drainage properties. *Environmental Technology*, S. 1–12.

# Beschreibung der eigenen Anteile

- Publikation I Der Autor dieser Arbeit, Friedrich Steffen (FS), war maßgeblich für die Konzeption, Planung und Durchführung der Experimente zur anaeroben Vergärung und Analytik verantwortlich. Hierbei wurde FS von Dr. Ana Requejo unterstützt. Dr. Christian Ewald hat einen Teil der Ausgangsstoffe (Feinstoff-Fraktionen) über Sortierung im Technikumsmaßstab erzeugt. FS übernahm die Auswertung aller Daten und Aufarbeitung aller Ergebnisse und war verantwortlich für das Verfassen der ersten Manuskriptversion sowie für die Überarbeitung des Manuskripts während des "peer-review"-Prozesses.
- Publikation II FS konzipierte die experimentellen Arbeiten zusammen mit Dr. Frank Wenig, der auch für die Betreuung der Laborflotationen im Werk in Glückstadt verantwortlich war. FS führte alle weiteren Experimente und Analysen durch. FS übernahm die Auswertung aller Daten und Aufarbeitung aller Ergebnisse und war verantwortlich für das Verfassen der ersten Manuskriptversion sowie für die Überarbeitung des Manuskripts während des "peer-review"-Prozesses.
- Publikation III FS war für die Planung und Durchführung sämtlicher Experimente verantwortlich. FS übernahm die Auswertung aller Daten und Aufarbeitung aller Ergebnisse und war verantwortlich für das Verfassen der ersten Manuskriptversion sowie für die Überarbeitung des Manuskripts während des "peer-review"-Prozesses.

Autor

## Gutachter

(Friedrich Steffen)

(Prof. Dr. Bodo Saake)

# Inhaltsverzeichnis

Liste der Pub	likationeni
Beschreibung	g der eigenen Anteile ii
Inhaltsverzei	chnisiii
Abkürzungsv	erzeichnis v
Zusammenfa	ssung1
Abstract	
1 Einleitun	ıg5
2 Hintergr	und und Stand des Wissens7
2.1 Altpa	pier als Rohstoff der Papierindustrie7
22 Altna	nieraufhereitung 10
2.2 mipa	
2.3 Rests	stoffe der Altpapieraufbereitung 13
2.4 Verw	ertungswege für Reststoffe15
2.5 Biote	chnologische Behandlungsverfahren20
<b>2.5.1</b>	Anaerobe Vergärung zur Biogasproduktion20
2.5.2 I	Enzymatische Behandlung24
3 Zielsetzu	ng und Struktur30
4 Ergebnis	se und Diskussion32
4.1 Bioga	aspotenzial von Deinkingschlämmen32
4.1.1 U	Untersuchungen mit Faserfeinstoffen aus Rohstoffen der
I	2 apierindustrie
4.1.2 I	Biogaspotenzial von Labor-Deinkingschlämmen aus
ι	Interschiedlichen Altpapiersorten42
4.1.3 I	3iogaspotenzial von industriellen Deinkingschlämmen54

4	.2 En:	zymatische Behandlung von Deinkingschlämmen	
	4.2.1	Enzymatische Hydrolyse von Modellsubstraten	
	4.2.2	Enzymatische Behandlung von industriellen Deinking-	
		schlämmen	
	4.2.3	Entwässerung von enzymatisch behandelten Deinking-	
		schlämmen	69
4	.3 Teo	chnologische und wirtschaftliche Aspekte der vorgestellten	
	Bio	technologiekonzepte	75
	4.3.1	Anaerobe Vergärung von Deinkingschlämmen zur	
		Biogaserzeugung	75
	4.3.2	Enzymatische Behandlung von Deinkingschlämmen zur	
		Verbesserung der Entwässerbarkeit	79
5	Schluss	sfolgerungen und Ausblick	81
Lite	eraturve	rzeichnis	85
Abl	bildungs	sverzeichnis	
Tab	bellenve	rzeichnis	115
Anl	hang		116
Eid	lesstattli	che Versicherung	

# Abkürzungsverzeichnis

AD	Anaerobic digestion (anaerobe Vergärung)
AP	Altpapier
ARA	Abwasser <b>r</b> einigungs <b>a</b> nlage
BA	Biologische Abbaubarkeit
BMP	Biochemical methane potential (Biochemisches Methanpotenzial)
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DAF	Dissolved <b>a</b> ir <b>f</b> lotation (Mikroflotation)
DIP	<b>D</b> einked <b>p</b> ulp (Deinkingstoff)
DP	Degree of <b>p</b> olymerization (Polymerisationsgrad)
DS	<b>D</b> einking <b>s</b> ludges (Deinkingschlämme)
EPS	Extrazelluläre <b>p</b> olymere <b>S</b> ubstanzen
FM	Frischmasse
FPU	Filter <b>p</b> aper <b>u</b> nits (Filterpapier-Einheiten)
HRT	Hydraulic <b>r</b> etention <b>t</b> ime (hydraulische Verweilzeit)
ICP-OES	Inductively <b>c</b> oupled <b>p</b> lasma <b>o</b> ptical <b>e</b> mission <b>s</b> pectrometry (Opti- sche Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma)
ISR	Inoculum to <b>s</b> ubstrate <b>r</b> atio (Inoculum-Substrat-Verhältnis)
MBA	$\mathbf{M} e chanisch \textbf{-} \mathbf{b} iologische  \mathbf{A} b fall behandlung sanlage$
MCC	<b>M</b> icro <b>c</b> ristalline <b>c</b> ellulose (mikrokristalline Cellulose)
oTS	Organische Trockensubstanz
PfR	Paper for recycling (Altpapier)
PM	<b>P</b> apier <b>m</b> aschine
SD	Stoffdichte
TMP	Thermomechanical pulp
TS	Trockensubstanz

# Zusammenfassung

Die Entsorgung von Abfällen und Rückständen ist zu einem entscheidenden Problem in der altpapierverarbeitenden Industrie geworden, wobei das Schlammanagement einen wesentlichen Teil der Kosten für die Herstellung von Recyclingpapierprodukten darstellt. Daher versuchen die Fabriken, so viel nutzbares Material wie möglich aus ihrem Rohstoff zu gewinnen, um die zu entsorgende Abfallmenge zu minimieren. Viele Werke haben nach alternativen Möglichkeiten gesucht, Rückstände in Ressourcen umzuwandeln und zu nutzen. Diese Strategie spiegelt sich auch in den zunehmenden Forschungsanstrengungen in diesem Bereich wider. Die vorliegende Arbeit präsentiert zwei wissenschaftliche Ansätze zur Verbesserung der Effizienz der Herstellung von Recyclingpapier durch die Anwendung biotechnologischer Verfahren.

Zunächst wurde die anaerobe Vergärung von Deinkingschlämmen (DS) zu Methan untersucht. Dies umfasste die gründliche Charakterisierung der Abfallströme, um biologisch abbaubare und nicht biologisch abbaubare, aber auch potenziell hemmende Substanzen zu identifizieren und zu quantifizieren. In Vorversuchen wurden gängige Rohstoffe der Papierherstellung (Zell- und Holzstoffe sowie Altpapier) als Benchmark ausgewählt. Feinstoff-Fraktionen dieser "Modellsubstrate" wurden im Technikumsmaßstab erzeugt. Die DS-Proben wurden im Labormaßstab erzeugt. Batch-Gärversuche wurden mit den Ausgangsfaserstoffen, den Feinstoff-Fraktionen und den DS-Proben durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Studie zeigten, dass die ligninhaltigen Proben die niedrigsten Methanerträge lieferten. Offensichtlich war nicht nur der Ligningehalt selbst für ein geringeres Methanpotenzial verantwortlich. Stattdessen können die Eigenschaften des Lignins und die strukturellen und räumlichen Beziehungen zwischen Lignin- und Cellulosefraktionen auch eine bedeutende Rolle im Ausmaß des Abbaus, insbesondere der Kohlenhydrate, spielen. Im Gegensatz dazu beeinflusste die Anwesenheit von anorganischen Füllstoffpartikeln die anaerobe Abbaubarkeit nicht. Die Vergärung der DS-Proben lieferte eine breite Palette von Methanerträgen, die direkt von der Qualität und Zusammensetzung des ursprünglichen Altpapiers abhängig waren. Die Ergebnisse zeigten deutlich, dass DS im Gegensatz zu anderen lignocellulosischen Einsatzmaterialien schnell abgebaut werden konnten. Dies ist höchstwahrscheinlich auf die mechanische und chemische Vorbehandlung während des Papierherstellungs- und Recyclingprozesses zurückzuführen. Die hohe Abbaurate von DS ermöglicht kurze Verweilzeiten in einer Biogasanlage, ein entscheidender Faktor für die Auslegung und die Investitionskosten im industriellen Maßstab.

Als zweiter Ansatz wurde die enzymatische Behandlung von DS zur Verbesserung der Entwässerung untersucht. Um ein Screening von Enzympräparaten durchführen zu können, wurde ein Enzymaktivitätstest entwickelt, der den Betriebsbedingungen der Altpapieraufbereitung entspricht. Auf dieser Basis wurde ein geeignetes Cellulase-Produkt für die Behandlung von DS bei verschiedenen Enzymdosierungen und Inkubationszeiten gefunden. Diese Versuche wurden mit drei verschiedenen industriellen DS-Proben durchgeführt, zwei aus der Produktion von Büropapier und eine aus der Produktion von Hygienepapier auf Basis von Altpapier. Es wurde gezeigt, dass durch die enzymatische Behandlung von DS die kürzeren Faserfragmente beim Pressvorgang effizienter in einen Kuchen gepackt werden können. Dadurch können beträchtlich höhere Endtrockengehalte nach dem Entwässern erhalten werden.

Abschließend wurden technologische und ökonomische Aspekte der vorgestellten biotechnologischen Ansätze diskutiert. Hinsichtlich Methanausbeuten (bezogen auf die organische Trockensubstanz) können die untersuchten DS mit anderen gängigen Lignocellulosesubstraten konkurrieren, die für die Biogasproduktion geeignet sind. DS enthalten jedoch große Mengen anorganischer Komponenten, die nicht zur Methanproduktion beitragen. Somit ist das spezifische Methanpotenzial von DS (bezogen auf die Frischmasse) viel geringer im Vergleich zu anderen Substraten. Die Möglichkeit einer Trockenfermentation oder die Co-Vergärung von DS müsste in weiteren Untersuchungen eruiert werden. Bei der enzymatischen Behandlung von DS sind für eine ökonomische Betrachtung zunächst zuverlässige Informationen über Enzympreise erforderlich. Darüber hinaus können die Retentionszeit und die Enzymdosis weiter optimiert werden. Für viele Recyclingpapierfabriken sind die vorgestellten Ansätze derzeit möglicherweise nicht wirtschaftlich. Der ökologische Wert der Abfallreduzierung steht jedoch außer Frage. Steigende Entsorgungs- und Energiekosten könnten in Zukunft zur Attraktivität der vorgestellten Ansätze beitragen.

## Abstract

The disposal of wastes and residues has become a crucial issue in the recycled paper industry with sludge management being a significant part of the costs of producing recycled paper products. Therefore mills attempt to recover as much usable material from their raw furnish as possible in order to minimize the amount of waste to be disposed. Mills have sought options for turning residues into resources by finding alternative ways of utilization. This strategy is also reflected in the increasing research efforts made in this specific area. This study presents two scientific approaches for improving the efficiency of recycled paper manufacturing through the application of biotechnological processes.

The first approach involved the anaerobic digestion (AD) of deinking sludges (DS). This included the thorough characterization of the waste streams to identify and quantify biodegradable and non-biodegradable, but also potentially inhibitory substances. In preliminary experiments, common raw materials of paper production (chemical and mechanical pulps, recovered paper) were selected as benchmark. Fines fractions of these "model substrates" were generated in pilot scale screening. The DS samples were generated in laboratory scale. Biochemical methane potential (BMP) tests were conducted with the original pulps, fines fractions and DS samples. The results of this study demonstrated that the lignin-containing samples delivered the lowest methane yields. Apparently, it was not only the lignin content itself that was responsible for a lower level of methane potential. Instead, the characteristics of the lignin and the structural and spatial relationships between lignin and cellulose fractions may also play significant roles in the extent of degradation, especially of the carbohydrates. The presence of inorganic filler particles did not negatively affect the anaerobic biodegradability. The batch fermentation of the DS samples delivered a broad range of methane yields, directly depending on the quality and composition of the original paper for recycling (PfR). The results clearly showed that, contrary to other lignocellulosic feedstocks, DS could be rapidly degraded, most likely due to exposure to mechanical and chemical stress during the paper recycling process. This speaks in favor of short retention times of DS, a crucial factor for the design and the investment costs of an industrial-scale biogas plant.

The second approach focused on the enzymatic treatment of DS to improve dewatering. A screening of enzyme preparations was performed by elaborating an enzyme activity test under the conditions of technical DS. On this basis, a suitable cellulase product was selected for the treatment of DS at different enzyme dosages and incubation time. Three different industrial DS samples were selected, two from recycled graphic paper production and one from recycled tissue paper production. The results showed that through the enzymatic treatment of DS the shorter fiber fragments can be packed more efficiently in a cake when the sludge is pressed. As a result, considerably higher cake solids are obtained after dewatering.

Subsequently, technological and economic considerations of the presented biotechnological approaches were discussed. In terms of total methane yields (based on volatile solids), the investigated DS can compete with other common lignocellulosic substrates suitable for biogas production. However, DS contain large amounts of inorganic components not contributing to methane production. Thus, the specific methane potential of DS (based on fresh matter) is much lower compared to other substrates. Further investigations are necessary, e.g. regarding solid-state AD and co-digestion of DS. To evaluate the economic viability of the enzymatic treatment of DS, reliable information about enzyme prices are required. Furthermore, the retention time and the enzyme dose can be further optimized.

For many recycled paper mills, the presented approaches might currently not be economically viable. However, there can be no question regarding the ecological value of waste reduction. Increasing disposal and energy costs might further contribute to the attractiveness of the presented approaches in the future.

# 1 Einleitung

Altpapier ist mengenmäßig der wichtigste Rohstoff der deutschen Papierindustrie. Eine hohe Altpapiereinsatzquote ist aus volkswirtschaftlicher Sicht erstrebenswert, birgt aber auch einige Risiken. Infolge der Digitalisierung sinkt der Verbrauch an grafischen Papieren, wodurch dem Recycling-Kreislauf hochwertiges Fasermaterial fehlt. Gleichzeitig steigt der Bedarf an Verpackungspapieren. Diese Entwicklungen führen zu einer generellen Verschlechterung der Altpapierqualität. Dies bezieht sich nicht nur auf die Fasereigenschaften, sondern auch auf den Anteil an Störstoffen bzw. Verunreinigungen im Altpapier. Bei der Altpapieraufbereitung werden diese Störstoffe über mehrere Prozessschritte entfernt. Neben Faserschlämmen aus der Sortierung des Altpapierstoffs und Abfällen aus der Auflösung des Altpapiers zählen Deinkingschlämme aus der Druckfarbenentfernung zur größten Reststoffgruppe der deutschen Papierindustrie.

Die Aufbereitung bzw. Entsorgung von Deinkingschlämmen hat sich zu einem ernstzunehmenden Problem entwickelt. Zurzeit werden Deinkingschlämme in den meisten Fällen mechanisch entwässert und anschließend intern oder extern energetisch verwertet, d. h. verbrannt. Der hohe Restwasseranteil und die noch vorhandene Anorganik in den Schlämmen sorgen allerdings dafür, dass der Heizwert sehr niedrig ausfällt und eine Zufeuerung von Sekundärbrennstoffen erforderlich machen. Die Verbrennung der Schlämme dient somit vielmehr der Verringerung der zu entsorgenden Materialmenge und nicht der Energiegewinnung. Das Interesse bzw. der Bedarf an effizienteren Entsorgungs- und Verwertungsstrategien ist daher groß.

In der Forschung ist die Aktivität in diesem Bereich in den letzten Jahren deutlich gestiegen. Zahlreiche Konzepte zur effizienten Nutzung der Reststoffe wurden und werden diskutiert. Dabei sind die meisten auf eine externe Verwertung der Reststoffe in anderen Industriezweigen ausgerichtet. Das birgt das Risiko einer zu starken Abhängigkeit vom jeweiligen Abnehmer bzw. Verwerter. Eine Reduzierung der zu entsorgenden Menge an Reststoffen durch eine werksinterne Nutzung wird daher bevorzugt. Um sicherzustellen, dass die Papierproduktion auf Basis von Altpapier in Zukunft wirtschaftlich und ökologisch vertretbar bleibt, müssen weitere innovative Ansätze gefunden werden, um das bestehende Entsorgungsproblem zu lösen.

# 2 Hintergrund und Stand des Wissens

# 2.1 Altpapier als Rohstoff der Papierindustrie

In Deutschland und weltweit ist Altpapier (AP) der wichtigste Rohstoff zur Papiererzeugung. Mit einer Einsatzquote<sup>1</sup> von 75% (entsprechend 16,9 Millionen Tonnen Altpapier) nimmt die deutsche Papierindustrie im internationalen Vergleich eine Spitzenposition ein. Sie ist hinter China, den USA und Japan der mengenmäßig viertgrößte Altpapierverbraucher. In diesen vier Ländern wird deutlich mehr als die Hälfte des weltweiten Altpapieraufkommens verbraucht (Abb. 1). Der große Erfolg des Altpapier-Recyclings in Deutschland ist durch eine hocheffiziente Getrennterfassung ermöglicht worden. Die Erfassung in den Kommunen und den gewerblichen Anfallstellen, die Bereitstellung durch die Entsorgungswirtschaft sowie das Recycling in den Papierfabriken ist ein seit vielen Jahren erfolgreich praktiziertes System, das mit einer Rücklaufquote<sup>2</sup> von 75% höchste Recyclingziele erreicht. (VDP, 2017a)



Abb. 1. Papierproduktion und anteiliger Altpapierverbrauch weltweit (links) sowie Altpapierverbrauch in ausgewählten Ländern (rechts) für das Jahr 2015 (VDP, 2017a).

Zahlreiche Papierprodukte, wie Zeitungen und Verpackungspapiere, werden heute praktisch ausschließlich aus dem Faserrohstoff Altpapier hergestellt. Im Vergleich zu Primärfasern (Zell- und Holzstoffe) liegen die ökologischen und

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Altpapierverbrauch in % der Papier- und Pappeproduktion.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Altpapieraufkommen in % des Papier- und Pappeverbrauchs.

ökonomischen Vorteile der Nutzung von Altpapier auf der Hand: effizienter Rohstoffeinsatz bzw. Schonung von wertvollen Waldressourcen, Abfallreduzierung, Einsparung von Energie und Wasser, weniger CO<sub>2</sub>-Emissionen und geringere Produktionskosten (Hubbe, 2014). Aus volkswirtschaftlicher Sicht ist eine hohe Altpapiereinsatzquote somit positiv zu bewerten. In der überarbeiteten Europäischen Liste der Altpapier-Standardsorten (DIN EN 643:2014-11) wurde der Begriff "Recovered Paper and Board" mit dem Zusatz "for Recycling" versehen. Dies sollte verdeutlichen, dass Altpapier nicht als Abfall, sondern vielmehr als wertvoller Rohstoff verstanden und behandelt wird (CEPI, 2013; Keränen und Retulainen, 2016).

Die Papierindustrie sieht sich allerdings beim steigenden Einsatz von Altpapier mit einigen Herausforderungen konfrontiert, besonders was die Qualität und Verfügbarkeit von Altpapier angeht. Sogenannte "braune Sorten" (vorrangig alte Verpackungen) werden den Altpapiermarkt zunehmend dominieren. Dies ist vor allem auf den stetig wachsenden Online-Handel und den damit verbundenen Bedarf an Verpackungspapier zurückzuführen. Gleichzeitig sinkt der Verbrauch an grafischen Papieren infolge der Digitalisierung (Abb. 2). Klassische Printmedien, wie Zeitungen und Magazine, werden zunehmend durch Angebote im Internet oder durch Apps ersetzt. Diese Verschiebung auf der Rohstoffseite wirkt sich direkt auf die Altpapierzusammensetzung und damit auch auf die Altpapierqualität aus.



Abb. 2. Entwicklung der Produktionsmengen ausgewählter Papierprodukte (links) und Einsatzmengen ausgewählter Altpapiersorten (rechts) (VDP, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017a).

Durch den Aufbau neuer Produktionskapazitäten, vor allem im Verpackungsbereich, steigt der Bedarf an Altpapier. Gleichzeitig sinkt durch den geringeren Einsatz von Primärfasern und die rückläufige Produktion grafischer Papiere die Verfügbarkeit hochwertiger Altpapiersorten (Abb. 2). In diesem Fall müssen die Hersteller von hochwertigen Recyclingpapieren auf andere, zumeist schlechtere Altpapierqualitäten zurückgreifen. In diesen ist der Anteil an ungewünschten Komponenten bzw. Verunreinigungen oft höher. Behält man solche Verunreinigungen im Prozess, führt dies mit großer Wahrscheinlichkeit zu einer Anreicherung und zu Störungen bei der Altpapieraufbereitung. Entfernt man die Störstoffe aus dem Prozess, sinken die Ausbeuten und die Produktionskosten steigen (Keränen und Retulainen, 2016). Auch durch die zunehmende Vielfalt und Komplexität der Papierprodukte, die verschiedenen Verarbeitungsverfahren und die Vielzahl an Zusatzstoffen werden vermehrt Störstoffe in das System eingetragen. So hat sich der Anteil an sogenannten "Sondersorten" in den letzten zehn Jahren mehr als verdreifacht (Abb. 2). Hierzu zählen z. B. Etiketten, Briefhüllen und gebrauchte Papierbecher. Diese Sortimente können nur mit einem Spezialverfahren oder in den meisten Fällen nur mit Einschränkungen rezykliert werden (DIN EN 643:2014-11).

Ein weiterer Trend ist der stetig zunehmende Füllstoffgehalt in Druckpapieren (Vogt, 2004). Papierhersteller setzen Füllstoffe vornehmlich ein, um Rohstoffkosten einzusparen. Das Recycling von diesen füllstoffreichen Papieren stellt die altpapierverarbeitende Industrie vor diverse Probleme. Für die Herstellung von Verpackungspapieren ist ein hoher Füllstoffgehalt im Altpapier von Nachteil, da hierdurch die Festigkeiten reduziert werden. Hersteller von Hygienepapieren müssen beim Einsatz von füllstoffreichem Altpapier mit hohen Ausbeuteverlusten von bis zu 40% rechnen, da der Anteil an anorganischen Partikeln im Endprodukt unter 1% liegen sollte. Bei der Produktion von grafischen Papieren sind wiederum konstante Bedingungen auf der Papiermaschine besonders wichtig. Diese können bei schwankender Altpapierzusammensetzung nur schwer eingehalten werden (Hirsch et al., 2010, 2011; Bajpai, 2013).

Die Verfügbarkeit von Altpapier bzw. bestimmten Altpapiersortimenten ist ebenfalls ein Faktor, der vor allem die Wirtschaftlichkeit des Altpapier-Recyclings in Frage stellen kann. Während eine starke und stetig steigende Nachfrage von Altpapier in Asien – hauptsächlich China – die europäische Altpapierindustrie zu Beginn der Jahrtausendwende (2000–2005) massiv unter Druck setzte, ist der Anteil an Altpapierimporten in China in den letzten Jahren wieder deutlich zurückgegangen. Nichtsdestotrotz ist China noch weit davon entfernt, den eigenen Bedarf über landesinterne Erfassungssysteme zu decken und wird daher weiter Altpapier aus Europa nachfragen (Zhao, 2015). Der Preisdruck wird also bestehen bleiben. Für etwas Entlastung sorgten die Entwicklungen im Sommer letzten Jahres, als die chinesische Regierung die Grenzwerte für Verunreinigungen in importierten Altpapieren von 1,5% auf 0,3% herabsetzte. Da diese besonders niedrigen Werte meist nicht erfüllt werden konnten, führte die neue Gesetzeslage zu einem generellen Einfuhr-Stopp von Altpapieren in China. Dies resultierte auf dem europäischen Markt in einem Rückgang der Altpapierpreise. So sank z. B. der Preis für gemischtes Altpapier (Sorte 1.02 nach DIN EN 643:2014-11) innerhalb des letzten Jahres von durchschnittlich 123 €/t auf aktuell 45 €/t (EUWID, 2018). Zum Zeitpunkt der Einreichung der vorliegenden Arbeit bestand das "absolute Einfuhrverbot" von Altpapieren in China weiterhin (EUWID, 2017; Staub, 2017, 2018).

## 2.2 Altpapieraufbereitung

Im Allgemeinen können Altpapieraufbereitungsprozesse danach unterschieden werden, ob sie eine integrierte Deinking-Stufe besitzen oder nicht. Diese ist u.a. bei der Herstellung von Zeitungs-, Hygiene-, Druck- und Kopierpapieren sowie Magazinpapieren erforderlich. Bei der Herstellung von Verpackungspapieren auf Basis von Altpapier gibt es in der Regel keine Deinking-Stufe, da die Anforderungen an die optischen Eigenschaften des Papiers im Vergleich zu Druckund Kopierpapieren deutlich geringer sind.

In Deinking-Prozessen werden bei der Aufbereitung des Altpapiers über mehrere Stufen Druckfarben und andere Verunreinigungen, die evtl. den Aufbereitungsprozess stören oder die Qualität des Endprodukts beeinträchtigen könnten, entfernt. Gleichzeitig werden auch nicht unerhebliche Anteile an Faserbruchstücken, sogenannte Feinstoffe, aus dem Altpapier herausgelöst. Abbildung 3 zeigt eine vereinfachte Darstellung eines Deinking-Prozesses zur Herstellung von grafischen Papieren auf Altpapierbasis mit zwei Aufbereitungskreisläufen, sogenannten "Loops".



Abb. 3. Vereinfachte Darstellung eines 2-Loop-Deinking-Prozesses zur Herstellung von grafischen Papieren auf Altpapierbasis (geändert nach Bajpai, 2013. Copyright © 2014 Elsevier Inc.).

Eine ausführliche Beschreibung der einzelnen Prozessschritte und Bedingungen findet sich u.a. in den Monographien von Göttsching und Pakarinen (2000) und Bajpai (2013). Welche spezifischen Aggregate genutzt werden und in welcher Reihenfolge sie zum Einsatz kommen, ist zum einen von der Rohstoffqualität (z. B. Verschmutzungsgrad) und zum anderen von der gewünschten Qualität des Endprodukts abhängig. Im Folgenden soll schwerpunktmäßig auf die entstehenden Reststoffe bzw. Rejekte der einzelnen Prozessstufen eingegangen werden.

Der erste Schritt in einem Deinking-Prozess ist das Auflösen ("Pulping") des Altpapiers. Unter Zusatz von Wasser und Chemikalien (u.a. Natriumhydroxid, Wasserstoffperoxid, Wasserglas) werden die Fasern vereinzelt. Das vorrangige Ziel hierbei ist es, die Druckfarben und andere Verunreinigungen von den Fasern zu lösen ("Ink Detachment"). Am Ende dieser Stufe werden gröbere Verunreinigungen, wie z. B. Plastikfolien, CDs, Textilien und Drähte aus dem Prozess entfernt. Nach dem Auflösen des Altpapiers wird die Faserstoffsuspension mit Hilfe von sogenannten Hydro-Zyklonen aufgereinigt. Hierbei werden Substanzen, die entweder leichter oder schwerer sind als Wasser, entfernt (z. B. Sand, Glas, Steine, Schrauben). Als nächstes erfolgt eine mehrstufige Sortierung ("Screening") der Faserstoffsuspension. Je nach Größe und Form der zu entfernenden Substanzen unterscheidet man hier zwischen Grob- und Feinsortierung ("Coarse" und "Fine Screening"). Letztere dient vornehmlich der Entfernung von sogenannten "Stickies", d. h. klebenden Verunreinigungen, während bei der Grobsortierung größere Partikel, wie z. B. Büroklammern, Sand und Splitter abgetrennt werden. In diesem Prozessschritt treten bereits erste Faserverluste auf.

Kern eines Deinking-Prozesses ist die Flotationsstufe. Als Flotation wird ein physikalisch-chemisches Trennverfahren aufgrund der unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften von Partikeln bezeichnet. Ziel dieser Stufe ist die Entfernung von gelösten Druckfarbenpartikeln und der Austrag von Füllstoffen. Bei niedriger Stoffdichte (0,8–1,5%) wird Luft in die verdünnte Fasersuspension gegeben. Die wasserabweisenden Druckfarben-Partikel lagern sich an den Luftblasen an, werden an die Oberfläche befördert und dort im sogenannten Flotationsschaum gesammelt (Abb. 4). Die hydrophilen Fasern verbleiben in der Suspension. Der Flotationsschaum wird über einen Überlauf ausgetragen.



Abb. 4. Schematische Darstellung der Flotationsmechanismen beim Deinking von Altpapier (geändert nach Kao, 2018. Copyright © 1994–2016 Kao Corporation).

Im Schaum können auch Fasern enthalten sein, wenn sie noch an Druckfarben oder Füllstoffen gebunden sind. Um die Flotation zu verbessern, werden sogenannte Sammler-Chemikalien eingesetzt. Sie verbinden bzw. sammeln Druckfarben-Partikel zu größeren Einheiten und verleihen ihnen gleichzeitig einen hydrophoben Oberflächen-Charakter. Verschiedene Sammler-Chemikalien kommen bei der Flotation zum Einsatz. Häufig verwendet werden Fettsäuren in Form von Fettseifen. Flotationssysteme sind oft mehrstufig, um eine effiziente Entfernung der Druckfarben und Füllstoffe und möglichst geringe Faserverluste zu gewährleisten. Der Flotationsschaum ist mengenmäßig die größte Reststofffraktion eines Deinking-Prozesses und kann bis zu 16% des eingesetzten Altpapiers ausmachen (Borschke et al., 1997). Bei der Herstellung von Hygienepapieren aus Altpapier folgt auf die Flotationsstufe eine Wäsche des Altpapierstoffs, um die verbliebenen Füllstoffe möglichst vollständig zu entfernen.

Im Anschluss an die Flotation bzw. Wäsche wird der Altpapierstoff für die nachfolgenden Prozessschritte eingedickt. Die hierbei entstehenden Abwässer werden über sogenannte Mikroflotation ("Dissolved Air Flotation"; DAF) aufgereinigt. Um die Qualität des Altpapierstoffs noch weiter zu verbessern, wird dieser dispergiert und gebleicht. Bei der Dispergierung werden noch im Stoff verbliebene Verunreinigungen so weit zerkleinert, dass sie zumindest optisch nicht mehr als Einzelpartikel auffallen. Ist eine bestimmte Weiße bzw. Helligkeit für das Endprodukt erforderlich, kann der Altpapierstoff noch in oxidativen (z. B. mit Wasserstoffperoxid) und reduktiven (z. B. mit Natriumdithionit) Bleichstufen behandelt werden.

# 2.3 Reststoffe der Altpapieraufbereitung

Sämtliche Abwässer aus der Altpapieraufbereitung werden in einer Abwasserreinigungsanlage (ARA) gesondert behandelt. Die hierbei entstehenden Klärschlämme werden zusammen mit den Flotationsschäumen, den Waschfiltraten sowie den Rejekten aus der Feinsortierung und der Mikroflotation der Schlammaufbereitung zugeführt. Es ist aber auch eine getrennte Verarbeitung der Klärschlämme und der Rejekte aus dem Deinking möglich. Die übrigen Rejekte, vom Auflösen des Altpapiers und der Reinigung des Altpapierstoffs, besitzen kein Verwertungspotenzial und müssen gesondert entsorgt werden. Die Reststoffe der Altpapieraufbereitung können in folgende Gruppen unterteilt werden (VDP, 2017b; Abb. 5):

- 1) Abfälle aus der Auflösung des Altpapiers
- 2) Faserabfälle und -schlämme aus der Sortierung des Altpapierstoffs
- 3) Deinkingschlämme aus der Flotation des Altpapierstoffs
- 4) Schlämme aus der Abwasserreinigung
- 5) Verbrennungsrückstände

Über die Reststoffsituation bzw. das Reststoffaufkommen in der deutschen Papierindustrie gibt es nur wenig verlässliche und aktuelle Daten. Im Rahmen einer Wasser- und Rückstandsumfrage (VDP, 2017b) wurden 2016 in Deutschland Daten von 77 Unternehmen (etwa 48% der deutschen Werke) erfasst und ausgewertet. 2016 fielen in der deutschen Papierindustrie 3,8 Millionen Tonnen<sup>3</sup> an Reststoffen an und somit 1 Million Tonnen weniger als 2013 (Jung et al., 2014).



**Abb. 5.** Verteilung der Rückstände der deutschen Papierindustrie auf die Abfallgruppen (VDP, 2017b).

Mit 46,4% wird der größte Anteil der anfallenden Rückstände auch 2016 als Faserabfälle und -schlämme ausgewiesen (Abb. 5). Diese bestehen hauptsächlich aus den abgetrennten Fraktionen aus der Feinsortierung des Altpapierstoffs. Die zweitgrößte Gruppe stellten mit 18,6% die Abfälle aus der Auflösung des

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Hochgerechnet auf die gesamte Papierproduktion in Deutschland.

Altpapiers dar. Die als Deinkingschlämme ausgewiesenen Rückstände sind seit 2013 von 25 auf 11,7% gesunken. Diese Entwicklung kam überraschend, zumal im gleichen Zeitraum die Anzahl an Deinking-Anlagen in Deutschland konstant bei 33 Anlagen geblieben und die Deinking-Kapazität um knapp 2% gestiegen ist (VDP, 2014, 2017a). Somit kann als Erklärung für den Rückgang an Deinkingschlämmen zunächst nur eine Verbesserung des Deinking-Prozesses hinsichtlich Verringerung der Prozessrückstände genannt werden (Bienert und Persin, 2018).

Deinkingschlämme bestehen aus einem organischen und einem anorganischen Feststoffanteil und fallen vor der nachgeschalteten Eindickung mit einem Wassergehalt von ca. 90 % an. Der organische Anteil besteht aus Faserbruchstücken, die beim Deinking des Altpapiers herausgelöst wurden, sowie Druckfarben und Bindemitteln. Der anorganische Anteil geht hauptsächlich auf Füllstoffe (z. B. Calciumcarbonat, Kaolin) zurück. Bezogen auf den Feststoff ist das Verhältnis von organischen zu anorganischen Anteilen ca. 1:3. Aufgrund des Einsatzes unterschiedlicher Altpapiersorten kann die Zusammensetzung jedoch stark variieren (Monte et al., 2009).

## 2.4 Verwertungswege für Reststoffe

Die Rejekte aus der Altpapieraufbereitung werden in den meisten Fällen zusammen mit den Schlämmen aus der Abwasserreinigung eingedickt bzw. mechanisch entwässert. Die Schlammentwässerung ist eine entscheidende Prozessstufe, da für die meisten nachgeschalteten Verwertungs- und Entsorgungsoptionen ein möglichst hoher Trockengehalt von Vorteil ist. Die Entwässerung der Schlämme erfolgt zumeist in einem zweistufigen Prozess. Für die sogenannte Initial-Entwässerung werden Siebtische und Trommel- oder Scheibenfilter eingesetzt. Hierdurch kann der Trockengehalt der Schlämme auf bis zu 15% erhöht werden. Im zweiten Schritt kommen Bandfilter-, Kammerfilter-, Winkel- oder vereinzelt Schneckenpressen zum Einsatz (Abb. 6). Hiernach weisen die Schlämme Trockengehalte im Bereich von 45–60% auf. (Mäkinen et al., 2013)



Abb. 6. Prozessschema für die Entwässerung von Faserschlämmen auf einer Bandfilterpresse (geändert nach Gonçalves et al., 2007. Copyright © 2007 IWA Publishing).

Zur Verbesserung des Entwässerungsverhaltens von Schlämmen werden im Allgemeinen wasserlösliche kationische Polyelektrolyte auf Basis von Acrylamiden und Acrylaten als Flockungsmittel verwendet. Die Flockungsmittel führen zu einer Agglomeration der Schlammpartikel. An den Rändern der Flocken bilden sich dabei leicht durchströmbare Zonen, die eine beschleunigte Entwässerung ermöglichen (VDP, 2008).

Nach der Deponieverordnung ist eine Deponierung von Abfällen, deren organischer Anteil des Trockenrückstandes 3% überschreitet, in Deutschland nicht erlaubt (DepV, 2016). Aufgrund eines höheren organischen Anteils ist die Deponierung von Faser- und Deinkingschlämmen nicht ohne vorherige Behandlung möglich. Mehr als die Hälfte der in Deutschland anfallenden Reststoffe werden daher innerbetrieblich oder extern durch Verbrennung entsorgt. Der hohe Wasseranteil in den Schlämmen (40-55%) und die noch enthaltene Anorganik sorgen allerdings dafür, dass der Heizwert teilweise unter 2 MJ/kg (bezogen auf Frischmasse) liegt, was eine Zufeuerung von Sekundärbrennstoffen erforderlich macht (Ouadi et al., 2012; Lähdeniemi et al., 2013). Anschließend müssen die anfallenden Aschefraktionen kostenpflichtig entsorgt werden. Die Verbrennung der Schlämme dient somit vielmehr der Verringerung der zu entsorgenden Materialmenge und nicht der Energiegewinnung. Bei der stofflichen Verwertung sind nach wie vor die Zement- und Ziegelindustrie Hauptabnehmer der Schlämme (VDP, 2017b). Beim Einsatz in der Ziegelindustrie erhöht der Faseranteil der Schlämme die Bruchfestigkeit ungebrannter Ziegel. Erlöse können aus dieser stofflichen Verwertung aber nicht erzielt werden. Die Aufbereitung und Entsorgung von Schlämmen ist daher mit erheblichen Kosten verbunden, was die Wirtschaftlichkeit von altpapierverarbeitenden Fabriken stark beeinträchtigt. Laut einer vom VDP durchgeführten Umfrage zur Rückstandsituation in der deutschen Papier- und Zellstoffindustrie verursacht die Entsorgung von Reststoffen für die Papierhersteller Kosten von im Mittel 45 €/t, vereinzelt aber auch deutlich über 100 €/t (VDP, 2017b). Das Interesse an neuen, wertsteigernden Verwertungswegen ist seitens der Altpapierindustrie groß.

Reststoffe von altpapierverarbeitenden Papierfabriken, wie Deinkingschlämme, haben aufgrund ihres hohen organischen Anteils das Potenzial in Bioraffinerie-Konzepten genutzt zu werden. Da Deinkingschlämme in großen Mengen in den Papierfabriken anfallen, sind evtl. auch aufwendigere Prozesse für die Nutzung möglich. Vielerlei Ansätze werden verfolgt, stoffliche Potenziale der Reststoffe zu nutzen. Dies spiegelt sich auch in der Anzahl an wissenschaftlichen Publikationen in den letzten Jahren wider (Bajpai, 2015; Pervaiz und Sain, 2015; Deviatkin et al., 2016; Faubert et al., 2016; Gottumukkala et al., 2016). 2017 stellten Bousios und Worell im Rahmen eines EU-geförderten Verbundprojekts ("REFFIBRE") ein eigenes Bioraffinerie-Konzept für Papierfabriken vor. Kern dieses Konzepts sind sogenannte "MIMO – Multiple Input Multiple Output – Paper Mills". In diesen Papierfabriken kommen verschiedenste Rohstoffe, u.a. auch Altpapier, zum Einsatz, um hieraus eine Vielzahl an End- und Zwischenprodukten herzustellen. Eine vollständige Nutzung der eingesetzten Rohstoffe wird angestrebt. Hiermit sind auch jene Fraktionen gemeint, die bisher bei der Aufbereitung als störend definiert und aus den Prozessen ausgeschleust wurden. Eine Umstellung von bestehenden Papierfabriken in "MIMO Mills" könne der Branche dabei helfen, aktuelle und zukünftige Herausforderungen, wie die Entsorgungsproblematik von Reststoffen, zu bewältigen. Bisherige Forschungsarbeiten konzentrierten sich u.a. auf die werkstoffliche Nutzung der Reststoffe in Polymeren und Kompositen, die Bioethanolproduktion, die Herstellung von Adsorbern, die Thermolyse zu Brennstoffen und die Füllstoff-Rückgewinnung. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die in der Arbeit von Bousios und Worell (2017) vorgestellten Verwertungsoptionen für Reststoffe aus der Zellstoff- und Papierindustrie. Die Tabelle wurde mit Ansätzen aus eigener Literaturrecherche ergänzt, erhebt aber keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Es wird dabei zwischen energetischen und stofflichen Verwertungsoptionen unterschieden.

Tabelle 1. Zusammenfassung von Verwertungsmöglichkeiten für Reststoffe der Zellstoff- und Papierindustrie (ergänzt nach Bousios, 2016; Bousios und Worrell, 2017. Copyright © 2017 Elsevier B.V.).

Verwertungsweg	Vorteile	Nachteile	Referenz(en)		
Energetische Verwertung:					
Verbrennung	Mengenreduzierung, Energie- gewinnung	Niedriger Heizwert (hoher Asche- und Wassergehalt)	Caputo und Pelagagge (2001), Gavrilescu (2008), Monte et al. (2009), Coimbra et al. (2015)		
Vergasung	Energiegewinnung, Synthesegas vielfältig einsetzbar	Trocknung/Pellettierung erforderlich (Energieaufwand)	Ouadi (2012), Ouadi et al. (2012, 2013)		
Pyrolyse	Energiegewinnung, Trennverfahren (Nebenprodukte nutzbar)	Trocknung/Pelletierung erforderlich (Energieaufwand)	Lou et al. (2012), Méndez et al. (2009, 2014), SCA (2015), Zhang et al. (2015), Ridout et al. (2016), Song et al. (2017)		
Anaerobe Vergärung (Biogasproduktion)	Energiegewinnung, Mengen- reduzierung, Nutzung der Abwärme	Vorbehandlung erforderlich (lignocellulosehaltige Biomasse schwer abbaubar)	Lin et al. (2009, 2011), Bayr und Rintala (2012), Hagelqvist (2013), Meyer und Edwards (2014), Bienert et al. (2015), Bienert und Loewe (2017), Ghasimi et al. (2016), Kamali et al. (2016), EFRE (2017), Song et al. (2017), Veluchamy und Kalamdhad (2017)		
Fermentation (Bioethanolproduktion)	Produktion von Biokraftstoff, höhere Zugänglichkeit für Enzyme im Vergleich zu anderen Biomasse- arten	Vorbehandlung erforderlich (z. B. Entfernung der Anorganik)	Fan et al. (2003), Fan und Lynd (2007a, b), Marques et al. (2008a), Kang et al. (2010), Kemppainen et al. (2012), Chen et al. (2014a, b), Chen et al. (2015a), Gurram et al. (2015), Alkasrawi et al. (2016), Boshoff et al. (2016), Gomes et al. (2016), Robus et al. (2016), Sebastião et al. (2016)		
Biodieselproduktion	Produktion von Biokraftstoff	Vorbehandlung erforderlich (z. B. Entfernung der Anorganik)	Deeba et al. (2016)		

 $\frac{1}{8}$ 

(Fortsetzung von Tabelle 1)				
Verwertungsweg	Vorteile	Nachteile	Referenz(en)	
Stoffliche Verwertung:				
Baustoffe (Ziegel, Zement, Beton, Faserplatten)	Breite Palette von Verwertungs- möglichkeiten (in unterschiedlichen Materialien)	Trocknung/Entwässerung erforderlich	Goroyias et al. (2004), Naik et al. (2004), Černec et al. (2005), Sutcu und Akkurt (2009), Pervaiz und Sain (2011), Pervaiz (2012), Tikhonova et al. (2014), Cusidó et al. (2015), Frías et al. (2015), Adu und Jolly (2017)	
Faser-Kunststoff- Verbundwerkstoffe	Günstige(re) Faserquelle im Vergleich zu bisher genutzten Rohstoffen (Holz)	Zusammensetzung der Reststoffe entscheidend für die Material- eigenschaften (Anforderungs- profil)	Kim et al. (2009), Huang et al. (2012), Wimmer et al. (2013), Soucy et al. (2014), Yang et al. (2015), Elloumi et al. (2016), Pääkkönen et al. (2017), Wikström et al. (2017), UPM (2018)	
Sorptionsmittel	Breite Palette von Verwertungs- möglichkeiten (Entfernung unterschiedlichster Substanzen)	Trocknung/Entwässerung erforderlich, aufwendige Her- stellung (chemisch/energetisch)	Méndez et al. (2009), Espejel-Ayala et al. (2014), Wajima (2014)	
Fermentationsprodukte (aus enzymatischer Hydrolyse)	höhere Zugänglichkeit für Enzyme im Vergleich zu anderen Biomasse- Arten, Plattform-Chemikalien	Vorbehandlung erforderlich (z. B. Entfernung der Anorganik)	Marques et al. (2008b), Chen et al. (2012), Moreau et al. (2015), Min et al. (2015), Shi et al. (2015)	
Wiederverwendung im Papier (Füllstoff-Rückgewinnung)	Partielle Substitution von Papier- Additiven (z. B. Füllstoffen)	Negativer Einfluss auf die Papier- eigenschaften (Festigkeiten, Ent- wässerbarkeit)	Jortama (2003), Krigstin und Sain (2006), Ochoa de Alda (2008), Voith (2011), Huber et al. (2014), Kaluža et al. (2014), SCA (2015), Yin et al. (2016)	
Nanocellulose	Hochwertige/-preisige Produkte	Hohe Anforderung an Reinheit (aufwendige Aufbereitung)	He et al. (2009), Jonoobi et al. (2012), Leão et al. (2012), Mastrantonio et al. (2015), Shoseyov et al. (2016), Souza et al. (2017a. b), Melodea (2018)	

## 2.5 Biotechnologische Behandlungsverfahren

#### 2.5.1 Anaerobe Vergärung zur Biogasproduktion

Unter den in Tabelle 1 gelisteten Verfahren bzw. Prozessen zur energetischen Verwertung von Reststoffen der Zellstoff- und Papierindustrie stellt die anaerobe Vergärung eine interessante und vor allem viel diskutierte Option dar. Die anaerobe Vergärung und Erzeugung von Biogas aus organischen Reststoffen ist ein etablierter industrieller Prozess, der bereits gesellschaftlich integriert und akzeptiert ist. Die Produktion von Biogas wird in vielen europäischen Ländern immer beliebter, da sie die Abhängigkeit von Erdgasimporten verringert. Der Ausbau der Nutzung von Energie aus Biogas hat sich in der gesamten Europäischen Union fortgesetzt. Im Zeitraum 2011 bis 2015 erhöhte sich die Anzahl der Biogasanlagen in Europa von 12.397 auf 17.358 Anlagen, was einer Wachstumsrate von 40% entspricht. Deutschland zählt mit 10.846 installierten Anlagen nach wie vor zu den führenden Ländern im Bereich der Biogasproduktion, vor Italien mit 1.555 und Frankreich mit 717 Anlagen. (EBA, 2017)

Die wesentlichen Vorteile der anaeroben Vergärung im Vergleich zu thermischen Verfahren liegen in der Möglichkeit, Biomasse mit hohen Wassergehalten nutzen zu können, diese relativ leicht in Biogas umzusetzen und dabei nur geringe Mengen an Schadstoffen freizusetzen (Chandra et al., 2012). Der anaerobe Vergärungsprozess ist sehr stabil, d. h. weniger anfällig gegenüber potenziell inhibitorischen Substanzen, und kann bereits in kleinem Maßstab, d. h. in kleinen Anlagen, realisiert werden. Unterschiedlichste Arten von Biomasse kommen als Substrat zur Erzeugung von Biogas mittels anaerober Vergärung in Frage. Hierzu zählen neben industriellen und kommunalen Abfällen, Klärschlämme, aber auch Energiepflanzen (z. B. Mais) und Agrarrückstände (z. B. Weizenstroh) (Sawatdeenarunatet al., 2015). Während in Deutschland 2014 Substrate aus der Landwirtschaft dominierten (79% der Anlagen), wurden z. B. in Schweden die Mehrheit der Anlagen (52%) mit Klärschlämmen betrieben. In Finnland wiederum wurde knapp die Hälfte (49%) aller Biogasanlagen von Mülldeponien versorgt (IEA, 2015).

Generell versteht man unter anaerober Vergärung die mikrobielle Behandlung bzw. Umsetzung von organischer Materie in Abwesenheit von Sauerstoff. Eine detaillierte Beschreibung der mikrobiellen und chemischen Prozesse während der anaeroben Vergärung zu Methan findet sich in zahlreichen Monographien (Chynoweth und Isaacson, 1987; Ahring, 2003; Taricska et al., 2007; Bajpai, 2017; Horan et al., 2018) und Übersichtsarbeiten (Gujer und Zehnder, 1983; Gunaseelan, 1997; Mao et al., 2015; Lora Grando et al., 2017). Im Wesentlichen unterscheidet man hierbei zwischen vier Umsetzungsschritten (Abb. 7):

- 1) <u>Hydrolyse:</u> organische Materie wird durch die von Mikroorganismen produzierten hydrolytischen Enzyme in ihre Grundbausteine zersetzt.
- <u>Acidogenese</u>: die Hydrolyseprodukte werden fermentiert und es entstehen flüchtige Fettsäuren.
- <u>Acetogenese:</u> die flüchtigen Fettsäuren werden zu Essigsäure, Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) und Wasserstoff (H<sub>2</sub>) umgesetzt.
- <u>Methanogenese</u>: Biogas, bestehend aus CO₂ und Methan (CH₄), wird gebildet.



Abb. 7. Prozesse während der anaeroben Vergärung von organischer Materie zu Methan und Kohlenstoffdioxid (geändert nach Ahring, 2003. Copyright © 2003 Springer-Verlag).

Biogas besteht in der Regel zu 60-70% aus Methan. Weitere Bestandteile sind Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>), Wasser (H<sub>2</sub>O), Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S), Mercaptane

und Siloxane. Die Zusammensetzung des Biogases hängt im Speziellen von der Effizienz der Biogasanlage und der Zusammensetzung des Substrats ab (Frigon und Guiot, 2010). Die anaerobe Vergärung kann unter *mesophilen* (35–40 °C) oder *thermophilen* (50–55 °C) Bedingungen stattfinden. Der pH-Wert sollte im neutralen Bereich (pH 6,8–7,4) liegen. Anaerobe Vergärungsprozesse können des Weiteren nach dem Anteil an Trockensubstanz (TS) im Reaktor klassifiziert werden. Bei TS-Gehalten von 0,5–15% spricht man von einer *Nassfermentation*. Erhöht man den TS-Anteil auf über 15%, wird dies als *Trockenfermentation* bezeichnet (Karthikeyan und Visvanathan, 2013). Bei Trockenfermentationen wird meist weniger Energie benötigt, um die Reaktortemperatur aufrechtzuerhalten, und es können generell kleinere Reaktor-Volumina gewählt werden (Xu et al., 2015). Allerdings sind die Verweilzeiten bei einer Trockenfermentation in der Regel länger und die Biogasausbeuten können geringer ausfallen (Ge et al., 2016).

Die anaerobe Vergärung zu Methan kann durch das Vorhandensein inhibitorischer Substanzen beeinflusst werden. Am häufigsten wird hier die Hemmung durch Ammoniak, Sulfat, flüchtige und/oder langkettige Fettsäuren und Wasserstoff genannt (Mata-Alvarez et al., 2000; Chen et al., 2008; Mao et al., 2015). Obwohl ein gewisser Schwefelgehalt wichtig für die Proteinsynthese ist, kann das Vorhandensein von zu großen Mengen an Sulfaten die Methanogenese stark hemmen. Zudem kann es zu der Bildung von Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) kommen, was nicht nur toxisch für die Mikroorganismen ist, sondern auch bei weiterer Reaktion zu Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) oder Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zu Korrosion von Anlagenteilen führen kann (Abatzoglou und Boivin, 2009).

Der hydrolytische Abbau der organischen Materie in ihre Grundbausteine wird häufig als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (engl. "rate-limiting step") des Biogas-Prozesses bezeichnet. Lässt sich ein Substrat aufgrund seiner Zusammensetzung oder Struktur nur schwer bzw. langsam hydrolysieren, verlängert sich die Verweilzeit im Biogasreaktor. Lange Verweilzeiten bedeuten wiederum, dass große Reaktorvolumina nötig sind, d. h. höhere Investitions- und Betriebskosten entstehen. Im Zusammenhang mit lignocellulosehaltigen Substraten stellt der Ligningehalt einen Haupteinflussfaktor auf den hydrolytischen Abbau dar. Lignin selbst ist unter anaeroben Bedingungen nicht bzw. nur schwer abbaubar. Zudem wirkt Lignin innerhalb der Zellwandstruktur als physikalische Barriere und verhindert bzw. erschwert so den Zugang von Enzymen (Tong et al., 1990). Um die Hydrolyserate zu verbessern, kann/muss ein lignocellulosehaltiges Substrat entsprechend vorbehandelt werden. Man unterscheidet hier generell zwischen mechanischen, chemischen, chemomechanischen und biologischen Vorbehandlungsmethoden. Detaillierte Beschreibungen dieser Methoden finden sich in diversen Übersichtsarbeiten (Taherzadeh und Karimi, 2008; Carrère et al., 2010; Veluchamy und Kalamdhad, 2017).

Obwohl anzunehmen ist, dass Reststoffe der Papierindustrie, wie Deinkingschlämme, nach Durchlaufen von diversen chemischen und/oder mechanischen Aufschlussprozessen (einschl. Recycling) eine Art Vorbehandlung erfahren haben sollten, wird der Restligningehalt in den Schlämmen häufig als Grund für lange Verweilzeiten bzw. niedrige Umsetzungsraten genannt (Deviatkin et al., 2016). Bayr und Rintala (2012) berichten, dass zur anaeroben Vergärung von Primär- und Sekundärschlämmen aus der Zellstofferzeugung und Altpapieraufbereitung Verweilzeiten von bis zu 32 Tagen erforderlich waren. Die Autoren sehen im Ligningehalt der Schlämme den Hauptgrund für die geringe biologische Abbaubarkeit. Ähnliches wurde auch von Lin et al. (2009, 2011) festgestellt.

Es gibt bisher nur wenige Forschungsarbeiten zum Thema Biogaserzeugung aus Reststoffen der altpapierverarbeitenden Industrie. Die meisten Studien beschäftigten sich mit Papier- oder Klärschlämmen aus der Primärfaser- bzw. Zellstofferzeugung (Lin et al., 2011; Bayr und Rintala, 2012; Hagelqvist, 2013; Meyer und Edwards, 2014; Veluchamy und Kalamdhad, 2017). Kamali et al. (2016) geben in ihrer Übersichtsarbeit eine Zusammenfassung von anfallenden Reststoffen der Zellstoff- und Papierindustrie. Sie gehen dabei auf die möglichen Vorbehandlungsmethoden ein und liefern Informationen zu Reaktorauslegung und Betriebsbedingungen von in Zellstoff- und Papierfabriken integrierten Biogasanlagen. Nur wenige Studien untersuchten bisher die Vergärung von Deinkingschlämmen (Song et al., 2017). Vor allem der Einfluss von produktionsspezifischen, potenziell inhibitorischen Substanzen (z. B. Füllstoffe, Druckfarben) auf die Vergärbarkeit und Biogasausbeute wurde bisher noch nicht näher erforscht. Auch zum Einfluss des Rohstoffes bzw. der Altpapiersorte auf die Zusammensetzung und das Biogaspotenzial von Deinkingschlämmen liegen nach bestem Wissen keine Arbeiten vor.

Zurzeit sind lediglich zwei weitere Forschungsprojekte in Deutschland bekannt, die sich mit der anaeroben Vergärung von Schlämmen aus Deinking-Prozessen beschäftigen bzw. beschäftigt haben. In einer Studie der Papiertechnischen Stiftung (PTS) wurde die Co-Vergärung von u.a. Deinkingschlämmen in mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen (MBA) untersucht (Bienert et al., 2015; Bienert und Loewe, 2017). Für Deinkingschlämme konnte eine gute Co-Vergärbarkeit ohne ein Auftreten von Hemmungen gezeigt werden. Allerdings würden die Kosten für eine Entsorgung der Schlämme in einer MBA mit 80-150 €/t deutlich über den derzeitigen Entsorgungskosten für Deinkingschlämme (27 €/t; VDP 2017b) liegen. Aus wirtschaftlichen Gründen erscheint eine Co-Vergärung von Deinkingschlämmen in einer MBA daher wenig attraktiv. In dem Kooperationsprojekt "RE-Papier" der Fachhochschule Aachen und der Firma Metsä Tissue wird die Umsetzung von kurzfaserigen Papierschlämmen zu Biogas untersucht (EFRE, 2017). Zu diesem Projekt liegen zum Zeitpunkt der Einreichung dieser Arbeit noch kein offizieller Abschlussbericht oder Veröffentlichungen vor.

## 2.5.2 Enzymatische Behandlung

Ein weiterer innovativer Ansatz zur biotechnologischen Behandlung von Reststoffen der Altpapieraufbereitung ist der Einsatz von Enzymen. In der Zellstoffund Papierindustrie werden Enzyme bereits in mehreren Bereichen erfolgreich angewendet. Bajpai (2010) gibt hierzu eine Zusammenfassung in seiner Übersichtsarbeit und nennt folgende Anwendungsbeispiele.

## **Enzymatisches Deinking:**

Beim Deinking von Altpapier können Enzyme die Druckfarbenablösung von der Faser und die anschließende Flotation der Druckfarben unterstützen. Da das enzymatische Deinking zudem unter schwach sauren bis neutralen Bedingungen erfolgt, kann zudem eine Alkali-Vergilbung des Faserstoffes vermieden werden.

## Mahlhilfsmittel:

Bei der Mahlung von Altpapierfasern erfolgt vorwiegend ein Abbau der Fasern zu Feinstoffen und weniger die gewünschte Fibrillierung der Fasern. Durch eine enzymatische Behandlung erhöht sich die Faserquellung, wodurch die Fasern flexibler werden. Bei einer anschließenden Mahlung kann so eine verbesserte Fibrillierung der Fasern und eine verringerte Feinstoffbildung erreicht werden. Insgesamt wird so die Mahlintensität, d. h. der benötigte Energieaufwand für die Mahlung, reduziert.

## <u>Abbau von Stickies:</u>

Stickies sind klebende Verunreinigungen im Altpapier. Die selektive Entfernung von Stickies ist nach wie vor eine Herausforderung für altpapierverarbeitende Fabriken. Spezifische Enzyme (z. B. *Esterasen*) sind in der Lage, diese Stickies abzubauen und somit die Aufbereitung des Altpapiers erheblich zu erleichtern.

#### Entwässerungshilfsmittel:

Bei der Mahlung von Altpapierfasern werden, wie bereits erwähnt, Feinstoffe freigesetzt. Feinstoffe haben nur einen vergleichsweise geringen positiven Effekt auf die Festigkeitseigenschaften des Papiers, aber sie beeinträchtigen die Entwässerbarkeit des Faserstoffes auf der Papiermaschine (Abb. 8). Grund hierfür ist die hohe Oberfläche und damit ein hohes Wasserbindungspotenzial der Altpapierfeinstoffe im Vergleich zu Primärfaserfeinstoffen (Hubbe et al., 2012; Olejnik et al., 2012; Verma et al., 2016).



**Abb. 8.** Modellhafte Darstellung von Faser- und Feinstoffpartikeln (links). Illustrative Darstellung der Entwässerung von groben Fasern im Vergleich zur Entwässerung von Feinstoffen (rechts) (geändert nach Hubbe und Heitmann, 2007. Copyright © Hubbe u. Heitmann 2007).

Der negative Effekt von Feinstoffen auf die Entwässerbarkeit kann durch eine Reduzierung der effektiven Oberfläche mittels enzymatischer Behandlung beseitigt werden (Efrati et al., 2013). Es gibt bereits einige kommerzielle Enzym-Präparate, welche die Entwässerbarkeit von Sekundärfaserstoffen verbessern können. Für diese Behandlung sind Cellulasen besonders geeignet, da sie in der Lage sind, die Faserfeinstoffe abzubauen und/oder Faserfibrillen von der Faseroberfläche zu entfernen (Saxena und Singh Chauhan, 2016). Cellulasen werden kommerziell hauptsächlich in der Nahrungsmittel-, Waschmittel- und Textilindustrie eingesetzt. Im Zuge der Umsetzung diverser Bioraffinerie-Verfahren im Demonstrations- oder industriellen Maßstab hat sich ein weiteres interessantes Anwendungsgebiet für Cellulasen ergeben.

Im Zusammenhang mit Bioraffinerie-Konzepten, die sich mit der Bioethanolproduktion aus nachwachsenden Rohstoffen beschäftigen, stellt die enzymatische Hydrolyse von Cellulosen und Hemicellulosen zu vergärbaren Monosacchariden einen Hauptschritt dar. Die Bioethanolproduktion aus "Papierschlämmen" der Zellstoff- und Papierindustrie wurde in der Forschung in den letzten Jahren immer häufiger behandelt (Tabelle 1). Diese Arbeiten geben wertvolle Information zu den verwendeten Enzymen, den Hydrolysebedingungen sowie möglichen Einflussfaktoren auf die enzymatische Hydrolyse. Zusätzlich werden Einschätzungen zur technologischen und wirtschaftlichen Machbarkeit gegeben. Diese Informationen können wiederum auf andere Forschungsansätze übertragen werden. Die meisten Studien beziehen sich auf die Umsetzung im Labormaßstab ("bench-scale"). Nur wenige Ergebnisse liegen aus Pilotanlagen vor. Umsetzungen im Industriemaßstab haben bislang noch nicht stattgefunden (Gottumukkala et al., 2016).

Cellulasen werden hauptsächlich aus Kulturen von Schimmelpilzen der Gattung Trichoderma, insbesondere *Trichoderma reesei*, isoliert. Die Gruppe der Cellulasen besteht aus drei verschiedenen Enzymtypen, deren Zusammenwirken einen Abbau der Celluloseketten ermöglicht. Man unterscheidet hier zwischen *Endoglucanasen, Exoglucanasen* und *Cellobiasen*. Endoglucanasen spalten Cellulose innerhalb der Celluloseketten, d. h. in den amorphen Bereichen der Cellulosemoleküle. Durch die Spaltung der Ketten durch Endoglucanasen entsteht eine größere Anzahl von Kettenenden. Hier setzen wiederum die Exoglucanasen
an und verkürzen die Celluloseketten kontinuierlich, indem sie Cellobiose freisetzen. Als Abschluss des Hydrolyseprozesses trennen schließlich Cellobiasen die  $\beta$ -1-4-glykosidische Bindung innerhalb der Cellobiose und stellen somit Glucose für weitere Prozesse bereit (Andersen et al., 2007).

Die enzymatische Behandlung bzw. Hydrolyse von Substraten mit Cellulasen kann durch zwei wesentliche Faktoren beeinflusst bzw. gehemmt werden. Man unterscheidet hierbei zwischen enzym- und substratspezifischen Hemmfaktoren. Für das jeweilige Enzym haben vor allem die Enzym-Dosis und die Enzymaktivität den größten Einfluss auf das Hydrolyseergebnis. Die Aktivität eines Enzyms ist ein Maß für die Zahl der Substratmoleküle, die ein Enzym pro Sekunde umsetzen kann. Die Aktivität eines Enzyms ist in hohem Maße von Temperatur und pH-Wert abhängig. Bei einer betrieblichen Anwendung muss die Konstanz dieser Parameter gewährleistet sein. Eine Erhöhung der Enzym-Dosis führt, bis zu einem gewissen Grad, zu einer Verbesserung der Hydrolyserate und Umsetzung von Kohlenhydraten zu Monosacchariden. Aus wirtschaftlicher Sicht ist es natürlich sinnvoller, die Enzym-Einsatzmenge möglichst gering zu halten, da die Preise für kommerzielle Enzyme nach wie vor relativ hoch sind. (Fan et al., 1980; Zhang und Lynd, 2004; Andersen et al., 2007)

Neben ungünstigen Hydrolysebedingungen können sich auch andere Substanzen hemmend auf die Enzym-Aktivität auswirken. Man unterscheidet hierbei zwischen *kompetitiver* und *nichtkompetitiver* bzw. *allosterischer* Hemmung. Zu den hemmenden Substanzen zählen u.a. bestimmte Schwermetalle. Darüber hinaus kann auch ein Substratüberschuss oder ein Produktüberschuss die Aktivität des Enzyms limitieren (Andrić et al., 2010).

Potenzielle substratspezifische Hemmfaktoren für eine enzymatische Hydrolyse mit Cellulasen wurden bereits umfangreich untersucht und diskutiert (Galbe und Zacchi, 2007; Alvira et al., 2010). Am häufigsten genannt werden hierbei die Kristallinität und der Polymerisationsgrad (DP) von Cellulose, die verfügbare Oberfläche und die Partikelgröße des Substrats, der Hemicellulosen- und Ligningehalt bzw. die Verteilung dieser Komponenten sowie das Porenvolumen des Substrats. Im Folgenden wird der Schwerpunkt auf den Einfluss des Gehaltes an Lignin und der Einfluss von anorganischen Partikeln gelegt. Der Ligningehalt hat einen signifikanten Einfluss auf die enzymatische Hydrolyse cellulosehaltiger Substrate. Lignin wirkt zum einen als physikalische Barriere, die den Zugang von Cellulasen verhindert bzw. erschwert. Zum anderen können sich Cellulasen an das Lignin anlagern, wodurch inaktive Cellulase-Lignin-Komplexe entstehen (Abb. 9). Es ist ebenfalls bekannt, dass nicht nur der Ligningehalt, sondern auch die Ligninstruktur einen erheblichen Einfluss auf die enzymatische Hydrolyse ausübt. Die Ligninstruktur hängt wiederum stark von der Art und Intensität einer eventuellen Vorbehandlung der Biomasse ab (Tong et al., 1990; Chandra et al., 2007; Rahikainen et al., 2011; Chu und Feng, 2013; Li et al., 2015). Die inhibierende Wirkung des Lignins auf die enzymatische Hydrolyse kann durch eine geeignete Vorbehandlung des Substrats reduziert werden. Man unterscheidet generell zwischen mechanischen, chemischen, chemomechanischen und biologischen Vorbehandlungsmethoden. Detaillierte Beschreibungen dieser Methoden finden sich in diversen Übersichtsarbeiten (Sun und Cheng, 2002; Taherzadeh und Karimi, 2008; Sun et al., 2016).



Abb. 9. Schematische Darstellung der enzymatischen Hydrolyse von Cellulose durch Exo-, Endoglucanase und Cellobiase. Hemmung der enzymatischen Hydrolyse durch Lignin bzw. Anlagerung von Cellulasen an Lignin (geändert nach Feng et al., 2013. Copyright © Feng et al.; licensee BioMed Central Ltd. 2013).

Anorganische Partikel, wie z. B. Füllstoffe aus der Papierherstellung, haben bisherigen Untersuchungen zufolge einen negativen Einfluss auf die enzymatische Hydrolyse von Polysacchariden. Zum einen wirken Füllstoffe als pH-Puffer, d. h. der pH-Wert des Reaktionsansatzes verschiebt sich in den neutralen bis schwach alkalischen Bereich (pH 7–8). Bei diesen pH-Werten zeigen Cellulasen auf Pilzbasis (z. B. *T. reesei*) nur geringe bis keine Aktivität. Außerdem lagern sich Enzyme bevorzugt an Füllstoffen und nicht an Fasern an, wodurch inaktive Füllstoff-Enzym-Komplexe entstehen. Folglich wird von den meisten Autoren eine Entfernung der anorganischen Komponenten, in Form einer chemischen Vorbehandlung mit Säure oder durch mechanische Fraktionierung, empfohlen. Eine Erhöhung der Enzym-Einsatzmenge kann zwar den negativen Einfluss der Anorganik reduzieren, ist aber wirtschaftlich nicht praktikabel. Bei Substraten mit hohen Füllstoffgehalten (> 50%) sind bei einer chemischen Vorbehandlung zur pH-Wert-Einstellung große Mengen an Säure nötig. Ob dieser Ansatz wirtschaftlich ist, bleibt zu hinterfragen. (Kang et al., 2010; Wang et al., 2011; Chen et al., 2012, 2014a; Gurram et al., 2015; Min et al., 2015; Min und Ramarao, 2017)

Die Behandlung von Schlämmen aus der Zellstoff- und Papierindustrie mit Enzymen bzw. Cellulasen zur Verbesserung der Entwässerbarkeit ist in der Literatur bisher noch nicht ausführlich beschrieben. Lu et al. (2011) untersuchten den Einfluss einer enzymatischen Behandlung von Zellstoffen auf die Entwässerbarkeit und übertrugen diese Ergebnisse auf Papierschlämme. Untersuchungen mit kommunalen Klärschlämmen haben gezeigt, dass durch hydrolytische Enzyme eine Senkung des Wassergehalts und somit des Schlammvolumens erzielt werden kann (Bonilla et al., 2015; Chen et al., 2015c; Wu et al., 2016). Zur enzymatischen Behandlung von Deinkingschlämmen im Speziellen gibt es nach bestem Wissen keine Arbeiten. Lediglich in einer internen Studie des Verbands Deutscher Papierfabriken (VDP) wurde dieses Thema aufgegriffen (VDP, 2008). Allerdings wurden in dieser Studie nur Mischungen aus Primär- und Deinkingschlamm untersucht.

## 3 Zielsetzung und Struktur

In der vorliegenden Arbeit sollen zwei unterschiedliche Biotechnologie-Ansätze zur Steigerung der Prozesseffizienz bei der Altpapieraufbereitung untersucht werden. Ziel ist es, durch möglichst einfach zu integrierende Technologien bzw. Verfahren die zu entsorgende Menge an Deinkingschlämmen zu reduzieren, die Energieeffizienz bei der Verbrennung von Reststoffen zu steigern und somit auch die Entsorgungskosten einer altpapierverarbeitenden Fabrik zu reduzieren. Idealerweise soll eine alternative Nutzung der Reststoffe gefunden werden, durch die zusätzlich Energie gewonnen werden kann. Der Ansatz dieser Arbeit besteht in der biotechnologischen Zersetzung der organischen Anteile vor der eigentlichen Aufbereitung der Schlämme. Die Ergebnisse der vorgelegten Arbeit sind in drei referierten Publikationen dokumentiert und diskutiert (siehe Publikationsliste).

Im ersten Teil der vorgelegten Arbeit (Kapitel 4.1) wurde die Umsetzung von Deinkingschlämmen zu Biogas mittels anaerober Vergärung untersucht. Anhand von Modellsubstraten (klassische Faserrohstoffe der Papierindustrie) sollte zunächst der Einfluss der Faserherkunft und Faserstruktur auf die Vergärbarkeit und Biogasausbeute dargestellt werden. Der Schwerpunkt lag hierbei auf dem Faserfeinstoff- und Ligningehalt sowie dem Anteil an anorganischen Füllstoffen (Publikation I). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen lieferten den wesentlichen theoretischen und experimentellen Hintergrund für die weiteren Arbeiten. Darauf aufbauend wurden im Labor erzeugte Deinkingschlämme hinsichtlich ihrer Eignung als Substrat zur Biogaserzeugung untersucht. Hierbei lag der Fokus auf dem Einfluss der verwendeten Altpapiersorten auf die Zusammensetzung und Vergärbarkeit der Deinkingschlämme (Publikation II). Darüber hinaus wurden auch industrielle Deinkingschlämme in Batch-Gärversuchen getestet und die Biogasausbeuten mit den Labor-Deinkingschlämmen verglichen. Da zum Zeitpunkt der Durchführung dieser Untersuchungen noch keine bekannten Studien bzw. Veröffentlichungen zur anaeroben Vergärung von Deinkingschlämmen vorlagen, sollte dieser Teil der Arbeit als eine Art "proof of concept" dienen.

Im zweiten Teil (Kapitel 4.2) wurde die enzymatische Behandlung von Deinkingschlämmen untersucht. Durch den enzymatischen Abbau der Faserfraktion könnte die Entwässerung der Schlämme bereits wesentlich leichter erfolgen. Zunächst mussten für die Behandlung von Deinkingschlämmen geeignete Enzyme gefunden werden. Hierfür wurde ein eigener Aktivitätstest entwickelt. Der Schwerpunkt dieser Arbeiten lag auf der Darstellung der Veränderung der Fasereigenschaften durch eine enzymatische Behandlung und der Verknüpfung mit der Entwässerbarkeit der Schlämme (Publikation III). Obwohl in Forschung und Praxis bekannt ist, dass der Faseranteil und die Faserstruktur einen Einfluss auf die Entwässerung haben, gab es bisher nur wenige systematische Studien zu dieser Thematik. Insbesondere der Vergleich von Schlämmen aus unterschiedlichen Deinking-Prozessen, die somit eine unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen, wurde bisher noch nicht vorgenommen.

Im abschließenden <u>dritten Teil</u> dieser Arbeit (Kapitel 4.3) erfolgt eine kurze Diskussion der vorgestellten Ansätze unter Berücksichtigung wirtschaftlicher und technologischer Aspekte. Hier werden auch mögliche Forschungsanknüpfungspunkte erwähnt und diskutiert.

# 4 Ergebnisse und Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei biotechnologische Verfahren zur Verbesserung der Prozesseffizienz der Altpapieraufbereitung untersucht:

- 1) die anaerobe Vergärung von Deinkingschlämmen zu Methan
- 2) die enzymatische Behandlung von Deinkingschlämmen.

Für diese Untersuchungen wurden eine Vielzahl an Proben ausgewählt sowie unterschiedliche Vorbehandlungen durchgeführt. Sämtliche Fraktionen – Ausgangsmaterialien, Zwischen- und Endprodukte – wurden umfangreich charakterisiert. Einen schematischen Überblick der durchgeführten Arbeiten gibt Abbildung 10.



**Abb. 10.** Organigramm der Dissertation – verwendete Ausgangsmaterialien, durchgeführte Vorbehandlungen und biotechnologische Verfahren sowie Charakterisierung aller Fraktionen.

## 4.1 Biogaspotenzial von Deinkingschlämmen

Die anaerobe Vergärung und Erzeugung von Biogas aus organischen Reststoffen ist ein etablierter industrieller Prozess. Ein wesentlicher Vorteil der anaeroben Vergärung gegenüber thermischen Verfahren liegt in der Möglichkeit, Biomasse mit hohen Wassergehalten nutzen zu können, ohne sie vorher aufwendig trocknen zu müssen. Zudem ist der anaerobe Vergärungsprozess sehr stabil, d. h. weniger anfällig gegenüber potenziell inhibitorischen Substanzen (Kapitel 2.5.1). Die anaerobe Vergärung stellt ein biotechnologisches Verfahren dar, durch das nicht nur die zu entsorgende Menge an Deinkingschlämmen reduziert, sondern auch zusätzlich Energie in Form von Biogas gewonnen werden könnte.

#### 4.1.1 Untersuchungen mit Faserfeinstoffen aus Rohstoffen der Papierindustrie

Grundsätzlich muss der Einsatz einer anaeroben Vergärungsstufe für jede altpapierverarbeitende Fabrik auf ihre individuellen Produktionsbedingungen, wie z. B. den Rohstoffeinsatz, angepasst werden. Häufig wird bei der Herstellung von Recyclingpapier ein Rohstoffmix aus mehreren Altpapiersorten eingesetzt. Die Papiere wurden ursprünglich auf Basis unterschiedlicher Rohstoffe sowie Aufschluss- bzw. Bleichverfahren hergestellt. Zeitungs- und Magazinpapiere werden z. B. vornehmlich aus Holzstoffen hergestellt. Diese stammen wiederum aus dem rein mechanischen Schliff- oder thermomechanischen Refiner-Verfahren (thermomechanical pulp; TMP). Ein wesentliches Merkmal von Holzstoffen ist, dass fast alle Inhaltsstoffe des Holzes, darunter auch das Lignin, nahezu unverändert vorhanden sind. Schreib- und Kopierpapiere werden überwiegend aus gebleichten Zellstoffen hergestellt. Diese stammen aus chemischen Aufschlussverfahren wie dem Sulfat- und Sulfitprozess. Im Gegensatz zu Holzstoffen wird bei dem Aufschluss und der anschließenden Bleiche nahezu das gesamte Lignin herausgelöst. Die chemische Zusammensetzung von Altpapier und somit des Rohstoffeintrags einer altpapierverarbeitenden Fabrik kann folglich stark variieren. Dies kann einen erheblichen Einfluss auf die Zusammensetzung der zu vergärenden Deinkingschlämme haben. Daher sollte das Methanpotenzial von klassischen Rohstoffen der Papierherstellung evaluiert und so der Einfluss von Faserherkunft und Faserstruktur dargestellt werden. Der Schwerpunkt lag hierbei auf dem Faserfeinstoff- und Ligningehalt sowie dem Anteil an anorganischen Füllstoffen.

Für diese Modelluntersuchungen wurden gebleichte Zellstoffe aus dem Sulfatund Sulfitverfahren auf Basis von Nadelholz ausgewählt. Zusätzlich wurden ungebleichte Nadelholz-Sulfatzellstoffe im Labor hergestellt. Des Weiteren wurden ein gebleichter Holzschliff und ein gebleichter TMP (beides Nadelholz) als Modellsubstrate herangezogen. Außerdem wurde ein Altpapierstoff aus der Herstellung von Testliner für Wellpappenpapiere beprobt. Diese Proben werden im Folgenden auch als "Ausgangsfaserstoffe" bezeichnet. Von den Proben (ausgenommen die ungebleichten Sulfatzellstoffe) wurden in einem Laborsortierer Faserfeinstoffe abgetrennt, welche nachfolgend als "Feinstoff-Fraktionen" bezeichnet werden. Da durch den Papierherstellungsprozess eine erhebliche chemische und mechanische Vorbehandlung der Fasern stattgefunden hat, ist zu erwarten, dass bei der Altpapieraufbereitung ein gewisses Maß an Faserfeinstoff entsteht, welcher auch in den Deinkingschlämmen wiederzufinden sein wird. Zur Charakterisierung wurden die Zellstoff- und Holzstoff-Fraktionen luftgetrocknet, während die Altpapier-Fraktionen gefriergetrocknet wurden. Die Proben wurden hinsichtlich Kohlenhydrat- und Ligningehalt<sup>4</sup> sowie Aschegehalt und Elementarzusammensetzung analysiert. Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Analysemethoden findet sich in den vorgelegten Veröffentlichungen (Steffen et al., 2016, 2017a, b).

Tabelle 2 zeigt die Eigenschaften der untersuchten Ausgangsfaserstoffe und der daraus erzeugten Feinstoff-Fraktionen. Hier fällt zunächst auf, dass die gebleichten Zellstoffe zum Teil Kohlenhydratgehalte von über 100% zeigen. Während der 2-stufigen sauren Hydrolyse zur Bestimmung der Kohlenhydratzusammensetzung kann es vorkommen, dass sich Wassermoleküle an die Anhydroglucose-Einheiten anlagern und somit den Masseanteil der Glucose-Fraktion erhöhen. Bei den Holzstoffen ergab sich ein Unterschied im Ligningehalt zwischen Ausgangsproben und Feinstoff-Fraktionen von bis zu 8,9% (TMP). Eine Anreicherung von ligninreichem Primärwandmaterial in Holzstoff-Feinstoffen wurde schon von Goulet und Stratton (1990) beobachtet.

 $<sup>^4</sup>$  Der aschefreie Hydrolyserückstand nach 2-stufiger saurer Hydrolyse mit 72%  $\rm H_2SO_4$  wurde als säureunlösliches Lignin angenommen und wird nachfolgend als "Lignin" bzw. "Ligningehalt" bezeichnet.

Proben	Kohlenhydrate [%] <sup>a</sup>	Lignin [%] <sup>b</sup>	Asche [%]	Elementarzusammensetzung [%]		
	·	0 2 3		С	Н	N
Gebleichter Sulfatzellstoff	104,5	0,0	0,2	44,1	6,2	0,1
- Feinstoff-Fraktion	100,5	0,0	0,3	45,2	6,0	0,2
Gebleichter Sulfitzellstoff	101,3	0,0	0,5	44,2	6,1	0,1
- Feinstoff-Fraktion	98,2	1,0	1,0	44,2	6,2	0,2
Gebleichter Holzschliff	66,6	28,5	0,5	49,9	6,1	0,2
- Feinstoff-Fraktion	62,3	32,1	0,8	50,9	6,0	0,2
Gebleichter TMP	69,9	27,8	0,7	49,7	6,0	0,2
- Feinstoff-Fraktion	57,1	36,7	1,1	51,7	5,9	0,3
Ungebleichter Sulfatzellstoff A	94,3	4,4	0,7	45,0	6,1	0,1
Ungebleichter Sulfatzellstoff B	89,8	8,8	0,6	46,2	6,1	0,1
Ungebleichter Sulfatzellstoff C	84,4	13,3	1,1	46,6	6,0	0,1
Ungebleichter Sulfatzellstoff D	79,2	19,0	0,6	48,1	6,0	0,1
Ungebleichter Sulfatzellstoff E	73,6	23,2	0,9	48,7	6,0	0,1
Altpapierstoff (Testliner)	56,0	13,6	24,0 (16,0) <sup>c</sup>	35,8	4,7	0,3
- Feinstoff-Fraktion	26,9	17,5	49,9 (28,6)	24,0	3,0	0,3
Feinstoff nach 5 min Flotation	35,0	17,1	42,7 (22,7)	28,3	3,6	0,3
Feinstoff nach 60 min Flotation	54,1	19,8	20,6 (11,1)	38,0	4,8	0,3

**Tabelle 2.** Kohlenhydrat-, Lignin- und Aschegehalt sowie Elementarzusammensetzung der untersuchten Ausgangsfaserstoffe und der daraus erzeugten Feinstoff-Fraktionen. Alle Werte beziehen sich auf die Trockensubstanz (TS) (geändert nach Steffen et al., 2016. Copyright © 2015 Elsevier Ltd.).

<sup>a</sup> Monosaccharide (Glucose, Xylose, Mannose, Arabinose and Galactose) nach 2-stufiger saurer Hydrolyse mit 72% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
 <sup>b</sup> Aschefreier Hydrolyserückstand entspricht dem Ligningehalt (analog zum säureunlöslichen Ligningehalt bzw. Klason-Lignin).
 <sup>c</sup> Werte in Klammern entsprechen dem CaCO<sub>3</sub>-Gehalt, berechnet aus dem Gehalt an Ca<sup>2+</sup>-Ionen aus der ICP-OES-Analyse.

Analog zum Ligningehalt erhöhte sich auch der Kohlenstoffgehalt in den Feinstoff-Fraktionen. Lignin besteht zu 63%, Cellulose hingegen nur zu 44% aus Kohlenstoff (King et al., 1983; Krässig, 1993). Die Stickstoffgehalte aller untersuchten Ausgangsfaserstoffe und Feinstoff-Fraktionen sind mit Werten von 0,1-0,3% sehr gering. Daraus resultieren relativ hohe Kohlenstoff/ Stickstoff-Verhältnisse von bis zu 172 (TMP-Feinstoff). Substrate mit hohen C/N-Werten eignen sich gut für eine Co-Vergärung mit stickstoffreichen Substraten, wie z. B. Klärschlämmen. Diese können beim anaeroben Abbau in größeren Mengen Ammoniak (NH<sub>3</sub>) und Ammonium-Ionen (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) freisetzen, welche wiederum zu den bedeutendsten Inhibitoren anaerober Vergärungsprozesse gehören (Yenigün und Demirel, 2013). Ein ausgewogenes C/N-Verhältnis ist daher wichtig für die Stabilität des Biogas-Prozesses (Kayhanian, 1999; Wang et al., 2014).

Im Unterschied zu den untersuchten Holz- und Zellstoffen weisen die Altpapier-Fraktionen mit bis zu 49,9% hohe Aschegehalte auf. Mehr als die Hälfte der Anorganik der Ausgangsprobe und der Feinstoff-Fraktion wird durch Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>) repräsentiert. CaCO<sub>3</sub> ist ein gängiges Füllstoffmaterial bei der Papierherstellung. Durch die Sortierung des Altpapierstoffs kam es zu einer Anreicherung von anorganischen Partikeln in der Feinstoff-Fraktion, was sich im Anstieg des Aschegehalts um etwa 26 Prozentpunkte widerspiegelt. Um den Einfluss des Füllstoffgehalts auf die Methanausbeute bei der anaeroben Vergärung zu untersuchen, wurde die Altpapier-Feinstoff-Fraktion einer Laborflotation unterzogen. Hierbei wurden die Füllstoffpartikel von den Altpapierfasern getrennt und so der Aschegehalt sukzessive verringert. Nach 60 min Flotation lag der Aschgehalt der Feinstoff-Fraktion bei 20,6% und somit etwas unter dem Niveau der Ausgangsprobe (24%).

Das Verhältnis von Kohlenhydraten zu Lignin lag im Altpapierstoff bei 4,1:1 und spricht dafür, dass vorrangig ligninhaltige Altpapiersorten als Rohstoff verwendet wurden. Bei den untersuchten Holzstoffen lag das Kohlenhydrat-Lignin-Verhältnis zwischen 1,6:1 und 2,5:1. Nach der Sortierung sank dieser Wert beim Altpapier-Feinstoff auf 1,5:1, d. h. es kam zu einer Anreicherung von ligninhaltigem Material. Dies wurde schon zuvor bei den Feinstoff-Fraktionen der Holzstoffe beobachtet.

Zur Bewertung des Biogaspotenzials der Ausgangsfaserstoffe und Feinstoff-Fraktionen wurden Batch-Gärversuche entsprechend der VDI-Richtlinie 4630 (2016) durchgeführt. Hierfür wurde ein standardisiertes Labor-Gärsystem (AMPTS II) verwendet, welches auch in anderen Studien zum Einsatz kam (Rodriguez-Chiang und Dahl, 2015; Ghasimi et al., 2016; Koch et al., 2017). Als Impfsubstrat bzw. Inoculum wurde Faulschlamm einer kommunalen Kläranlage in der Nähe von Hamburg (Seevetal) verwendet. Das Inoculum wurde bis 24 h vor Beginn der Gärversuche kühl gelagert und nicht vorinkubiert. Stattdessen wurden Blindwert-Versuche in den Versuchsplan integriert, um die Methanproduktion des Inoculums von der Methanproduktion der Substrate zu subtrahieren. Laut einer Studie von Elbeshbishy et al. (2012) ist eine Vorinkubation des Inoculums nicht zwingend nötig bzw. bietet keine Vorteile gegenüber der Durchführung von Blindwert-Versuchen. Die Versuche wurden unter mesophilen Bedingungen (37 °C ± 2 °C) und einem Inoculum-Substrat-Verhältnis von 2:1 durchgeführt. Weitere Informationen zu dem verwendeten Gärsystem, den Versuchsbedingungen und der Versuchsauswertung finden sich in den vorgelegten Veröffentlichungen (Steffen et al., 2016, 2017a).

Um die Eignung bzw. Aktivität des Inoculums zu überprüfen, wurde ein Referenzsubstrat eingesetzt. Hierbei handelte es sich um mikrokristalline Cellulose (Avicel®). Da die chemische Zusammensetzung von Cellulose bekannt ist (Glucose-Einheiten; C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>), kann über die Summenformel die theoretische Methanausbeute berechnet werden (Symons und Buswell, 1933). Aus der anaeroben Vergärung von 1 g Avicel® entstehen theoretisch 373 mL Methan. In dieser Arbeit wurde eine experimentelle Methanausbeute von Avicel® von 358 mL/g gemessen. Folglich wurden 96% des theoretischen Werts erreicht. Laut der VDI-Richtlinie 4630 (2016) zeigt das eingesetzte Inoculum eine angemessene Aktivität, wenn mindestens 80% der theoretischen Methanausbeute erreicht werden.

In Abbildung 11 sind die Ergebnisse der Batch-Gärversuche dargestellt. Abbildung 11a zeigt die tägliche Methanproduktion ausgewählter Proben während der ersten 10 Tage. Abbildung 11b zeigt die gesamte Methanausbeute nach 21 Tagen anaerober Vergärung. Obwohl die Gärversuche für 3 Wochen durchgeführt wurden, konnte spätestens nach 7 Tagen beobachtet werden, dass keine weitere Methanproduktion mehr stattfand. Ausgenommen hiervon war die Ausgangsprobe des gebleichten Sulfatzellstoffs, die nach 9 Tagen die Methanproduktion einstellte. Alle Proben erreichten ihren Höchststand an täglicher Methanproduktion während der ersten 2 Tage. Es konnten keine erkennbaren "Lagphasen", d. h. ein verzögerter Beginn der Methanproduktion ausgemacht werden. Ghasimi et al. (2016) deuten in ihrer Studie an, dass ein gut angepasstes Inoculum ein Grund für solch kurze Inkubationszeiten sein kann.



**Abb. 11.** Ergebnisse der Batch-Gärversuche mit den Ausgangsfaserstoffen und Feinstoff-Fraktionen: a) tägliche Methanproduktion während der ersten 10 Tage; b) gesamte Methanausbeute nach 21 Tagen anaerober Vergärung. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Dreifachbestimmung (geändert nach Steffen et al., 2016. Copyright © 2015 Elsevier Ltd.).

Vergleicht man die Ausgangsfaserstoffe und die daraus erzeugten Feinstoff-Fraktionen der Zellstoffe, wird deutlich, dass die Feinstoffe jeweils einen wesentlich höheren Wert für die tägliche Methanproduktion erreichen. Zudem erfolgt die anaerobe Umsetzung deutlich schneller. Feinstoffe besitzen eine hohe Oberfläche, was den Zugang für Mikroorganismen erleichtern und somit den anaeroben Abbau beschleunigen kann. Die Feinstoff-Fraktionen des Altpapierstoffs und des TMP zeigten allerdings einen entgegengesetzten Trend. Bei beiden lag der Höchststand der täglichen Methanproduktion auf einem niedrigeren Niveau als bei den Ausgangsproben. Zudem wurde dieser Wert erst nach 2 Tagen und somit einen Tag später als bei den Ausgangsproben erreicht.

Die gebleichten Zellstoffe erzielten von den untersuchten Proben mit etwa  $363 \text{ mL/g}_{oTS}$  die höchsten Methanausbeuten, wobei die Feinstoff-Fraktionen mit bis zu  $375 \text{ mL/g}_{oTS}$  noch etwas höhere Werte erreichten als die Ausgangsproben (Abb. 11b). Der Altpapierstoff zeigte eine Methanausbeute von  $192 \text{ mL/g}_{oTS}$ . Die Methanausbeuten der Holzstoffe fielen mit  $81 \text{ mL/g}_{oTS}$  bzw.  $59 \text{ mL/g}_{oTS}$  deutlich geringer aus. Die Ausbeuten der Feinstoff-Fraktionen betrugen mit  $28 \text{ mL/g}_{oTS}$  bzw.  $21 \text{ mL/g}_{oTS}$  nur etwa ein Drittel der Ausbeuten der Ausgangsproben. Bei der Feinstoff-Fraktion des Altpapierstoffs konnte ebenfalls eine verringerte Methanausbeute festgestellt werden. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die ligninhaltigen Feinstoff-Fraktionen (Holzstoffe und Altpapier) wesentlich langsamer umgesetzt werden konnten und nur eine geringe Biogasausbeute ergaben.

Der Ligningehalt gilt als einer der Schlüsselfaktoren bei der anaeroben Vergärung von Lignocellulosen zu Methan. In der Literatur herrscht allgemeine Einigkeit darüber, dass ein hoher Ligningehalt den biologischen Abbau eines Subtrats behindert (Chang und Holtzapple, 2000; Hendriks und Zeeman, 2009; Frigon und Guiot, 2010). Das gilt allerdings nur für "natives" Lignin<sup>5</sup>. Durch eine chemische Modifizierung des Lignins, z. B. im Rahmen einer Dampfdruck-Vorbehandlung, kann die Zugänglichkeit bzw. Abbaubarkeit eines Substrats bei gleichbleibendem Ligningehalt verbessert werden (Chandra et al., 2016).

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Lignin, wie es vor einer Herauslösung aus der Zellwand-Matrix vorkommt.

Bezüglich der quantitativen Beziehung zwischen anaerober Abbaubarkeit und Ligningehalt herrscht in der Literatur noch Uneinigkeit. Während in einigen Studien ein direkter linearer Zusammenhang der beiden Faktoren festgestellt wurde (Brown et al., 2012; Liew et al., 2012), berichten andere Autoren von einer schwachen Korrelation zwischen Ligningehalt und anaerober Abbaubarkeit (Tong et al., 1990). Um diese Unstimmigkeiten auszuräumen, wurden weitere Gärversuche mit im Labor hergestellten Sulfatzellstoffen durchgeführt. Die Zellstoffe wiesen Ligningehalte zwischen 4,4 und 23,2% auf (Tabelle 2; Proben A–E). Um die Beziehung zwischen anaerober Abbaubarkeit und Ligningehalt zu bewerten, sollte die Umsetzung der in den Proben enthaltenen Kohlenhydrat-Fraktion herangezogen werden. Hierzu wurden die Gärreste hinsichtlich ihres Restkohlenhydratgehalts analysiert. Detaillierte Informationen zur Berechnung des Kohlenhydratabbaus finden sich in den vorgelegten Veröffentlichungen (Steffen et al., 2016, 2017a).

Abbildung 12 zeigt das Verhältnis zwischen Kohlenhydratabbau und Ligningehalt der untersuchten Ausgangsfaserstoffe, Feinstoff-Fraktionen und der ungebleichten Sulfatzellstoffe (A–E).



Abb. 12. Beziehung zwischen Kohlenhydratabbau und Ligningehalt der untersuchten Ausgangsfaserstoffe und der daraus erzeugten Feinstoff-Fraktionen (mit "f" gekennzeichnet) (geändert nach Steffen et al., 2016. Copyright © 2015 Elsevier Ltd.).

Bei den ungebleichten Zellstoffen zeigte sich, dass bis zu einem Ligningehalt von 19% (Probe D) ein linearer Zusammenhang zwischen Kohlenhydratabbau und Ligningehalt besteht (siehe gestrichelte Trendlinie;  $R^2 = 0,90$ ). Bei einem Ligningehalt von 23% (Probe E) wurden nur 71% der in der Probe vorhandenen Kohlenhydrate anaerob umgesetzt, was für eine verstärkte lignin-induzierte Hemmung des Kohlenhydratabbaus spricht. Dieser Trend schien sich bei den untersuchten Holzstoffen weiter fortzusetzen. Hier betrug der Kohlenhydratabbau lediglich 21–31%.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass ein linearer Zusammenhang zwischen Ligningehalt und Kohlenhydratabbau, wenn überhaupt, nur in einem bestimmten Lignin-Bereich (4,4–19%) bestand. Bei Überschreitung dieses Bereichs stieg die Hemmwirkung des Lignins auf den Kohlenhydratabbau überproportional an. Ein funktionaler Zusammenhang von Ligningehalt und Abbaugrad kann darüber hinaus nur für Substrate gleicher Herkunft hergestellt werden. Die untersuchten Altpapier-Fraktionen wiesen zwar vergleichbare Ligningehalte wie die Zellstoff-Proben C und D auf, lagen aber beim Kohlenhydratabbau mit Werten von 66,9 bzw. 65,4% auf einem deutlich niedrigeren Niveau. Somit spielt nicht nur der Ligningehalt an sich, sondern auch die Eigenschaften und die Art der Verknüpfung des Lignins mit der Cellulose-Fraktion eine Rolle für die anaerobe Abbaubarkeit eines Substrats.

Während die untersuchten Zellstoffe und Holzstoffe zum Großteil (99%) aus Kohlenhydraten und Lignin bestanden, enthielten die Altpapier-Proben mit bis zu 49,9% einen großen Anteil an anorganischen Füllstoffen. Nach Chen et al. (2012) hat ein hoher Aschegehalt einen negativen Einfluss auf den hydrolytischen Abbau eines Substrats. Um zu überprüfen, welchen Einfluss die Anorganik in den Altpapier-Proben auf die Vergärbarkeit hat, wurde die Feinstoff-Fraktion einer Laborflotation unterzogen und so sukzessive der Aschegehalt von ursprünglich 49,9 auf 20,6% (nach 60 min) reduziert. Mit diesen füllstoffreduzierten Feinstoff-Fraktionen wurde anschließend ein Gärversuch durchgeführt. Es zeigte sich, dass eine Füllstoff-Entfernung über Flotation keinen positiven Effekt auf die Methanausbeute hat. Diese lag mit 134 mL/g<sub>oTS</sub> nach einer Flotation von 60 min auf einem ähnlichen Niveau wie vor der Flotation (127 mL/g<sub>oTS</sub>). Nichtsdestotrotz erhöht sich durch das Entfernen der anorganischen Partikel der Anteil an abbaubarer Organik und somit die spezifische Methanausbeute. Somit wäre die Flotation als Vorbehandlungsschritt eine durchaus praktikable Option.

Die Ergebnisse aus diesem Kapitel lieferten wichtige Erkenntnisse und die Basis für weitere Untersuchungen mit Deinkingschlämmen. So konnte festgestellt werden, dass das Vorhandensein von ligninreichen Faserfeinstoffen einen erheblichen Einfluss auf die Vergärbarkeit und Methanausbeute hat, während anorganische Füllstoff-Partikel keine Hemmwirkung auf den anaeroben Abbau zu Methan besitzen.

## 4.1.2 Biogaspotenzial von Labor-Deinkingschlämmen aus unterschiedlichen Altpapiersorten

Aufbauend auf die Ergebnisse der Untersuchungen zum Biogaspotenzial von "Modell-Substraten" (Kapitel 4.1.1) wurde eine Versuchsreihe mit im Labor erzeugten Deinkingschlämmen durchgeführt, um den Einfluss der Altpapiersorte auf die Methanausbeute aus den DS zu evaluieren. Hierzu wurden vier unterschiedliche Altpapiermischungen von der Firma Steinbeis Papier zusammengestellt. Je nach geforderter Zielweiße des Endprodukts, kommen bei Steinbeis Papier unterschiedliche Altpapiersorten zum Einsatz, welche in der Altpapiersortenliste (DIN EN 643:2014-11) definiert sind. In dieser Versuchsreihe wurden AP-Mischungen ausgewählt, die für die Herstellung von Büropapier mit Zielweißen von 70, 80, 90 und 100% ISO verwendet werden. Dementsprechend wurden die Proben mit AP70, AP80, AP90 und AP100 bezeichnet. Die Mischung AP70 enthielt hauptsächlich Deinkingware (Sorte 1.11.00), d. h. holzbzw. ligninhaltige Fasern. Die Mischung AP100 enthielt hingegen größtenteils holzfreie, d. h. vollständig delignifizierte Fasern aus sortiertem Büropapier (Sorte 2.05.00). Die Unterschiede der einzelnen AP-Mischungen sind auch mit bloßem Auge zu erkennen, z. B. hinsichtlich Druckfarbenanteil und Weiße des Altpapiers (Fotos der AP-Mischungen: Anhang 1). Zur Charakterisierung wurden die AP-Mischungen in Wasser aufgelöst, aufgeschlagen bzw. zerfasert und anschließend gefriergetrocknet.

Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, unterscheiden sich die AP-Mischungen hinsichtlich Faserzusammensetzung und Füllstoffgehalt. Die Kohlenhydrat- und Ligningehalte der jeweiligen AP-Mischung deuten an, welcher Aufschlussprozess (mechanisch/chemisch) ursprünglich zur Faserherstellung verwendet wurde. Bei der Probe AP70 ergab sich ein Verhältnis von Kohlenhydraten zu Lignin von etwa 3:1, was für einen mechanischen Holzaufschluss spricht. In den vorherigen Untersuchungen (Kapitel 4.1.1) wurde bei den verwendeten Holzstoffen ein Verhältnis von 2:1 bzw. 2,5:1 festgestellt. Die Probe AP100 weist den mit Abstand geringsten Ligningehalt auf, was wiederum für einen chemischen Holzaufschluss einschließlich mehrstufiger Bleiche spricht. Bei der Probe AP90 wurde der höchste Aschegehalt bestimmt, was mit einem hohen Anteil an Füllstoffen, wie z. B. CaCO<sub>3</sub>, gleichzusetzen ist. Dies ist vor allem bei hochwertigen Büropapieren der Fall, wo vermehrt Füllstoffe zum Einsatz kommen, um bestimmte Oberflächeneigenschaften des Papiers zu gewährleisten.

**Tabelle 3.** Asche-, Kohlenhydrat- und Ligningehalte (bezogen auf atro) der untersuchten AP-Mischungen (übersetzt aus Steffen et al., 2017a).

Eigenschaften	AP70	AP80	AP90	AP100
Asche [%]	18,9	26,5	27,0	21,4
Kohlenhydrate [%]	58,8	56,8	62,5	74,3
Lignin [%]	18,9	12,3	7,2	0,8

Zur Erzeugung von Deinkingschlämmen wurden Flotationen in einer Labor-Flotationszelle nach INGEDE-Methode 11 (2012) durchgeführt. Die Chemikalien-Einsatzmengen orientierten sich an der industriellen Praxis. Weitere Informationen zu den verwendeten Versuchsbedingungen finden sich in der vorgelegten Veröffentlichung (Steffen et al., 2017a). Die Flotationsschäume entsprachen den Deinkingschlämmen (DS). Diese wurden für jede Flotation gesammelt und die Mengen gravimetrisch bestimmt. Die Gutstoffe der Flotation ("Deinked Pulp"; DIP) wurden ebenfalls aufgefangen und beprobt. Die Gutstoffausbeuten wurden aus der Differenz von eingesetzter AP-Mischung und Menge an DS berechnet. Beide Fraktionen (DS und DIP) wurden wie zuvor die AP-Mischungen entsprechend der jeweiligen Zielweißen bezeichnet und für die Charakterisierung gefriergetrocknet. Die Gutstoffausbeuten der Laborflotationen betrugen 89,8% (DIP70), 88,5% (DIP80), 84,6% (DIP90) und 88,2% (DIP100). Folglich wurden zwischen 10,2 und 15,4% der eingesetzten AP-Mischung als Deinkingschlamm ausgetragen. Elloumi et al. (2016) geben in ihrer Arbeit an, dass bei der Erzeugung von Recyclingpapier bis zu 150 kg atro DS pro Tonne Endprodukt anfallen können. Bei den eigenen Untersuchungen lag dieser Wert zwischen 114 und 182 kg atro DS pro Tonne Endprodukt.

In Tabelle 4 sind die Eigenschaften des verwendeten Inoculums sowie die der erzeugten Labor-Deinkingschlämme für die Labor-Gärversuche dargestellt. Das Inoculum wies einen Trockengehalt von 2,3% auf. Bezüglich des Gehalts an Makro-/Mikronährstoffen ergab die ICP-OES-Analyse relativ hohe Werte für Eisen (8,6%), Stickstoff (5,1%), Calcium (3,8%), Phosphor (3,5%) und Aluminium (1,0%). Weitere Spurenelemente, wie Kalium, Natrium, Magnesium oder Kupfer lagen bei Werten von deutlich unter 1%.

Anhand der Labor-Deinkingschlämme wird deutlich, dass über die Flotation neben Druckfarben vorrangig anorganische Füllstoffe ausgetragen wurden und sich im Schaum anreicherten (Tabelle 4). Bei der Probe AP90 wurden in etwa ein Drittel (34,2%) der Anorganik über die Flotation aus dem Altpapier entfernt und im Schlamm (DS90) gesammelt.

Eigenschaften	Inoculum	DS70	DS80	DS90	DS100
Asche [%]	38,7	45,9	54,7	59,9	63,5
Kohlenhydrate [%]	7,3	14,2	19,6	21,4	25,8
Lignin [%]	18,7 <sup> a</sup>	24,9	16,8	10,2	5,1
CaCO <sub>3</sub> [%]	n. b.	31,9	38,8	44,5	45,8
oTS [% FM]	1,4	52,9	44,6	39,6	35,0
C/N [-]	6,2	72,2	91,3	102,5	111,5
pH-Wert [-]	7.4	8.1	8.1	8.9	9.0

**Tabelle 4.** Asche-, Kohlenhydrat- und Ligningehalt (bezogen auf atro) des verwendeten Inoculums sowie der im Labor erzeugten Deinkingschlämme. Der Gehalt an organischer Trockensubstanz (oTS) bezieht sich auf die Frischmasse (FM) (übersetzt aus Steffen et al., 2017a).

<sup>a</sup> Beim Inoculum kann der aschefreie Hydrolyserückstand nicht mit dem Ligningehalt gleichgesetzt werden. Es handelt sich um andere säureunlösliche organische Substanzen.

n. b.: nicht bestimmt.

Die nächstgrößte Fraktion der Labor-DS bildeten Faserbruchstücke und Faserfeinstoffe, repräsentiert durch den Gehalt an Kohlenhydraten und Lignin. Der größte Anteil an ausgetragenem Fasermaterial trat bei der Flotation der Probe AP90 auf. Hier wurden 7% der Kohlenhydrat- und Ligninfraktion aus dem Altpapier entfernt und im Schlamm (DS90) gesammelt. Diese Zahlen verdeutlichen die eingeschränkte Selektivität des Labor-Deinkings. Neben Druckfarben werden auch "wertvolle" Komponenten wie Fasern und Füllstoffe ausgetragen, was die Ausbeute senkt und somit die Wirtschaftlichkeit der Altpapieraufbereitung gefährdet (Körkkö et al., 2008). Daher wird seitens der altpapierverarbeitenden Fabriken versucht, möglichst viel Material im Altpapierstoff zurück- und somit die Ausbeuten hochzuhalten. Dies schließt allerdings meist Störstoffe und Verunreinigungen mit ein, welche wiederum für eine Verschlechterung der Qualität des Endprodukts sorgen können. Durch eine effiziente Nutzung der ausgetragenen Faser- und Füllstofffraktionen könnte diese Problematik letztendlich behoben werden.

Betrachtet man die Faserfraktion der Deinkingschlämme, fällt auch auf, dass sich das Verhältnis von Kohlenhydraten zu Lignin nach der Flotation in Richtung Lignin verschoben hat. Während dies in den AP-Mischungen noch zwischen 3:1 und 93:1 lag, reicht das Verhältnis in den Schlämmen von 0,6:1 (DS70) bis 5:1 (DS100). Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass durch die Flotation vorrangig stark lignifizierte Faserbruchstücke und vor allem Faserfeinstoffe ausgetragen wurden. Aus den vorherigen Untersuchungen (Kapitel 4.1.1) war bekannt, dass der Ligningehalt in Feinstoffen z.T. stark erhöht sein kann, besonders bei den Holzstoffen und im Altpapierstoff. Stark lignifizierte Faserfeinstoffe sind wiederum nur schwer abbaubar und zeigen geringe Methanausbeuten (Abb. 11b). Nach Deviatkin et al. (2016) müssten Deinkingschlämme deswegen für eine effiziente anaerobe Vergärung zu Methan vorbehandelt werden, um die Zugänglichkeit für die Mikroorganismen zu verbessern. Boshoff et al. (2016) vertreten hingegen die Meinung, dass Deinkingschlämme im Vergleich zu anderen lignocellulosehaltigen Substraten leichter mikrobiologisch abbaubar sind. Durch die Stoffaufbereitung in der Papierindustrie werden die in den Schlämmen enthaltenen Fasern so aufgeschlagen, vereinzelt und behandelt, dass sie eine deutlich größere Ober- und somit Angriffsfläche für die Mikroorganismen aufweisen. Um diese konträren Meinungen zu überprüfen, wurden mit den Labor-Deinkingschlämmen Batch-Gärversuche analog zu den Untersuchungen mit "Modell-Substraten" (Kapitel 4.1.1) durchgeführt. Der Schwerpunkt sollte hierbei auf dem Einfluss der einzelnen Schlammkomponenten (Asche, Kohlenhydrate und Lignin) auf die Methanausbeute, die biologische Abbaubarkeit und die Abbaugeschwindigkeit liegen.

In Abbildung 13 sind die Ergebnisse der Batch-Gärversuche dargestellt. Abbildung 13a zeigt die tägliche Methanproduktion während der ersten 10 Tage. Abbildung 13b zeigt die gesamte Methanausbeute nach 21 Tagen anaerober Vergärung.

Obwohl die Gärversuche für 3 Wochen durchgeführt wurden, konnte bereits nach 7 Tagen beobachtet werden, dass keine weitere Methanproduktion mehr erfolgte. Dies deutet darauf hin, dass die anaerobe Umsetzung der Deinkingschlämme schon nach sehr kurzer Inkubationszeit abgeschlossen war. Ähnliche Beobachtungen machten Ghasimi et al. (2016) in ihrer Arbeit. Sie nutzten das gleiche experimentelle Setup (AMPTS II) zur anaeroben Vergärung von Toilettenpapier und geben an, dass ein gut angepasstes Inoculum ebenfalls ein Grund für solch kurze Inkubationszeiten sein kann. Das in dieser Arbeit verwendete Inoculum zeigte eine hohe Aktivität (vgl. Kapitel 4.1.1).

Alle DS-Proben erreichten ihr Maximum an täglicher Methanproduktion während der ersten zwei Tage. Es konnten keine erkennbaren "Lagphasen", d. h. ein verzögerter Beginn der Methanproduktion ausgemacht werden. Dies kommt häufig bei schwer abbaubaren Substraten und/oder schlecht angepasstem Inoculum vor. Was die Zugänglichkeit von DS betrifft, sprechen die erzielten Ergebnisse folglich für die These von Boshoff et al. (2016).

Die Probe DS100 erreichte mit 280,4 mL/g<sub>oTS</sub> die höchste Methanausbeute, während die Probe DS70 mit 122,1 mL/g<sub>oTS</sub> den niedrigsten Methanertrag erbrachte (Abb. 13b). In den Untersuchungen mit "Modell-Substraten (Kapitel 4.1.1) konnte gezeigt werden, dass Faserfeinstoffe von Holzstoffen nur geringfügig anaerob umgesetzt werden können, was sich in geringen Methanausbeuten von nur 28 mL/g<sub>oTS</sub> (TMP-Feinstoff) widerspiegelte. Die AP-Mischung AP70 enthielt größtenteils ligninhaltige Fasern (vgl. Tabelle 3). Wenn bei der Flota-

tion von AP70 vorwiegend Faserfeinstoffe ausgetragen wurden, kann davon ausgegangen werden, dass die geringe Methanausbeute der Probe DS70 auf den hohen Ligningehalt der Faserfraktion zurückzuführen ist.



**Abb. 13.** Ergebnisse der Batch-Gärversuche mit Labor-Deinkingschlämmen: a) tägliche Methanproduktion während der ersten 10 Tage; b) gesamte Methanausbeute nach 21 Tagen anaerober Vergärung. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Dreifachbestimmung (geändert nach Steffen et al., 2017a).

Um die Eignung eines Substrats zur Biogaserzeugung zu bewerten, wird neben der Methanausbeute häufig die biologische Abbaubarkeit (*BA*) herangezogen. Die *BA* eines Substrats ergibt sich aus dem Verhältnis von experimenteller zu theoretischer Methanausbeute. Die theoretische Methanausbeute ( $M_{Th}$ ) kann nach der Formel von Symons und Buswell (1933) aus der Elementarzusammensetzung eines Substrats berechnet werden. Die hierfür benötigten Gehalte an Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Stickstoff (N) und Sauerstoff (O) werden über eine Elementaranalyse ermittelt bzw. errechnet. Detaillierte Informationen zur Berechnung der theoretischen Methanausbeute finden sich in den vorgelegten Veröffentlichungen (Steffen et al., 2016, 2017a).

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Deinkingschlämme zeigten mit bis zu 55% vergleichsweise hohe Anteile an organischem Kohlenstoff. Holz besteht zu 50%, isoliertes Holzlignin zu 65% aus Kohlenstoff (Luo, 2010; Chen, 2014). Der hohe Kohlenstoffanteil in den Schlämmen kann also auf einen stark erhöhten Ligningehalt der Faserfraktion zurückzuführen sein. Die Faserfeinstoffe der Holzstoffe aus den Untersuchungen in Kapitel 4.1.1 enthielten bis zu 51,7% Kohlenstoff (Tabelle 2). Eine weitere Kohlenstoffquelle in den Schlämmen könnten langkettige Fettsäuren sein. Diese wurden zur Herstellung der in den Laborflotationen eingesetzten Fettseife verwendet.

Hohe Kohlenstoffgehalte eines Substrats sind bei Benutzung der Buswell-Formel gleichbedeutend mit hohen Werten für die theoretische Methanausbeute. Für die untersuchten Deinkingschlämme lagen die  $M_{Th}$ -Werte zwischen 485,9 und 585,1 mL/g<sub>oTS</sub>. Reine Cellulose (Avicel<sup>®</sup>) weist dagegen eine geringere theoretische Methanausbeute von 373,3 mL/g<sub>oTS</sub> auf. Dementsprechend fielen die Werte für die biologische Abbaubarkeit der Deinkingschlämme, in Relation zur theoretischen Methanausbeute, mit 20,9 bis 55,3% verhältnismäßig niedrig aus.

Die Buswell-Formel eignet sich gut zur Berechnung der theoretischen Methanausbeute von Reinstoffen, wie z. B. von Kohlenhydraten oder Fetten. Dies konnte in Gärversuchen mit Avicel<sup>®</sup> (mikrokristalline Cellulose; MCC) bestätigt werden. Da dieses Substrat ausschließlich aus Glucose-Einheiten besteht, kann über die Summenformel (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) die theoretische Methanausbeute berechnet wer-

den. Wenn allerdings mit heterogenen Substraten, wie Lignocellulosen, gearbeitet wird, werden folgende Faktoren häufig nicht berücksichtigt. Lignin selbst ist nicht bzw. nur schwer unter anaeroben Bedingungen abbaubar (Tong et al., 1990). Darüber hinaus wirkt Lignin innerhalb der Zellwand-Matrix wie eine physikalische Barriere und verhindert so, dass Cellulose und Hemicellulosen abgebaut werden können. Dadurch wird das Biogaspotenzial eines Substrats erheblich reduziert (Thomsen et al., 2014). Neben Lignin enthalten Deinkingschlämme in großer Menge anorganische Füllstoffe, wie z. B. Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>). Bei der Elementaranalyse werden die Proben in einem Ofen bei über 1.000 °C verbrannt, die entstehenden Gase chromatographisch aufgetrennt und detektiert. CaCO<sub>3</sub> zersetzt sich ab etwa 820 °C in Calciumoxid (CaO) und CO<sub>2</sub>. Dieses CO<sub>2</sub> wird bei der Elementaranalyse als Kohlenstoff gezählt und in der Buswell-Formel fälschlicherweise ebenfalls berücksichtigt. Somit führt nicht nur der Lignin-, sondern auch der Füllstoffgehalt der Deinkingschlämme zu einer Überschätzung der theoretischen Methanausbeute und folglich zu falschen Werten für die biologische Abbaubarkeit. Als eine Reaktion hierauf findet sich in aktuellen Studien häufig eine modifizierte Buswell-Formel, in der ein Korrekturfaktor eingefügt wurde (Shen et al., 2017). Dieser "bereinigt" die theoretische Methanausbeute nach Buswell um den Lignin- und Aschegehalt des Substrats:

$$M_{\rm Th}({\rm Buswell}) \times (1 - {\rm Lignin\%} - {\rm Asche\%})$$
 (1)

Problematisch hierbei ist, dass die einzelnen Komponenten heterogener Substrate jeweils eine spezifische Elementarzusammensetzung besitzen. In der Buswell-Formel fällt vor allem der Kohlenstoffgehalt eines Substrats zur Berechnung von  $M_{Th}$  ins Gewicht. CaCO<sub>3</sub> enthält 12% C, Cellulose etwa 44% C und Lignin bis zu 65% C (King et al., 1983; Krässig, 1993; Chen, 2014). Langkettige Fettsäuren, wie z. B. Ölsäure, enthalten sogar bis zu 76% Kohlenstoff. Das bedeutet, dass diese Substanzen bei gleicher Masse unterschiedlich stark zur Methanausbeute beitragen. Somit ist die Herangehensweise von Shen et al. (2017) und Li et al. (2018) mit dem Einfügen eines Korrekturfaktors, der die Massenprozente von Lignin und Asche berücksichtigt, irreführend bzw. fehlerbehaftet. Bei dieser Vorgehensweise wird vernachlässigt, dass die Elementarzusammensetzung von Cellulose, Lignin und anorganischen Füllstoffen, wie CaCO<sub>3</sub>, unterschiedlich ist. In der vorliegenden Arbeit wurde zudem bei der Elementaranalyse der O-Gehalt rechnerisch ermittelt, als Differenz zu den Gehalten an C, H, N und S. Bei Proben mit hohem Anorganik-Gehalt führt dies natürlich dazu, dass der O-Gehalt überbewertet wird, da neben C, H, N und S noch andere Elemente vorhanden sind. Ein überschätzter O-Gehalt sorgt innerhalb der Buswell-Formel dafür, dass die theoretische Methanausbeute geringer ausfällt.

Daher wurde geschlussfolgert, dass die Buswell-Formel sowohl in ihrer ursprünglichen als auch in der modifizierten Form nicht zur Berechnung der theoretischen Methanausbeute von Deinkingschlämmen und vergleichbar heterogenen Substraten herangezogen werden sollte. Vielmehr ist eine möglichst umfangreiche und genaue Analyse des jeweiligen Substrats nötig, um die einzelnen Komponenten zu identifizieren, zu quantifizieren und anschließend in anaerob abbaubare und nicht abbaubare Substanzen zu unterteilen. Für jede Komponente muss dann separat das theoretische Methanpotenzial bestimmt werden. Diese können dann in der Summe zur Berechnung von  $M_{Th}$  des gesamten Substrats und zur Bestimmung der *BA* verwendet werden.

In dieser Arbeit wurde der Gehalt an Kohlenhydraten als potenziell anaerob abbaubare Fraktion der Deinkingschlämme definiert. Aus der Analyse der Deinkingschlämme geht hervor, dass die Kohlenhydratfraktion aus Hexosen  $(C_6H_{12}O_6)$  und Pentosen  $(C_5H_{10}O_5)$  besteht. Das theoretische Methanpotenzial beider Monosaccharide ist identisch und liegt bei 373 mL/g. Bei den untersuchten Deinkingschlämmen ergeben sich unter Berücksichtigung des jeweiligen Kohlenhydratgehalts  $M_{\rm Th}$ -Werte von 97,1–274,7 mL/g<sub>oTS</sub>. Diese Werte sind deutlich niedriger als jene, die über die Buswell-Formel berechnet wurden. Die biologische Abbaubarkeit der Kohlenhydratfraktion der Schlämme lag zwischen 90,6 und 125,7%. BA-Werte von deutlich über 100%, wie im Falle von DS70, sprechen sehr für eine Unterschätzung der theoretischen Methanausbeute. Insbesondere wenn man bedenkt, dass die Faserfraktion der Probe DS70 stark lignifiziert ist und somit ein anaerober Abbau der Kohlenhydrate eingeschränkt sein müsste. Daher müssen im Deinkingschlamm noch andere, sehr leicht abbaubare organische Substanzen vorhanden sein, die zur Biogasausbeute beitragen. Die in der verwendeten Seife enthaltenen Fettsäuren kämen hierfür in Frage. Besonders bei der Probe DS70 ist davon auszugehen, dass mit einem hohen Anteil an Druckfarben bei der Flotation viel Seife mit ausgetragen und im Deinkingschlamm gesammelt wurde. Langkettige Fettsäuren, wie Ölsäure, haben ein hohes Methanpotenzial von über 1.000 mL/g. Daher können schon geringe Anteile an Fettsäuren im DS signifikant zur Methanausbeute beitragen.

Um dieser Vermutung nachzugehen, wurden die Gärreste hinsichtlich ihres Kohlenhydratgehalts untersucht, um so eine Aussage über den Abbau während der anaeroben Vergärung machen zu können. Wie sich herausstellte, waren im Gärrest der Probe DS70 noch 65,2% der ursprünglich im Schlamm enthaltenen Kohlenhydrate vorhanden. Dies bestätigt zum einen, dass der Ligninanteil in den Schlämmen die Umsetzung der Kohlenhydrate entscheidend hemmt. Zum anderen bekräftigt dieses Ergebnis die Annahme, dass die Methanausbeute der Probe DS70 aus der Umsetzung anderer organischer Komponenten im Schlamm resultieren muss. Um diese Substanzen zu identifizieren und zu quantifizieren, müsste eine geeignete analytische Methode gefunden werden. Hier würden sich z. B. die Thermodesorptions- oder analytische Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie anbieten, über die flüchtige organische Substanzen wie Fettsäuren detektiert werden können (Fabbri et al., 2005; Reis et al., 2011).

Um die Beziehung zwischen anaerober Abbaubarkeit und Ligningehalt zu bewerten, sollte wie bei den vorherigen Untersuchungen (Kapitel 4.1.1) die Umsetzung der in den Proben enthaltenen Kohlenhydrat-Fraktion herangezogen werden. Hierzu wurden die Gärreste hinsichtlich ihres Restkohlenhydratgehalts analysiert. Abbildung 14 zeigt das Verhältnis zwischen Kohlenhydratabbau und Ligningehalt der untersuchten Labor-Deinkingschlämme. Wie an dem hohen Korrelationskoeffizienten von  $R^2 = 0,99$  zu erkennen ist, bestand ein direkter linearer Zusammenhang zwischen den beiden Faktoren. Somit könnte über eine Analyse des eingesetzten Altpapiers eine Vorhersage für den Lignifizierungsgrad der DS-Fasern und gleichzeitig eine Abschätzung der zu erwartende Methanausbeute gemacht werden. Beim Einsatz von Altpapiersorten mit einem hohen Anteil an holzhaltigen Fasern, wie AP70, entstehen Deinkingschlämme mit stark lignifiziertem Faserfeinstoffanteil, welche nur in geringem Maße zu Biogas bzw. Methan umgesetzt werden können. Der Einsatz von größtenteils holzfreien Altpapiersorten, wie AP100, liefert Deinkingschlämme mit einem deutlich geringeren Ligningehalt, die besser abgebaut und zu Methan umgesetzt werden können.



Abb. 14. Korrelation zwischen Kohlenhydratabbau und Ligningehalt der untersuchten Labor-Deinkingschlämme (übersetzt aus Steffen et al., 2017a).

Für eine realitätsnahe Anlagenplanung und die effiziente Prozessführung einer Biogasanlage ist die Kenntnis über das Abbauverhalten eines Substrats bei unterschiedlichen Prozessbedingungen von entscheidender Bedeutung. Dabei bietet die dynamische Modellierung – gemeinsam mit den prozessbegleitenden Messwerten und Laboranalysen – eine belastbare Grundlage für die Vorhersage der charakteristischen Kenngrößen und Prozessindikatoren. Im Praxisbetrieb kann eine Modellrechnung somit für eine detaillierte Zustandsüberwachung und gezielte Prozessoptimierung verwendet werden oder aber als Fundament für eine automatisierte Prozessführung zur bedarfsgerechten Biogaserzeugung dienen. Die einfachsten Modelle zur Beschreibung der anaeroben Vergärung komplexer Substrate zu Methan beruhen auf Reaktionen erster Ordnung. Sie liefern eine einfache Basis, um stabile Prozesse unter Praxisbedingungen miteinander vergleichen zu können (Angelidaki et al., 2009).

Über die sogenannte "Solver" Funktion in Microsoft Excel (2010) wurde anhand der Messdaten für die Methanausbeute der Deinkingschlämme ein nichtlineares Regressionsmodell erstellt. Die über das Modell berechneten Daten wurden dann gegen die experimentellen Messdaten geplottet (Abb. 15). Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k für die Methanbildung aus Batchversuchen mit einer maximal möglichen Methanausbeute von  $M_{\text{max}}$  lässt sich anhand folgender Gleichung berechnen:

$$\ln\left(\frac{M_{\max} - M(t)}{M_{\max}}\right) = -k \times t \tag{2}$$

Die Umformung der Gleichung nach *M*(*t*) liefert dann eine exponentielle Kurvenanpassung an die Methan-Summenkurve aus den Batchversuchen:

$$M(t) = M_{\max} \times \left(1 - e^{-k \times t}\right) \tag{3}$$

mit  $M_{\text{max}}$  für die maximal mögliche Methanausbeute [mL/g<sub>oTS</sub>], *t* für die Zeit [Tage] und *k* für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [1/Tage].



**Abb. 15.** Mess- und Modelldaten für die Methanausbeute der untersuchten Deinkingschlämme: a) DS70, b) DS80, c) DS90, d) DS100 (übersetzt aus Steffen et al., 2017a).

Bei allen DS-Proben passten die Modelldaten sehr gut zu den experimentell bestimmten Messdaten für die Methanausbeute. Über nichtlineare Regression wurden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von 0,66 (DS70), 0,79 (DS80), 0,77 (DS90) und 0,70 1/Tage (DS100) ermittelt. Für das Referenzsubstrat Avicel® ergab sich ein Wert für k von 0,36 1/Tage. In einem internationalen Ringversuch von Raposo et al. (2011) wurden bei der anaeroben Vergärung von glucosebasierten Substraten ähnliche k-Werte erzielt. Im Vergleich mit anderen lignocellulosehaltigen Substraten zeigen die untersuchten Deinkingschlämme deutlich höhere Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Liew et al. (2012) untersuchten in ihrer Arbeit die anaerobe Vergärung von u.a. Maisstielen (corn stover) und Weizenstroh und berichteten über k-Werte zwischen 0,12 und 0,13 1/Tage. Ghasimi et al. (2016) verglichen die Vergärbarkeit von Toilettenpapier aus Primär- und Recyclingfasern. Sie ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von 0,19 und 0,41 1/Tage.

Somit kann geschlussfolgert werden, dass die untersuchten Deinkingschlämme in Batch-Gärversuchen vergleichsweise schnell anaerob umgesetzt werden können. Wie von Boshoff et al. (2016) postuliert, sorgt die mechanische und chemische Vorbehandlung während der Altpapieraufbereitung dafür, dass die Schlämme für die Mikroorganismen gut zugänglich sind und somit schneller abgebaut werden können. Zudem konnten bei den eigenen Versuchen keine erkennbaren Lagphasen ausgemacht werden (Abb. 11a und 13a). Beide Faktoren sprechen stark dafür, dass bei der anaeroben Vergärung von Deinkingschlämmen zu Methan sehr kurze Verweilzeiten von weniger als 10 Tagen gewählt werden können. Im Falle einer industriellen Umsetzung könnte dadurch die Anzahl bzw. das Volumen der Biogasreaktoren wesentlich geringer ausfallen und so Investitions- und Betriebskosten gespart werden.

### 4.1.3 Biogaspotenzial von industriellen Deinkingschlämmen

Da die Labor-Deinkingschlämme aus dem vorherigen Kapitel in einem diskontinuierlichen und nur einstufigen Flotationsverfahren erzeugt wurden, ist anzunehmen, dass sie in ihrer chemischen Zusammensetzung nicht dem Deinkingschlamm aus einem Produktionsprozesses entsprechen bzw. nur bedingt mit industriellen Schlämmen vergleichbar sind. Daher sollte in weiteren Untersuchungen das Biogaspotenzial von industriell erzeugten Deinkingschlämmen ermittelt werden. Hierzu wurden von der Firma Steinbeis Papier zwei Proben zur Verfügung gestellt. Bei der ersten Probe handelt es sich um einen Deinkingschlamm, der bei Einsatz der Altpapiersorte Deinkingware (1.11.00 nach Altpapiersortenliste DIN EN 643:2014-11) zur Herstellung von Büropapier mit einer Zielweiße von 70 %ISO anfällt. Dieser Schlamm wäre vergleichbar mit der Labor-Probe DS70. Ca. 70% der gesamten Schlammmenge bei Steinbeis Papier besteht aus diesem Deinkingschlamm. Der zweite Deinkingschlamm entsteht beim Deinking höherwertiger Altpapiersorten zur Produktion von Büropapier mit einer Zielweiße von 100 %ISO. Als Rohstoff wird überwiegend sortiertes Büropapier (2.05.00 nach Altpapiersortenliste DIN EN 643:2014-11) eingesetzt. Dieser Schlamm wäre vergleichbar mit der Labor-Probe DS100. Wie zuvor, wurden die Proben zur Charakterisierung gefriergetrocknet.

Hinsichtlich der Zusammensetzung ergaben sich die größeren Unterschiede bei der Labor-Probe DS70 und dem korrespondierenden industriellen Schlamm. Der Aschegehalt lag beim industriellen Schlamm mit 59,2% deutlich höher als bei der Laborprobe (45,9% Asche). Der Grund hierfür ist vermutlich, dass beim industriellen Deinking eine mehrstufige Flotation durchgeführt wird und so mehr anorganische Füllstoffe ausgetragen und im Schlamm gesammelt werden. Während der Kohlenhydratgehalt des industriellen Schlamms mit 12,7% nur unwesentlich geringer war als in der Labor-Probe DS70, fiel der Ligningehalt des industriellen Schlamms mit 11,8% deutlich niedriger aus.

In Abbildung 16 sind die Ergebnisse der Batch-Gärversuche dargestellt. Abbildung 16a zeigt die tägliche Methanproduktion während der ersten 8 Tage. Abbildung 16b zeigt die gesamte Methanausbeute nach 21 Tagen anaerober Vergärung. Die beiden industriellen Deinkingschlämme erreichten im Vergleich zu den Labor-Proben ein höheres Niveau an täglicher Methanausbeute. Ebenso wurde dieses Niveau bereits am ersten von 21 Tagen Versuchsdauer erreicht. Das bedeutet, dass die anaerobe Umsetzung bei den industriellen Proben schneller erfolgte als bei den Labor-Proben. Generell wurde erneut bestätigt, dass bei der anaeroben Vergärung von Deinkingschlämmen zu Methan sehr kurze Verweilzeiten von weniger als 10 Tagen gewählt werden können. In der Summe lagen die Methanausbeuten der industriellen Schlämme (im Rahmen der angegebenen Standardabweichung) in etwa auf dem gleichen Level wie die Ausbeuten der Labor-Proben (Abb. 16b). Trotz Abweichungen in der Zusammensetzung zwischen Labor- und industriell erzeugten Deinkingschlämmen konnte somit eine Vergleichbarkeit hinsichtlich der Methanausbeuten erreicht werden.



**Abb. 16.** Vergleich von täglicher Methanproduktion (a) und Gesamtmethanausbeute (b) ausgewählter Labor-Deinkingschlämme mit industriellen Deinkingschlämmen. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Dreifachbestimmung.

### 4.2 Enzymatische Behandlung von Deinkingschlämmen

Da die Deinkingschlämme aufgrund ihres noch vorhandenen Anteils an Organik nicht deponiert werden dürfen (DepV, 2016), müssen sie kostenpflichtig entsorgt werden. Vor diesem Hintergrund kommt dem Wassergehalt der Deinkingschlämme eine erhebliche Bedeutung zu. Wenn es gelingt, den Wassergehalt der Schlämme zu senken, reduzieren sich sowohl die Transport- als auch die Entsorgungskosten bei externer Verwertung. Bei werksinterner thermischer Verwertung durch Verbrennung erhöht sich der auf das feuchte Material bezogene Heizwert, da die zur Verdampfung des Wassers benötigte Energie geringer wird. Ein geringerer Wassergehalt der zu entsorgenden Schlämme lässt sich über eine verbesserte Entwässerung realisieren. Der Einsatz von Enzymen zur Verbesserung der Entwässerbarkeit von Deinkingschlämmen ist ein Ansatz, der bisher noch nicht umfassend erforscht wurde (Kapitel 2.5.2).

### 4.2.1 Enzymatische Hydrolyse von Modellsubstraten

Der Einsatz herkömmlicher, im sauren Milieu (pH 5) arbeitender Enzyme und der Einsatz neuartiger, sogenannter "Neutralenzyme" wurde im Hinblick auf den Kohlenhydratabbau mit Zulieferfirmen bzw. Enzym-Herstellern diskutiert. Neutralenzyme sind im neutralen pH-Bereich (pH 7) aktiv und sollten daher bei den pH-Werten von Deinkingschlämmen ihre Aktivität entfalten. Zu den kontaktierten Herstellern zählten die Firmen Novozymes, CHT-BEZEMA, Paper-Enzy-Tec und Buckman. Es wurden folgende Enzyme zur Verfügung gestellt und getestet:

- Celluclast<sup>®</sup> 1,5L (Novozymes)
  CHT-ENZ 1015 (CHT-BEZEMA)
  PET-TLX B (PaperEnzy-Tec)
- 4) BUZYME 2555 (Buckman)

Zunächst wurde die Enzymaktivität jedes Präparats anhand des Filterpapier-Tests nach Ghose (1987) bestimmt. Bei dieser Methode werden 50 mg Whatman Filterpapier mit dem jeweiligen Enzym versetzt. Der pH-Wert wird mit Hilfe eines Citrat-Puffers auf pH 5 eingestellt. Nach 60 min Reaktionszeit bei 45 °C wird die Menge an enzymatisch abgebauten Monosacchariden ermittelt. Hieraus ergibt sich die spezifische Enzymaktivität. Sie wird in Filterpapier-Einheiten (engl. "filter paper units"; FPU) je mL Enzym-Lösung ausgedrückt. Dieser Wert ist vor allem wichtig, um die Dosiermenge der Enzympräparate zu berechnen und um so auch unterschiedliche Enzyme oder verschiedene Chargen eines Enzyms miteinander vergleichen zu können.

Zusätzlich wurde ein Test entwickelt, um die Aktivität der Enzyme im neutralen pH-Bereich zu bewerten, da dies für eine Behandlung von Deinkingschlämmen maßgebend ist. Hierzu wurde reine Cellulose (Avicel®) als Substrat verwendet. 1 g (atro) Avicel® wurden mit 25 mL Citrat-Puffer (pH 7) und 35 FPU des jeweiligen Enzyms versetzt. Die enzymatische Hydrolyse fand bei 45 °C über 72 h statt. Als Hydrolyseausbeute wurde die Menge an gelösten Monosacchariden im Filtrat bezogen auf 1 g (atro) Avicel® definiert. Die Enzymaktivitäten bei pH 5 (in FPU/mL) sowie die Hydrolyseausbeuten (in %) der untersuchten Enzyme bei pH 5 und pH 7 im Vergleich sind in Abbildung 17 dargestellt.



**Abb. 17.** Hydrolyseausbeuten nach enzymatischer Behandlung von 1 g (atro) Avicel<sup>®</sup> bei pH 5 und pH 7 (konstant: 35 FPU/g, 45 °C, 4% SD, 72 h). Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Dreifachbestimmung.

Aus diesen Untersuchungen wird deutlich, dass der pH-Wert einen erheblichen Einfluss auf die enzymatische Hydrolyse bzw. die Menge an gelösten Monosacchariden hat. Obwohl das Präparat CHT-ENZ 1015 vom Hersteller als "Neutralenzym", d. h. bei pH 7 aktiv, deklariert wurde, reduzierte sich die Hydrolyseausbeute bei pH 7 um etwa 80% im Vergleich zu pH 5. Ähnlich sah es bei dem Enzym BUZYME 2555 aus (79% weniger Ausbeute). Einzig vielversprechend erschien das Präparat PET-TLX B, das bei pH 7 eine noch vergleichsweise hohe Hydrolyseausbeute mit 38,2% erzielte.

Deinkingschlämme enthalten große Mengen an anorganischen Füllstoffen, im Wesentlichen CaCO<sub>3</sub> (bis zu 74% der Anorganik-Fraktion; Tabelle 4). Diese Füllstoffe besitzen eine hohe Pufferkapazität. Eine Möglichkeit, den pH-Wert der Deinkingschlämme in den schwach sauren, vermeintlich "optimalen" Bereich für eine enzymatische Behandlung zu verschieben, ist eine Behandlung mit Säure. Dies wurde u.a. auch in der Arbeit von Chen et al. (2014a) vorgeschlagen und untersucht. Um herauszufinden, welche Menge an Säure nötig ist, um die Puffer-Kapazität der Füllstoffe zu reduzieren bzw. den pH-Wert in den schwach sauren Bereich zu senken, wurde in eigenen Versuchen Avicel® mit CaCO3 im Verhältnis 1:5 vermischt und zu diesem Ansatz Salzsäure hinzugegeben bis der pH-Wert stabil bei pH 5 lag. Die hierfür benötigte Menge an Salzsäure betrug 60%, bezogen auf die eingesetzte Menge an Avicel® und CaCO<sub>3</sub>. Chen et al. (2014a) setzten in ihren Versuchen bis zu 45% Schwefelsäure ein, um den pH-Wert auf pH 5 zu stabilisieren. Diese hohen Einsatzmengen sind im industriellen Maßstab nicht praktikabel. Darüber hinaus fällt bei der Reaktion von CaCO<sub>3</sub> mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> schwer lösliches Calciumsulfat (CaSO<sub>4</sub>) aus. Bei der Reaktion mit Salzsäure entsteht wasserlösliches Calciumchlorid (CaCl<sub>2</sub>). Beide Stoffe würden den Wasserkreislauf der Altpapieraufbereitung vermutlich erheblich belasten. Daher sollte in dieser Arbeit bewusst auf den Einsatz von Puffern oder das Absäuern der Deinkingschlämme verzichtet werden, auch wenn dies zu niedrigeren Hydrolyseausbeuten führt. Da das Präparat PET-TLX B bei pH 7 die höchste Hydrolyseausbeute erzielte, sollten alle weiteren Versuche mit diesem Enzym durchgeführt werden.

Neben dem pH-Wert haben auch die Temperatur und die Enzym-Dosis einen Einfluss auf die Hydrolyseausbeute. In weiteren Versuchen wurde daher Avicel® unter Variation der Enzym-Dosis (20 - 35 - 50 FPU/g) und Temperatur (35 - 45 - 55 °C) enzymatisch behandelt und die Hydrolyseausbeute ermittelt. Behandlungsdauer und Stoffdichte (SD) blieben bei allen Versuchen konstant. Wie in Abbildung 18 dargestellt, zeigte sich, dass bereits bei einer Dosis von 20 FPU eine Ausbeute von bis zu 35,5% erzielt werden konnte. Eine Erhöhung der Enzym-Dosis führte nur zu einer etwas höheren Ausbeute (42,6%). Da Cellulase-Produkte allerdings noch sehr teuer sind, sollte die Enzym-Dosis so gering wie möglich gewählt werden, um die Wirtschaftlichkeit der enzymatischen Behandlung zu gewährleisten. Bei der Wahl der Temperatur für die enzymatischen Behandlung mit dem Präparat PET-TLX B deutete sich an, dass bei 45 °C die höchsten Hydrolyseausbeuten realisiert werden können. In diesem Bereich liegen auch in etwa die Temperaturen während der Altpapieraufbereitung. Somit müsste der Hydrolyse-Ansatz bei einer industriellen Umsetzung weder beheizt noch gekühlt werden. Dies hängt natürlich von der Behandlungsdauer ab, die in diesen Versuchen mit 72 h noch sehr lang gewählt wurde.



Abb. 18. Hydrolyseausbeuten nach enzymatischer Behandlung von 1 g (atro) Avicel<sup>®</sup> bei unterschiedlichen Temperaturen und Enzym-Einsatzmengen (konstant: PET-TLX B, 4% SD, 72 h). Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Dreifachbestimmung.

Wie in Kapitel 2.5.2 beschrieben, wirkt Lignin als physikalische Barriere und verhindert so die Zugänglichkeit für die Enzyme. Je nach verwendeter Altpa-

piersorte bzw. gewünschtem Papierprodukt, können die Fasern in den Deinkingschlämmen unterschiedliche Ligningehalte aufweisen. Daher sollte der Einfluss des Ligningehalts anhand von fünf ungebleichten Nadelholz-Kraftzellstoffen (A–E) untersucht werden. Die Ligningehalte dieser Faserstoffe lagen im Bereich von 4 bis 23%. Jeweils 1 g (atro) Faserstoff wurden mit 25 mL Citrat-Puffer pH 5 und 35 FPU PET-TLX B versetzt (SD = 4%). Die Hydrolysen fanden bei 45 °C für 72 h statt. Die Hydrolyseausbeuten lagen zwischen 26,3 und 94,5%. Wie in Abbildung 19 zu erkennen ist, ergab sich ein direkter Zusammenhang zwischen Ligningehalt und Hydrolyseausbeute mit einem Korrelationskoeffizienten von  $\mathbb{R}^2 = 0,99$ .



Abb. 19. Korrelation von Hydrolyseausbeute und Ligningehalt von Modellfaserstoffen (A-E).

Somit ist davon auszugehen, dass sich das Vorhandensein von ligninhaltigen Fasern in den Deinkingschlämmen negativ auf den Erfolg einer enzymatischen Behandlung auswirken wird. Viele Autoren betonen allerdings, dass "Papierschlämme" im Vergleich zu Holz oder anderen Pflanzenmaterialien besonders zugänglich und somit geeignet für einen enzymatischen Abbau seien. Eine Begründung hierfür ist, dass die Fasern in den Schlämmen durch den Papierherstellungs- und Recyclingprozess bereits intensiv mechanisch und chemisch vorbehandelt wurden (Fan et al., 2003; Fan und Lynd, 2007a, b; Kemppainen et al., 2012; Chen et al., 2015a; Boshoff et al., 2016).

### 4.2.2 Enzymatische Behandlung von industriellen Deinkingschlämmen

Zur Untersuchung der enzymatischen Behandlung von industriellen Deinkingschlämmen wurden drei Proben aus verschiedenen Deinking-Prozessen ausgewählt. Aus den Arbeiten zur anaeroben Vergärung von Deinkingschlämmen zu Methan (Kapitel 4.1) war bekannt, dass je nach verwendeter AP-Sorte nicht nur die Zusammensetzung der Schlämme, sondern auch das Ergebnis des biotechnologischen Umwandlungsverfahrens erheblich variieren kann.

Die ersten beiden Proben, DS1 und DS2, stammen aus der Herstellung von Büropapier auf Basis von 100% Altpapier der Firma Steinbeis Papier. Die Proben umfassen die Rejekte aus der Feinsortierung und aus der Flotation. Bei der Probe DS1 handelt es sich um einen Deinkingschlamm, der bei Einsatz der Altpapiersorte Deinkingware (1.11.00 nach Altpapiersortenliste DIN EN 643:2014-11) zur Herstellung von Büropapier mit einer Zielweiße von 70 %ISO anfällt. Es ist zu erwarten, dass dieser Schlamm eher holzhaltige, d. h. stark lignifizierte Faserbruchstücke bzw. -feinstoffe enthält. Die Probe DS2 entsteht beim Deinking höherwertiger Altpapiersorten zur Produktion von Büropapier mit einer Zielweiße von 100 %ISO. Als Rohstoff wird überwiegend sortiertes Büropapier (2.05.00 nach Altpapiersortenliste DIN EN 643:2014-11) eingesetzt. Der Deinkingschlamm aus diesen Sorten ist füllstoffreich und enthält größtenteils holzfreie, d. h. vollständig delignifizierte Faserbruchstücke und Faserfeinstoffe.

Die Probe DS3 stammt aus der Herstellung von Hygienepapier (Tissue) auf Basis von 100% Altpapier. Hierfür werden höherwertige Altpapiersorten mit einem hohen Anteil an gebleichten Zellstoff-Fasern verwendet. Um eine hohe Reinheit des Endprodukts zu gewährleisten, werden bei der Altpapieraufbereitung zu Hygienepapier möglichst sämtliche Füllstoffe in einer gesonderten Wäsche entfernt. Ebenso wird versucht, durch intensive Sortierung den Faserfeinstoffanteil im Endprodukt gering zu halten. Es ist also davon auszugehen, dass sich ein Deinkingschlamm aus der Herstellung von Hygienepapier von Schläm-
men aus der Herstellung von Büropapier unterscheidet. Die Probe DS3 umfasst die Rejekte aus der Sortierung, der Flotation und der Wäsche.

Zur Charakterisierung der Schlämme wurden diese, wie bereits beschrieben, gefriergetrocknet. Trockengehalt und pH-Wert der Schlämme wurden an den frischen Proben bestimmt. Wie aus Tabelle 5 hervorgeht, unterscheiden sich die Schlämme deutlich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung.

Eigenschaften	DS1	DS2	DS3
pH-Wert	7,3	7,5	7,1
Trockengehalt [%] a	2,7	4,4	1,7
Acaba [%] b	50.0	60.9	40.1
Asche $[\%]^{\circ}$	59,2	02,0	42,1
$CaCO_3 [\%]^{D, c}$	35,9	44,5	37,5
TiO <sub>2</sub> [%] <sup>b, c</sup>	35,1	20,2	22,7
Kohlenhydrate [%] <sup>b</sup>	12,7	21,6	50,3
Lignin [%] <sup>b</sup>	11,8	5,5	5,8
Hoizwort [MI/leg]h	61		8 0
Heizweit [MJ/Kg]~	0,1	5,5	0,2
Gemessene Fasern [pcs/mg] <sup>b</sup>	463	569	1.941
Mittlere Faserlänge [mm]	1,3	0,9	0,9
Faserfeinstoff [%] <sup>b</sup>	5,5	7,1	5,1

**Tabelle 5.** Eigenschaften der untersuchten Deinkingschlämme (übersetzt aus Steffen et al., 2017b. Copyright © 2017 Informa UK Limited).

<sup>a</sup> bezogen auf Frischmasse (FM).

<sup>b</sup> bezogen auf atro.

<sup>c</sup> Gehalte an CaCO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> wurden aus den Gehalten an Ca<sup>2+</sup>- und Ti<sup>4+</sup>-Ionen berechnet.

Alle drei DS-Proben zeigen mit bis zu 62,8% hohe Aschegehalte, was sich mit Angaben aus der Literatur (Méndez et al., 2009; Ouadi et al., 2012; Mäkinen et al., 2013; Elloumi et al., 2016; Ridout et al., 2016) und den eigenen Ergebnissen aus dem Labor (Kapitel 4.1.2) deckt. Ein Großteil der Anorganik besteht aus CaCO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub>, die bei der Papierherstellung als Additive eingesetzt werden, um u.a. die Oberflächeneigenschaften des Papiers zu verbessern. Die Probe DS3 hat mit 42,1% einen deutlich geringeren Aschegehalt als die Proben DS1 und DS2. Dies könnte bei einer enzymatischen Behandlung von Vorteil sein, da, wie bereits in Kapitel 2.5.2 diskutiert, der Aschegehalt einen negativen Einfluss auf die Enzymaktivität haben kann. Dies gilt besonders dann, wenn auf den Einsatz von pH-Puffern oder das aufwendige Absäuern der Schlämme verzichtet wird. Das Vorhandensein der anorganischen Füllstoffe sorgt auch dafür, dass der Heizwert der Schlämme mit 6,1–8,2 MJ/kg atro recht niedrig ausfällt. Ähnliche Werte wurden von Lou et al. (2012), Ouadi et al. (2013), Faubert et al. (2016) und Ridout et al. (2016) berichtet.

Die Faserfraktion der Schlämme wird in Tabelle 5 durch den Gehalt and Kohlenhydraten und Lignin sowie durch die Daten der Faseranalyse beschrieben. Mit einer Summe von 56,1% zeigt die Probe DS3 den höchsten Faseranteil. Die Anzahl an gemessenen Fasern ist bei DS3 mehr als dreimal so hoch wie bei den Proben DS1 und DS2. Dies liegt vor allem an der Wäsche, die bei der Herstellung von Hygienepapieren aus Altpapier durchgeführt wird. Dabei werden nicht nur Füllstoffe, sondern auch vermehrt Faserfeinstoffe ausgetragen (Bajpai, 2013). Der Ligningehalt der Probe DS1 ist mit 11,8% doppelt so hoch wie bei den Proben DS2 und DS3. Zudem ist der Kohlenhydratgehalt mit 12,7% sehr niedrig. Die Fasern im Schlamm DS1 sind demnach stark lignifiziert. Dies war zu erwarten, da die bei DS1 verwendeten AP-Sorten (u.a. Deinkingware) eher holzhaltige Fasern enthalten. Für eine enzymatische Behandlung spielt der Ligningehalt des Substrats eine entscheidende Rolle, wie bereits ausführlich in Kapitel 2.5.2 beschrieben.

Auffällig bei allen drei DS-Proben ist der vergleichsweise geringe Faserfeinstoffanteil. Dieser liegt zwischen 5 und 7%. Yin et al. (2016) analysierten in ihrer Arbeit Schlämme aus der Herstellung von Zeitungsdruck und geben einen Feinstoffgehalt von 76,1% an. Ein gleiches Bild ergibt sich bei Betrachtung der mittleren Faserlänge. Diese liegt bei den eigenen Untersuchungen zwischen 0,9 und 1,3 mm, während bei Yin et al. (2016) eine mittlere Faserlänge von 0,2 mm gemessen wurde. Das Verhältnis von Lang- und Kurzfasern sowie das Vorhandensein von Faserfeinstoffen spielen eine wichtige Rolle bei der Schlammentwässerung (Mäkinen et al., 2013).

Im Folgenden soll zunächst auf die Auswirkung einer enzymatischen Behandlung hinsichtlich der Änderungen in der Fasermorphologie und der Hydrolyseausbeute eingegangen werden. Im Anschluss (Kapitel 4.2.3) wird die Entwässerbarkeit der enzymatisch behandelten Schlämme untersucht und bewertet sowie ein Zusammenhang zwischen Fasermorphologie und Entwässerbarkeit hergestellt.

Die Versuchsbedingungen der enzymatischen Behandlung orientierten sich an den realen Betriebsbedingungen einer Papierfabrik. Stoffdichte und pH-Wert der gelieferten Schlämme wurden für die Versuche deshalb nicht verändert. Die Ansätze wurden in einem Wasserbad auf 45 °C temperiert und anschließend die Enzymlösung in Dosierungen von 5, 10 und 15 FPU/g (atro) DS zugegeben. Die Flaschen wurden dann für eine bestimmte Reaktionszeit auf einen Rollenmischer in einem temperierten Inkubator gelegt. Blindwert-Proben (ohne Zusatz von Enzym) wurden auf die gleiche Art und Weise behandelt. Nach Beendigung der Hydrolyse wurden die Ansätze schnell abgekühlt, um eine weitere Reaktion zu stoppen. Ein Aliquot des Probenansatzes wurde dann filtriert, um die Hydrolyseausbeute zu bestimmen. Ein weiterer Teil wurde gefriergetrocknet, um später daran fasermorphologische Untersuchungen mittels FiberLab durchzuführen. Die verbliebene Menge der Ansätze wurde dann jeweils für Versuche zur Entwässerbarkeit genutzt. Weitere Information zu den Bedingungen der enzymatischen Behandlung sowie zur Berechnung der Hydrolyseausbeute finden sich in der vorgelegten Veröffentlichung (Steffen et al., 2017b).

Zunächst wurde eine Versuchsreihe mit der Probe DS2 durchgeführt. Hierbei wurden unterschiedliche Inkubationszeiten (2, 4, 6, 24 und 48 h) und Enzym-Dosierungen (5, 10 und 15 FPU/g (atro) DS) verwendet. In Abbildung 20 sind die Änderungen der Fasereigenschaften von DS 2 sowie die Hydrolyseausbeuten nach enzymatischer Behandlung dargestellt. Generell wird deutlich, dass bei der höchsten Enzym-Dosis von 15 FPU/g (atro) DS die größten Veränderungen hinsichtlich Hydrolyseausbeute und Fasermorphologie auftreten.

In dem Zeitraum 2 bis 6 h steigt die Hydrolyseausbeute bei allen gewählten Enzym-Dosierungen an und erreicht Werte von 17,3 bis 56,2% (Abb. 20a). Verlängert man allerdings die Inkubationszeit auf 24 oder sogar 48 h, fällt die Ausbeute an gelösten Monosacchariden rapide ab. Bei allen gewählten Enzym-Dosierungen sinkt die Hydrolyseausbeute bei 24 h auf etwa 7%. Da die DS-Proben vor der enzymatischen Behandlung nicht sterilisiert wurden, ist es möglich, dass in den Schlämmen vorhandene Mikroorganismen die Monosaccharide metabolisiert haben. Dies wurde auch von Kang et al. (2010) und Lu et al. (2010) beobachtet.



**Abb. 20.** Einfluss der enzymatischen Behandlung von DS2 bei unterschiedlichen Enzym-Dosierungen und Inkubationszeiten auf Hydrolyseausbeute (a), mittlere Faserlänge (b), Feinstoffgehalt (c) und Anzahl gemessener Fasern (d) (übersetzt aus Steffen et al., 2017b. Copyright © 2017 Informa UK Limited).

Somit wird deutlich, dass kurze Inkubationszeiten nicht nur möglich, sondern vielleicht sogar von Vorteil sind. Betrachtet man die Veränderungen der Fasereigenschaften nach enzymatischer Behandlung, zeigt sich, dass bei Inkubationszeiten von mehr als 6 h ein verstärkter Faserabbau stattfindet. Die mittlere Faserlänge fällt selbst bei der niedrigsten Enzym-Dosis von 5 FPU/g (atro) DS deutlich ab (Abb. 20b). Gleichzeitig steigt der Feinstoffgehalt stark an (Abb. 20c). Die Anzahl an gemessenen Fasern nimmt rapide ab (Abb. 20d). Interessanterweise steigt bei einer Inkubationszeit von 48 h die mittlere Faserlänge wieder an. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte sein, dass längere, stark lignifizierte Fasern nicht enzymatisch abgebaut werden können und somit im DS verbleiben, während kürzere Faserl und Feinstoffe hydrolysiert werden. Dadurch verschiebt sich die mittlere Faserlänge wieder auf ein höheres Niveau.

Auf Basis dieser Ergebnisse wurden weitere Untersuchungen mit den Proben DS1 und DS3 bei konstanter Enzym-Dosis von 15 FPU/g (atro) DS durchgeführt. Die Inkubationszeit wurde variiert (2, 4, 6 und 8 h). Abbildung 21 zeigt die Änderungen der Fasereigenschaften von den Proben DS1, 2 und 3 sowie die Hydrolyseausbeuten nach enzymatischer Behandlung. Bezüglich der Hydrolyseausbeute ergab sich für jede DS-Probe ein anderer Trend (Abb. 21a). Während bei DS1 bereits nach 2 h die maximale Kohlenhydratausbeute erhalten wurde, konnte diese bei DS2 erst nach 6 h erzielt werden. Für DS3 wurde während der gewählten Behandlungszeiten noch kein Maximum der Hydrolyseausbeute erreicht. Bei der Probe DS1 konnte ähnlich wie zuvor bei der Probe DS2 beobachtet werden, dass bei Überschreiten einer gewissen Inkubationszeit die Hydrolyseausbeute wieder sinkt. Nach 8 h lag die Hydrolyseausbeute von DS1 bei 9% und fiel somit um knapp 25 Prozentpunkte niedriger aus als bei einer Behandlungsdauer von 2 h. Grund hierfür könnte, wie zuvor erwähnt, ein mikrobieller Abbau der gelösten Monosaccharide sein, da die Proben vor der enzymatischen Behandlung nicht sterilisiert wurden.

Diese und die Ergebnisse der vorherigen Versuchsreihe deuten an, dass weder ein erhöhter bzw. neutraler pH-Wert während der enzymatischen Behandlung noch das Vorhandensein anorganischer Partikel sowie stark lignifizierter Faserstrukturen (DS1) eine inhibierende Wirkung auf den hydrolytischen Abbau der Faserfraktion zu Monosacchariden haben.



**Abb. 21.** Einfluss der enzymatischen Behandlung von DS1, 2 und 3 mit 15 FPU/g (atro) DS und unterschiedlichen Inkubationszeiten auf Hydrolyseausbeute (a), mittlere Faserlänge (b), Feinstoffgehalt (c) und Anzahl gemessener Fasern (d) (übersetzt aus Steffen et al., 2017b. Copyright © 2017 Informa UK Limited).

Die Fasereigenschaften der DS-Proben ändern sich durch die enzymatische Behandlung mit 15 FPU/g (atro) DS wie folgt. Mit zunehmender Inkubationszeit sinkt die mittlere Faserlänge von allen Proben um etwa 0,5 mm (Abb. 21b). Bei der Probe DS1 steigt die mittlere Faserlänge allerdings bei einer Verlängerung der Inkubationszeit von 6 auf 8 h wieder geringfügig an. Dies wurde zuvor auch bei der Probe DS2 und einer Inkubationszeit von 24 h beobachtet. Dies könnte, wie bereits zuvor erläutert, darauf zurückzuführen sein, dass längere, stark lignifizierte Fasern nicht enzymatisch abgebaut wurden. Sie verbleiben somit im DS, während kürzere Fasern und Feinstoffe hydrolyisiert werden. Dadurch verschiebt sich die mittlere Faserlänge wieder auf ein höheres Niveau. Der Faserfeinstoffgehalt steigt bei allen Proben mit zunehmender Inkubationszeit an (Abb. 21c). Die größte Zunahme war bei der Probe DS2 zu beobachten. Hier erhöhte sich der Feinstoffgehalt von 7,1 auf 43,6%. Znisdarsic-Plazl et al. (2009) untersuchten in ihrer Arbeit den Einfluss von enzymatischen Behandlungen mit unterschiedlichen Cellulase-Präparaten auf die Fasereigenschaften von gebleichten Zellstoffen. Auch sie konnten deutliche Veränderungen in der Faserlänge und im Feinstoffgehalt feststellen.

#### 4.2.3 Entwässerung von enzymatisch behandelten Deinkingschlämmen

Das Entwässerungsverhalten von unbehandelten und enzymatisch behandelten Deinkingschlämmen wurde zunächst mit Hilfe des Geräts Mütek DFR-05 untersucht (Versuchsaufbau: Anhang 2). Dieses Gerät wird häufig benutzt, um das Entwässerungsverhalten von Schlämmen aus der Abwasseraufbereitung zu testen und den Einsatz von Flockungsmitteln zu optimieren (BTG, 2017). Die zu prüfenden Schlammsuspensionen (jeweils 1 L bei einer SD von 0,75%) wurden in eine Rührkammer gefüllt, für 10 s einer Scherung von 700 U/min ausgesetzt und anschließend über ein Sieb mit einer Maschenweite von 0,17 mm filtriert. Das Filtratgewicht wurde gravimetrisch über eine Entwässerungszeit von 120 s erfasst. Als Ergebnis erhält man die Dynamik der Entwässerung in Form einer Kurve (Anhang 3). Zur Bewertung der Entwässerungsleistung wurde das Filtratgewicht nach einer Entwässerungszeit von 60 s herangezogen, ähnlich wie bei Zhang et al. (2013), Chen et al. (2015b), Miranda et al. (2016) und Balea et al. (2017). In Abbildung 22a sind die Filtratgewichte der unbehandelten und mit 15 FPU/g (atro) DS enzymatisch behandelten Proben nach Entwässerung im Mütek DFR-05 dargestellt. Zunächst fällt auf, dass sich die unbehandelten DS-Proben hinsichtlich Filtrierbarkeit stark unterscheiden (Abb. 22a; 0 h). Die Probe DS3 zeigt hier mit 806 g das höchste Filtratgewicht, d. h. eine schnelle Entwässerung. Die Proben DS1 und DS2 liegen mit 403 bzw. 551 g auf einem deutlich niedrigerem Niveau. Das bedeutet, sie lassen sich schwerer entwässern.



**Abb. 22.** Einfluss der enzymatischen Behandlung auf die Entwässerbarkeit der DS-Proben. Filtratgewicht nach Entwässerung mit dem Mütek DFR-05 (a). Trockengehalt (TS) der Filterkuchen nach Entwässerung mit der Druckfiltrationszelle (b). Die enzymatischen Behandlungen erfolgten mit 15 FPU/g (atro) DS bei unterschiedlicher Inkubationszeit (übersetzt aus Steffen et al., 2017b. Copyright © 2017 Informa UK Limited).

Das unterschiedliche Entwässerungsverhalten der unbehandelten DS-Proben ist vermutlich auf die Fasereigenschaften und besonders den Fasergehalt der jeweiligen Probe zurückzuführen. Die Proben DS2 und DS3 unterscheiden sich kaum bezüglich mittlerer Faserlänge (0,9 mm) und Faserfeinstoffgehalt (7,1 bzw. 5,1%; Abb. 21b, c; 0 h). Allerdings ist der Fasergehalt bzw. die Anzahl an gemessenen Fasern in der Probe DS3 mit 1.941 pcs/mg mehr als dreimal so hoch wie in der Probe DS2 mit 569 pcs/mg (Abb. 21d; o h). Außerdem ist der Anteil an anorganischen Partikeln bei DS3 mit 42,1% wesentlich geringer als bei DS2 mit 62,8% (Tabelle 5). Der höhere Faseranteil bei gleichzeitig geringerem Aschegehalt könnte zu einer schnelleren Filtration der Probe DS3 beigetragen haben. Ähnliches wurde auch schon von Gavrilescu (2008) beobachtet.

Die enzymatische Behandlung führte bei den Proben DS1 und DS2 zu einer geringfügigen Veränderung der Entwässerbarkeit im Mütek DFR-o5. Nach 8 h enzymatischer Behandlung nahm das Filtratgewicht um 12,2% (DS1) bzw. 9,8% (DS2) zu. Eine ganz andere Entwicklung wurde bei der Probe DS3 beobachtet. Nach 2h enzymatischer Behandlung stieg das Filtratgewicht zunächst leicht an. Mit Verlängerung der Behandlungsdauer fiel das Filtratgewicht dann allerdings deutlich ab, d. h. die Entwässerbarkeit verschlechterte sich zunehmend. Nach 8 h enzymatischer Behandlung lag das Filtratgewicht der Probe DS3 bei 445 g, was einem Abfall von 49,3% entspricht. Da die Probe DS3 den höchsten Fasergehalt aufweist, wurde durch die enzymatische Behandlung nicht nur der Anteil, sondern vor allem die Menge an Faserfeinstoffen am stärksten erhöht (vgl. Abb. 21c, d). Die hohe Anzahl an Feinstoffen führte dann zu einer schnellen Verstopfung des Siebs und somit zu einer Abnahme des Filtratgewichts. Ein ähnlicher Effekt wurde auch von Mowla et al. (2013) beobachtet.

Bei Entwässerungsversuchen mit dem Mütek DFR-05 wird, wie zuvor erwähnt, für alle Proben die gleiche Stoffdichte eingestellt, um die Ergebnisse miteinander vergleichen zu können. Man bekommt folglich "normierte" Entwässerbarkeitswerte. Ein wesentlicher Nachteil hiervon ist, dass diese Werte nicht direkt mit der "realen" Entwässerung auf einer industriellen Anlage in Beziehung gesetzt werden können. Lediglich für die Abschätzung der Performance bei einer drucklosen Entwässerung (wie z. B. auf Siebtischen) könnten die Ergebnisse aus den Versuchen mit dem Mütek DFR-05 herangezogen werden.

Um das Entwässerungsverhalten der Schlämme unter Druck zu simulieren und so Werte zur Abschätzung möglicher Endtrockengehalte auf einer Schlammpresse zu bekommen, wurden weitere Untersuchungen mit einer Druckfiltrationszelle durchgeführt (Versuchsaufbau: Anhang 2). In Anlehnung an Olivier und Vaxelaire (2004), Ginisty et al. (2013), Girault et al. (2015) und Koponen et al. (2016) wurden hierfür 100 mL der zu prüfenden Schlammsuspensionen in die Zelle gegeben, in der sich am Boden ein Filterpapier befand. Die Zelle wurde dann verschlossen und mit Druck (ca. 6 bar) beaufschlagt. Die Filtration wurde bis zum Aufbrechen des Filterkuchens, d. h. bis zum Austreten von Luft aus der Zelle durchgeführt. Zur Bewertung der Entwässerungsleistung wurde der Trockengehalt des Filterkuchens gravimetrisch bestimmt.

In Abbildung 22b sind die Trockengehalte (TS) der Filterkuchen unbehandelter und enzymatisch behandelter DS-Proben dargestellt. Hierbei ergibt sich ein ganz anderes Bild im Vergleich zu den Versuchen mit dem Mütek DFR-05. Die Proben DS1 und DS2 können im unbehandelten Zustand zu deutlich höheren Endtrockengehalten abgepresst werden als die Probe DS3. Daraus lässt sich ableiten, dass ein höherer Fasergehalt, wie in der Probe DS3, zwar zu einer besseren bzw. schnelleren Filtrierbarkeit beiträgt, aber nicht automatisch einen höheren Endtrockengehalt auf einer Schlammpresse liefert.

Durch die enzymatische Behandlung mit 15 FPU/g (atro) DS kann der Trockengehalt der Filterkuchen deutlich erhöht werden. Mit einer Zunahme von 14,4 Prozentpunkten wird hier der beste Wert von der Probe DS3 nach 8 h Inkubationszeit erreicht. Die Probe DS2 erreicht bereits nach 6 h Inkubationszeit eine Zunahme von 13,9 Prozentpunkten. Bei der Probe DS1 erhöht sich der Endtrockengehalt nach 6 h Inkubationszeit um 10,5 Prozentpunkte. Die Entwässerbarkeit bzw. der Trockengehalt des Schlamms nach dem Pressen wird im Wesentlichen durch die Komprimierbarkeit des Filterkuchens beeinflusst. Dies konnte besonders bei der Probe DS3 festgestellt werden. Die unbehandelte Probe zeigte nach dem Pressen einen relativ "hohen" Filterkuchen und eine poröse Kuchenstruktur. Nach enzymatischer Behandlung, wodurch die Fasern im Schlamm gekürzt wurden, war der Filterkuchen von DS3 deutlich "flacher", die Kuchenstruktur insgesamt homogener und der Endtrockengehalt entsprechend höher.

Diese Ergebnisse sind sehr positiv, widersprechen aber der gängigen Meinung der Literatur, dass sich ein hoher Faserfeinstoffanteil negativ auf die Entwässerbarkeit auswirkt. Durch eine enzymatische Behandlung sollen die Feinstoffe eigentlich abgebaut und so das Entwässerungsverhalten verbessert werden (vgl. Kapitel 2.5.2). Somit geben die erzielten Ergebnisse Anlass, bisherige Arbeiten in diesem Bereich neu zu diskutieren und zu bewerten. Lediglich die Studie von Lu et al. (2011) bekräftigt die eigenen Ergebnisse, dass durch eine enzymatische Behandlung die Faserkomponenten im Schlamm in kleinere Einheiten zerlegt werden und dadurch beim Pressen ein kompakterer Filterkuchen mit höherem Trockengehalt erzeugt werden kann.

Die Ergebnisse aus diesem und dem vorherigen Kapitel (4.2.2) zeigen, dass durch eine enzymatische Behandlung von Deinkingschlämmen deren Fasereigenschaften und Entwässerbarkeit stark verändert werden. Ebenfalls wurde deutlich, dass jede DS-Probe unterschiedlich auf die Behandlung anspricht. Die Beziehung von Fasereigenschaften und Entwässerbarkeit ist also sehr substratspezifisch. In der Literatur wird dieses Thema sehr kontrovers diskutiert, insbesondere der Einfluss von Faserfeinstoffen auf die Entwässerbarkeit (Lu et al., 2011; Verma et al., 2016). Im Folgenden soll daher die Korrelation von Entwässerbarkeit und Fasereigenschaften der DS-Proben nach enzymatischer Behandlung betrachtet werden. Abbildung 23 zeigt hierzu Veränderungen im Trockengehalt des Filterkuchens als Funktion von Faserlänge und Faserfeinstoffgehalt.

Bei den Proben DS1 und DS3 korreliert die Abnahme der Faserlänge durch die enzymatische Behandlung sehr gut mit der Zunahme an Trockengehalt des Filterkuchens, was sich in Korrelationskoeffizienten von  $R^2 = 0.96$  (DS1) und  $R^2 = 0.90$  (DS3) widerspiegelt. Somit konnte nachgewiesen werden, dass es bei diesen Proben einen direkten, messbaren Zusammenhang zwischen Faserkürzung und Entwässerbarkeit gibt. Bei der Probe DS2 zeigte sich hingegen eine relativ schwache Korrelation mit  $R^2 = 0,66$ . Dies ist im Wesentlichen auf den Versuchspunkt bei 8 h zurückzuführen. Bei dieser Inkubationszeit sank die Faserlänge von DS2 weiter von 0,43 (6 h) auf 0,37 mm (Abb. 21b). Der Trockengehalt des Filterkuchens nahm allerdings nicht entsprechend zu, sondern verringerte sich von 72,4% (6 h) auf 65,3% (Abb. 22b). Aus Abbildung 21a geht hervor, dass für DS2 bei 8 h die Hydrolyseausbeute geringer ist als bei 6 h. Wie zuvor schon diskutiert, kann bei Überschreiten einer gewissen Inkubationszeit eine Verstoffwechselung der gelösten Monosaccharide durch im Schlamm vorhandene Mikroorganismen stattfinden. Hierbei werden sogenannte extrazelluläre polymere Substanzen (EPS) gebildet, die wiederum eine Struktur mikrobieller Agglomerate wie Biofilme ermöglichen. Bei Klärschlämmen führt eine Zunahme an EPS generell zu einer Verschlechterung der Entwässerbarkeit (Sheng et al., 2010).



Abb. 23. Beziehung zwischen Endtrockengehalt nach Entwässerung und Fasereigenschaften der DS-Proben nach enzymatischer Behandlung mit 15 FPU/g (atro) DS und unterschiedlichen Inkubationszeiten (übersetzt aus Steffen et al., 2017b. Copyright © 2017 Informa UK Limited).

Zusätzlich wurde die Korrelation der Faserfeinstoffgehalte mit den Trockengehalten des Filterkuchens geprüft. Bei den Proben DS1 und DS3 konnte ein linearer Zusammenhang zwischen Feinstoffgehalt und Trockengehalt des Filterkuchens mit relativ hohen Korrelationskoeffizienten von R<sup>2</sup> = 0,89 (DS1) und R<sup>2</sup> = 0,98 (DS3) festgestellt werden. Dieses Ergebnis unterstützt die These von Lu et al. (2011), nach der eine Faserkürzung bzw. Feinstofferzeugung durch enzymatische Behandlung einen positiven Effekt auf die Entwässerbarkeit hat. Eine Ausnahme bildet erneut die Probe DS2 mit einem Korrelationskoeffizienten von R<sup>2</sup> = 0,52. Auffällig ist wieder der Versuchspunkt bei 8 h Inkubationszeit. Hier erhöhte sich der Feinstoffgehalt zwar von 36,8 auf 43,6% (Abb. 21c), der Trockengehalt des Filterkuchens nahm aber um 7,1 Prozentpunkte ab (Abb. 22b). Würde man diesen Versuchspunkt ausschließen bzw. nicht berücksichtigen, ergeben sich deutlich höhere Korrelationskoeffizienten für DS2 von R<sup>2</sup> = 0,97 (Faserlänge  $\leftrightarrow$  TS Filterkuchen) und R<sup>2</sup> = 0,99 (Feinstoffgehalt  $\leftrightarrow$  TS Filterkuchen). Dies verdeutlicht, dass die Wirksamkeit der enzymatischen Behandlung sehr substratspezifisch ist und daher für den jeweiligen Deinking-Prozess, den entstehenden Schlamm und dessen Fasereigenschaften optimiert werden muss.

# 4.3 Technologische und wirtschaftliche Aspekte der vorgestellten Biotechnologiekonzepte

Eine Bewertung der technologischen Umsetzbarkeit sowie der wirtschaftlichen Machbarkeit der vorgestellten biotechnologischen Behandlungskonzepte stand nicht im Vordergrund dieser Arbeit. Vielmehr ging es um das Erheben von wichtigen Basisdaten zur Zusammensetzung der Deinkingschlämme sowie den Einfluss der identifizierten Hauptkomponenten auf das jeweilige Behandlungsverfahren. Nichtsdestotrotz soll im Folgenden anhand dieser Daten eine erste Einschätzung zu einer möglichen Übertragung in den industriellen Maßstab vorgenommen werden.

#### 4.3.1 Anaerobe Vergärung von Deinkingschlämmen zur Biogaserzeugung

In den Kapiteln 4.1.2 und 4.1.3 wurde das Biogaspotenzial von Deinkingschlämmen anhand von Labor-Gärversuchen ermittelt. Hieraus lassen sich erste Abschätzungen zur Energiegewinnung bzw. zu den Erlösen aus der anaeroben Vergärung von Deinkingschlämmen zu Methan ableiten und mit anderen gängigen Substraten zur Biogaserzeugung vergleichen.

Aus den Untersuchungen mit Labor-Deinkingschlämmen (Publikation II) ging hervor, dass bezogen auf die Menge an erzeugtem Deinkingstoff (atro) zwischen 11 und 18% Deinkingschlamm anfallen. Dies hängt vor allem von der eingesetzten AP-Sorte ab. Ähnliche Angaben wurden von Elloumi et al. (2016) gemacht (bis zu 15% DS). 2016 lag die Produktionskapazität von Deinking-Anlagen in

Deutschland bei 5,7 Millionen Tonnen (VDP, 2017a). Daraus ergibt sich ein theoretisches stoffliches Verwertungspotenzial von 627.000 bis 1 Million Tonnen (atro) DS pro Jahr. 2013 lag die ausgewiesene Menge an Deinkingschlämmen in Deutschland bei 744.000 Tonnen (atro) (Bienert und Persin, 2018). Aufgrund der über die letzten Jahre konstant gebliebenen Altpapiereinsatzquoten und der gleichzeitig schlechter werdenden Altpapierqualität (Kapitel 2.1) kann mit einem weiteren Anstieg im DS-Aufkommen gerechnet werden. Für die Umsetzung zu Biogas ist der vergärbare organische Anteil der Schlämme relevant. Bei Verwendung von hochwertigen AP-Sorten, wie z. B. in den eigenen Untersuchungen AP100, ergibt sich eine Menge an theoretisch vergärbarer Organik von etwa 279.000 Tonnen pro Jahr<sup>6</sup>. Mit 280 m<sup>3</sup> Methan/t oTS konnte die höchste Methanausbeute aus der Vergärung des Labor-Deinkingschlamms DS100 erzielt werden. Verrechnet mit der Menge an theoretisch verfügbarer Organik, ergibt sich ein Methanpotenzial von 78 Millionen m<sup>3</sup> Methan pro Jahr. Das entspricht einem Energiegehalt von 3.100 TJ/Jahr<sup>7</sup>. Dieser würde ausreichen, um etwa 8% des Energiebedarfs (Strom und Wärme) deutscher Deinking-Fabriken zu decken (Suhr et al., 2015; VDP, 2017a).

Wie sich die Situation in einer einzelnen altpapierverarbeitenden Fabrik darstellen kann, soll am Beispiel einer industriellen Deinking-Anlage mittlerer Größe verdeutlicht werden. In einem Werk dieser Größenordnung liegt die zu vergärende Schlammmenge zwischen 700.000 und 1 Million m<sup>3</sup>/Jahr, d. h. zwischen 2.000 und 3.000 m<sup>3</sup>/Tag. Dies richtet sich ebenfalls nach der verwendeten AP-Sorte bzw. dem hergestellten Papierprodukt. Bei einem durchschnittlichen Organikgehalt von 4% (bezogen auf FM) ergibt sich eine Menge an theoretisch verfügbarer Organik von 84–126 m<sup>3</sup>/Tag. Beziffert man die mittlere Methanausbeute auf 200 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> Organik, erhält man ein Methanpotenzial von 16.800–25.200 m<sup>3</sup>/Tag. Der Methangehalt im Biogas bei der Vergärung von Deinkingschlämmen liegt durchschnittlich bei 60%. Das Biogaspotenzial liegt also zwischen 28.000 und 42.000 m<sup>3</sup> pro Tag. Zum Vergleich soll die Biogasanlage im Klärwerk Hamburg in Köhlbrandthöft betrachtet werden. Dort werden täglich bis zu 4.000 m<sup>3</sup> Klärschlamm verarbeitet und zu Biogas umgesetzt. Von der Größenordnung her also vergleichbar mit dem hier skizzierten Praxisbei-

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> 5,7 Mio. t Deinkingstoff (DIP)/Jahr; AP100: 13,4% DS/t DIP; DS100: 36,5% Organikgehalt.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Dichte von Methan: 0,716 kg/m<sup>3</sup>; oberer Heizwert von Methan: 55,5 MJ/kg.

spiel. Allerdings liegt die Biogasausbeute mit 95.000 m<sup>3</sup> pro Tag deutlich höher als bei der Vergärung von Deinkingschlämmen (Hamburg Wasser, 2018).

Beim Vergleich der Methanausbeute von Deinkingschlämmen mit weiteren gängigen Substraten zur Biogaserzeugung, wie z. B. Gülle, Maissilage oder Weizenstroh, schneiden die Deinkingschlämme relativ gut ab (Abb. 24). Insbesondere bei der Verwendung von hochwertigen, ligninfreien AP-Sorten (AP100) können mit bis zu 280 L Methan/kg oTS hohe Ausbeuten erzielt werden.



**Abb. 24.** Vergleich der mittleren Methanausbeuten ausgewählter Substrate zur Biogaserzeugung. Die Fehlerbalken repräsentieren das Ausbeute-Spektrum aus unterschiedlichen Quellen (<sup>1)</sup> Steffen et al., 2017a; <sup>2)</sup> Dai et al., 2013; <sup>3)</sup> Kafle und Chen, 2016; <sup>4)</sup> Bruni et al., 2010; <sup>5)</sup> Oliva-Merencio et al., 2015; <sup>6)</sup> Brown et al., 2012; <sup>7)</sup> Ge et al., 2016; <sup>8)</sup> Triolo et al., 2012).

Allerdings muss man bei diesem Vergleich berücksichtigen, dass sich die angegebenen Werte auf die Menge an organischer Trockensubstanz (oTS) beziehen. Der Anteil an Anorganik in Deinkingschlämmen ist mit bis zu 63% (DS 100; bezogen auf atro) sehr hoch. Da diese Fraktion nicht zur Biogaserzeugung beiträgt, aber sehr wohl einen Massenanteil darstellt, reduziert sich die Methanausbeute drastisch, wenn man sie auf die Frischmasse (inkl. Wasser und Anorganik) bezieht. Würde man Deinkingschlämme mit einem Trockengehalt von 5% vergären, bestände 1 Tonne Frischmasse DS zu 95% aus Wasser, zu 3% aus anorganischen Partikeln und zu weniger als 2% aus potenziell vergärbarer Organik. Das zeigt deutlich, dass eine technologische und vor allem wirtschaftliche Umsetzung bzw. Implementierung einer Vergärungsstufe in den Deinking-Prozess nur sinnvoll ist, wenn man den Trockengehalt der Schlämme vor der Vergärung erhöhen kann. Womöglich wäre es sogar lohnenswert, den Gärprozess nicht als Nassfermentation (0,5–15% TS), sondern als Trockenfermentation (> 15% TS) auszulegen. Wenn die hierfür nötigen Entwässerungsaggregate im Werk schon vorhanden sind, ergeben sich einige Vorteile. Zum einen wird dann weniger Energie benötigt, um die Biogasreaktor-Temperatur aufrecht zu erhalten. Viel entscheidender ist aber, dass so kleinere Reaktor-Volumina gewählt werden können und sich die spezifische Methanausbeute (bezogen auf Frischmasse) erhöht. Bei einem TS-Gehalt von z. B. 20% wird die gesamte Schlammmenge auf ein Viertel reduziert (im Vergleich zu 5% TS). Die Menge an potenziell vergärbarer Organik erhöht sich auf ca. 7% (bezogen auf FM). Bei Trockenfermentationen besteht allerdings das Risiko, dass sich Inhibitoren, wie z. B. Ammoniak oder flüchtige Fettsäuren, im Prozess anreichern und somit die Betriebsstabilität der Anlage gefährden (Ge et al., 2016).

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den genannten Substraten und Deinkingschlämmen liegt in der für das Erreichen der maximalen Methanausbeute benötigten Verweilzeit. Diese bedingt wiederum die hydraulische Verweilzeit (HRT; hydraulic retention time), d. h. die Zeitdauer, die ein zugeführtes Substrat rechnerisch im Mittel bis zu seinem Austrag im Fermenter verbleibt. Kafle und Chen (2016) nennen in ihrer Arbeit zur Vergärung von Gülle unterschiedlicher Herkunft Verweilzeiten von bis zu 44 Tagen, während Bruni et al. (2010) angeben, dass die maximale Methanausbeute bei der Vergärung von Maissilage nach etwa 4 Wochen, d. h. 28 Tagen erreicht wurde. Im Klärwerk Hamburg werden zur Vergärung von Klärschlämmen 20 Tage Verweilzeit angesetzt (Hamburg Wasser, 2018). In eigenen Untersuchungen zur Vergärung von industriellen Deinkingschlämmen im Labormaßstab (Kapitel 4.1.3) hat sich gezeigt, dass bereits nach 6 Tagen die maximale Methanausbeute erreicht werden konnte. Dies müsste natürlich in entsprechenden Upscale-Versuchen noch einmal bestätigt werden. Sollte dies der Fall sein, würde sich bei der Auslegung einer Biogasanlage das benötigte Reaktorvolumen bzw. die Anzahl der Reaktoren deutlich verringern und somit auch der Invest und die späteren Betriebskosten wesentlich kleiner ausfallen.

### 4.3.2 Enzymatische Behandlung von Deinkingschlämmen zur Verbesserung der Entwässerbarkeit

Im Kapitel 4.2.3 wurde die Entwässerung von enzymatisch behandelten Deinkingschlämmen untersucht. Hieraus lassen sich erste Schlüsse zum möglichen Einsparpotenzial ziehen.

Durch eine enzymatische Behandlung können wesentlich höhere Endtrockengehalte nach der Entwässerung der Schlämme erreicht werden (Publikation III). Als Beispiel wurde bei der Probe DS2 nach einer Behandlung über 6 h mit 15 FPU/g (atro) DS eine Erhöhung im Trockengehalt von 58,5 auf 72,4% erzielt (Abb. 22b), was eine Verringerung der zu entsorgenden Schlammenge (feucht) um 19% bedeutet. Bei einem jährlichen DS-Aufkommen in Deutschland von 445.000 Tonnen (feucht) und durchschnittlichen Entsorgungskosten von 27 €/t (VDP, 2017b), könnten durch eine enzymatische Behandlung der Deinkingschlämme jährlich 2,3 Millionen Euro an Entsorgungskosten eingespart werden.

Natürlich müssen die eingesparten Entsorgungskosten dem jeweiligen Enzym-Preis und der Enzym-Einsatzmenge sowie den Investitionskosten für Anlagenteile gegenübergestellt werden. Laut Herstellerangaben liegt der Preis für das Enzym-Präparat PET-TLX B bei etwa 0,10 €/L. Das ist vergleichbar mit den Angaben von Wang et al. (2013), der für das Enzym Cellic® CTec1 Kosten von 0,05€/L veranschlagt hat. Die in dieser Arbeit verwendete Einsatzmenge von 15 FPU/g (atro) DS entsprechen, unter Berücksichtigung der Enzymaktivität, 174,4 L/t (atro) DS. Bei einem jährlichen DS-Aufkommen von 276.000 t (atro) würden die Enzymkosten etwa 4,8 Millionen Euro betragen. Somit scheint der Ansatz einer enzymatischen Behandlung von Deinkingschlämmen zur Verbesserung der Entwässerbarkeit zurzeit aus wirtschaftlicher Sicht nicht attraktiv, selbst wenn man die Investitionskosten für Anlagenteile außer Acht lässt.

Dies kann sich natürlich ändern, wenn z. B. die Entsorgungssicherheit eines bestehenden Entsorgungsweges (Verwertung in der Ziegel- und Zementindustrie) gefährdet ist oder Engpässe entstehen. Generell würde eine Erhöhung der Entsorgungskosten für DS den Ansatz einer enzymatischen Behandlung sinnvoller bzw. wirtschaftlich attraktiver erscheinen lassen. Dasselbe gilt für den Fall, wenn die Enzymkosten sinken oder die Enzym-Einsatzmenge weiter reduziert werden kann. Letzteres wäre z. B. möglich, wenn ein Enzym mit vergleichbarer Wirkung auf die Entwässerbarkeit, dafür aber mit höherer FPU-Aktivität gefunden wird. Aus ökologischer Sicht ist der Ansatz der enzymatischen Behandlung in jedem Fall erstrebenswert, weil er eine Möglichkeit aufzeigt, ein bestehendes Abfall- bzw. Entsorgungsproblem anzugehen.

Eine Erhöhung des Endtrockengehalts nach der Entwässerung verringert nicht nur die zu entsorgende Schlammenge und somit die Entsorgungskosten, sondern erhöht auch den Heizwert der Schlämme. Dies ist vor allem bei einer werksinternen thermischen Verwertung durch Verbrennung von Bedeutung. Allerdings haben die Untersuchungen in dieser Arbeit auch gezeigt, dass bei einer enzymatischen Behandlung der Schlämme, je nach Behandlungsdauer, ein partieller Organikabbau stattfindet. Nach 8 h Behandlung mit 15 FPU/g (atro) DS wurden bei der Probe DS3 60,8% der im Schlamm vorhandenen Kohlenhydrate hydrolytisch abgebaut (Abb. 21a). Das entspricht 52,8% des Organikanteils. Durch diesen Organikabbau verringert sich natürlich der Heizwert der Schlämme. Eine Verbesserung der Energieeffizienz kann folglich nur mit einer deutlichen Erhöhung des Trockengehalts kompensiert werden. Hierzu müsste man den Heizwertgewinn (durch Erhöhung des Trockengehalts) dem Heizwertverlust (durch den partiellen Organikabbau) gegenüberstellen.

In diesem Zusammenhang muss auch berücksichtigt werden, dass sich durch den enzymatischen Abbau der Faserfraktion die organische Belastung des Prozessabwassers erhöht. Hierzu wurde an ausgewählten Filtraten aus Versuchen mit der Druckfiltrationszelle der CSB-Wert<sup>8</sup> bestimmt. Es zeigte sich, dass durch die enzymatische Vorbehandlung ein wesentlicher Anteil der in den Schlämmen vorhandenen Fasern zu Monosacchariden abgebaut wird und diese in den Filtraten nach der Entwässerung wiederzufinden sind. Je nach behandeltem Schlamm, erhöhte sich der CSB-Wert der Filtrate um den Faktor 1,4–2,1 (Anhang 4), was wiederum eine erheblich höhere Belastung für die biologische Abwasserreinigungsanlage bedeutet.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Der CSB-Wert kennzeichnet die Menge an Sauerstoff, welche zur Oxidation der gesamten im Wasser enthaltenen organischen Stoffe verbraucht wird.

## 5 Schlussfolgerungen und Ausblick

In dieser Arbeit wurden zwei Konzepte zur Verbesserung der Prozesseffizienz bei der Altpapieraufbereitung untersucht. Im Fokus stand hierbei die biotechnologische Behandlung von Deinkingschlämmen, um die zu entsorgende Menge von DS zu reduzieren. Idealerweise sollte eine alternative Nutzung der Schlämme gefunden werden, durch die zusätzlich Energie gewonnen werden kann.

Die anaerobe Vergärung der Deinkingschlämme zu Methan stellt in diesem Zusammenhang eine interessante Option dar, weil die Schlämme hierfür nicht aufwendig entwässert bzw. getrocknet werden müssen. Zunächst wurde die anaerobe Vergärung von gängigen Faserrohstoffen der Papierindustrie zu Methan untersucht. In dieser Studie konnte gezeigt werden, dass der Ligningehalt einen entscheidenden Einfluss auf die Vergärbarkeit und Methanausbeute hat. Ligninhaltige Faserstoffe, wie Holzschliff und TMP, ließen sich wesentlich schlechter anaerob abbauen als gebleichte und somit ligninfreie Papierzellstoffe. Anhand von Modell-Faserstoffen konnte zudem demonstriert werden, dass bei diesen Proben kein direkter linearer Zusammenhang zwischen Abbaubarkeit und Ligningehalt bestand. Vielmehr fand bei Überschreiten eines bestimmten Ligningehalts verstärkt eine lignin-induzierte Hemmung des anaeroben Abbaus der Kohlenhydrate statt und die Methanausbeute fiel unverhältnismäßig niedrig aus.

In weiterführenden Untersuchungen mit Labor-Deinkingschlämmen wurde festgestellt, dass die verwendeten Altpapiersorten beim Deinking einen direkten Einfluss auf die Zusammensetzung und Vergärbarkeit der Schlämme haben. Hierbei stand erneut der Ligningehalt der Faserfraktion der Schlämme im Vordergrund. Bei der Verwendung von "unteren" Altpapiersorten, wie z. B. Deinkingware (1.11.00 nach DIN EN 643:2014-11), entstehen Schlämme, die vorwiegend ligninhaltige Faserbruchstücke enthalten. Diese lassen sich nur bedingt anaerob abbauen und lieferten die geringsten Methanausbeuten. Kommen allerdings "bessere" Altpapiersorten, wie z. B. sortiertes Büropapier (2.05.00 nach DIN EN 643:2014-11), zum Einsatz, entstehen Schlämme mit größtenteils ligninfreiem Faseranteil. Diese Schlämme lassen sich deutlich besser anaerob abbauen und lieferten vergleichsweise hohe Methanausbeuten. Der Erfolg dieses Ansatzes hängt also stark vom Rohstoffeintrag des jeweiligen Deinking-Prozesses ab.

Generell konnte demonstriert werden, dass Deinkingschlämme in Batch-Gärversuchen erfolgreich zu Methan umgesetzt werden können. Im Unterschied zu anderen lignocellulosehaltigen Substraten, die zur Biogasproduktion eingesetzt werden, besitzen Deinkingschlämme zudem einen entscheidenden Vorteil. Durch die mechanische und chemische Vorbehandlung während des Papierherstellungs- und Recyclingprozesses ist die Faserstruktur in den Schlämmen viel zugänglicher für einen mikrobiellen Abbau. Für die anaerobe Umsetzung der Deinkingschlämme zu Methan waren nur sehr kurze Verweilzeiten von weniger als 10 Tagen nötig. Darüber hinaus konnten bei den Batch-Gärversuchen keine Lagphasen, d. h. kein verzögerter Beginn der Methanproduktion, beobachtet werden.

Die Studien zur anaeroben Vergärung haben auch gezeigt, dass bei der Verwendung von heterogenen Substraten ein neuer (rechnerischer) Ansatz für die Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit eines Substrats gefunden werden muss. Hierfür ist es wichtig, im Vorfeld nicht anaerob abbaubare Komponenten (wie z. B. Lignin) zu identifizieren und zu quantifizieren und sich anschließend nur auf die potenziell abbaubaren Substanzen zu beziehen.

Im Anschluss an diese Arbeit wird ein Upscale-Versuch zur kontinuierlichen Vergärung von Deinkingschlämmen angestrebt, der direkt in den Produktionsprozess einer industriellen Deinking-Anlage eingebunden werden soll. Noch offene Fragestellungen, wie z. B. gesicherter Biogasertrag im Langzeitbetrieb, Prozesslimitationen durch Bildung von Schwefelwasserstoff, Entwässerbarkeit der Gärreste, Sedimentationsverhalten im Biogasreaktor sowie Belastung der Filtrate, sollen so geklärt werden. Es besteht weiterhin Optimierungspotenzial hinsichtlich der Verkürzung der Verweilzeit und Erhöhung des Trockengehalts der Schlämme. Beide Faktoren sind entscheidend bei der Auslegung und Planung einer Biogasanlage.

Eine weitere interessante Option wäre die Co-Vergärung mit anderen Substraten bzw. die Beimischung von Deinkingschlämmen in bestehende Biogasanlagen, die z. B. auf Basis von tierischen Abfällen oder Klärschlämmen betrieben werden. So könnte ein Mangel oder Überschuss an gewissen Makro- und Mikronährstoffen ausgeglichen werden. Ein ausgeglichenes Nährstoffprofil ist essentiell für das Wachstum von Mikroorganismen. Bei einer Co-Vergärung von Deinkingschlämmen mit z. B. stickstoffreichen Substraten könnte ein "günstigeres" C/N-Verhältnis erreicht werden. Ebenso ist es denkbar, dass hemmende oder vielleicht sogar toxische Substanzen bei einer Co-Vergärung "verdünnt" werden und so an Einfluss verlieren. Aufgrund der genannten Faktoren wäre insgesamt mit einer Erhöhung der Biogasproduktion zu rechnen.

Der zweite Forschungsschwerpunkt dieser Arbeit lag auf der enzymatischen Behandlung von Deinkingschlämmen zur Verbesserung der Entwässerbarkeit. Zunächst wurde ein Enzym-Screening durchgeführt, um für die Behandlung von Deinkingschlämmen geeignete Präparate zu identifizieren. Es wurde angestrebt, ein oder mehrere Enzyme zu finden, die unter neutralen pH-Bedingungen aktiv sind, um so auf eine aufwendige Vorbehandlung der Schlämme verzichten zu können. Das Enzym PET-TLX B der Firma PaperEnzy-Tec zeigte von den untersuchten Präparaten die höchste Aktivität bei pH 7 und wurde daher für alle weiteren Untersuchungen verwendet. Hierfür wurden Schlammproben aus unterschiedlichen Deinking-Prozessen ausgewählt, um erneut den Einfluss der Schlammzusammensetzung abbilden zu können. Für die Behandlungen wurden die Reaktionsdauer und die Enzym-Einsatzmenge variiert.

Diese Studie hat gezeigt, dass eine enzymatische Behandlung der Deinkingschlämme erhebliche Änderungen der Faserfraktion der Schlämme herbeiführt. So fand mit Erhöhung der Behandlungsdauer und Enzym-Dosis eine zunehmende Faserkürzung und Feinstofferzeugung statt. Hierdurch entstand bei der Entwässerung ein wesentlich homogenerer und kompakterer Filterkuchen, der auf höhere Endtrockengehalte abgepresst werden konnte. Ein höherer Trockengehalt nach der Entwässerung bedeutet, dass sich die zu entsorgende Menge an Deinkingschlämmen reduziert. Außerdem kann auch eine wesentlich effizientere Verbrennung der Schlämme stattfinden. Da es schwierig ist von Enzym-Herstellern verlässliche Preisangaben zu bekommen, kann die Wirtschaftlichkeit dieses Ansatzes noch nicht endgültig bewertet werden. Nichtsdestotrotz wäre es sinnvoll, in weiteren Untersuchungen die enzymatische Behandlung hinsichtlich Enzym-Einsatzmenge und Verweilzeit zu optimieren. Im Anschluss an diese Arbeit wird ein Betriebsversuch zur enzymatischen Behandlung und anschließenden Entwässerung von Deinkingschlämmen in einer industriellen Deinking-Anlage angestrebt, um die Effizienz der enzymatischen Behandlung unter Prozessbedingungen bewerten zu können. In diesem Zusammenhang soll auch überprüft werden, wie sich die organische Belastung des Prozessabwassers durch eine enzymatische Behandlung der Schlämme verändert und ob die Filtrate weiterhin in der werkseigenen biologischen Abwasserreinigungsanlage behandelt werden können.

### Literaturverzeichnis

- Abatzoglou, N. und Boivin, S., (2009). A review of biogas purification processes. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, **3**(1), S. 42–71.
- Adu, C. und Jolly, M., (2017). Developing fiber and mineral based composite materials from paper manufacturing by-products. In: Campana, G., Howlett, R.J., Setchi, R. und Cimatti, B. (Hrsg.). Sustainable Design and Manufacturing 2017: Selected papers on Sustainable Design and Manufacturing. Springer. Cham, Schweiz. S. 435–444.
- Ahring, B.K., (2003). Biomethanation I. Springer. Berlin, Deutschland.
- Alkasrawi, M., Al-Hamamre, Z., Al-Shannag, M., Abedin, M.J. und Singsaas, E., (2016). Conversion of paper mill residuals to fermentable sugars. *BioResources*, 11(1), S. 2287–2296.
- Alvira, P., Tomas-Pejo, E., Ballesteros, M. und Negro, M.J., (2010). Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. *Bioresource Technology*, **101**, S. 4851–4861.
- Andersen, N., Stenby, E.H. und Michelsen, M.L., (2007). Enzymatic hydrolysis of cellulose: Experimental and modelling studies. http://orbit.dtu.dk/files/5466093/Afhandling%20A4%20format.pdf, letzter Zugriff: 30.11.2018.
- Andrić, P., Meyer, A.S., Jensen, P.A. und Dam-Johansen, K., (2010). Reactor design for minimizing product inhibition during enzymatic lignocellulose hydrolysis: I. Significance and mechanism of cellobiose and glucose inhibition on cellulolytic enzymes. *Biotechnology Advances*, **28**(3), S. 308–324.
- Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, J.L., Guwy,
  A.J., Kalyuzhnyi, S., Jenicek, P. und van Lier, J.B., (2009). Defining the
  biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a
  proposed protocol for batch assays. *Water Science and Technology*, **59**(5),
  S. 927–934.

- Bajpai, P.K., (2010). Solving the problems of recycled fiber processing with enzymes. *BioResources*, **5**(2), S. 1311–1325.
- Bajpai, P., (2013). *Recycling and Deinking of Recovered Paper*. Elsevier. Amsterdam, Niederlande.
- Bajpai, P., (2015). *Management of Pulp and Paper Mill Waste*. Springer. Cham, Schweiz.
- Bajpai, P., (2017). *Anaerobic technology in pulp and paper industry*. Springer. Singapur.
- Balea, A., Merayo, N., De La Fuente, E., Negro, C. und Blanco, Á., (2017). Assessing the influence of refining, bleaching and TEMPO-mediated oxidation on the production of more sustainable cellulose nanofibers and their application as paper additives. *Industrial Crops and Products*, **97**, S. 374–387.
- Bayr, S. und Rintala, J., (2012). Thermophilic anaerobic digestion of pulp and paper mill primary sludge and co-digestion of primary and secondary sludge. *Water Research*, **46**(15), S. 4713–4720.
- Bienert, C., Walz, M. und Hentschke, C. (2015). Co-Vergärung von Papierschlämmen in mechanisch-biologischen Anlagen, Phase 1. http://www.ptspaper.com/fileadmin/PTS/PTSPAPER/06\_Forschung/Dok umente/Forschungsprojekte/DBU\_30964.pdf, letzter Zugriff: 30.11.2018.
- Bienert, C. und Loewe, K., (2017). Co-Vergärung von Papierschlämmen in mechanisch-biologischen Anlagen, Phase 2.
  https://www.ptspaper.de/fileadmin/PTS/PTSPAPER/06\_Forschung/Doku mente/Forschungsprojekte/DBU\_30964\_2.pdf, letzter Zugriff: 30.11.2018.
- Bienert, C. und Persin, C., (2018). Wasser- und Rückstandsumfrage in der deutschen Zellstoff- und Papierindustrie 2016. Wochenblatt für Papierfabrikation, 3, S. 158–163.
- Bonilla, S., Tran, H. und Allen, D.G., (2015). Enhancing pulp and paper mill biosludge dewaterability using enzymes. *Water Research*, **68**, S. 692–700.

- Bonnier Technology Group (BTG), (2017). *Sludge dewatering made easy*. https://www.btg.com/ecomaXL/get\_blob.php?name=AP\_DFR05\_Sludge Dewatering\_En\_20140505.pdf&download=1, letzter Zugriff: 30.11.2018.
- Borschke, D., Gehr, V. und Mönnigmann, R., (1997). Papierherstellung aus der Sicht eines optimierten Reststoff- und Wassermanagements. *Das Papier*, 51, V146–V152.
- Boshoff, S., Gottumukkala, L.D., van Rensburg, E. und Görgens, J., (2016). Paper sludge (PS) to bioethanol: Evaluation of virgin and recycle mill sludge for low enzyme, high-solids fermentation. *Bioresource Technology*, **203**, S. 103–111.
- Bousios, S., (2016). Novel biobased products from side streams of paper and board production. European Community's 7<sup>th</sup> Framework Programme (Grant n° 604187). http://reffibre.eu/publications/valorisationreport\_20161310.pdf/@@download/file/Novel%20biobased%20products%2 ofrom%20side%20streams%20of%20paper%20and%20board%20producti
- Bousios, S. und Worrell, E., (2017). Towards a multiple input-multiple output paper mill: Opportunities for alternative raw materials and sidestream valorisation in the paper and board industry. *Resources, Conservation and Recycling*, **12**(5), S. 218–232.

on.pdf, letzter Zugriff: 30.11.2018.

- Brown, D., Shi, J. und Li, Y.B., (2012). Comparison of solid-state to liquid anaerobic digestion of lignocellulosic feedstocks for biogas production. *Bioresource Technology*, **124**, S. 379–386.
- Bruni, E., Jensen, A.P., Pedersen, E.S. und Angelidaki, I., (2010). Anaerobic digestion of maize focusing on variety, harvest time and pretreatment. *Applied Energy*, 87(7), S. 2212–2217.
- Caputo, A.C. und Pelagagge, P.M., (2001). Waste-to-energy plant for paper industry sludges disposal: technical-economic study. *Journal of Hazardous Materials*, 81(3), S. 265–283.

- Carrère, H., Dumas, C., Battimelli, A., Batstone, D.J., Delgenès, J.P., Steyer, J.P. und Ferrer, I., (2010). Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 183(1), S. 1–15.
- Černec, F., Zule, J., Može, A. und Ivanuš, A., (2005). Chemical and microbiological stability of waste sludge from paper industry intended for brick production. *Waste Management & Research*, **23**(2), S. 106–112.
- Chandra, R., Bura, R., Mabee, W.E., Berlin, A., Pan, X. und Saddler, J., (2007).
  Substrate pretreatment: the key to effective enzymatic hydrolysis of lignocellulosics? In: Sheper, T. (Hrsg.). *Biofuels*. Springer. Berlin, Deutschland.
  S. 67–93.
- Chandra, R., Takeuchi, H. und Hasegawa, T., (2012). Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 16(3), S. 1462–1476.
- Chandra, R.P., Chu, Q., Hu, J., Zhong, N., Lin, M., Lee, J.-S. und Saddler, J., (2016). The influence of lignin on steam pretreatment and mechanical pulping of poplar to achieve high sugar recovery and ease of enzymatic hydrolysis. *Bioresource Technology*, **199**, S. 135–141.
- Chang, V.S. und Holtzapple, M.T., (2000). Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 84–86, S. 5–37.
- Chen, Y., Cheng, J.J. und Creamer, K.S., (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, **99**, S. 4044–4064.
- Chen, H., Venditti, R.A., Jameel, H. und Park, S., (2012). Enzymatic hydrolysis of recovered office printing paper with low enzyme dosages to produce fermentable sugars. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **166**(5), S. 1121–1136.

- Chen, H., (2014). Chemical composition and structure of natural lignocellulose.
  In: Chen, H. (Hrsg.). *Biotechnology of Lignocellulose Theory and Practice*. Springer. Dordrecht, Niederlande. S. 26.
- Chen, H., Han, Q., Daniel, K., Venditti, R. und Jameel, H., (2014a). Conversion of industrial paper sludge to ethanol: fractionation of sludge and its impact. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **174**(6), S. 2096–2113.
- Chen, H., Venditti, R., Gonzalez, R., Phillips, R., Jameel, H. und Park, S., (2014b). Economic evaluation of the conversion of industrial paper sludge to ethanol. *Energy Economics*, **44**, S. 281–290.
- Chen, H., Han, Q., Venditti, R.A. und Jameel, H., (2015a). Enzymatic hydrolysis of pretreated newspaper having high lignin content for bioethanol production. *BioResources*, **10**(3), S. 4077–4098.
- Chen, C., Mao, S., Wang, J., Bao, J., Xu, H., Su, W. und Dai, H., (2015b). Application of ultrafiltration in a paper mill: Process water reuse and membrane fouling analysis. *BioResources*, **10**(2), S. 2376–2391.
- Chen, Z., Zhang, W., Wang, D., Ma, T. und Bai, R., (2015c). Enhancement of activated sludge dewatering performance by combined composite enzymatic lysis and chemical re-flocculation with inorganic coagulants: Kinetics of enzymatic reaction and re-flocculation morphology. *Water Research*, **83**, S. 367–376.
- Chu, K.H. und Feng, X., (2013). Enzymatic conversion of newspaper and office paper to fermentable sugars. *Process Safety and Environmental Protection*, 91(1-2), S. 123–130.
- Chynoweth, D.P. und Isaacson, R., (1987). *Anaerobic digestion of biomass*. Springer. Dordrecht, Niederlande.
- Coimbra, R.N., Paniagua, S., Escapa, C., Calvo, L.F. und Otero, M., (2015).
  Combustion of primary and secondary pulp mill sludge and their respective blends with coal: A thermogravimetric assessment. *Renewable Energy*, 8(3), S. 1050–1058.

- Confederation of the European Paper Industries (CEPI), (2013). European List of Standard Grades of Paper and Board for Recycling Guidance on the revised EN 643.
  http://www.cepi.org/system/files/public/documents/publications/recyclin g/2013/CEPI\_EN%20643\_brochure\_FINAL\_0.pdf, letzter Zugriff: 30.11.2018.
- Cusidó, J.A., Cremades, L.V., Soriano, C. und Devant, M., (2015). Incorporation of paper sludge in clay brick formulation: Ten years of industrial experience. *Applied Clay Science*, **10**(8), S. 191–198.
- Dai, X., Duan, N., Dong, B. und Dai, L., (2013). High-solids anaerobic codigestion of sewage sludge and food waste in comparison with mono digestions: Stability and performance. *Waste Management*, **33**(2), S. 308–316.
- Deeba, F., Pruthi, V. und Negi, Y.S., (2016). Converting paper mill sludge into neutral lipids by oleaginous yeast cryptococcus vishniaccii for biodiesel production. *Bioresource Technology*, **213**, S. 96–102.
- Deponieverordnung (DepV), (2016). *Verordnung über Deponien und Langzeitlager*. https://www.gesetze-im-internet.de/depv\_2009/DepV.pdf, letzter Zugriff: 30.11.2018.
- Deviatkin, I., Kapustina, V., Vasilieva, E., Isyanov und L., Horttanainen, M., (2016). Comparative life cycle assessment of deinking sludge utilization alternatives. *Journal of Cleaner Production*, **112**(Part 4), S. 3232–3243.
- DIN EN 643:2014-11, (2014). Papier, Karton und Pappe Europäische Liste der Altpapier-Standardsorten. Beuth-Verlag. Berlin, Deutschland.
- Efrati, Z., Talaeipour, M., Khakifirouz, A. und Bazyar, B., (2013). Impact of cellulase enzyme treatment on strength, morphology and crystallinity of deinked pulp. *Cellulose Chemistry and Technology*, **47**(7-8), S. 547–551.
- Elbeshbishy, E., Nakhla, G. und Hafez, H., (2012). Biochemical methane potential (BMP) of food waste and primary sludge: Influence of inoculum preincubation and inoculum source. *Bioresource Technology*, **110**, S. 18–25.

- Elloumi, A., Makhlouf, M., Elleuchi, A. und Bradai, C., (2016). Deinking sludge (DS), a new bio-filler for HDPE composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **55**(10), S. 1012–1020.
- Espejel-Ayala, F., Corella, R.C., Pérez, A.M., Pérez-Hernández, R. und Ramírez-Zamora, R., (2014). Carbon dioxide capture utilizing zeolites synthesized with paper sludge and scrap-glass. *Waste Management & Research*, **32**(12), S. 1219–1226.
- Europäischer Fonds für regionale Entwicklung (EFRE), (2017). *RE-Papier -Ressourcen- und Energierückgewinnung aus organischen Reststoffen der Papierindustrie*. https://www.fh-aachen.de/forschung/institut-nowumenergy/forschung/biomasse-und-biogas/re-papier/, letzter Zugriff: 30.11.2018.
- Europäischer Wirtschaftsdienst (EUWID), (2017). *Altpapierpreise geben unter dem Eindruck des Exportmarktes deutlich nach*. https://www.euwid-verpackung.de/news/markt/einzelansicht/Artikel/div-classh7papier-und-pappemarkt-frankreichaltpapierpreise-geben-unter-dem-eindruck-des-expor.html, letzter Zugriff: 30.11.2018.
- Europäischer Wirtschaftsdienst (EUWID), (2018). *Italien: Erste Preisbewegung bei Kraftliner im März*. https://www.euwidpapier.de/news/einzelansicht/Artikel/div-classh7marktberichtverpackungspapierediv-italien-erste-preisbewegung-bei-kraftliner-i.html, letzter Zugriff: 30.11.2018.

European Biogas Association (EBA), (2017). State of the art and future prospects of biogas and biomethane in Europe.
http://www.geotechnical.it/wp-content/uploads/2017/05/EBA-B.DEREMINCE-CONVEGNO-BIOGAS-SOSTENIBILE.pdf, letzter Zugriff: 30.11.2018.

Fabbri, D., Baravelli, V., Chiavari, G. und Prati, S., (2005). Profiling fatty acids in vegetable oils by reactive pyrolysis-gas chromatography with dimethyl carbonate and titanium silicate. *Journal of Chromatography A*, **1100**(2), S. 218–222.

- Fan, L.T., Lee, Y.-H. und Beardmore, D.H., (1980). Mechanism of the enzymatic hydrolysis of cellulose: Effects of major structural features of cellulose on enzymatic hydrolysis. *Biotechnology and Bioengineering*, 22(1), S. 177–199.
- Fan, Z., South, C., Lyford, K., Munsie, J., van Walsum, P., und Lynd, L.R.,
  (2003). Conversion of paper sludge to ethanol in a semicontinuous solidsfed reactor. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, **26**(2), S. 93–101.
- Fan, Z., und Lynd, L.R., (2007a). Conversion of paper sludge to ethanol. I: Impact of feeding frequency and mixing energy characterization. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, **30**(1), S. 27–34.
- Fan, Z. und Lynd, L.R., (2007b). Conversion of paper sludge to ethanol, II: process design and economic analysis. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, **30**(1), S. 35–45.
- Faubert, P., Barnabé, S., Bouchard, S., Côté, R. und Villeneuve, C., (2016). Pulp and paper mill sludge management practices: what are the challenges to assess the impacts on greenhouse gas emissions? *Resources, Conservation* and Recycling, **108**, S. 107–133.
- Feng, Y., Jiang, J., Zhu, L., Yue, L., Zhang, J. und Han, S., (2013). Effects of tea saponin on glucan conversion and bonding behaviour of cellulolytic enzymes during enzymatic hydrolysis of corncob residue with high lignin content. *Biotechnology for Biofuels*, **6**(161), S. 1–8.
- Frías, M., Rodríguez, O. und Sánchez de Rojas, M.I., (2015). Paper sludge, an environmentally sound alternative source of MK-based cementitious materials. A review. *Construction and Building Materials*, 7(4), S. 37–48.
- Frigon, J.C. und Guiot, S.R., (2010). Biomethane production from starch and lignocellulosic crops: a comparative review. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, **4**, S. 447–458.

- Galbe, M. und Zacchi, G., (2007). Pretreatment of lignocellulosic materials for efficient bioethanol production. In: Sheper, T. (Hrsg.). *Biofuels*. Springer. Berlin, Deutschland. S. 41–65.
- Gavrilescu, D., (2008). Energy from biomass in pulp and paper mills. *Environmental Engineering and Management Journal*, **7**(5), S. 537–546.
- Ge, X., Xu, F. und Li, Y., (2016). Solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: Recent progress and perspectives. *Bioresource Technology*, 205, S. 239–249.
- Ghasimi, D.S.M., Zandvoort, M.H., Adriaanse, M., van Lier, J.B. und de Kreuk, M., (2016). Comparative analysis of the digestibility of sewage fine sieved fraction and hygiene paper produced from virgin fibers and recycled fibers. *Waste Management*, **53**, S. 156–164.
- Ghose, T.K., (1987). Measurement of cellulase activities. *Pure and Applied Chemistry*, **59**(2), S. 257–268.
- Ginisty, P., Guei, F., Girault, R., Tosoni, J., und Olivier, J., (2013). Dryness Limit: A useful parameter to assess sludge dewatering. FILTECH 2013. Wiesbaden, Deutschland. https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01294465, letzter Zugriff: 30.11.2018.
- Girault, R., Bridoux, G., Nauleau, F., Mégnien, J. C., Béline, F., und Dieudé-Fauvel, E., (2015). Effect of digested sludge properties on mechanical dewatering efficiency: An experimental approach. *Drying Technology*, 33(11), S. 1295–1301.
- Gomes, D., Domingues, L. und Gama, M., (2016). Valorizing recycled paper sludge by a bioethanol production process with cellulase recycling. *Bioresource Technology*, **216**, S. 637–644.
- Gonçalves, R.F., Luduvice, M. und von Sperling, M., (2007). Sludge thickening and dewatering. In: Andreoli, C.V., von Sperling, M. und Fernandes, F. (Hrsg.). *Sludge treatment and disposal*. IWA Publishing. London, UK. S. 115.

- Goroyias, G., Elias, R. und Fan, M., (2004). *Research into using recycled waste paper residues in construction products*. The Waste and Resources Action Programme (WRAP; Project code: PAP009-011). Banbury, England.
- Göttsching, L. und Pakarinen, H., (2000). Recycled Fiber and Deinking. In: Gullichsen, J. und Paulapuro, H. (Hrsg.). *Papermaking Science and Technology*. Fapet Oy. Helsinki, Finnland.
- Gottumukkala, L.D., Haigh, K., Collard, F.-X., van Rensburg, E. und Görgens, J., (2016). Opportunities and prospects of biorefinery-based valorisation of pulp and paper sludge. *Bioresource Technology*, **215**, S. 37–49.
- Goulet, M.T. und Stratton, R.A., (1990). The effect of pulping, bleaching and refining operations on the electrokinetic properties of wood fiber fines. IPST Technical Paper Series, Number 345. Atlanta (Georgia), USA. S. 9.
- Gujer, W. und Zehnder, A.J.B., (1983). Conversion processes in anaerobic digestion. *Water Science and Technology*, **15**, S. 127–167.
- Gunaseelan, V.N., (1997). Anaerobic digestion of biomass for methane production: A review. *Biomass and Bioenergy*, **13**(1), S. 83–114.
- Gurram, R.N., Al-Shannag, M., Lecher, N.J., Duncan, S.M., Singsaas, E.L. und Alkasrawi, M., (2015). Bioconversion of paper mill sludge to bioethanol in the presence of accelerants or hydrogen peroxide pretreatment. *Bioresource Technology*, **192**, S. 529–539.
- Hagelqvist, A., (2013). Batchwise mesophilic anaerobic co-digestion of secondary sludge from pulp and paper industry and municipal sewage sludge. *Waste Management*, 33(4), S. 820–824.
- Hamburg Wasser, (2018). Das Klärwerk Hamburg Die Schlammbehandlung. https://www.hamburgwasser.de/privatkunden/unser-wasser/der-weg-deswassers/abwasserreinigung/klaerwerk-hamburg/schlammbehandlung/, letzter Zugriff: 30.11.2018.

- He, X., Wu, S., Fu, D. und Ni, J., (2009). Preparation of sodium carboxymethyl cellulose from paper sludge. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 84(3), S. 427–434.
- Hendriks, A. und Zeeman, G., (2009). Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, **100**(1), S. 10–18.
- Hirsch, G., Schabel, S., Feist, M. und Nirschl, H., (2010). Separation of fibre fines and inorganic fines in recovered paper suspensions. *International Paperworld IPW*, **6**, S. 20–23.
- Hirsch, G., Putz, H.J. und Schabel, S., (2011). Recovered fibres: Removal of lowgrade fibre material. *International Paperworld IPW*, **6**, S. 17–20.
- Horan, N., Yaser, A.Z. und Wid, N., (2018). *Anaerobic Digestion Processes: Applications and Effluent Treatment*. Springer. Singapur.
- Huang, H.B., Du, H.H., Wang, W.H. und Shi, J.Y., (2012). Characteristics of paper mill sludge-wood fiber-high-density polyethylene composites. *Polymer Composites*, **33**(9), S. 1628–1634.
- Hubbe, M.A. und Heitmann, J.A., (2007). Review of factors affecting the release of water from cellulosic fibers during paper manufacture. *BioResources*, 2(3), S. 500–533.
- Hubbe, M.A., Sundberg, A., Mocchiutti, P., Ni, Y.H. und Pelton, R., (2012). Dissolved and colloidal substances (DCS) and the charge demand of papermaking process waters and suspensions: a review. *BioResources*, 7(4), S. 6109–6193.
- Hubbe, M.A., (2014). Prospects for maintaining strength of paper and paper-board products while using less forest resources: a review. *BioResources*, 9(1), S. 1634–1763.
- Huber, P., Ossard, S., Fabry, B., Bermond, C., Craperi, D. und Fourest, E.,
  (2014). Conditions for cost-efficient reuse of biological sludge for paper and board manufacturing. *Journal of Cleaner Production*, 66, S. 65–74.

- International Energy Agency (IEA), (2015). *IEA Bioenergy Task 37: Country Reports Summary 2014*. http://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2015/01/IEA-Bioenergy-Task-37-Country-Report-Summary-2014\_Final.pdf, letzter Zugriff: 30.11.2018.
- Internationale Forschungsgemeinschaft Deinking-Technik e.V. (INGEDE), (2012). INGEDE-Methode 11: Bewertung der Rezyklierbarkeit von Druckprodukten – Prüfung der Deinkingbarkeit. http://www.ingede.de/ingindxe/methods/ingede-method-11-2012.pdf, letzter Zugriff: 30.11.2018.
- Jonoobi, M., Mathew, A.P. und Oksman, K., (2012). Producing low-cost cellulose nanofiber from sludge as new source of raw materials. *Industrial Crops and Products*, **40**, S. 232–238.
- Jortama, P.H., (2003). *Implementation of a novel pigment recovery process for a paper mill*. PhD-Thesis. University of Oulu. Oulu, Finnland.
- Jung, H., Kappen, J., Hesse, A. und Götz, B., (2014). Rückstandsumfrage 2013 –
   Aufkommen und Verbleib der Rückstände aus der Zellstoff- und Papierin dustrie. Wochenblatt für Papierfabrikation, 142(10), S. 628–630.
- Kafle, G.K. und Chen, L., (2016). Comparison on batch anaerobic digestion of five different livestock manures and prediction of biochemical methane potential (BMP) using different statistical models. *Waste Management*, 48, S. 492–502.
- Kaluža, L., Šuštaršič, M., Rutar, V. und Zupančič, G.D., (2014). The re-use of waste-activated sludge as part of a "zero-sludge" strategy for wastewater treatments in the pulp and paper industry. *Bioresource Technology*, **151**, S. 137–143.
- Kamali, M., Gameiro, T., Costa, M.E.V. und Capela, I., (2016). Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastes An overview of the developments and improvement opportunities. *Chemical Engineering Journal*, 298, S. 162–182.

- Kang, L., Wang, W. und Lee, Y.Y., (2010). Bioconversion of kraft paper mill sludges to ethanol by SSF and SSCF. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **161**(1), S. 53–66.
- Kao, (2018). De-inking agent for recycling waste paper. http://chemical.kao.com/global/sustainability/eco/article\_04.html, letzter Zugriff: 30.11.2018.
- Karthikeyan, O.P. und Visvanathan, C., (2013). Bio-energy recovery from high-solid organic substrates by dry anaerobic bio-conversion processes: a review. *Reviews in Environmental Science and Bio-Technology*, **12**(3), S. 257–284.
- Kayhanian, M., (1999). Ammonia inhibition in high-solids biogasification: An overview and practical solutions. *Environmental Technology*, **20**(4), S. 355–365.
- Kemppainen, K., Ranta, L., Sipila, E., Ostman, A., Vehmaanpera, J., Puranen, T., Langfelder, K., Hannula, J., Kallioinen, A., Siika-aho, M., Sipila, K. und von Weymarn, N., (2012). Ethanol and biogas production from waste fibre and fibre sludge the FibreEtOH concept. *Biomass & Bioenergy*, 46, S. 60–69.
- Keränen, J.T. und Retulainen, E.A., (2016). Changing quality of recycled fiber material. Part 1. Factors affecting the quality and an approach for characterisation of the strength potential. *BioResources*, **11**(4), S. 10404–10418.
- Kim, S., Kim, H.-J. und Park, J.C., (2009). Application of recycled paper sludge and biomass materials in manufacture of green composite pallet. *Resources, Conservation and Recycling*, **53**(12), S. 674–679.
- King, H.H., Solomon, P.R., Avni, E. und Coughlin, R.W., (1983). Modeling tar composition in lignin pyrolysis. *ACS Division of Fuel Chemistry*, 28, S. 319–329.

- Koch, K., Lippert, T. und Drewes, J.E., (2017). The role of inoculum's origin on the methane yield of different substrates in biochemical methane potential (BMP) tests. *Bioresource Technology*, 243, S. 457–463.
- Koponen, A., Haavisto, S., Liukkonen, J. und Salmela, J., (2016). The flow resistance of fibre sheet during initial dewatering. *Drying Technology*, 34(12), S. 1521–1533.
- Körkkö, M., Laitinen, O., Vahlroos, S., Ämmälä, A. und Niinimäki, J., (2008). Components removal in flotation deinking. *Progress in Paper Recycling*, **17**(4), S. 15–22.
- Krässig, H.A., (1993). *Cellulose: structure, accessibility, and reactivity*. Gordon and Breach Science. Yverdon, Schweiz.
- Krigstin, S. und Sain, M., (2006). Characterization and potential utilization of recycled paper mill sludge. *Pulp & Paper-Canada*, **107**(5), S. 29–32.
- Lähdeniemi, A., Mäkelä, M. und Dahl, O., (2013). Drying/fractionation of deinking sludge with a high-velocity cyclone. *Drying Technology*, 31, S. 378–384.
- Leão, A.L., Cherian, B.M., de Souza, S.F., Sain, M., Narine, S., Caldeira, M.S. und Toledo, M.A.S., (2012). Use of primary sludge from pulp and paper mills for nanocomposites. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 556(1), S. 254–263.
- Li, X., Yu, H., Sun, D., Jiang, J. und Zhu, L., (2015). Comparative study of enzymatic hydrolysis properties of pulp fractions from waste paper. *BioResources*, **10**(3), S. 3818–3830.
- Li, W., Siddhu, M.A.H., Amin, F.R., He, Y., Zhang, R., Liu, G. und Chen, C.,
  (2018). Methane production through anaerobic co-digestion of sheep dung and waste paper. *Energy Conversion and Management*, **156**, S. 279–287.
- Liew, L.N., Shi, J. und Li, Y.B., (2012). Methane production from solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass. *Biomass and Bioenergy*, 46, S. 125–132.
- Lin, Y.Q., Wang, D.H., Wu, S.Q., und Wang, C.M., (2009). Alkali pretreatment enhances biogas production in the anaerobic digestion of pulp and paper sludge. *Journal of Hazardous Materials*, **170**(1), S. 366–373.
- Lin, Y.Q., Wang, D.H., Li, Q. und Xiao, M.Q., (2011). Mesophilic batch anaerobic co-digestion of pulp and paper sludge and monosodium glutamate waste liquor for methane production in a bench-scale digester. *Bioresource Technology*, **102**(4), S. 3673–3678.
- Lora Grando, R., de Souza Antune, A.M., da Fonseca, F.V., Sánchez, A., Barrena, R. und Font, X., (2017). Technology overview of biogas production in anaerobic digestion plants: A European evaluation of research and development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **80**, S. 44–53.
- Lou, R., Wu, S.B., Lv, G.J. und Yang, Q., (2012). Energy and resource utilization of deinking sludge pyrolysis. *Applied Energy*, **90**(1), S. 46–50.
- Lu, J., Reye, J. und Banerjee, S., (2010). Temperature dependence of cellulase hydrolysis of paper fiber. *Biomass and Bioenergy*, **34**(12), S. 1973–1977.
- Lu, J., Rao, S., Le, T., Mora, S. und Banerjee, S., (2011). Increasing cake solids of cellulosic sludge through enzyme-assisted dewatering. *Process Biochemistry*, **46**(1), S. 353–357.
- Luo, J., (2010). *Lignin-based Carbon Fiber*. Master-Thesis. University of Maine. Maine (Maine), USA.
- Mäkinen, L., Ämmälä, A., Körkkö, M. und Niinimäki, J., (2013). The effects of recovering fibre and fine materials on sludge dewatering properties at a deinked pulp mill. *Resources, Conservation and Recycling*, **73**, S. 11–16.
- Mao, C., Feng, Y., Wang, X. und Ren, G., (2015). Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **45**, S. 540–555.
- Marques, S., Alves, L., Roseiro, J.C. und Gírio, F.M., (2008a). Conversion of recycled paper sludge to ethanol by SHF and SSF using Pichia stipitis. *Biomass and Bioenergy*, **32**(5), S. 400–406.

- Marques, S., Santos, J.A.L., Gírio, F.M. und Roseiro, J.C., (2008b). Lactic acid production from recycled paper sludge by simultaneous saccharification and fermentation. *Biochemical Engineering Journal*, **41**(3), S. 210–216.
- Mastrantonio, G., Battaioto, L., Jones, C., Coustet, M., Chandi, H. und Yamul,
  D.K., (2015). Chemical conversion of paper industry effluents into carboxymethylcellulose. *Process Safety and Environmental Protection*, 94,
  S. 315–321.
- Mata-Alvarez, J., Mace, S. und Llabres, P., (2000). Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technology*, 74(1), S. 3–16.
- Melodea, (2018). Nano Crystalline Cellulose (NCC) production from pulp and paper mill sludge. http://www.melodea.eu/Default.asp?sType=0&PageId=104256, letzter Zugriff: 30.11.2018.
- Méndez, A., Fidalgo, J.M., Guerrero, F. und Gascó, G., (2009). Characterization and pyrolysis behaviour of different paper mill waste materials.
   *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86(1), S. 66–73.
- Méndez, A., Paz-Ferreiro, J., Araujo, F. und Gascó, G., (2014). Biochar from pyrolysis of deinking paper sludge and its use in the treatment of a nickel polluted soil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **10**(7), S. 46–52.
- Meyer, T. und Edwards, E.A., (2014). Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastewater and sludge. *Water Research*, **65**, S. 321–349.
- Min, B.C., Bhayani, B.V., Jampana, V.S. und Ramarao, B.V., (2015). Enhancement of the enzymatic hydrolysis of fines from recycled paper mill waste rejects. *Bioresources and Bioprocessing*, **2**(1), S. 1–10.
- Min, B.C. und Ramarao, B.V., (2017). Mechanisms of the inhibition of enzymatic hydrolysis of waste pulp fibers by calcium carbonate and the influence of nonionic surfactant for mitigation. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, **40**(6), S. 799–806.

- Miranda, R., Nicu, R., Bobu, E. und Blanco, Á., (2016). Efficiency of chitosan and their combination with bentonite as retention aids in papermaking. *BioResources*, **11**(4), S. 10448–10468.
- Monte, M.C., Fuente, E., Blanco, Á. und Negro, C., (2009). Waste management from pulp and paper production in the European Union. *Waste Management*, **29**(1), S. 293–308.
- Moreau, A., Montplaisir, D., Sparling, R. und Barnabé, S., (2015). Hydrogen, ethanol and cellulase production from pulp and paper primary sludge by fermentation with Clostridium thermocellum. *Biomass and Bioenergy*, 72, S. 256–262.
- Mowla, D., Tran, H.N. und Allen, D.G., (2013). A review of the properties of biosludge and its relevance to enhanced dewatering processes. *Biomass and Bioenergy*, 58, S. 365–378.
- Naik, T.R., Friberg, T.S. und Chun, Y.-m., (2004). Use of pulp and paper mill residual solids in production of cellucrete. *Cement and Concrete Research*, 34(7), S. 1229–1234.
- Ochoa de Alda, J.A.G., (2008). Feasibility of recycling pulp and paper mill sludge in the paper and board industries. *Resources, Conservation and Recycling*, **52**(7), S. 965–972.
- Olejnik, K., Stanislawska, A., Wysocka-Robak, A. und Przybysz, P., (2012).
  Evaluation of the possibilities of upgrading the papermaking potential for different recycled pulp grades. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, **20**(2), S. 102–106.
- Oliva-Merencio, D., Pereda-Reyes, I., Schimpf, U., Koehler, S. und Silva, A.J.d., (2015). Cellulase effect on anaerobic digestion of maize silage under discontinuous operation. *Engenharia Agrícola*, **35**, S. 951–958.
- Olivier, J. und Vaxelaire, J., (2004). The prediction of filter belt press dewatering efficiency for activated sludge by experimentation on filtration compression cells. *Environmental Technology*, **25**(12), S. 1423–1430.

- Ouadi, M., 2012. *Sustainable energy from paper industry wastes*. PhD-Thesis. Aston University. Birmingham, UK.
- Ouadi, M., Brammer, J., Hornung, A. und Kay, M., (2012). Waste to power. *Tappi Journal*, **11**(2), S. 55–64.
- Ouadi, M., Brammer, J.G., Yang, Y., Hornung, A. und Kay, M., (2013). The intermediate pyrolysis of de-inking sludge to produce a sustainable liquid fuel. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **102**, S. 24–32.
- Pääkkönen, E., Wikström, L., Peltola, H., Valta, K. und Retulainen, E. (2017).
  Recycled fibres and fibre sludge as reinforcement materials in injection moulded PP and PLA composites. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 2(3), S. 116–122.
- Pervaiz, M. und Sain, M., (2011). Protein extreaction from secondary sludge of paper mill wastewater and its utilization as a wood adhesive. *BioResources*, 6(2), S. 961–970.
- Pervaiz, (2012). Protein recovery from secondary paper sludge and its potential use as wood adhesive. PhD-Thesis. University of Toronto. Toronto, Canada.
- Pervaiz, M. und Sain, M., (2015). Recycling of paper mill biosolids: a review on current practices and emerging biorefinery initiatives. *Clean – Soil, Air, Water*, **43**(6), S. 919–926.
- Rahikainen, J., Mikander, S., Marjamaa, K., Tamminen, T., Lappas, A., Viikari,
  L. und Kruus, K., (2011). Inhibition of enzymatic hydrolysis by residual lignins from softwood study of enzyme binding and inactivation on ligninrich surface. *Biotechnology and Bioengineering*, **108**(12), S. 2823–2834.

- Raposo, F., Fernandez-Cegri, V., De la Rubia, M.A., Borja, R., Beline, F., Cavinato, C., Demirer, G., Fernandez, B., Fernandez-Polanco, M., Frigon, J.C., Ganesh, R., Kaparaju, P., Koubova, J., Mendez, R., Menin, G., Peene, A., Scherer, P., Torrijos, M., Uellendahl, H., Wierinck, I. und de Wilde, V., (2011). Biochemical methane potential (BMP) of solid organic substrates: evaluation of anaerobic biodegradability using data from an international interlaboratory study. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86(8), S. 1088–1098.
- Reis, M.G., dos Reis, M.M., Leath, S. und Stelwagen, K., (2011). Direct analysis of fatty acid profile from milk by thermochemolysis-gas chromatographymass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **1218**(2), S. 316–323.
- Ridout, A.J., Carrier, M., Collard, F.-X. und Görgens, J., (2016). Energy conversion assessment of vacuum, slow and fast pyrolysis processes for low and high ash paper waste sludge. *Energy Conversion and Management*, **111**, S. 103–114.
- Robus, C.L.L., Gottumukkala, L.D., van Rensburg, E. und Görgens, J.F., (2016).
  Feasible process development and techno-economic evaluation of paper sludge to bioethanol conversion: South African paper mills scenario. *Renewable Energy*, **92**, S. 333–345.
- Rodriguez-Chiang, L.M. und Dahl, O.P., (2015). Effect of inoculum to substrate ratio on the methane potential of microcrystalline cellulose production wastewater. *BioResources*, **10**(1), S. 898–911.
- Sawatdeenarunat, C., Surendra, K.C., Takara, D., Oechsner, H. und Khanal, S.K., (2015). Anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: Challenges and opportunities. *Bioresource Technology*, **178**, S. 178–186.
- Saxena, A. und Singh Chauhan, P., (2016). Role of various enzymes for deinking paper: a review. *Critical Reviews in Biotechnology*, **37**(5), S. 598–612.

- Sebastião, D., Gonçalves, M.S., Marques, S., Fonseca, C., Gírio, F., Oliveira, A.C. und Matos, C.T., (2016). Life cycle assessment of advanced bioethanol production from pulp and paper sludge. *Bioresource Technology*, **20**(8), S. 100–109.
- Shen, J., Zhao, C., Liu, G. und Chen, C., (2017). Enhancing the performance on anaerobic digestion of vinegar residue by sodium hydroxide pretreatment.
   *Waste and Biomass Valorization*, 8(4), S. 1119–1126.
- Sheng, G.-P., Yu, H.-Q. und Li, X.-Y., (2010). Extracellular polymeric substances
  (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems:
  A review. *Biotechnology Advances*, 28(6), S. 882–894.
- Shi, S., Kang, L. und Lee, Y.Y., (2015). Production of lactic acid from the mixture of softwood pre-hydrolysate and paper mill sludge by simultaneous saccharification and fermentation. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 175(5), S. 2741–2754.
- Shoseyov, O., Heyman, A., Lapidot, S., Meirovitch, S., Nevo, Y. und Rivkin, A., (2016). Method for production of cellulose nano crystals from cellulosecontaining waste material. U.S. Patent No. 9464142 B2.
- Song, X.-D., Chen, D.-Z., Zhang, J., Dai, X.-H. und Qi, Y.-Y., (2017). Anaerobic digestion combined pyrolysis for paper mill sludge disposal and its influence on char characteristics. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **19**(1), S. 332–341.
- Soucy, J., Koubaa, A., Migneault, S. und Riedl, B., (2014). The potential of paper mill sludge for wood-plastic composites. *Industrial Crops and Products*, **54**, S. 248–256.
- Souza, A.G., Kano, F.S., Bonvent, J.J., Rosa, D.d.S., (2017a). Cellulose nanostructures obtained from waste paper industry: a comparison of acid and mechanical isolation methods. *Materials Research*. S. 1–6.

- Souza, A.G., Rocha, D.B. und Rosa, D.S., (2017b). Cellulose nanowhiskers obtained from waste recycling of paper industry. In: Silva, L.F.M.d. (Hrsg.), *Materials Design and Applications*. Springer. Cham, Schweiz. S. 101–111.
- Staub, C., (2017). China dials back contamination restrictions. https://resource-recycling.com/recycling/2017/11/14/china-dials-backcontamination-restrictions/, letzter Zugriff: 30.11.2018.
- Staub, C., (2018). Where exports displaced from China are finding a home. https://resource-recycling.com/recycling/2018/01/16/exports-displacedchina-finding-home/, letzter Zugriff: 30.11.2018.
- Steffen, F., Requejo, A., Ewald, C., Janzon, R. und Saake, B., (2016). Anaerobic digestion of fines from recovered paper processing Influence of fiber source, lignin and ash content on biogas potential. *Bioresource Technology*, 200, S. 506–513.
- Steffen, F., Wenig, F., Janzon, R. und Saake, B., (2017a). Valorization of waste streams from deinked pulp mills through anaerobic digestion of deinking sludge. *BioResources*, **12**(3), S. 4547–4566.
- Steffen, F., Janzon, R. und Saake, B., (2017b). Enzymatic treatment of deinking sludge – Effect on fibre and drainage properties. *Environmental Technology*, S. 1–12.
- Suhr, M., Klein, G., Kourti, I., Gonzalo, M. R., Santonja, G. G., Roudier, S. und Sancho, L. D., (2015). Best available techniques (BAT) – Reference document for the production of pulp, paper and board. http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/PP\_revised\_BREF\_2015.p df, letzter Zugriff: 30.11.2018.
- Sun, Y. und Cheng, J., (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*, **83**(1), S. 1–11.
- Sun, S., Sun, S., Cao, X. und Sun, R., (2016). The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials. *Bioresource Technology*, **199**, S. 49–58.

- Sutcu, M. und Akkurt, S., (2009). The use of recycled paper processing residues in making porous brick with reduced thermal conductivity.
   *Ceramics International*, 35(7), S. 2625–2631.
- Svenska Cellulosa Aktiebolaget (SCA), (2015). *Sustainability report 2014*. https://www.sca.com/globalassets/sca-engelska/financialreports/2014/sustainability-report-2014.pdf, letzter Zugriff: 30.11.2018.
- Symons, G.E. und Buswell, A.M., (1933). The methane fermentation of carbohydrates. *Journal of the American Chemical Society*, **55**(5), S. 2028–2036.
- Taherzadeh, M.J. und Karimi, K., (2008). Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review. *International Journal* of Molecular Sciences, 9(9), S. 1621–1651.
- Taricska, J.R., Long, D.A., Chen, J.P., Hung, Y-T. und Zou, S-W., (2007). Anaerobic digestion. In: Wang, L.K., Shammas, N.K. und Hung, Y-T. (Hrsg.). *Handbook of Environmental Engineering, Vol. 6: Biosolids treatment processes*. Humana Press. Neu Delhi, Indien.
- Thomsen, S.T., Spliid, H. und Østergård, H., (2014). Statistical prediction of biomethane potentials based on the composition of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, **154**, S. 80–86.
- Tikhonova, E., Lecourt, M. und Irle, M., (2014). The potential of partial substitution of the wood fibre in hardboards by reject fibres from the paper recycling industry. *European Journal of Wood and Wood Products*, **72**(2), S. 177–184.
- Tong, X.G., Smith, L.H. und McCarty, P.L., (1990). Methane fermentation of selected lignocellulosic materials. *Biomass*, **21**(4), S. 239–255.
- Triolo, J.M., Pedersen, L., Qu, H. und Sommer, S.G., (2012). Biochemical methane potential and anaerobic biodegradability of non-herbaceous and herbaceous phytomass in biogas production. *Bioresource Technology*, **125**, S. 226–232.

- UPM, (2018). UPM ProFi the next generation material for architects, landscape designers & specifiers in WPC projects. http://www.upmprofi.com/Homeowner-Professional/wpcprojects/Pages/Default.aspx, letzter Zugriff: 30.11.2018.
- VDI-Richtlinie 4630:2016-11, (2016). Vergärung organischer Stoffe Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche.
   Beuth Verlag. Berlin, Germany.
- VDP, (2008). INFOR-Projekt Nr. 91 Verbesserung der Schlammentwässerung durch den Einsatz von Enzymen. Verband Deutscher Papierfabriken.
   Bonn, Germany.
- VDP, (2010). *Papier 2010 Ein Leistungsbericht*. Verband Deutscher Papierfabriken. Bonn, Germany.
- VDP, (2011). Papier 2011 Ein Leistungsbericht. Verband Deutscher Papierfabriken. Bonn, Germany.
- VDP, (2012). *Papier 2012 Ein Leistungsbericht*. Verband Deutscher Papierfabriken. Bonn, Germany.
- VDP, (2013). *Papier 2013 Ein Leistungsbericht*. Verband Deutscher Papierfabriken. Bonn, Germany.
- VDP, (2014). *Papier 2014 Ein Leistungsbericht*. Verband Deutscher Papierfabriken. Bonn, Germany.
- VDP, (2015). *Papier 2015 Ein Leistungsbericht*. Verband Deutscher Papierfabriken. Bonn, Germany.
- VDP, (2016). *Papier 2016 Ein Leistungsbericht*. Verband Deutscher Papierfabriken. Bonn, Germany.
- VDP, (2017a). *Papier 2017 Ein Leistungsbericht*. Verband Deutscher Papierfabriken. Bonn, Germany.

- VDP, (2017b). INFOR-Projekt Nr. 201 Wasser- und Rückstandsumfrage in der Deutschen Papier- und Zellstoffindustrie 2016. Verband Deutscher Papierfabriken. Bonn, Germany.
- Veluchamy, C. und Kalamdhad, A.S., (2017). Influence of pretreatment techniques on anaerobic digestion of pulp and paper mill sludge: A review. *Bioresource Technology*, **245**, S. 1206–1219.
- Verma, P.K., Bhardwaj, N.K. und Singh, S.P., (2016). Improving the material efficiency of recycled furnish for papermaking through enzyme modifications. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **94**(3), S. 430–438.
- Vogt, M., (2004). Stoffaufbereitungskonzepte für schnelllaufende Welpappenrohpapier-Maschinen. *Wochenblatt für Papierfabrikation*, **132**(5),
  S. 190 – 194.
- Voith, (2011). Greater added value thanks to CTC technology. https://voith.com/corp-en/voith-paper\_twogether32\_en.pdf, letzter Zugriff: 30.11.2018.
- Wajima, T., (2014). Preparation of adsorbent with lead removal ability from paper sludge using sulfur-impregnation. *APCBEE Procedia*, **10**, S. 164–169.
- Wang, X.S., Song, A.D., Li, L.P., Li, X.H., Zhang, R. und Bao, J., (2011). Effect of calcium carbonate in waste office paper on enzymatic hydrolysis efficiency and enhancement procedures. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28(2), S. 550–556.
- Wang, L., Sharifzadeh, M., Templer, R. und Murphy, R.J., (2013). Bioethanol production from various waste papers: economic feasibility and sensitivity analysis. *Applied Energy*, **111**, S. 1172–1182.
- Wang, X., Lu, X., Li, F. und Yang, G., (2014). Effects of temperature and carbonnitrogen (C/N) ratio on the performance of anaerobic co-digestion of dairy manure, chicken manure and rice straw: focusing on ammonia inhibition. *PLoS ONE*, **9**(5), e97265.

- Wikström, L., Hakala, J., Saarivuori, E., Forsström, U. und Keränen, J., (2017). Utilization of side streams from paper industry as fillers in polypropylene composites. *Polymer Composites*, S. 1–10.
- Wimmer, R., Hintenberger, J. und Mundigler, N., (2013). From waste to value composite materials from industrial process wastes. In: Geldermann, J. and Schumann, M. (Hrsg.). *First International Conference on Resource Efficiency in Interorganizational Networks ResEff 2013*. 13.–14.11.2013. Göttingen, Deutschland.
- Wu, B., Chai, X. und Zhao, Y., (2016). Enhanced dewatering of waste-activated sludge by composite hydrolysis enzymes. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, **39**(4), S. 627–639.
- Xu, F., Li, Y. und Wang, Z.-W., (2015). Mathematical modeling of solid-state anaerobic digestion. *Progress in Energy and Combustion Science*, **51**, S. 49–66.
- Yang, X., Wang, W. und Huang, H., (2015). Resistance of paper mill sludge/ wood fiber/high-density polyethylene composites to water immersion and thermotreatment. *Journal of Applied Polymer Science*, **132**(11), S. 41655(1–7).
- Yenigün, O. und Demirel, B., (2013). Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review. *Process Biochemistry*, **48**(5), S. 901–911.
- Yin, D., Lin, Y., Chen, Z., Qiao, J., Xiao, M. und Wang, D., (2016). Production of corrugating medium paper with secondary fibers from digested deinking sludge. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **37**, S. 168–174.
- Zhang, Y.-H.P. und Lynd, L.R., (2004). Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: Noncomplexed cellulase systems. *Biotechnology and Bioengineering*, **88**(7), S. 797–824.
- Zhang, M., Song, S., Wang, J., Sun, J., Li, J.Z., Ni, Y. und Wei, X., (2013). Using a novel fly ash based calcium silicate as a potential paper filler. *BioResources*, 8(2), S. 2768–2779.

- Zhang, Z.R., Macquarrie, D.J., Aguiar, P.M., Clark, J.H. und Matharu, A.S.,
  (2015). Simultaneous recovery of organic and inorganic content of paper deinking residue through low-temperature microwave-assisted pyrolysis. *Environmental Science & Technology*, **49**(4), S. 2398–2404.
- Zhao, H., (2015). Outlook for global recovered paper markets. https://events.risiinfo.com/asianconference/sites/default/files/presentations/2015/Hannah%20Zhao%20-%20English.pdf, letzter Zugriff: 30.11.2018.
- Znidarsic-Plazl, P., Rutar, V. und Ravnjak, D., (2009). The effect of enzymatic treatments of pulps on fiber and paper properties. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, **23**(4), S. 497–506.

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. Papierproduktion und anteiliger Altpapierverbrauch weltweit
(links) sowie Altpapierverbrauch in ausgewählten Ländern (rechts)
für das Jahr 2015 (VDP, 2017a)7
Abbildung 2. Entwicklung der Produktionsmengen ausgewählter Papier-
produkte (links) und Einsatzmengen ausgewählter Altpapiersorten
(rechts) (VDP, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017a)
Abbildung 3. Vereinfachte Darstellung eines 2-Loop-Deinking-Prozesses
zur Herstellung von grafischen Papieren auf Altpapierbasis (geändert
nach Bajpai, 2013. Copyright © 2014 Elsevier Inc.)11
Abbildung 4. Schematische Darstellung der Flotationsmechanismen beim
Deinking von Altpapier (geändert nach Kao, 2018. Copyright $\odot$
1994–2016 Kao Corporation)12
Abbildung 5. Verteilung der Rückstände der deutschen Papierindustrie
auf die Abfallgruppen (VDP, 2017b)14
Abbildung 6. Prozessschema für die Entwässerung von Faserschlämmen
auf einer Bandfilterpresse (geändert nach Gonçalves et al., 2007. Copy-
right © 2007 IWA Publishing)16
Abbildung 7. Prozesse während der anaeroben Vergärung von organischer
Materie zu Methan und Kohlenstoffdioxid (geändert nach Ahring, 2003.
Copyright © 2003 Springer-Verlag)21
Abbildung 8. Modellhafte Darstellung von Faser- und Feinstoffpartikeln
(links). Illustrative Darstellung der Entwässerung von groben Fasern im
Vergleich zur Entwässerung von Feinstoffen (rechts) (geändert nach
Hubbe und Heitmann, 2007. Copyright © Hubbe u. Heitmann 2007)25

Abbildung 9. Schematische Darstellung der enzymatischen Hydrolyse
von Cellulose durch Exo-, Endoglucanase und Cellobiase. Hemmung
der enzymatischen Hydrolyse durch Lignin bzw. Anlagerung von
Cellulasen an Lignin (geändert nach Feng et al., 2013. Copyright ©
Feng et al.; licensee BioMed Central Ltd. 2013)
Abbildung 10. Organigramm der Dissertation – verwendete Ausgangs-
materialien, durchgeführte Vorbehandlungen und biotechnologische
Verfahren sowie Charakterisierung aller Fraktionen
Abbildung 11. Ergebnisse der Batch-Gärversuche mit den Ausgangs-
faserstoffen und Feinstoff-Fraktionen: a) tägliche Methanproduktion
während der ersten 10 Tage; b) gesamte Methanausbeute nach
21 Tagen anaerober Vergärung. Die Fehlerbalken repräsentieren die
Standardabweichung der Dreifachbestimmung (geändert nach
Steffen et al., 2016. Copyright © 2015 Elsevier Ltd.)
Abbildung 12. Beziehung zwischen Kohlenhydratabbau und Ligningehalt
der untersuchten Ausgangsfaserstoffe und der daraus erzeugten
Feinstoff-Fraktionen (mit "f" gekennzeichnet) (geändert nach
Steffen et al., 2016. Copyright © 2015 Elsevier Ltd.)40
Abbildung 13. Ergebnisse der Batch-Gärversuche mit Labor-Deinking-
schlämmen: a) tägliche Methanproduktion während der ersten 10 Tage;
b) gesamte Methanausbeute nach 21 Tagen anaerober Vergärung. Die
Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Dreifach-
bestimmung (geändert nach Steffen et al., 2017a)47
Abbildung 14. Korrelation zwischen Kohlenhydratabbau und Lignin-
gehalt der untersuchten Labor-Deinkingschlämme
(übersetzt aus Steffen et al., 2017a)
Abbildung 15. Mess- und Modelldaten für die Methanausbeute der unter-
suchten Deinkingschlämme: a) DS70, b) DS80, c) DS90, d) DS100
(übersetzt aus Steffen et al., 2017a)53

Abbildung 16. Vergleich von täglicher Methanproduktion (a) und Gesamt-
methanausbeute (b) ausgewählter Labor-Deinkingschlämme mit
industriellen Deinkingschlämmen. Die Fehlerbalken repräsentieren
die Standardabweichung der Dreifachbestimmung56
Abbildung 17. Hydrolyseausbeuten nach enzymatischer Behandlung von
1 g (atro) Avicel® bei pH 5 und pH 7 (konstant: 35 FPU/g, 45 °C, 4% SD,
72 h). Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der
Dreifachbestimmung58
Abbildung 18. Hydrolyseausbeuten nach enzymatischer Behandlung von
1 g (atro) Avicel $^{\mathbb{R}}$ bei unterschiedlichen Temperaturen und Enzym-
Einsatzmengen (konstant: PET-TLX B, 4% SD, 72 h). Die Fehlerbalken
repräsentieren die Standardabweichung der Dreifachbestimmung60
Abbildung 19. Korrelation von Hydrolyseausbeute und Ligningehalt von
Modell-Faserstoffen (A–E)61
Abbildung 20. Einfluss der enzymatischen Behandlung von DS2 bei
unterschiedlichen Enzym-Dosierungen und Inkubationszeiten auf
Hydrolyseausbeute (a), mittlere Faserlänge (b), Feinstoffgehalt (c) und
Anzahl gemessener Fasern (d) (übersetzt aus Steffen et al., 2017b.
Copyright © 2017 Informa UK Limited)66
Abbildung 21. Einfluss der enzymatischen Behandlung von DS1, 2 und 3
mit 15 FPU/g (atro) DS und unterschiedlichen Inkubationszeiten auf
Hydrolyseausbeute (a), mittlere Faserlänge (b), Feinstoffgehalt (c)
und Anzahl gemessener Fasern (d) (übersetzt aus Steffen et al., 2017b.
Copyright © 2017 Informa UK Limited)68
Abbildung 22. Einfluss der enzymatischen Behandlung auf die
Entwässerbarkeit der DS-Proben. Filtratgewicht nach Entwässerung
mit dem Mütek DFR-05 (a). Trockengehalt (TS) der Filterkuchen nach
Entwässerung mit der Druckfiltrationszelle (b). Die enzymatischen
Behandlungen erfolgten mit 15 FPU/g (atro) DS bei unterschiedlicher
Inkubationszeit (übersetzt aus Steffen et al., 2017b, Copyright © 2017
Informa UK Limited)

# Tabellenverzeichnis

- **Tabelle 3.** Asche-, Kohlenhydrat- und Ligningehalt (bezogen auf atro) deruntersuchten AP-Mischungen (übersetzt aus Steffen et al., 2017a).43
- Tabelle 4. Asche-, Kohlenhydrat- und Ligningehalt (bezogen auf atro) des verwendeten Inoculums sowie der im Labor erzeugten Deinkingschlämme. Der Gehalt an organischer Trockensubstanz (oTS) bezieht sich auf die Frischmasse (FM) (übersetzt aus Steffen et al., 2017a). ......44
- **Tabelle 5.** Eigenschaften der untersuchten Deinkingschlämme (übersetztaus Steffen et al., 2017b. Copyright © 2017 Informa UK Limited).

# Anhang

Anhang 1 – Fotos der verwendeten AP-Mischungen, Labor-Deinkingschlämme und -Deinkingstoffe

(Publikation II)



Anhang 2 – Schematischer Versuchsaufbau zur Entwässerung von Deinkingschlämmen mit dem Messgerät Mütek DFR-05 (links) und mit der Druckfiltrationszelle (rechts)

(Publikation III)



Mütek DFR-05

Druckfiltrationszelle

Anhang 3 – Beispiel von Entwässerungskurven von Deinkingschlamm (Probe DS3) vor und nach enzymatischer Behandlung



(Publikation III)

Entwässerungszeit [sek]

# Anhang 4 – CSB-Werte ausgewählter Filtrate aus Versuchen mit der Druckfiltrationszelle

(Publikation III)

Probe	Behandlung	CSB-Wert [mg/L]		
DS1	unbehandelt	3.504 (± 436)		
	2 h, 15 FPU	6.498		
	4 h, 15 FPU	7.390		
	6 h, 15 FPU	7.316		
	8 h, 15 FPU	n. b. <sup>a</sup>		
DS2	unbehandelt	7.817 (± 240)		
	2 h, 15 FPU	10.749		
	4 h, 15 FPU	10.769		
	6 h, 15 FPU	10.785		
	8 h, 15 FPU	10.836		

<sup>a</sup> n. b.: nicht bestimmt.

# Anaerobic digestion of fines from recovered paper processing – Influence of fiber source, lignin and ash content on biogas potential

Friedrich Steffen, Ana Requejo, Christian Ewald, Ron Janzon, Bodo Saake

Bioresource Technology

Band 200

Seiten 506–513

https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.014

#### Bioresource Technology 200 (2016) 506-513

Contents lists available at ScienceDirect

**Bioresource Technology** 

journal homepage: www.elsevier.com/locate/biortech

# Anaerobic digestion of fines from recovered paper processing – Influence of fiber source, lignin and ash content on biogas potential



Friedrich Steffen<sup>a</sup>, Ana Requejo<sup>b</sup>, Christian Ewald<sup>c</sup>, Ron Janzon<sup>a</sup>, Bodo Saake<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Chemical Wood Technology, Department of Wood Science, University of Hamburg, Leuschnerstr. 91B, 21031 Hamburg, Germany

<sup>b</sup> Chemical Engineering Department, University of Córdoba, Building Marie-Curie, Campus of Rabanales, 14071 Córdoba, Spain

<sup>c</sup> Department of Paper Technology and Mechanical Process Engineering, University of Darmstadt, Alexanderstr. 8, 64283 Darmstadt, Germany

#### HIGHLIGHTS

- Fines fraction from recycled fiber had high ash and lignin content.
- Anaerobic digestion was not affected by inorganic compounds.
- Anaerobic conversion of carbohydrates was governed by substrates lignin content.
- Highest daily methane yield was obtained for fines from chemical pulps.
- Lignin-rich fines from mechanical pulps showed limited conversion rates.

#### ARTICLE INFO

Article history: Received 27 July 2015 Received in revised form 23 September 2015 Accepted 1 October 2015 Available online 13 October 2015

Keywords: Biochemical methane potential (BMP) Chemical pulp Mechanical pulp Recycled fiber Fines

#### ABSTRACT

Fines concentration harms paper machine runability and output quality in recovered paper processing, hence, their extraction would be fundamentally beneficial. In this study, separated fines from an industrial recycled fiber pulp (RFP) were characterized and evaluated for their potential biogas yields with a focus on understanding the role of varying lignin and ash contents. Further, these results were compared with biogas yields from conventional chemical and mechanical pulps. Overall, methane yields of fines from mechanical pulps (21–28 mL/gvs) and RFP (127 mL/gvs) are relatively low compared to the high methane yields of 375 mL/gvs from the chemical pulp fines. However, it was shown that the high ash content in RFP fines (up to 50%) did not negatively influence overall yield, rather, it was the presence of slowly biodegrading lignin-rich fiber fines.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The basic feedstocks of the paper industry are chemical and mechanical pulps. Chemical pulps are conventionally produced by combining wood chips and chemicals to break down the lignin while in mechanical pulping the wood chips are just ground up with refiner plates or grindstones. Mechanical pulps retain most of the natural lignin content whereas chemical pulps are widely delignified. However, today recovered paper has replaced virgin fibers from chemical and mechanical pulps as the most important fiber resource for the European paper and board industry. In the European Union in 2014, approximately 47.5 million tons of paper was recycled. With total paper and board production reaching around 91 million tons (CEPI, 2015) this results in a utilization rate of 52%.

This trend has been driven by lower energy and water consumption in stock preparation, lower purchase cost, preservation of valuable wood resources and reduction of  $CO_2$  emissions through usage of recovered paper.

Recovered paper however requires pretreatment before being suitable for producing new paper. Specifically, ink, organic and inorganic fillers, adhesives ("stickies"), plastic and metal impurities negatively impact product quality and production processes, hence, require prior removal. Depending on the recovered paper grade, several processing stages are employed with up to 25% of the raw materials ending up as process rejects as described by Mäkinen et al. (2013).

Today, stock preparation plants overwhelmingly aim for minimal removal percentages to gain maximum paper yields, whilst willingly retaining some impurities and accepting the



<sup>\*</sup> Corresponding author. Tel.: +49 4073962510; fax: +49 4073962599. *E-mail address:* bodo.saake@uni-hamburg.de (B. Saake).

aforementioned problematic consequences. It is no surprise that organic and especially inorganic fine particles in recovered paper, hence, are approaching or even exceeding problematic concentrations (Hirsch et al., 2011; Rao et al., 2011). Producers of packaging paper are most affected and now are facing significant challenges in strength properties and the dewatering ability of the paper web (Hirsch et al., 2008; Olejnik et al., 2012) though other areas of the industry are facing similar difficulties.

A full selective removal of organic and inorganic fine particles would be desirable; yet, common separation techniques such as flotation cells, screens and hydrocyclones currently cannot separate these fractions under satisfactory technical and commercial considerations (Hirsch et al., 2010).

However, shifting the perception of fines from being a waste product towards becoming an input for an entirely different high value production process (like biogas production), could significantly strengthen the case for increased fines removal. The final report of COST action E48 (Stawicki and Read, 2010) describes such shift from a "yield-maximizing-strategy" towards a more holistic view in more detail, an approach described as the "recycled fiber biorefinery".

Fines are also present in other reject streams from recovered paper processing. The deinking of recovered paper, for instance, generates large amounts of sludge which has to be extensively treated before disposal. In Germany alone, the amount of deinking sludge in 2013 was around 960,000 tons (Jung et al., 2014). Understandably, there is great interest from deinked pulp mills to reduce the amount of waste and improve raw material efficiency.

Anaerobic digestion (AD) of removed fines hereby could be attractive with AD already having a long successful history in various other domains including recent expansions to cover agrowaste, manure or even energy crops as input (Sawatdeenarunat et al., 2015).

The commercial case for on-site AD is based on the reduced transportation costs for removed solids, the generation of direct revenues from the actual biogas production as well as the additional possibility of utilizing the surplus heat.

Pulp and paper sludge has recently been analyzed in this context (Lin et al., 2011; Bayr and Rintala, 2012; Hagelqvist, 2013), yet to the authors' knowledge no information is available specifically regarding AD of separated fines fractions from recovered paper processing.

The composition of recovered paper is very heterogeneous due to the many different raw materials used including various chemical or mechanical pulps as well as various additives found like coatings and printing inks. Therefore, to gain a better understanding, conventional chemical and mechanical pulps were chosen as benchmarks for methane production. These results were then compared with the yields achieved through the digestion of recycled fiber fractions to better understand the potential for these different input streams for AD as well as specifically the respective role played by lignin, carbohydrates and inorganic component concentration of substrate on overall methane yields.

#### 2. Methods

#### 2.1. Raw material

Chemical and mechanical softwood pulps as well as an industrial recycled fiber pulp were selected for characterization and biochemical methane potential (BMP) tests in this study, namely:

- (1) Bleached kraft pulp from Zellstoff Stendal in Arneburg, Germany.
- (2) Bleached sulfite pulp from SCA Hygiene Products in Mannheim, Germany.

- (3) Bleached thermomechanical pulp (TMP) from UPM in Schongau, Germany.
- (4) Bleached stone groundwood pulp (SGW) from UPM in Augsburg, Germany.
- (5) Recycled fiber pulp (RFP) from Weig-Karton in Mayen, Germany.
- (6) Unbleached kraft pulps, produced in laboratory-scale pulping.

For compositional analysis, chemical and mechanical pulp samples were air-dried at room temperature, whereas the recycled fiber pulp samples were freeze-dried at -85 °C and 1 mbar. Before each analytical treatment, the total solids (TS) content of the samples was determined gravimetrically.

#### 2.2. Pretreatment

#### 2.2.1. Pulping

Kraft pulping was performed in a 7 L-laboratory digester from M/K systems with 700 g oven dry (o.d.) spruce wood chips. Liquor to wood ratio was 4:1 with an active alkali charge of 24% (as NaOH) and 30% sulfidity. The cooking temperature ( $T_{max}$ ) was 165 °C and heating-up time was 90 min. To gain pulps with different degrees of delignification, the cooks were stopped after 10, 30 and 50 min at  $T_{max}$  as well as directly after heating-up. After cooking, the wood chips were discharged in a washing screen, washed thoroughly with tap water, defibered in a laboratory pulper and then screened on a 0.15 mm laboratory slot screen to determine the yield of accepted pulp and rejects. The screened pulps were dewatered and stored in polyethylene bags at 4 °C until further processing.

#### 2.2.2. Refining and screening

To obtain sufficient fines material for the experiments, the chemical pulps were treated in a Voith laboratory refiner at 4% consistency for 20 min. From each pulp (kraft and sulfite) 1.7 kg o.d. material was used for refining. The specific refining energy was 250 kWh/t for the kraft pulp and 200 kWh/t for the sulfite pulp, resulting in beating degrees of 54 °SR (kraft) and 62 °SR (sulfite).

From all four original pulp samples and the recycled fiber pulp, fines fractions were obtained after screening in a pressure screen with a 150  $\mu$ m hole basket. Between 725 and 860 g of o.d. material were used for screening. The pulp consistency during screening was kept at 1% and the accept/reject rate was 50%. The flow-rate was 200 L/min. After screening, the separated fines fractions were dewatered to a consistency of around 38%, using 0.1% cationic retention agent (based on dry matter).

#### 2.2.3. Dispersion and flotation of RFP fines

The separated fines fraction from the recycled fiber pulp was dispersed for 10 min at room temperature in a laboratory mixer. Afterwards, around 192 g o.d. of this suspension was diluted with 45 °C warm water to a consistency of 0.9%. Based on dry matter, 0.3% sodium hydroxide and 1.2% oleic acid were added and flotation was conducted in a Voith Delta 25 laboratory flotation cell for 5 and 60 min. Air supply was set to 7.4 L/min.

#### 2.3. Raw material characterization

Carbohydrate and lignin contents were analyzed by a two-stage acid hydrolysis. 200 mg of o.d. material were hydrolyzed with 2 mL of 72% sulfuric acid at 30 °C for exactly one hour to break up the crystalline structure of the cellulose. Thereafter, the sulfuric acid was diluted by adding 56 mL of water and then the samples were put in an autoclave at 120 °C and 1.2 bar for 40 min to degrade the remaining oligosaccharide chains into monomeric sugars. After cooling, the samples were filtered on a N°4 sintered glass crucible. The hydrolysis residue (HR) was oven-dried and gravimetrically determined. It represents the acid-insoluble lignin content, analogous to Klason lignin. The quantitative and qualitative carbohydrate composition in the hydrolysates was analyzed by borateanion-exchange-chromatography with after-column derivatization and detection of the separated monosaccharides at 560 nm as described previously (Sinner et al., 1975; Sinner and Puls, 1978; Willför et al., 2009). The contents of carbohydrates and lignin were determined as triplicates. The standard deviation (SD) was between 0.2% and 1.7% for carbohydrate content and less than 0.5% for lignin content (HR).

Ash contents were determined by combustion at 525 °C with at least 1 g o.d. material to yield an ash weight of more than 20 mg (TAPPI Standard T 211 om-02, 2002). Ash contents were determined as triplicates. The SD was constantly less than 0.5%. The elemental analysis (content of C, H, N) of the samples was performed on an Elementar vario EL cube at 1150 °C as triple determinations, whereby SD-values were always less than 0.1%.

Further on, the metal contents (Ca, Fe, K, Mg) of the samples were determined with an ICP optical emission spectrometer (iCAP 6300 dual view, Thermo Scientific) at a wavelength of 231.6 nm. The plasma was maintained by inductive heating of the argon gas with a 40 MHz generator. For calibration of the ICP-OES system a multi element standard (Merck 50036256) of 0.1 ppm, 1.0 ppm and 10 ppm was used. Before ICP-measurements approximately 200 mg air dried samples were hydrolyzed with 3 mL of 65% nitric acid for 30 min at 1200 W in a microwave oven. After hydrolysis, the samples were diluted to 20 mL with distilled water and then the metal contents were determined as duplicates by ICP measurements.

#### 2.4. Biochemical methane potential (BMP) tests

Digested sewage sludge (DSS) from a municipal wastewater treatment plant in Hamburg (Germany) was used as inoculum in the BMP tests. Due to its nature, sludge of this kind comes into contact with a large variety of substances and thus constitutes an inoculum which contains a biocenosis of various microorganisms and enzymes for anaerobic digestion.

The methanogenic activity of the inoculum was tested by digesting a reference substrate (microcrystalline cellulose: Avicel<sup>®</sup> PH-101, Sigma Aldrich). In this study, a methane production of about 359 mL per g volatile solids (VS) was measured. According to the molecular formula of glucose ( $C_6H_{12}O_6$ ) and by use of the equation of Boyle (1976), the fermentation of 1 g Avicel results in a theoretical methane yield of about 373 mL. Thus, the used inoculum achieved 96% of the theoretically possible methane yield from Avicel. According to the guidelines of the Verein Deutscher Ingenieure (2006), the activity of the inoculum shows an adequate level if at least 80% of the theoretically possible biogas production could be reached.

The BMP tests were carried out in a multi-batch reactor system (AMPTS II, bioprocess control), which was specially designed for the determination of biochemical methane potential (BMP). The effective volume of the reactors was 600 mL with a headspace volume of 200 mL. The batches were continuously agitated by mechanical stirring and placed in a thermostatic water bath at mesophilic temperature (37 °C ± 2 °C). BMP tests were conducted as triple determinations and additional reference tests with Avicel and blank tests with pure inoculum. Based on the VS content of the substrate, the inoculum to substrate ratio (ISR) was 2. With a total amount of 400 g liquid in each reactor and an ISR of 2, the amounts of inoculum ( $m_{\rm in}$ ) and substrate ( $m_{\rm Sub}$ ) were calculated according to the following equations:

$$m_{\rm ln} = \frac{800 \cdot VS_{\rm Sub}}{VS_{\rm ln} + (2 \cdot VS_{\rm Sub})} \ [g] \tag{1}$$

$$m_{\rm Sub} = \frac{m_{\rm ln} \cdot VS_{\rm ln}}{2 \cdot VS_{\rm Sub}} \ [g] \tag{2}$$

The reactors were sealed and the headspace of each flask was flushed with nitrogen at the beginning of the assay. The produced biogas was passed through a 3 N NaOH solution to capture  $CO_2$  and the remaining volume (methane) was automatically converted to standard temperature and pressure (0 °C and 1 bar). The data was recorded by AMPTS II software and automatically transferred to a MS Excel<sup>TM</sup> file for subsequent analysis and visualization. The anaerobic digestion experiments were run 21 days or until the accumulated gas production remained unchanged, i.e. until the daily production was lower than 1% of the accumulated methane produced. Further detailed information about the used AMPTS II system is given by Strömberg et al. (2014) and Koch et al. (2015).

#### 2.4.1. Theoretical methane potential (BMP<sub>Th</sub>)

The theoretical methane potential is widely used to predict the methane production of a specific organic substrate. It is frequently expressed as mL CH<sub>4</sub> at standard temperature and pressure (STP) conditions per amount of organic material added (VS basis). By using Boyle's equation, the BMP<sub>Th</sub> can be calculated based on the atomic composition ( $C_aH_bO_cN_dS_e$ ) of the sample as follows (Boyle, 1976; Raposo et al., 2011):

$$BMP_{Th} = \frac{\left[\frac{a}{2} + \frac{b}{8}\right] - \frac{c}{4} - \frac{3d}{8} - \frac{e}{4}\right] \cdot 22,400}{(12a + b + 16c + 14d + 32e)} \ [mL/g_{VS}]$$
(3)

#### 2.4.2. Experimental methane potential $(BMP_{Exp})$

The experimental methane potential was calculated by subtracting the methane production of the inoculum ( $V_{In}$ ) from the total methane production of the sample ( $V_{Sub}$ ) and divide this by the weight of the sample added ( $m_{VS}$ ):

$$BMP_{Exp} = \frac{V_{Sub} - V_{In}}{m_{VS}} [mL/g_{VS}]$$
(4)

#### 2.4.3. Biodegradability based in methane yield $(BD_{CH4})$

The experimental methane yield can be used to calculate the level of anaerobic biodegradability in comparison with its theoretical value as follows:

$$BD_{CH4} = \frac{BMP_{Exp}}{BMP_{Th}} \cdot 100 \ [\%]$$
(5)

#### 2.4.4. Carbohydrate conversion rate (CCR)

The carbohydrate conversion rate during AD can be calculated from the residual amount of carbohydrates in the digestates  $m_{\Sigma Carb.res}$  (after AD) in relation to the initial carbohydrate amount in the substrates  $m_{\Sigma Carb.ini}$  (before AD).

$$CCR = 100 - \frac{m_{\Sigma Carb.res}}{m_{\Sigma Carb.ini}} [\%]$$
(6)

Values before AD were determined by summing up the carbohydrate amount from the inoculum and the substrate in the three reactors. Analogous, the residual amount of carbohydrates was determined after combining the digestates of the three reactors. Both values ( $m_{\Sigma Carb.ini}$  and  $m_{\Sigma Carb.res}$ ) were normalized to an initial loading level of 100 g TS.

#### 3. Results and discussion

#### 3.1. Raw material characterization

In Table 1 the carbohydrate ( $\Sigma$ Carb.), lignin (HR) and ash contents and the elemental composition (C, H, N) of the investigated substrates and the inoculum are presented. All presented data are based on total solids (TS) content.

The used inoculum had a TS content of 2.0%, while the ash content was 37.1%. This makes a content of volatile solids (VS) of 1.3%.

The chemical and mechanical pulp samples showed TS contents between 30% and 41%. The unbleached kraft pulps were air-dried to TS contents of 92–94%. The main difference between chemical and mechanical pulps is reflected in their lignin content. While bleached SGW and TMP (mechanical pulps) show high lignin contents of around 28%, bleached kraft and sulfite pulps are almost completely composed of polysaccharides, indicated by a carbohydrate content of around 100%. Values above 100% can be explained by the addition of water to anhydroglucose units during hydrolysis. The ash contents of all chemical and mechanical pulp samples were very low.

Fines were removed from the chemical and mechanical pulp samples at pilot scale through screening. In the following, such separated fines will be denoted as "fines fractions" and the unscreened pulps as "original samples". The amount of separated fines from the bleached chemical pulps was 19.2% (kraft) and 17.3% (sulfite). The yield for screened fines from bleached mechanical pulps was much higher. Bleached SGW contained 29.7% and bleached TMP contained 24.2% fines. Screening of the recycled fiber pulp resulted in even higher fines output of 43.3%.

After screening, fines fractions were freeze-dried to TS contents of 89–95%. Compared with original samples, the composition of the fines fractions from chemical pulps remained nearly unchanged after screening. In contrast, fines from mechanical pulps showed an increase in lignin content of around 4% in the case of SGW and of about 9% for TMP. This might be an indication of accumulated lignin-rich primary wall material in the fines fraction. The same effect was observed by Goulet and Stratton (1990). The 2% higher carbon content of the mechanical pulp fines fractions supports this hypothesis of lignin enrichment. Lignin is composed of 63% carbon, 6% hydrogen and 30% oxygen (King et al., 1983), whereas pure cellulose is characterized by an elemental composition of 44% carbon, 6% hydrogen and 50% oxygen (Krässig, 1993).

The original samples and the fines fractions were rich in carbon (24–52%) and showed very low nitrogen amounts of 0.3% or less, resulting in C/N-ratios of 80–172. This might be beneficial for codigestion with feedstock that is rich in nitrogen, e.g. sewage sludge. An increased C/N ratio stabilizes the AD process, preventing the inhibition of the anaerobic digestion by high amounts of ammonia (Kayhanian, 1999).

The industrial recycled fiber pulp, the fines fraction obtained after screening and the two fines fractions after flotation (5 and 60 min) were all characterized by low TS contents between 2.8% and 8.0% and high ash contents in the range of 20.6–49.9%. For compositional analysis, the RFP samples were freeze-dried to TS contents of 93–96%.

Screening of the recycled fiber pulp resulted in an accumulation of inorganic fine particles in the fines fraction, indicated by the increase of ash content from 24.0% to 49.9%. Trace elemental analysis via ICP-OES of RFP samples showed high amounts of calcium. With CaCO<sub>3</sub> being a frequently used filler material in paper production, and assuming it being the only source for calcium ions in the samples, CaCO<sub>3</sub> content can be derived from the calcium content measured by ICP-OES. Following these assumptions, CaCO<sub>3</sub> content of the original sample from recycled fiber pulp was 16.0% and increased to almost 28.6% in the fines fraction (CaCO<sub>3</sub> values are shown in brackets in the column for ash content of Table 1).

Contrary to the chemical and mechanical pulps, the hydrolysis residue (HR) found in RFP samples represents the Klason lignin content and additionally some acid insoluble inorganic compounds from paper production (CaCO<sub>3</sub> fillers) and printing (binders, pigments). During two-stage acid hydrolysis, for instance, CaCO<sub>3</sub> reacts with sulfuric acid to CaSO<sub>4</sub>, which is highly water-insoluble and thus remains in the hydrolysis residue. Therefore, the hydrolysis residues from RFP samples were combusted at 525 °C to determine their ash content and the amount of acid

#### Table 1

Characterization of raw material (data are based on TS).

	$\Sigma$ Carb. [%] <sup>a</sup>	HR [%] <sup>b</sup>	Elemental analysis [%]			Ash [%]
			С	Н	Ν	
Inoculum	7.0	23.8 (18.2) <sup>c</sup>	33.3	4.6	5.6	37.1
Bleached kraft pulp	104.5	0.0	44.1	6.2	0.1	0.2
Fines fraction	100.5	0.0	45.2	6.0	0.2	0.3
Bleached sulfite pulp	101.3	0.0	44.2	6.1	0.1	0.5
Fines fraction	98.2	1.0	44.2	6.2	0.2	1.0
Bleached SGW	66.6	28.5	49.9	6.1	0.2	0.5
Fines fraction	62.3	32.1	50.9	6.0	0.2	0.8
Bleached TMP	69.9	27.8	49.7	6.0	0.2	0.7
Fines fraction	57.1	36.7	51.7	5.9	0.3	1.1
Unbleached kraft pulp A	94.3	4.4	45.0	6.1	0.1	0.7
Unbleached kraft pulp B	89.8	8.8	46.2	6.1	0.1	0.6
Unbleached kraft pulp C	84.4	13.3	46.6	6.0	0.1	1.1
Unbleached kraft pulp D	79.2	19.0	48.1	6.0	0.1	0.6
Unbleached kraft pulp E	73.6	23.2	48.7	6.0	0.1	0.9
Recycled fiber pulp	56.0	21.0 (13.6) <sup>c</sup>	35.8	4.7	0.3	$\begin{array}{c} 24.0 \; (16.0)^{\rm d} \\ 49.9 \; (28.6)^{\rm d} \\ 42.7 \; (22.7)^{\rm d} \\ 20.6 \; (11.1)^{\rm d} \end{array}$
Fines fraction	26.9	35.1 (17.5) <sup>c</sup>	24.0	3.0	0.3	
After 5 min flotation	35.0	34.4 (17.1) <sup>c</sup>	28.3	3.6	0.3	
After 60 min flotation	54.1	29.0 (19.8) <sup>c</sup>	38.0	4.8	0.3	

<sup>a</sup> Sum of HPLC-detected glucose, xylose, mannose, arabinose and galactose after two-stage acid hydrolysis.

<sup>b</sup> Hydrolysis residue (HR) analogous to the acid-insoluble lignin content (Klason lignin).

<sup>c</sup> Values in brackets represent ash-corrected hydrolysis residue.

<sup>d</sup> Values in brackets represent CaCO<sub>3</sub> content, determined via ICP-OES.

insoluble lignin was corrected by this value. The ash-corrected HR of the four RFP samples ranged between 13.6% and 19.8% (see values in brackets in the HR column of Table 1). Comparison of the lignin to carbohydrate ratio in RFP fines (0.65) with mechanical pulp fines (SGW: 0.52; TMP: 0.64) indicates the presence of lignin-rich fiber material. This is because mostly "brown" lignin-containing recovered paper grades are employed for the production of paper-board from recycled fibers.

Targeting ash-removal, the RFP fines fraction was subjected to deinking flotation for 5 min and 60 min. After 60 min, the ash content in the fines fraction decreased from 49.9% to 20.6%, whereas the carbohydrate content increased from 26.9% to 54.1%. The ash-corrected HR then slightly grew from 17.5% to 19.8%.

#### 3.2. Methane production from original samples and fines fractions

The total methane yields measured from the original samples as well as fines fractions during 21 days of anaerobic digestion (AD) are presented in Fig. 1.

With values of about 363 mL/g<sub>VS</sub>, the methane production from both chemical pulps far outperformed all other samples. The methane yield of the recycled fiber pulp after 21 days of AD was 192 mL/g<sub>VS</sub>. With 81 mL/g<sub>VS</sub> (SGW) and 59 mL/g<sub>VS</sub> (TMP) the original samples from the mechanical pulps showed significantly the lowest methane yields.

The fines fractions from the bleached chemical pulps showed slightly higher methane production than the original samples, with methane yields between 370 mL/g<sub>VS</sub> and 375 mL/g<sub>VS</sub>. According to Lumiainen (2000), refining of chemical pulp results in an increase of the fibers' bonding surface area. This could have made the fibers more accessible for microorganisms and increased the biodegradation rate. In contrast, the methane yields of fines fractions from the bleached mechanical pulps were very low with values of 21 mL/gvs (TMP) and 28 mL/g<sub>VS</sub> (SGW). Compared to the original samples, the methane yields of these fines fractions decreased by about two third. The lignin content is considered as one of the key factors controlling digestion of lignocellulosic biomass (Chang and Holtzapple, 2000; Hendriks and Zeeman, 2009; Frigon and Guiot, 2010). Therefore, the increased lignin content in the fines fractions from the mechanical pulps (see Table 1) is obviously responsible for the lower methane production.

Compared to the original sample, separated fines from the recycled fiber pulp showed a decrease in methane yield of about one third (127 mL/ $g_{VS}$ ). This could be explained by the high amount of inorganic fine particles (CaCO<sub>3</sub>) and the higher hydrolysis resi-



Fig. 1. Total methane yield obtained during 21-day-AD of original samples and fines fractions.



**Fig. 2.** Daily methane yield during the first 12 days of AD (big picture) and development of accumulated methane yield over 21 days of AD (small embedded picture) for selected original samples and fines fractions.

due, likely caused by the accumulation of lignin-rich fiber fines after screening.

Fig. 2 shows the daily methane production of selected samples and the development of the accumulated methane yield during 21 days of AD (small embedded figure). The latter clearly demonstrates that the total methane yield remained rather constant after 8–10 days, indicating that only slight amounts of additional methane were produced. Therefore, the daily methane production is only recorded for the first 12 days of AD.

All samples reached their peak of daily methane production during the first 2 days, showing no distinguishable initial lag phase. Then, methane production rapidly decreased until it stopped after around 6 days, except for bleached kraft pulp, where methane production increased again at day 4 and did not stop until day 8. The methane production from TMP (original sample and fines fraction) remained at a very low level during the whole test phase, with a peak value of only 14 mL/gvs. A comparison of original samples and fines fractions showed that in the case of bleached kraft pulp, the fines reached a significantly higher peak of daily methane production (149 mL/g<sub>VS</sub>). Furthermore, anaerobic conversion was accomplished in a shorter period of only 6 days. The increased accessibility through refining might be a reason for this. The fines fractions from RFP and TMP showed an opposite trend. The peaks of daily methane production were lower and reached later than those of the original samples. Accumulation of lignin-rich fibers, in the case of TMP, and inorganic fine particles, in the case of RFP, might be a reason for this delay of degradation.

#### 3.3. Conversion of carbohydrates

The initial amounts of carbohydrates in the reactors (before AD) in relation to the residual amounts in the digestates (after AD) for BMP tests with original samples, fines fractions and unbleached kraft pulps are presented in Fig. 3a–c.

The carbohydrate composition of the samples was analyzed before and after 21 days of AD. As after AD, the digestates contained nondegradable carbohydrates from both substrate and inoculum, these fractions could not be analyzed separately. Therefore, the carbohydrate contents of the samples before AD were also determined for the mixture of substrate and inoculum. Values from triple determination were summed up and normalized to an initial loading level of 100 g total solids (TS).



**Fig. 3.** Initial amounts of carbohydrates in the reactors (before AD) in relation to the residual amounts in the digestates (after AD) for BMP tests with original samples (a), fines fractions (b) and unbleached kraft pulps (c).

Over 85% carbohydrate conversion was obtained in AD of bleached kraft and sulfite pulp (Fig. 3a). For the fines fractions of the bleached chemical pulps a similar conversion level was reached (Fig. 3b). Apparently, the carbohydrate conversion rate of chemical pulps is not affected by screening. Carbohydrate analysis of the digestates from pure inoculum (blank sample) showed that only about 26% of the initial carbohydrates are converted in digestion. Thus, the resulting digestates included nondegradable carbohydrates of both inoculum and substrate. Accordingly, conversion rates in these calculations could not reach 100%, even if all carbohydrates from the substrate are fully degraded. This was most likely the case for the chemical pulp samples. After 21-day-AD of the original mechanical pulp samples, only 29.2% (SGW) and 23.4% (TMP) of the carbohydrates were degraded. For the fines fractions from bleached SGW and TMP, containing up to 9% more lignin, the conversion of carbohydrates further decreased to 21.6% and 19.1%, respectively.

Carbohydrate conversion rates of 54.9% for the original RFP sample and 46.8% for the corresponding fines fraction were in between the conversion rates of chemical and mechanical pulps.

As illustrated by the carbohydrate conversion rates from digestion of mechanical pulp samples, lignin is apparently not only resistant to anaerobic biodegradation; at high concentration it also inhibits degradation of the carbohydrates. Therefore, the impact of lignin on the AD of pulp samples was investigated more intensively.

#### 3.4. Relationship between biodegradability and lignin content

There is general agreement within relevant literature that lignin enhances the resistance of lignocellulosic biomass to biodegradation, resulting in lower methane yields. However, the quantitative relationship between biodegradability and lignin content is not well understood as data are inconclusive.

Many researchers have studied the relationship between biodegradability and lignin content, mostly of herbaceous or woody biomass and energy crops. Some indicate a strong inverse linear relationship (Brown et al., 2012; Liew et al., 2012), others a relatively weak linear relationship (Tong et al., 1990) between lignin content and biodegradability. Because of different results, it is still difficult to predict the effect of lignin on biodegradability.

Thus, the relationship between lignin content and biodegradability is attempted to be clarified by the anaerobic digestion of five unbleached kraft pulps with different lignin contents, which were produced under defined conditions in laboratory-scale pulping. They showed lignin contents between 4.4% and 23.2%, closing the gap between the investigated chemical pulps (0–1% lignin) and mechanical pulps (27.8–36.7% lignin).

As can be seen in Table 1, increasing lignin content is accompanied by decreasing carbohydrate content. Whereas the unbleached kraft pulp A contained 4.4% lignin and correspondingly 94.3% carbohydrates, the unbleached kraft pulp E contained 23.2% lignin and 73.6% carbohydrates. The increasing lignin content is also reflected in an increase of carbon content from 45.0% to 48.7%.

Fig. 3c shows the conversion of carbohydrates during AD of the five unbleached kraft pulps. Up to a lignin content of 13%, the conversion rates remained between 82% and 85%, similar to the rates obtained with the bleached chemical pulps. When reaching a lignin content of 19%, the conversion of carbohydrates started to decrease to a level of 75.9%, possibly marking the point where lignin began to inhibit the conversion of carbohydrates. At a lignin content of 23%, the conversion rate further dropped to 58.3%, which clearly confirms a lignin-induced inhibition of carbohydrate conversion.

As previously discussed, the level of biodegradability is expressed as the ratio between the experimental methane yield and its theoretical value, which was calculated from the elemental composition of the sample.

Regression of the five unbleached kraft pulps (A–E) showed a strong inverse linear relationship between biodegradability and lignin content with a correlation coefficient ( $R^2$ ) of 0.98 (Fig. 4a). Extrapolation of the regression trend line would fit well with the values from chemical pulps (original samples and fines fractions), but not with those from RFP samples and mechanical pulps, which lay clearly below the trend line.

This could be clarified by the examination of the relationship between biodegradability of carbohydrates, here denoted as "specific biodegradability", and lignin content (Fig. 4b). Specific biodegradability hereby expresses the ratio between the



**Fig. 4.** Relationship between biodegradability (a), specific biodegradability (b) and lignin content.

experimental methane yield and its theoretical value, in this case calculated from the carbohydrate composition of the sample. Although lignin is part of a substrate's organic fraction, it is considered highly resistant to anaerobic biodegradation (Colberg and Young, 1982) and therefore should receive special attention when discussing the accessibility and degradation rates of the carbohydrate fraction.

Assuming that the carbohydrate fraction of the samples only consists of hexoses and pentoses, the theoretical methane yield can be calculated, using Boyle's equation, and compared with experimental data. Here, no linear relationship between lignin content and specific biodegradability of the five unbleached kraft pulps (A–E) could experimentally be observed (Fig. 4b).

Rather, as results from carbohydrate analysis and degradation rates have already indicated (Fig. 3a–c), after initially being relatively stable, the specific biodegradability dropped rapidly after a lignin content of more than 19% was reached. A further increment of 4% in lignin content (unbleached kraft pulp E; 23.2% lignin) led to a decrease in specific biodegradability by 12%, whilst the difference between 23% lignin and 28% lignin (bleached TMP) amounted to reduction of biodegradability by 48%.

These results demonstrated that, apparently, it is not only the lignin content itself that is responsible for a lower level of methane potential of a certain organic substrate. Instead, the characteristics of the lignin and the structural and spatial relationships between lignin and cellulose fractions may well also play significant roles in the extent of degradation, especially of carbohydrates. Another important factor might be the mechanical and/or chemical pretreatment of a substrate or the presence of other potentially inhibitory substances.

#### 3.5. Influence of inorganic fine components on methane yield

The analyzed chemical and mechanical pulps were mainly composed of carbohydrates and lignin (see Table 1). However, the recycled fiber pulp samples additionally contained high amounts of ash and thus it may have been expected that AD would be influenced by this factor as well. As shown in Fig. 1, the methane yield of the recycled fiber pulp was significantly lower compared to bleached chemical pulps. For the RFP fines fraction the methane yield was further reduced.

As listed in Table 1, the characteristics of the RFP fines fraction showed that inorganic fine particles (mainly  $CaCO_3$ ) make up 49.9% of TS representing the major component in the fines fraction, whereas only around 27% carbohydrates and about 18% of other organic compounds like lignin were identified. According to Chen et al. (2012), the presence of fillers from paper production could be considered as primary inhibitor for the hydrolysis process, while presence of other contaminants such as inks have a lesser inhibitory potential.

In order to better investigate the effect of an ash reduction on the methane production, the fines fraction from RFP, containing an initial ash content of 49.9%, was treated in laboratory flotation. Resulting ash content dropped to 42.7%, after 5 min, and 20.6%, after 60 min flotation time. These samples were also fermented in Batch-AD. In Fig. 5, their methane yields after 21 days are compared to the methane yield of the untreated RFP fines fraction.

For all experiments, the biochemical methane potential (BMP) was expressed in units of mL per organic dry matter ( $mL/g_{VS}$ ). By applying this procedure, each batch reactor contained the same amount of organic compounds, since the initial weight of substrate was based on the VS content.

For the investigated substrates, ash reduction had no positive effect on methane production from the VS fraction (Fig. 5). The difference in methane yields before (127 mL/g<sub>VS</sub>) and after flotation (134 mL/g<sub>VS</sub>) was actually insignificant. It can therefore be stated that the ash contents in the range of 21–50%, as produced in the screened fines fractions from RFP, did not have an effect on the anaerobic conversion of organic material to methane.

However, if expressing the BMP of a substrate in units of mL per total dry matter  $(mL/g_{TS})$ , ash removal naturally will have a posi-



**Fig. 5.** Influence of the ash content (21–50%) on the total methane yield of fines fractions from recycled fiber pulp after 21-day AD. Comparison of total methane yields in units of  $[mL/g_{VS}]$  vs.  $[mL/g_{TS}]$ .

tive effect on methane production, as more organic or digestible compounds are initially weighed in the reactors. Consequently, the BMP of the fines fraction increases from 64 mL/g<sub>TS</sub> before flotation to 102 mL/g<sub>TS</sub> after flotation. Reducing the ash content in the fines fraction through flotation increases the proportion of degradable organic components. Flotation thus becomes a feasible pretreatment step to account for practical constraints faced in industrial AD plants. In this case, factors like the hydraulic retention time (HRT) will be of particular interest. The length of time that a soluble compound remains in the bioreactor is essentially determined by the influent flowrate. When having a substrate with high ash content, the influent flowrate might be the same as with a substrate with low ash content. However, the methane production is much lower from the substrate with high ash content, since less biodegradable compounds are included in the same amount of influent.

Fundamentally though, and somewhat inconsistent with existing literature, results showed that inorganic fine particles apparently do not negatively influence degradation of carbohydrates. Rather, the impact of lignin-rich fiber fines on biodegradability is more severe.

#### 4. Conclusions

The results demonstrated that fines from recovered paper processing are suitable for biogas production, though the attained methane yield was only one third compared to chemical pulp fines. RFP fines consisted of about 50% inorganic compounds (mainly CaCO<sub>3</sub>) which did not seem to adversely affect anaerobic conversion. Rather, the lignin to carbohydrate ratio in RFP fines indicated a high proportion of mechanical pulp fines which showed low methane potential. Overall, the presented results therefore suggest that fines and potential rejects originating from other recovered paper grades with lower lignin content can be a promising feedstock for anaerobic digestion.

#### Acknowledgements

This work was supported by the Association for Research and Technology in the Pulp and Paper Industry (VDP e.V.; INFOR 168R).

#### References

- Bayr, S., Rintala, J., 2012. Thermophilic anaerobic digestion of pulp and paper mill primary sludge and co-digestion of primary and secondary sludge. Water Res. 46, 4713–4720.
- Boyle, W.C., 1976. Energy recovery from sanitary landfills a review. In: Microbial Energy Conversion: The Proceedings of a seminar. Pergamon Press, Oxford, pp. 119–138.
- Brown, D., Shi, J., Li, Y.B., 2012. Comparison of solid-state to liquid anaerobic digestion of lignocellulosic feedstocks for biogas production. Bioresour. Technol. 124, 379–386.
- Chang, V.S., Holtzapple, M.T., 2000. Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity. Appl. Biochem. Biotechnol. 84, 5–37.
- Chen, H., Venditti, R.A., Jameel, H., Park, S., 2012. Enzymatic hydrolysis of recovered office printing paper with low enzyme dosages to produce fermentable sugars. Appl. Biochem. Biotechnol. 166, 1121–1136.
- Colberg, P.J., Young, L.Y., 1982. Biodegradation of lignin-derived molecules under anaerobic conditions. Can. J. Microbiol. 28, 886–889.
- Confederation of European Paper Industries (CEPI), 2015. Key Statistics 2014. <a href="http://www.cepi.org/system/files/public/documents/publications/statistics/2015/Key%20Statistics%202014%20FINAL.pdf">http://www.cepi.org/system/files/public/documents/publications/statistics/2015/Key%20Statistics%202014%20FINAL.pdf</a>, last accessed: 23.09.2015.

- Frigon, J.C., Guiot, S.R., 2010. Biomethane production from starch and lignocellulosic crops: a comparative review. Biofuels Bioprod. Bioref. 4, 447–458.
- Goulet, M.T., Stratton, R.A., 1990. The Effect of Pulping, Bleaching and Refining Operations on the Electrokinetic Properties of Wood Fiber Fines. IPST Technical Paper Series, Number 345. Atlanta, Georgia.
- Hagelqvist, A., 2013. Batchwise mesophilic anaerobic co-digestion of secondary sludge from pulp and paper industry and municipal sewage sludge. Waste Manage. 33, 820–824.
- Hendriks, A., Zeeman, G., 2009. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. Bioresour. Technol. 100, 10–18.
- Hirsch, G., Putz, H.J., Schabel, S., 2011. Recovered fibres: removal of low-grade fibre material. IPW 6, 17–20.
- Hirsch, G., Schabel, S., Feist, M., Nirschl, H., 2010. Separation of fibre fines and inorganic fines in recovered paper suspensions. IPW 6, 20–23.
- Hirsch, G., Wagner, J., Schabel, S., Feist, M., 2008. Fine particles separation in recovered paper suspensions. IPW 9, 48–50.
- Jung, H., Kappen, J., Hesse, A., Götz, B., 2014. Survey on residues 2013: emergence and whereabouts of the residues from the pulp and paper industry. Wochenbl. Papierfabr. 10, 628–630.
- Kayhanian, M., 1999. Ammonia inhibition in high-solids biogasification: an overview and practical solutions. Environ. Technol. 20, 355–365.
- King, H.-H., Solomon, P.R., Avni, E., Coughlin, R.W., 1983. Modeling tar composition in lignin pyrolysis. ACS Div. Fuel Chem. 28, 319–329 (Preprints).
- Koch, K., Bajón Fernández, Y., Drewes, J.E., 2015. Influence of headspace flushing on methane production in biochemical methane potential (BMP) tests. Bioresour. Technol. 186, 173–178.
- Krässig, H.A., 1993. Cellulose: Structure, Accessibility, and Reactivity. Gordon and Breach Science, Yverdon, Switzerland, Philadelphia.
- Liew, L.N., Shi, J., Li, Y.B., 2012. Methane production from solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass. Biomass Bioenergy 46, 125–132.
- Lin, Y., Wang, D., Li, Q., Xiao, M., 2011. Mesophilic batch anaerobic co-digestion of pulp and paper sludge and monosodium glutamate waste liquor for methane production in a bench-scale digester. Bioresour. Technol. 102, 3673–3678.
- Lumiainen, J., 2000. Refining of chemical pulp. In: Paulapuro, H. (Ed.), Papermaking. Part 1, Stock Preparation and Wet End. TAPPI Press, Atlanta, Georgia, p. 89.
- Mäkinen, L, Ämmälä, A., Körkkö, M., Niinimäki, J., 2013. The effects of recovering fibre and fine materials on sludge dewatering properties at a deinked pulp mill. Resour. Conserv. Recycl. 73, 11–16.
- Olejnik, K., Stanislawska, A., Wysocka-Robak, A., Przybysz, P., 2012. Evaluation of the possibilities of upgrading the papermaking potential for different recycled pulp grades. Fibres Text. East. Eur. 20, 102–106.
- Rao, Q., Zhao, Y., Saenkhot, A., 2011. Increasing filler content in paper. In: 65th Appita Annual Conference and Exhibition, Rotorua New Zealand 10–13 April 2011: Conference Technical Papers. Appita Inc., Carlton, Vic., pp. 71–74.
- Raposo, F., Fernández-Cegrí, V., De la Rubia, M.A., Borja, R., Béline, F., Cavinato, C., Demirer, G., Fernández, B., Fernández-Polanco, M., Frigon, J.C., Ganesh, R., Kaparaju, P., Koubova, J., Méndez, R., Menin, G., Peene, A., Scherer, P., Torrijos, M., Uellendahl, H., Wierinck, I., de Wilde, V., 2011. Biochemical methane potential (BMP) of solid organic substrates: evaluation of anaerobic biodegradability using data from an international interlaboratory study. J. Chem. Technol. Biotechnol. 86, 1088–1098.
- Sawatdeenarunat, C., Surendra, K.C., Takara, D., Oechsner, H., Khanal, S.K., 2015. Anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: challenges and opportunities. Bioresour. Technol. 178, 178–186.
- Sinner, M., Puls, J., 1978. Non-corrosive dye reagent for detection of reducing sugars in borate complex ion-exchange chromatography. J. Chromatogr. 156, 197–204.
- Sinner, M., Simatupang, M.H., Dietrichs, H.H., 1975. Automated quantitative analysis of wood carbohydrates by borate complex ion-exchange chromatography. Wood Sci. Technol. 9, 307–322.
- Stawicki, B., Read, B., 2010. The Future of Paper Recycling in Europe: Opportunities and Limitations. COST Action E48, final report. The Paper Industry Technical Association (PITA), Bury, Greater Manchester, pp. 125–126.
- Strömberg, S., Nistor, M., Liu, J., 2014. Towards eliminating systematic errors caused by the experimental conditions in biochemical methane potential (BMP) tests. Waste Manage. 34, 1939–1948.
- TAPPI Standard T 211 om-02, 2002. Ash in Wood, Pulp, Paper and Paperboard: Combustion at 525 °C. TAPPI Press, Atlanta, Georgia.
- Tong, X., Smith, L.H., McCarty, P.L., 1990. Methane fermentation of selected lignocellulosic materials. Biomass 21, 239–255.
- Verein Deutscher Ingenieure (VDI), 2006. Fermentation of Organic Materials VDI 4630. Beuth, Berlin.
- Willför, S., Pranovich, A., Tamminen, T., Puls, J., Laine, C., Suurnäkki, A., Saake, B., Uotila, K., Simolin, H., Hemming, J., Holmbom, B., 2009. Carbohydrate analysis of plant materials with uronic acid-containing polysaccharides – a comparison between different hydrolysis and subsequent chromatographic analytical techniques. Ind. Crops Prod. 29, 571–580.

Anhang 6 – Publikation II

# Valorization of waste streams from deinked pulp mills through anaerobic digestion of deinking sludge

Friedrich Steffen, Frank Wenig, Ron Janzon, Bodo Saake

BioResources

Band 12

Ausgabe 3

Seiten 4547-4566

http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes\_12\_3\_4547\_St effen\_Valorization\_Waste\_Streams\_Deinked\_Pulp\_Mills

# Valorization of Waste Streams from Deinked Pulp Mills through Anaerobic Digestion of Deinking Sludge

Friedrich Steffen,<sup>a</sup> Ron Janzon,<sup>a</sup> Frank Wenig,<sup>b</sup> and Bodo Saake <sup>a,\*</sup>

Based on the results of this study, a total energy amount of 3,111 TJ/year can be produced from the anaerobic digestion of deinking sludge (DS) arising from German deinked pulp mills, which can then be used to replace up to 5% of the total energy demand for those mills. The DS examined was generated by flotation deinking at the laboratory scale from selected mixes of paper for recycling (PfR). The results from the batch fermentation tests indicated a strong dependence of the methane potential of the DS on the carbohydrates and lignin contents, which in turn are linked to the original PfR quality. The highest methane yield was observed for DS100 (25.8% carbohydrates; 5.1% lignin) with 280.4 mL/g of volatile solids (VS) added, while DS70 (14.2% carbohydrates; 24.9% lignin) showed the lowest methane yield, with 122.1 mL/gvs. All of the DS samples showed high methane production rates, in the range between 59.4 (DS70) and 118.6 mL/gvs d<sup>-1</sup> (DS100), and kinetic constants of 0.66 to 0.79 d<sup>-1</sup>. Additionally, no distinguishable lag phases were observed, which strongly indicates the rapid biodegradation of the DS.

*Keywords: Anaerobic digestion; Biogas; Biochemical methane potential; Paper for recycling; Waste streams; Deinking sludge* 

Contact information: a: Chemical Wood Technology, Department of Wood Science, University of Hamburg, Leuschnerstrasse 91 B, 21031 Hamburg, Germany; b: Steinbeis Papier GmbH, Stadtstrasse 20, 25348 Glückstadt, Germany; \*Corresponding author: bodo.saake@uni-hamburg.de

# INTRODUCTION

The emerging concept of a "biorefinery" not only helps to shift our society's dependence from finite fossil resources to sustainable bioresources, but also helps to address the escalating waste problems faced by modern industries and societies (Ragauskas *et al.* 2006). The pulp and paper industry still generates remarkable amounts of waste. For example, in 2013, the German pulp and paper industry was responsible for approximately 4.8 million tons of waste. Deinking sludge (DS), a composite waste material generated from paper recycling processes, accounts for approximately 20%, or 960,000 tons, of this waste. The annual disposal costs for DS in Germany amount to roughly 24 million euros (Jung *et al.* 2014). Because paper is one of the most recycled materials worldwide and the recycling rate has already reached 72% in Europe (CEPI 2016), considerable amounts of DS have been and will continue to be generated. In addition to global concerns over polluting and overloaded landfills, the need to maximize efficiency, competitiveness, and profitability are also key drivers to recover value from currently underutilized major industrial waste streams such as DS.

Deinking is the industrial process of removing printing ink from paper fibers of paper for recycling (PfR) to make deinked pulp (DP), which itself is then processed into recycled paper products. Generally, up to 40% by weight of the original PfR can end up as process reject, with the exact percentage depending on the type of paper produced (Bajpai

2013). DS primarily consists of inorganic mineral fillers, short cellulosic fibers and fines, coatings, ink particles, extractive substances, and deinking additives (Monte *et al.* 2009).

Currently, the material use of DS is relatively rare, and only small amounts are used as additives for cement and brick manufacturing. Therefore, one of the most common practices is to simply dispose of DS through incineration after dewatering (Ouadi *et al.* 2012). Despite dewatering, however, the ash and moisture content of the sludges typically remains high, impairing the overall energy balance of the incineration process (Lähdeniemi *et al.* 2013).

Several alternative ways for the valorization of DS are being explored, as reported by Deviatkin *et al.* (2015) and Zhang *et al.* (2015). In other studies, the conversion of paper sludge to bioethanol has been closely investigated (Chen *et al.* 2014a; Boshoff *et al.* 2016; Robus *et al.* 2016). However, maximizing the ethanol yield requires extensive ash removal or pH adjustment, *e.g.*, with sulfuric acid, which is both expensive and environmentally undesirable. Further possibilities of recycling and material use of DS are reported in the studies of Soucy *et al.* (2014), Elloumi *et al.* (2016), and Yin *et al.* (2016). However, their approaches are mainly based on using paper sludge or DS from the production of recycled tissue paper; such raw material usually has a high fiber content and low level of impurities.

Conversely, anaerobic digestion (AD) has gained a lot of attention in recent times because of the increasing demand for efficient waste handling technologies and fossil fuel replacements. In Europe, biogas production has increased substantially in the last few years, with a rise from 3.8 million tons of oil equivalent (Mtoe) in 2003 to 13.5 Mtoe in 2013 (EurObserv'ER 2014). This growing interest in producing biogas through AD has led to an increased demand for identifying and evaluating new types of suitable feedstock.

In principle, it appears that biogas production from DS presents a feasible contribution to sustainable clean energy generation, whilst simultaneously avoiding the costly disposal of DS. The infrastructure costs for biogas production can also be mitigated through integration into existing mill infrastructure (Chen *et al.* 2014b).

Most recently, Kamali *et al.* (2016) gave a review on the AD of pulp and paper mill wastes (PPMW), which supplied information about the current state of the developments associated with AD treatment and the applicability of this process in the pulp and paper industry. Because the review was more focused on the technological aspects (*e.g.*, reactor configuration, operating conditions), the authors of this study concluded that, first, there is a strong need to provide sufficient data to permit an evaluation of the methane potential of PPMW, especially from the manufacturing of recycled paper. A further objective is to gain a deeper understanding of PPMW as a substrate; hence, extensive characterization is also required.

In this study, four different mixes of PfR were treated with laboratory flotation to yield corresponding DS qualities. All of the fractions, including the DP after flotation, were thoroughly characterized to identify the degradable organic compounds and derive the theoretical methane yields. Biochemical methane potential (BMP) tests were conducted to determine the feasibility of DS serving as a substrate in AD and, in particular, to evaluate the influence of the original PfR quality on the biodegradability and overall methane yields of DS. To the authors' knowledge, there is no thorough investigation yet available regarding this topic. Building on the results of a prior study (Steffen *et al.* 2016), the authors further aim to expand their investigations into potential waste streams from the processing of PfR for use in biogas production.

# bioresources.com

## EXPERIMENTAL

## **Materials**

### Original paper for recycling (PfR) mixes

For the deinking experiments, four different mixes of PfR (Fig. 1) were obtained from a German DP mill. Depending on the end-user requirements, the mill produces diverse qualities of recycled paper. These are distinguishable by their brightness, in the range of 70% to 100% ISO. Hence, the four PfR samples were named according to the target brightness of the end product: PfR70, PfR80, PfR90, and PfR100. The production of different recycled paper qualities can be achieved using specific grades of PfR as feedstock. These grades are defined in the standard EN 643:2014-11 (2014). When producing recycled paper with a brightness of 70% ISO, for instance, the mill chooses mostly "ordinary" grades (*e.g.*, old newsprint and magazines). These paper products are originally manufactured from "wood-containing" fibers, namely stone groundwood or thermomechanical pulp. "Wood-containing" implies that most of the natural lignin content remains in the fiber. In contrast, for recycled paper qualities with a 100% ISO brightness, more "medium" and "high" grades (*e.g.*, sorted office paper) are applied. These are presumably low in lignin content and derived mostly from bleached chemical pulps.



**Fig. 1.** Original PfR mixes: a) PfR70; b) PfR80; c) PfR90; d) PfR100 (source: author's own photographs)

For characterization, the PfR mixes were first diluted with distilled water to a consistency of approximately 2% and then disintegrated with a disperser (ULTRA-TURRAX, IKA, Germany). These pulp suspensions were freeze-dried at -85 °C and 1 mbar (CHRIST, Germany). Afterwards, the lyophilizates were fluffed in a laboratory mill (IKA) and stored at room temperature.

## Inoculum

The batch fermentation tests were performed using inoculum (digested sewage sludge) collected from a municipal wastewater treatment plant (Seevetal sewage plant, Hamburg, Germany) that operates at mesophilic temperatures.

## Methods

## Generation of deinking sludge (DS) and deinked pulp (DP)

Laboratory flotation deinking was conducted following Method 11 from INGEDE (2012). From each untreated PfR mix, 330 g of oven-dry (o.d.) matter was diluted with 45 °C tap water to a consistency of 15%. Based on the o.d. matter, 0.8% sodium hydroxide, 2.9% sodium silicate, 0.6% sodium soap, and 0.8% hydrogen peroxide were added. The dosage of chemicals was in accordance with standard industry practices. The pulp suspension was dispersed for 12 min in a laboratory mixer (KENWOOD, Germany). The flotation was conducted in a laboratory flotation cell (Delta 25, VOITH, Germany) at a consistency of 1.3%. The air supply was set to 7.4 L/min. The flotation reject, representing the DS, was collected in a bucket, and the amount was determined gravimetrically. The DP after flotation was sampled as well, and the flotation yield was calculated as the difference between the initial feedstock (PfR input) and the amount of DS.

As before, the samples were named according to the target brightness of the end product: DS70, DS80, DS90, and DS100 for the DS samples, and DP70, DP80, DP90, and DP100 for the DP samples. For the compositional analysis and subsequent biogas tests, the DS and DP samples were freeze-dried and prepared as described above.

## Batch fermentation tests

The automatic methane potential test system (AMPTS II, Bioprocess Control, Sweden) was used for the batch fermentation tests. The AMPTS II is a standardized laboratory set-up specially designed for the automatic determination of the biochemical methane potential (BMP) of any biodegradable material (Rodriguez-Chiang and Dahl 2015; Ghasimi *et al.* 2016; Steffen *et al.* 2016).

The determination of the BMP of each DS sample in triplicate allowed for the control of the reproducibility of the measurements. The methanogenic activity of the inoculum was tested by digesting a reference substrate (microcrystalline cellulose: Avicel® PH-101, Sigma Aldrich, Germany). Sodium hydroxide (reagent grade 97%, Sigma Aldrich) and thymolphthalein pH-indicator (dye content 95%, Sigma Aldrich) were used for the preparation of 3 M alkaline solution for CO<sub>2</sub> fixation. Nitrogen (N<sub>2</sub>) gas (99%, Air Liquide, Germany) was used to obtain anaerobic conditions during the sample preparation phase. The BMP tests were run for 21 d and performed at 37 °C  $\pm$  2 °C with an inoculum to substrate ratio (ISR) of 2 based on the volatile solids (VS) amount. The effective volume of the reactors was 600 mL, with a headspace volume of 200 mL. The batches were continuously agitated by mechanical stirring. With a total amount of 400 g in each reactor and an ISR of 2, the amounts of inoculum (*m*<sub>In</sub>) and substrate (*m*<sub>Sub</sub>) were calculated according to Eqs. 1 and 2, respectively,

$$m_{\rm In} (g) = \frac{800 \cdot VS_{\rm Sub}}{VS_{\rm In} + (2 \cdot VS_{\rm Sub})} \tag{1}$$

$$m_{\rm Sub}(g) = \frac{m_{\rm In} + S_{\rm In}}{2 \cdot V S_{\rm Sub}} \tag{2}$$

where  $VS_{Sub}$  is the VS content of the substrate (%) and  $VS_{In}$  is the VS content of the inoculum (%).

Blanks containing only inoculum were included in every test and used to deduct the background gas production from the inoculum. No external nutrients or trace elements were added to the reactors before starting the BMP tests. All of the data were sampled with 10-mL resolution and converted to a daily basis (*i.e.*, one data point per d).

### Biochemical methane potential (BMP) calculation

The experimental methane yield ( $BMP_{Exp}$ ; adjusted to 0 °C, 1 atm, and dry conditions) was calculated as the accumulated methane produced per g of VS added to each reactor, as shown in Eq. 3,

$$BMP_{\rm Exp} (\rm mL/g_{\rm VS}) = \frac{V_{\rm Sub} - V_{\rm In}}{m_{\rm VS}}$$
(3)

where  $V_{Sub}$  is the mean value of the accumulated methane produced from the reactor with inoculum and substrate mixed (mL),  $V_{In}$  is the mean value of the accumulated volume produced by the blanks (mL), and  $m_{VS}$  is the mass of the VS added to the substrate in the reactor (gvs).

Symons and Buswell (1933) developed the "Buswell equation" (Eq. 4) for calculating the theoretically possible methane production ( $BMP_{Th Buswell}$ ; Eq. 5) based on the chemical composition of the substrate:

$$C_{n}H_{a}O_{b}N_{c} + \left(n - \frac{a}{4} - \frac{b}{2} + \frac{3 \cdot c}{4}\right)H_{2}O$$

$$\rightarrow \left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4} - \frac{3 \cdot c}{8}\right)CH_{4} + \left(\frac{n}{2} - \frac{a}{8} + \frac{b}{4} + \frac{3 \cdot c}{8}\right)CO_{2} + c \cdot NH_{3}$$
(4)

$$BMP_{\text{Th Buswell}} \text{ (mL/g}_{\text{VS}}) = \frac{22,400 \cdot \left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4} - \frac{3 \cdot c}{8}\right)}{12 \cdot n + a + 16 \cdot b + 14 \cdot c}$$
(5)

The *BMP*<sub>Th Buswell</sub> value is the ultimate quantity of methane that a given substrate can produce if all of the organic matter it contained were biodegraded and converted into methane.

### Anaerobic biodegradability (BD) and carbohydrate removal efficiency

The theoretical methane yield was used to calculate the level of anaerobic biodegradability (BD), as shown in Eq. 6,

$$BD(\%) = \frac{BMP_{Exp}}{BMP_{Th Buswell}} \cdot 100$$
(6)
where  $BMP_{Exp}$  is the experimental methane yield (mL/gvs) and  $BMP_{Th Buswell}$  is the theoretical methane yield (mL/gvs), which was determined from the Buswell equation.

Furthermore, the carbohydrate removal efficiency during the batch test was calculated based on the total mass removal from the testing reactors and blank reactors, as can be seen in Eq. 7,

Carbohydrate removal efficiency (%) = 
$$\frac{(F+I) \cdot a - I \cdot b}{F}$$
 (7)

where F is the total amount of carbohydrates in the substrate added to the reactor (g), I is the total amount of carbohydrates in the inoculum added to the reactor (g), a is the calculated carbohydrate removal efficiency of the substrate plus inoculum based on the total initial and final mass of carbohydrates present in the reactor (%), and b is the calculated carbohydrate removal efficiency of the inoculum in the blank reactor (%).

### Analytical methods

Before each analytical treatment, the total solids (TS) content of the samples was determined gravimetrically at 105 °C. In accordance with Lorenz et al. (2016), two-stage sulfuric acid hydrolysis was applied, where the samples were exposed to 72% (w/w) sulfuric acid at 30 °C for exactly 1 h. The hydrolysis continued in the second step with 4% (w/w) sulfuric acid for 40 min at 120 °C in an autoclave. The hydrolysis residues (HR) were washed with distilled water, dried at 105 °C, and the TS content was determined gravimetrically. The HR was then calcined in a muffle furnace at 525 °C for 6 h, cooled in a desiccator, and weighed again. The amount of oven-dry and ash-free HR was considered to be the acid-insoluble lignin content and hereafter is referred to as "lignin". The quantitative and qualitative carbohydrates composition in the hydrolysates was analyzed by borate-anion-exchange-chromatography with post-column derivatization and UVdetection at 560 nm (Lorenz et al. 2016). The ash contents were determined by combustion at 525 °C (TAPPI 211 om-02 2002). The amount of VS was then calculated as the ratio between the difference in the amount of sample after drying (at 105 °C) and combustion (at 525 °C), and the initial amount of sample. The elemental analysis (contents of carbon, hydrogen, nitrogen, and sulfur) of the samples was performed on an Elementar vario EL cube (Germany) at 1150 °C. Afterwards, the metal contents (calcium, iron, potassium, magnesium, aluminum, phosphor, sodium, and copper) of the samples were determined with an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES; iCAP 6300 dual view, THERMO SCIENTIFIC, Germany) at a wavelength of 231.6 nm. The plasma was maintained by inductive heating of the argon gas with a 40-MHz generator.

Nonlinear regression models were established using the "Solver" function in Excel Software, 2010. The model predicted methane yields were plotted with the measured methane yields using an excel program.

## **RESULTS AND DISCUSSION**

### Substrate Characterization

The ash contents, as well as the carbohydrates and lignin contents, of the investigated PfR mixes are presented in Table 1. The samples were named after the target brightness of the final paper product: PfR70, PfR80, PfR90, and PfR100. After freeze-drying, the samples showed TS contents between 87.4% and 98.2%.

**Table 1.** Ash, Total Carbohydrates, and Lignin Contents of the PfR Mixes Based on the Total Solids (TS) Content

Characteristics	PfR70	PfR80	PfR90	PfR100	
Ash (% TS)	18.9 (0.2)	26.5 (0.3)	27.0 (0.1)	21.4 (0.1)	
Σ Carbohydrates (% TS)	58.8 (0.4)	56.8 (0.7)	62.5 (0.2)	74.3 (0.5)	
Lignin (% TS)	18.9 (0.1)	12.3 (0.1)	7.2 (0.1)	0.8 (0.1)	
All values are the mean averages of triplicate samples, and the figures in parentheses are the standard deviations.					

The main difference between the investigated PfR mixes was found in their fiber origin (mechanical or chemical pulp; see Materials section), which consequently determined their chemical composition and was reflected in the carbohydrates and lignin contents. Within the investigated samples, PfR70 showed the highest lignin content with 18.9%. The carbohydrate contents of PfR70, PfR80, and PfR90 were in the range of 56.8% to 62.5%, while the lignin contents were 12.3% for PfR80 and 7.2% for PfR90. PfR100 clearly showed the highest content of carbohydrates with 74.3%, and only a 0.8% content of lignin.

It should be noted that various paper products are coated or filled. Mineral fillers, such as calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>), often are applied to achieve a smooth paper surface. Thus, the ash content of the investigated PfR mixes can also be considered an indicator for the extent of filler or coating application. In Table 1, PfR90 showed the highest ash content with 27.0%, which indicated there was a majority of fibers from mineral-containing paper, whereas the lowest ash content was measured for the PfR70 sample (18.9%).

The PfR mixes were treated with laboratory flotation, as described in the Methods section. The yields of DP after flotation were 89.8% (DP70), 88.5% (DP80), 84.6% (DP90), and 88.2% (DP100). Hence, between 10.2% and 15.4% of the original PfR was rejected as DS. This result was in agreement with data from the literature. Elloumi *et al.* (2016) stated that the production of recycled paper generates up to 150 kg dry DS/ton of product. Combining the above-mentioned yields of DS after laboratory deinking with annual production figures from German DP mills, one can calculate the quantity of DS available to serve as feedstock for AD. In 2015, DP production was around 5.7 million tons in Germany (VDP 2016). Consequently, between 649,483 tons (DS70; 10.2%) and 1,040,865 tons (DS90; 15.4%) of DS (o.d.) could be available. These figures compare quite well with those reported by Jung *et al.* (2014), who estimated an annual DS amount of 595,200 tons (o.d.).

**Table 2.** Ash, Total Carbohydrates, Lignin, and CaCO<sub>3</sub> Contents of the Inoculum and the DS Samples Based on the Total Solids (TS) Content; Volatile Solids Content Based on the Fresh Matter (FM)

Characteristics	Inoculum	DS70	DS80	DS90	DS100
Ash (% TS)	38.7 (0.1)	45.9 (0.2)	54.7 (0.2)	59.9 (0.2)	63.5 (0.1)
Σ Carbohydrates (% TS)	7.3 (0.2)	14.2 (0.2)	19.6 (0.1)	21.4 (0.2)	25.8 (0.4)
Lignin (% TS)	18.7 (0.1)	24.9 (0.1)	16.8 (0.0)	10.2 (0.0)	5.1 (0.0)
CaCO₃ * (% TS)	ND **	31.9 (1.3)	38.8 (0.5)	44.5 (1.2)	45.8 (2.0)
Volatile solids (% FM)	1.4 (0.0)	52.9 (0.2)	44.6 (0.2)	39.6 (0.2)	35.0 (0.1)
C/N (-)	6.2 (0.1)	72.2 (2.9)	91.3 (3.9)	102.5 (3.1)	111.5 (9.8)
pH value (-)	7.4	8.1	8.1	8.9	9.0
All values are the mean averages of triplicate samples, and the figures in parentheses are the standard deviations.					
* CaCO <sub>3</sub> content was calculated based on the content of Ca <sup>2+</sup> -ions, determined <i>via</i> ICP-OES					
** ND: not determined					

The characteristics of the DS samples and inoculum are presented in Table 2. The inoculum used for the batch fermentation tests in this study was digested sewage sludge collected from a municipal wastewater treatment plant. It had an original TS content of 2.3% and an ash content of 38.7%. This corresponded to a VS content of 1.4%, based on the fresh matter. The pH of the inoculum was in the neutral range with a value of 7.4. The elemental and ICP-OES analyses of the inoculum showed high amounts of iron (8.6%), nitrogen (5.1%), calcium (3.8%), phosphor (3.5%), and aluminum (1.0%). The contents of other trace elements (potassium, sodium, magnesium, and copper) ranged below 1%.

After laboratory flotation, the DS samples were freeze-dried with TS contents of around 98%. The ash contents of these lyophilizates ranged from 45.9% (DS70) to 63.5% (DS100), where most of the inorganic fraction was represented by calcium carbonate (69.5% to 74.3% CaCO<sub>3</sub>, based on the ash content). This indicated that after flotation of the PfR samples, the inorganic filler components accumulated in the DS fraction.

Very high C/N ratios, between 72.2 and 111.5, were detected for the DS samples alone. However, after inoculation with the digested sewage sludge (C/N = 6.2), the inoculated mixtures had more suitable C/N ratios in the range of 6.2 and 9.3 (data not shown), which are required by microorganisms for AD (Wang *et al.* 2014).

Within the four investigated DS samples, a continuous increase in the ash content from DS70 to DS100 was observed. This was tantamount to a decrease in the amount of VS, ranging between 35.0% and 52.9% (based on the fresh matter). A similar trend was

found with regards to the content of carbohydrates. DS100 showed the highest amount of carbohydrates with 25.8%, while DS70 showed the lowest amount with 14.2%. These trends can be presumably explained by the fact that flotation deinking is a process with limited selectivity. Ink removal is often accompanied with the rejection of fibers, fiber fines (< 0.2 mm) in particular, and filler particles (Körkkö *et al.* 2008). In this study, the conditions for laboratory flotation (*e.g.*, temperature, chemical dosage) were kept constant to yield the largest possible variation of the DS quality. Since the ink content in the "higher" PfR grades was considerably lower than in the "ordinary" grades (see Fig. 1; PfR100 *vs.* PfR70), it was very likely that during the flotation of PfR100, for instance, more "non-ink" particles (fiber fines and fillers) were discharged with the DS than during the flotation of PfR70.

It was also found that the acid-insoluble organic compounds (lignin) accumulated in the investigated DS samples. Before flotation, the ratio between the carbohydrates and lignin ranged from 3.1 (PfR70) to 92.9 (PfR100) (Table 1). In the DS samples, however, this ratio was found to be between 0.6 and 5.1 (data not shown). The presence of lignincontaining fiber fines could result in low values of degradability and methane yields (Steffen *et al.* 2016). According to Deviatkin *et al.* (2015), the AD of DS does not seem to be a viable option without pretreatment, which is done in order to enhance the accessibility for microorganisms. However, in contrast to other lignocellulosic feedstocks, DS has an advantage, which is that the crystalline structure of cellulose has already been disrupted during the papermaking and recycling processes. This advantage makes the sludge more amenable to microbial degradation (Boshoff *et al.* 2016). To examine these assumptions, the investigated DS samples underwent batch fermentation tests. Particular emphasis was placed on the influence of the components (ash, carbohydrates, and lignin) of the DS on the total methane yields, degradability, and degradation rates.

With respect to the DP samples, the ash content was found to be lower than in the original PfR mixes. The highest ash removal rate during flotation was observed for DP90, where the ash content decreased from 27.0% (PfR90) to 21.0%. In contrast, the carbohydrates content of the DP samples increased and ranged between 60.5% (DP80) and 79.4% (DP100) (data not shown). Accordingly, in comparison to the original PfR samples, the lignin content of the DP samples slightly decreased. This can be regarded as further evidence that supports the theory that fiber fines are predominantly removed during flotation deinking of PfR.

### **Methane Potential**

The results from the batch fermentation tests of the DS samples are shown in Fig. 2. Here, Fig. 2a depicts the daily methane yields. Figure 2b shows the cumulative methane yields in the first 10 d of AD, and Fig. 2c presents the total methane yields after 21 d of AD. Although the fermentation tests were run for 21 d in total, it can clearly be seen that after 7 d at the latest, no or only slight amounts of additional methane were produced. This strongly suggested that the process of anaerobic conversion of DS ends after a very short time. Comparable results were observed by Ghasimi *et al.* (2016), who used the same experimental setup (AMPTS II) for batch fermentation of toilet paper. According to Ghasimi *et al.* (2016), the use of a well-adapted inoculum might be a reason for such short required incubation periods.

All of the DS samples reached their peak daily methane production during the first two days, and they showed no distinguishable initial lag phase. This supported the assumptions made by Boshoff *et al.* (2016), regarding the amenability of DS. The highest level of daily methane production (Fig. 2a) was achieved during the AD of DS100 with a value of 118.6 mL/gvs. DS80 and DS90 achieved comparably lower levels of daily methane production with 80.1 mL/gvs and 85.9 mL/gvs, respectively. The lowest daily methane yield was observed during the AD of DS70 with a value of 59.4 mL/gvs.

The comparison of the total methane yields after 21 d (Fig. 2c) showed that, with 280.4 mL/gvs, DS100 delivered the highest total methane yield. The fermentation of DS70 showed the lowest total methane yield by a considerable amount, with 122.1 mL/gvs. In a previous study, the biogas potential of various fines from secondary and virgin fiber pulps was investigated (Steffen *et al.* 2016). It could be concluded that the presence of fines from mechanical pulps strongly inhibited AD, which was reflected in low methane yields of only 28 mL/gvs (thermomechanical pulp fines). Because PfR70 most likely consists of a majority of lignin-containing fibers from mechanical pulps, and fiber fines tend to be primarily removed in flotation, it follows that the minor methane yield of DS70 can be attributed to the elevated lignin content of the fiber fines fraction. This was clearly underlined by the observation that with the decreasing lignin content of the DS samples (see Table 2), the total methane yield continuously increased. The AD of DS70, with a lignin content of 24.9%, resulted in the lowest total methane yield, whereas the highest total methane yield was reached during the AD of DS100, which had the lowest lignin content of 5.1%.

To the authors' knowledge, there is no information available specifically regarding the AD and methane potential of DS. However, for pulp and paper mill sludge after wastewater treatment, methane yields between 50 mL/gvs and 230 mL/gvs have been reported in the literature (Lin *et al.* 2011; Bayr and Rintala 2012; Hagelqvist 2013).

In this study, a total methane production of about 358 mL/gvs from the reference sample (Avicel) was measured. Because Avicel only consists of glucose-units ( $C_6H_{12}O_6$ )<sub>n</sub>, the use of the Buswell Formula (Eq. 4 and 5; Symons and Buswell 1933) resulted in a theoretical methane yield of 373 mL from the digestion of 1 g of Avicel. Thus, the inoculum used achieved 96% of the theoretically possible methane yield from Avicel. According to the guidelines of VDI 4630 (2006), the activity of the inoculum shows an adequate level if at least 80% of the theoretically possible methane production can be reached.



**Fig. 2.** Methane production for the AD of DS samples: a) daily methane yields; b) cumulative methane yields with reaction time; c) total methane yields after 21 d of AD; error bars are the standard deviation (SD) of triplicate determinations.

## bioresources.com

### **Biodegradability and Carbohydrate Removal Efficiency**

The level of biodegradability is expressed as the ratio between the experimental methane yield  $(BMP_{Exp})$  and its theoretical value  $(BMP_{Th Buswell})$ , which can be calculated from the elemental composition of the sample (Raposo et al. 2011). The contents of carbon (C), hydrogen (H), nitrogen (N), and sulfur (S) of the investigated DS samples were determined via elemental analysis. The contents of H, N, and S of the four DS samples were nearly identical (H: 7.1% to 7.4%; N: 0.5% to 0.8%; S: 0.3% to 0.5%). However, the carbon amounts exhibited noticeable differences. DS70 showed the highest carbon content with 55.0% (based on the VS content), whereas DS90 showed the lowest value with 47.8%. For instance, the element content of wood is about 50% carbon, 6% hydrogen, 44% oxygen, and 0.05 to 0.4% nitrogen (Chen 2014). Pure lignin, however, is composed of 65% carbon (Luo 2010). In a prior study, the fines fractions from mechanical pulps showed carbon contents of up to 51.7%, presumably because of the elevated lignin content (Steffen et al. 2016). Fatty acids, as a chemical component of the sodium soap applied in laboratory flotation (see Methods section), can also lead to elevated carbon contents in DS (fatty acids: 16- to 18-carbonchain amphoteric molecules; Zhao et al. 2004). Hence, both compounds (lignin and fatty acids), each with different weights, might have contributed to the elevated carbon contents of the investigated DS.

(Avicel)					
Characteristics	Avicel	DS70	DS80	DS90	DS100
BMPTh Buswell	373.3	585.1 (1.9)	559.8 (4.4)	485.9 (4.4)	507.2
(mL/g <sub>VS</sub> ) *					(24.8)
<b>BMP</b> Th Carb	373.3	97.1 (1.5)	164.0 (0.5)	197.1 (1.0)	274.7 (3.2)
(mL/g <sub>VS</sub> ) **					
<b>BD</b> <sub>Buswell</sub>	95.9 (3.2)	20.9 (0.2)	26.6 (0.2)	36.7 (1.2)	55.3 (0.7)
(%)					
<b>BD</b> Carb	95.9 (3.2)	125.7 (1.1)	90.7 (0.8)	90.6 (2.9)	102.1 (1.4)
(%)					
Carbohydrate removal	99.6 (0.0)	34.8 (0.8)	65.1 (0.3)	81.4 (0.3)	97.6 (0.5)
efficiency					
(%)					
* Theoretical methane yield, based on the chemical composition (C, H, N, O), of the DS samples					
and calculated with the aid of the Buswell Formula					
** Theoretical methane yield, based on the carbohydrates content of the DS samples (1 g of					
carbohydrates theoretically yields 373.3 mL of methane)					

**Table 3.** Theoretical Methane Yields (*BMP*<sub>Th</sub>), Biodegradability (*BD*), and Carbohydrate Removal Efficiency of the DS Samples and the Reference Sample (Avicel)

When using the Buswell Formula (Eq. 4 and 5), high carbon contents are equivalent to high values of the theoretical methane yield ( $BMP_{Th Buswell}$ ). As shown in Table 3, the values for the  $BMP_{Th Buswell}$  of the investigated DS samples ranged between 485.9 mL/gvs and 585.1 mL/gvs. For reference, Avicel (pure cellulose) has a theoretical methane yield of only 373.3 mL/gvs. With such high values for the theoretical methane yield, the biodegradability ( $BD_{Buswell}$ ) consequently turned out to be relatively low. DS100 showed a biodegradability of 55.3%, while DS70 only achieved a biodegradability of 20.9%.

Even though the methane potential can be predicted with the Buswell Formula, one important factor is not taken into account, namely the recalcitrance and heterogeneity of the biomass in question. When dealing with pure substrates, such as sugars or lipids, this factor is of lesser relevance, as can be seen from the coherent values for the reference

sample (Avicel), which only consists of glucose units. However, when dealing with lignocellulosic substrates, it is important to understand that, first, lignin itself is not or only slightly biodegradable under anaerobic conditions (Tong *et al.* 1990), and second, the shielding effect of the lignocellulosic matrix (impairing the biodegradation of carbohydrates) can further decrease the methane potential (Thomsen *et al.* 2014). Therefore, under these circumstances, the theoretical methane yield is clearly overestimated by the Buswell Formula. To evaluate the level of overestimation, the biodegradable and non-biodegradable components of the organic fraction of a substrate needed to be differentiated. In this study, the carbohydrates content of the DS samples was defined as potentially biodegradable and the lignin content as non-biodegradable.

The initial feed of carbohydrates in each experiment can be calculated based on the measured carbohydrates content of the DS samples (see Table 2) and the amount of DS added to the reactors for the batch fermentation tests (see Eq. 2). The analysis of the DS samples showed that the carbohydrates fraction consisted of hexoses (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) and pentoses (C5H10O5). From this data, the theoretical methane yield based on the carbohydrates (BMP<sub>Th Carb</sub>) can be derived. As depicted in Table 3, these values were clearly below the elemental composition values (BMP<sub>Th Buswell</sub>). Regarding the investigated DS samples, the BMP<sub>Th Carb</sub> ranged between 97.1 mL/gvs (DS70) and 274.7 mL/gvs (DS100). Based on these values, the biodegradability (BD<sub>Carb</sub>) of the DS samples was between 90.6% (DS90) and 125.7% (DS70). This clearly showed that, when calculating the theoretical methane yield based solely on the carbohydrates content of the respective DS sample, the theoretical methane yield was partly underestimated. Reaching far beyond 100%, the BD<sub>Carb</sub> value of DS70 was particularly striking. Considering that the fiber fraction of DS70 is strongly lignified (see Table 2; 24.9% lignin) and therefore hardly biodegradable, this was a clear indication of the presence of other highly biodegradable components in the DS. Fatty acids, a chemical component of the sodium soap applied in the deinking flotation, could be a potential source. With higher ink content of the initial PfR, more soap (attached to the ink particles) was presumably removed with the DS during flotation. Long-chain fatty acids have a particularly high methane potential (e.g., palmitic acid; C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>:  $BMP_{Th} = 1.006.3 \text{ mL/g}$ ). So far, there is no data available on the fatty acid contents of DS. However, that data would be very valuable for the evaluation, and especially, the prediction of the biogas potential.

The removal efficiency of carbohydrates during the AD of the DS samples was calculated from the ratio of the residual amounts of carbohydrates in the digestates and the initial amounts in the reactors (Eq. 7). As shown in Table 3, the highest carbohydrate removal efficiency was obtained from the digestion of DS100 with a value of 97.6%, whereas only 34.8% of the initial carbohydrates were removed from DS70. In a previous study by Steffen *et al.* (2016), model substrates (unbleached kraft pulps) with varying lignin contents were applied to AD. It was demonstrated that lignin was not only resistant to biodegradation, but also inhibited the degradation of carbohydrates. Therefore, the relationship between carbohydrate removal efficiency during the AD of DS and lignin content was explored.



Fig. 3. Relationship between the carbohydrate removal efficiency and lignin content

As shown in Fig. 3, the carbohydrate removal efficiency had a good correlation with the lignin content of DS ( $R^2 = 0.99$ ). However, as depicted in Table 3, values were partly contradicted by the values of the biodegradability ( $BD_{Carb}$ ). In particular, for the digestion of DS70, less than 40% of the initial carbohydrates content was removed, while the  $BD_{Carb}$  value was clearly over 100%. Evidently, the methane potential of DS70 had to have resulted from organic components other than carbohydrates. Furthermore, the lignin content of the investigated DS played an important role in the anaerobic degradation of carbohydrates and can be regarded as a reliable data basis for the estimation of the biogas potential of this specific substrate.

#### **Kinetic Evaluation**

It is commonly known that well-controlled batch degradations follow certain kinetic patterns that can be modeled using suitable kinetic models. For complex materials, limited by hydrolytic degradation of particular matter, a first-order rate equation is generally used to describe the degradation profile (Angelidaki *et al.* 2009), as shown by Eq. 8,

$$BMP(t) = BMP_{\max} \cdot (1 - \exp^{-k \cdot t})$$
(8)

where BMP(t) is the cumulative methane yield at time t (mL/gvs),  $BMP_{max}$  is the potential maximum methane yield (mL/gvs), k is the hydrolysis rate constant (d<sup>-1</sup>), and t is the time (d). The parameters  $BMP_{max}$  and k may be estimated using a nonlinear regression fit to the experimental yield data of a triplicate set.



**Fig. 4.** Experimental data from the AD of DS fit to the first-order kinetic model: a) DS70; b) DS80; c) DS90; d) DS100

This mathematical approach is only warranted when substrate hydrolysis can be regarded as the rate-limiting step, and thus, when acetogenesis and methanogenesis are not rate-limiting. Because of the set-up of the batch fermentation tests, daily measurements of the volatile fatty acids (VFAs) were not performed. However, by employing a well-adapted inoculum and applying an ISR of 2 in the batch tests, the authors assumed that VFAs did not accumulate during the experiments.

For all of the DS samples, the experimental data showed an adequate fit to the model (Fig. 4). By nonlinear regression, hydrolysis rate constants of 0.66 (DS70), 0.79 (DS80), 0.77 (DS90), and 0.70 d<sup>-1</sup> (DS100) were calculated. For Avicel, the hydrolysis rate constant was determined to be  $0.36 d^{-1}$ . This was consistent with other studies using the same ISR for the digestion of glucose-based substrates that rapidly degrade like Avicel (Raposo *et al.* 2011). Compared with the rate constants reported in studies where lignocellulosic substrates were digested, the investigated DS has distinct advantages. Liew *et al.* (2012) evaluated lignocellulosic feedstocks (*e.g.*, corn stover, wheat straw) for methane production, and they reported conversion constants between 0.12 and 0.13 d<sup>-1</sup>. Ghasimi *et al.* (2016) compared the digestibility of virgin fiber-based toilet paper (VTP) and recycled fiber-based toilet paper (RTP). VTP showed an apparent hydrolysis rate of 0.19 d<sup>-1</sup>, while for RTP, a value of 0.41 d<sup>-1</sup> was calculated.

It was concluded that the hydrolysis rate of the investigated DS was positively influenced by the fact that, during the paper recycling process, fibers are exposed to chemical and mechanical stresses, which break down the crystalline structure of cellulose and thus, accelerates microbial degradation. Additionally, no distinguishable initial lag phases were observed during the batch fermentation of DS (see Fig. 2a and 2b). Both of these conclusions speak in favor of short retention times for DS, which is a crucial factor for the design and estimation of the investment costs for an industrial-scale biogas plant.

# Energy Estimation for the Anaerobic Digestion (AD) of Deinking Sludge (DS) in Germany

The amount of DS depends on the type of paper produced. In this study, the yield of DS ranged from 10.2% to 15.4%, depending on the original PfR. DP production in Germany is approximately 5.7 million tons/year (VDP e.V. 2016). Consequently, the amount of DS can be estimated to be between 650,000 and 1,000,000 o.d. tons/year. The total weight of VS available for AD then ranges from 280,000 (DS100) to 420,000 tons/year (DS90).

The experimental BMP test results showed that the highest methane yield can be expected from the digestion of DS100 with 280 mL/gvs, which is equivalent to 280 m<sup>3</sup>/tonvs. Therefore, an estimated amount of 78,000,000 m<sup>3</sup> of methane can be produced per year. Considering the higher heating value of methane (55.5 MJ/kg) and its density at STP (0.716 kg/m<sup>3</sup>), the calculated amount of energy generated from the AD of DS in Germany can be up to 3,100 TJ/year. The energy consumption of German DP mills (combined heat and power) is approximately 62,000 TJ/year (Suhr *et al.* 2015; VDP e.V. 2016). Therefore, the methane produced from the AD of DS (DS100) can be used to replace 5% of the energy demand of German DP mills. These results could lead to a pilot scale operation that can be translated into industrial applications and pave the way for a process change in DP mill waste treatment. Moreover, the application of AD can reduce costs incurred in the treatment of the effluents because there is less sludge produced that needs to be disposed.

## CONCLUSIONS

- 1. The results of this study generally demonstrated the success of an effective mesophilic batch AD of DS originating from flotation deinking of different qualities of PfR. The BMP of the DS was measured in the range of 122.1 (DS70) to 280.4 mL/gvs (DS100).
- 2. The results suggested that the original quality of the PfR directly defines the composition of DS, which in turn affects the biodegradability and total methane yield. In this study, a strong relationship ( $R^2 = 0.99$ ) between the anaerobic conversion of carbohydrates and lignin content of DS was verified.
- 3. Both curves of the methane potential and methane production rate suggested that DS100, originating from the PfR with the lowest lignin content (0.8%), is the most adequate to achieve an efficient maximum methane yield with a carbohydrate removal efficiency of 97.6%.

- 4. However, kinetic evaluations showed that all of the investigated DS could be rapidly degraded, possibly due to exposure to chemical and mechanical stress during the paper recycling process. This was also confirmed by the non-occurrence of initial lag phases.
- 5. Considering the amount of DS generated from German DP mills and the VS contents established in this study, a total energy amount of 3,111 TJ/year can be produced by AD, which can then be used to replace up to 5% of the energy demand of German DP mills.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to acknowledge and thank the German Federation of Industrial Research Associations (AiF) for the financial support. This study was conducted as part of a Cooperation Project of the Central Innovation Program (ZIM) for small and medium-sized enterprises (ZIM-KF 2353703SA3). Special thanks go out to Jonas Eichhorst from Positive Impact Network Pte Ltd, Singapore, and Dirk Manns from the Hamburg University of Technology, for textual and linguistic revision of the manuscript, and the staff of the Center for Wood Sciences, University of Hamburg.

## **REFERENCES CITED**

Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, J. L., Guwy, A. J., Kalyuzhnyi, S., Jenicek, P., and van Lier, J. B. (2009). "Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: A proposed protocol for batch assays," *Water Sci. Technol.* 59(5), 927-934. DOI: 10.2166/wst.2009.040

Bajpai, P. (2013). Recycling and Deinking of Recovered Paper, Elsevier, Oxford, UK.

- Bayr, S., and Rintala, J. (2012). "Thermophilic anaerobic digestion of pulp and paper mill primary sludge and co-digestion of primary and secondary sludge," *Water Res.* 46(15), 4713-4720. DOI: 10.1016/j.watres.2012.06.033
- Boshoff, S., Gottumukkala, L. D., van Rensburg, E., and Görgens, J. (2016). "Paper sludge (PS) to bioethanol: Evaluation of virgin and recycle mill sludge for low enzyme, high-solids fermentation," *Bioresour. Technol.* 203, 103-111. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.12.028
- Chen, H. (2014). "Chemical composition and structure of natural lignocellulose," in: *Biotechnology of Lignocellulose – Theory and Practice*, H. Chen (ed.), Springer, Netherlands, p. 26.
- Chen, H., Han, Q., Daniel, K., Venditti, R., and Jameel, H. (2014a). "Conversion of industrial paper sludge to ethanol: Fractionation of sludge and its impact," *Appl. Biochem. Biotech.* 174(6), 2096-2113. DOI: 10.1007/s12010-014-1083-z
- Chen, H., Venditti, R., Gonzalez, R., Phillips, R., Jameel, H., and Park, S. (2014b).
  "Economic evaluation of the conversion of industrial paper sludge to ethanol," *Energ. Econ.* 44, 281-290. DOI: 10.1016/j.eneco.2014.04.018
- Confederation of European Paper Industries (CEPI) (2016). "Key statistics 2015: European pulp & paper industry,"

(http://www.cepi.org/system/files/public/documents/publications/statistics/2016/FIN ALKeyStatistics2015web.pdf), Accessed 7 February 2017.

Deviatkin, I., Kujala, A., and Horttanainen, M. (2015). "Deinking sludge utilization possibilities: Technical, economic and environmental assessments – Report on responsibilities of LUT Energy in EMIR Project, 2012-2014," *Lappeenranta University of Technology*,

(http://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/104853/EMIR%20Final%20report.pdf?s equence=2), Accessed 7 February 2017.

- Elloumi, A., Makhlouf, M., Elleuchi, A., and Bradai, C. (2016). "Deinking sludge (DS), a new bio-filler for HDPE composites," *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 55(10), 1012-1020. DOI:10.1080/03602559.2015.1132432
- EN 643:2014-11 (2014). "Paper and board European list of standard grades of paper and board for recycling," Deutsches Institut für Normung e.V. (DIN), Berlin, Germany.
- EurObserv'ER (2014). "Biogas barometer," (http://www.eurobserv-er.org/pdf/biogasbarometer-2014-en/), Accessed 7 February 2017.
- Ghasimi, D. S. M., Zandvoort, M. H., Adriaanse, M., van Lier, J. B., and de Kreuk, M. (2016). "Comparative analysis of the digestibility of sewage fine sieved fraction and hygiene paper produced from virgin fibers and recycled fibers," *Waste Manage*. 53, 156-164. DOI: 10.1016/j.wasman.2016.04.034
- Hagelqvist, A. (2013). "Batchwise mesophilic anaerobic co-digestion of secondary sludge from pulp and paper industry and municipal sewage sludge," *Waste Manage*. 33(4), 820-824. DOI: 10.1016/j.wasman.2012.11.002
- International Association of the Deinking Industry (INGEDE) (2012). "INGEDE method 11: Assessment of print product recyclability Deinkability test," (http://www.ingede.de/ingindxe/methods/ingede-method-11-2012.pdf), Accessed 7 February 2017.
- Jung, H., Kappen, J., Hesse, A., and Götz, B. (2014). "Survey on residues 2013: Emergence and whereabouts of the residues from the pulp and paper industry," *Wochenbl. Papierfabr.* 142(10), 628-630.
- Kamali, M., Gameiro, T., Costa., M. E. V., and Capela, I. (2016). "Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastes An overview of the developments and improvement opportunities," *Chem. Eng. J.* 298, 162-182. DOI: 10.1016/j.cej.2016.03.119
- Körkkö, M., Laitinen, O., Vahlroos, S., Ämmälä, A., and Niinimäki, J. (2008).
  "Components removal in flotation deinking," *Progress in Paper Recycling* 17(4), 15-22.
- Lähdeniemi, A., Mäkelä, M., and Dahl, O. (2013). "Drying/fractionation of deinking sludge with a high-velocity cyclone," *Dry. Technol.* 31(4), 378-384. DOI: 10.1080/07373937.2012.721040
- Liew, L. N., Shi, J., and Li, Y. (2012). "Methane production from solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass," *Biomass Bioenerg*. 46, 125-132. DOI: 10.1016/j.biombioe.2012.09.014
- Lin, Y., Wang, D., Li, Q., and Xiao, M. (2011). "Mesophilic batch anaerobic co-digestion of pulp and paper sludge and monosodium glutamate waste liquor for methane production in a bench-scale digester," *Bioresour. Technol.* 102(4), 3673-3678. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.10.114
- Lorenz, D., Erasmy, N., Akil, Y., and Saake, B. (2016). "A new method for the quantification of monosaccharides, uronic acids and oligosaccharides in partially hydrolyzed xylans by HPAEC-UV/VIS," *Carbohyd. Polym.* 140, 181-187. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.12.027

Luo, J. (2010). Lignin-based Carbon Fiber, Ph.D. Thesis, University of Maine, ME.

- Monte, M. C., Fuente, E., Blanco, A., and Negro, C. (2009). "Waste management from pulp and paper production in the European Union," *Waste Manage*. 29(1), 293-308. DOI: 10.1016/j.wasman.2008.02.002
- Ouadi, M., Brammer, J., Hornung, A., and Kay, M. (2012). "Waste to power," *TAPPI J.* 11(2), 55-64.
- Ragauskas, A. J., Williams, C. K., Davison, B. H., Britovsek, G., Cairney, J., Eckert, C. A., Frederick, W. J., Hallett, J. P., Leak, D. J., Liotta, C. L., *et al.* (2006). "The path forward for biofuels and biomaterials," *Science* 311(5760), 484-489. DOI: 10.1126/science.1114736
- Raposo, F., Fernández-Cegrí, V., De la Rubia, M. A., Borja, R., Béline, F., Cavinato, C., Demirer, G., Fernández, B., Fernández-Polanco, M., Frigon, J. C., *et al.* (2011).
  "Biochemical methane potential (BMP) of solid organic substrates: Evaluation of anaerobic biodegradability using data from an international interlaboratory study," *J. Chem. Technol. Biot.* 86(8), 1088-1098. DOI: 10.1002/jctb.2622
- Robus, C. L. L., Gottumukkala, L. D., van Rensburg, E., and Görgens, J. F. (2016).
  "Feasible process development and techno-economic evaluation of paper sludge to bioethanol conversion: South African paper mills scenario," *Renew. Energ.* 92, 333-345. DOI: 10.1016/j.renene.2016.02.017
- Rodriguez-Chiang, L. M., and Dahl, O. P. (2015). "Effect of inoculum to substrate ratio on the methane potential of microcrystalline cellulose production wastewater," *BioResources* 10(1), 898-911. DOI: 10.15376/biores.10.1.898-911
- Soucy, J., Koubaa, A., Migneault, S., and Riedl, B. (2014). "The potential of paper mill sludge for wood–plastic composites," *Ind. Crop. Prod.* 54, 248-256. DOI: 10.1016/j.indcrop.2014.01.013
- Steffen, F., Requejo, A., Ewald, C., Janzon, R., and Saake, B. (2016). "Anaerobic digestion of fines from recovered paper processing – Influence of fiber source, lignin and ash content on biogas potential," *Bioresour. Technol.* 200, 506-513. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.10.014
- Suhr, M., Klein, G., Kourti, I., Gonzalo, M. R., Santonja, G. G., Roudier, S., and Sancho, L. D. (2015). "Best available techniques (BAT) – Reference document for the production of pulp, paper and board," *European Commission*, (http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/PP\_revised\_BREF\_2015.pdf), Accessed 7 February 2017.
- Symons, G. E., and Buswell, A. M. (1933). "The methane fermentation of carbohydrates," *J. Am. Chem. Soc.* 55(5), 2028-2036. DOI: 10.1021/ja01332a039
- TAPPI T211 om-02 (2002). "Ash in wood, pulp, paper and paperboard: Combustion at 525 °C," TAPPI Press, Atlanta, GA.
- Thomsen, S. T., Spliid, H., and Østergård, H. (2014). "Statistical prediction of biomethane potentials based on the composition of lignocellulosic biomass," *Bioresour. Technol.* 154, 80-86. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.12.029
- Tong, X., Smith, L. H., and McCarty, P. L. (1990). "Methane fermentation of selected lignocellulosic materials," *Biomass* 21(4), 239-255. DOI: 10.1016/0144-4565(90)90075-U
- VDI 4630 (2006). "Fermentation of organic materials Characterisation of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests," Verein Deutscher Ingenieure, Düsseldorf, Germany.

- Verband Deutscher Papierfabriken (VDP) e.V. (2016). "Paper 2016 Annual Report," VDP e.V., Bonn, Germany.
- Wang, X., Lu, X., Li, F., and Yang, G. (2014). "Effects of temperature and carbonnitrogen (C/N) ratio on the performance of anaerobic co-digestion of dairy manure, chicken manure and rice straw: focusing on ammonia inhibition. *PLOS ONE* 9(5), e97265. DOI: 10.1371/journal.pone.0097265
- Yin, D., Lin, Y., Chen, Z., Qiao, J., Xiao, M., and Wang, D. (2016). "Production of corrugating medium paper with secondary fibers from digested deinking sludge," J. Ind. Eng. Chem. 37, 168-174. DOI: 10.1016/j.jiec.2016.03.026
- Zhang, Z., Macquarrie, D. J., Aguiar, P. M., Clark, J. H., and Matharu, A. S. (2015). "Simultaneous recovery of organic and inorganic content of paper deinking residue through low-temperature microwave-assisted pyrolysis," *Environ. Sci. Technol.* 49(4), 2398-2404. DOI: 10.1021/es505249w
- Zhao, Y., Deng, Y., and Zhu, J. Y. (2004). "Roles of surfactants in flotation deinking," *Progress in Paper Recycling* 14(1), 41-45.

Article submitted: February 7, 2017; Peer review completed: April 13, 2017; Revised version accepted: April 27, 2017; Published: May 3, 2017. DOI: 10.15376/biores.12.3.4547-4566

Anhang 7 – Publikation III

## Enzymatic treatment of deinking sludge – Effect on

## fibre and drainage properties

Friedrich Steffen, Ron Janzon, Bodo Saake

Environmental Technology

Seiten 1–12

http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2017.1365948

## Enzymatic treatment of deinking sludge – effect on fibre and drainage properties

#### Friedrich Steffen, Ron Janzon and Bodo Saake

Chemical Wood Technology, Department of Wood Science, University of Hamburg, Hamburg, Germany

#### ABSTRACT

This work focused on the enzymatic treatment of deinking sludge (DS), a waste stream arising from German deinked pulp mills. Three industrial DS samples were characterised with respect to chemical composition and fibre morphology. In this study, four cellulase enzyme preparations were tested under neutral pH conditions and one cellulase was identified as suitable for DS conditioning with no need of pH adjustment. Additionally, our approach shows that inorganic particles contained in the DS samples do not negatively affect cellulase activity, as illustrated by respectable hydrolysis yields of up to 61%. Enzymatic treatment of DS led to fibre shortening and fibre fines generation with increasing enzyme dose and incubation time. The dewaterability of enzyme-treated DS samples was tested and the results showed that high amounts of fibre fines enhanced filter cake consolidation during dewatering, resulting in higher cake solids. A 10–14 percentage point increase in cake solids was obtained depending upon the enzyme dose applied, the origin of the DS sample, and the exposure period. Through the enzymatic treatment the annually generated amount of DS in Germany could be reduced by up to 20%, which would mean considerable disposal cost savings.

#### ARTICLE HISTORY Received 28 June 2017

cellulase; drainage

Accepted 5 August 2017 **KEYWORDS** Paper waste streams; deinking sludge; enzyme;

#### 1. Introduction

Paper for recycling (PfR) is the most important raw material for the German paper industry, a fact that is reflected in the current utilisation rate of 74% [1]. However, the use of recovered fibre feedstocks results in large volumes of waste such as rejected plastics, fibres, and other coarse materials, 'stickies' (adhesive residues), and, in the case of newsprint and tissue mills, deinking sludge (DS).

The dominating disposal strategies for DS are mechanical dewatering and subsequent incineration with the deposition of the ashes, or partial use of the dewatered DS in brick–stone production. The high ash and moisture content of DS considerably affects its downstream processing and disposal and reduces the possibility of recovering energy. While incineration of DS can be carried out in existing boilers, eliminating or reducing the costs of transportation, the process itself would be energy inefficient due to the high energy demand for drying the huge amount of water in the sludge [2–5].

Overall, the high moisture content of DS can be considered as the 'bottleneck' of the whole treatment and disposal process. Any improvement in DS dewatering would lower the disposal costs and increase energy recovery. To reduce the final volume of DS, modified mechanical dewatering processes have been developed. However, they are typically found to be more expensive because of high energy requirement [6]. Instead of applying mechanically improved methods, changing the structure of sludge may be more beneficial for dewatering.

Most recycled paper-based fibrous materials contain a high amount of fibre fines, which usually negatively affects the dewatering ability [7,8]. It is due to the higher surface area of secondary fibre fines compared to virgin fibre fines [9–11]. The adverse effect of secondary fibre fines on drainage could be overcome by reducing their effective surface area with enzymatic treatments [9,12]. Especially, cellulases can either flocculate or hydrolyse fibre fines and remove fibrils from the surface of large fines, whereby the dewaterability could be improved [13].

Research to date has mostly been focused in the enzymatic treatment for improved drainage of recycled pulp fibre [11,12,14], or for bioethanol production from primary and secondary sludge from pulp and paper mills [15–17]. Further, the application of hydrolysis enzymes has also gained attention for improving dewaterability of waste-activated sludge from wastewater treatment plants [18–20]. Apart from an internal study by the German Pulp and Paper Association [21], to the authors' knowledge, little has been studied for the use

CONTACT Bodo Saake Solo bodo.saake@uni-hamburg.de 🗈 Chemical Wood Technology, Department of Wood Science, University of Hamburg, Leuschnertrasse 91 B, 21031 Hamburg, Germany

<sup>© 2017</sup> Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group

of enzymes on DS. Moreover, the effect of the enzyme treatment on DS's fibre properties has not been explored. Further knowledge of the complex fibre– enzyme interactions is necessary in order to develop a rational design for enzymatic treatment of DS. The objectives of this study were:

- To carry out an enzyme screening to identify enzymes with potential for a successful treatment of DS;
- To screen DS from different processes (e.g. office paper, tissue paper) and identify key characteristics that might affect the enzyme treatment and/or the dewaterability of DS;
- To determine the effect of the enzyme treatment on DS fibre properties, such as fibre length and fibre fines content, and correlate these with DS dewaterability in terms of final cake solids.

#### 2. Experimental

#### 2.1. Materials

#### 2.1.1. Cellulase enzymes

The following four commercial enzyme preparations were tested in this study:

- (1) Celluclast<sup>®</sup> 1.5L (Novozymes, Copenhagen, Denmark)
- (2) CHT-ENZ 1015 (CHT/BEZEMA, Tübingen, Germany)
- (3) PET-TLX B (PaperEnzy-Tec, Wedemark, Germany)
- (4) BUZYME 2555 (Buckman, Ghent, Belgium).

While the four enzymes contained both major classes of cellulases, they differed in their relative activity (filter paper activity). With respect to cellulose degradation, the enzyme products comprise a mixture of three major enzyme classes: (i) endoglucanases randomly cutting within the cellulose chain, (ii) exoglucanases liberating cellobiose consecutively from the ends of the cellulose chain, and (iii)  $\beta$ -glucosidases, which release glucose from the soluble oligomeric breakdown products.

#### 2.1.2. Deinking sludge samples

In order to take into account the variability of DS from mill to mill, the samples were acquired from both a mill which manufactures different qualities of recycled office and magazine papers and a mill which manufactures recycled tissue paper (see Table 1).

DS 1 and DS 2 originate from the production of recycled graphic paper. Both samples comprise the rejects from fine-screening and flotation. DS 1 was generated from processing of mostly 'ordinary' PfR grades (e.g. old newsprint and old magazines). These paper products are originally produced from wood-containing fibres (stone groundwood or thermomechanical pulp), which implies that most of the natural lignin content remains in the fibre. DS 2, on the other hand, was generated from processing of mostly 'high' PfR grades (e.g. sorted office paper), which are presumably low in lignin content and mostly derived from bleached chemical pulps.

DS 3 originates from the production of recycled tissue paper. Recycled deinked tissue is made from appropriate PfR grades with a high proportion of bleached chemical pulp. The DS 3 sample comprises the overall collected wastewater from the whole tissue production (including process rejects from screening, flotation, and washing).

The DS samples were transferred into polyethylene bottles (see below) within 3 days of collection and stored at  $-18^{\circ}$ C. For characterisation, the original DS samples were freeze-dried at  $-85^{\circ}$ C and 1 mbar. Afterwards, the lyophilisates were fluffed in a laboratory mill and stored at room temperature.

#### 2.2. Methods

#### 2.2.1. Compositional analysis

Before each analytical treatment, the total solids (TS) content of the samples was determined gravimetrically at 105°C. In accordance with Lorenz et al. [22], two-stage sulphuric acid hydrolysis was applied. The hydrolysis residues (HR) were washed with distilled water, dried at 105°C, and the TS content was determined gravimetrically. The HR were then calcined in a muffle furnace at 525°C for 6 h, cooled in a desiccator, and weighed again. The amount of oven-dry (o.d.) and ash-free HR was considered to be the acid-insoluble lignin content and hereafter is referred to as 'lignin'. The quantitative and qualitative carbohydrate composition in the hydrolysates was analysed by the borate-anion-exchange-chromatography with post-column derivatisation and UV-detection at 560 nm [22].

The ash contents were determined by combustion at 525°C [23]. The elemental analysis (contents of carbon, hydrogen, nitrogen, and sulphur) of the samples was performed on an Elementar vario EL cube (Germany) at 1150°C. The metal contents of the samples were determined with an inductively coupled plasma optical

Table 1. DS sampled for the study.

		,	
Sample	Origin	Input (PfR grade)	Output (product)
DS 1	Recycled office paper mill (Germany)	Old newsprint, old magazines	Office paper (classic)
DS 2	Recycled office paper mill (Germany)	Sorted office paper, multi printing	Office paper (premium)
DS 3	Recycled tissue paper mill (Germany)	Sorted office paper, multi printing	Toilet paper, household wipes

emission spectrometer (ICP-OES; iCAP 6300 dual view, Thermo Scientific, Germany). The content of  $Ca^{2+}$  ions was used to calculate the amount of calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) contained in the DS samples, assuming that CaCO<sub>3</sub> is the only source for Ca. The same calculation method was used for the amount of titan dioxide (TiO<sub>2</sub>). The calorific value of the DS samples was determined using a bomb calorimeter according to DIN EN 14918:2014-08 [24].

#### 2.2.2. Fibre analysis

The fibre length and the fibre fines content (fraction of fibre particles shorter than 0.2 mm) were measured before and after the enzymatic treatment using the Kajaani FiberLab Analyser (Valmet Automation, Finland) in accordance with the TAPPI standard T 271 om-02 [25]. The fibre content (pieces/mg) was obtained during the same measurement. The analyses were performed in three parallels and the average was calculated. The standard deviations were below 0.01 mm for average fibre length values and below 0.12% for fibre fines values.

#### 2.2.3. Enzyme activity

The cellulase activity of the commercial enzyme preparations was measured using the filter paper activity assay, expressed in filter paper units (FPU), in accordance with the method of Ghose [26]. This method measures the amount of reducing sugars released by the tested enzymes from 50 mg Whatman No.1 filter paper substrate within 60 min at pH 4.8 (addition of 0.05 M citrate buffer) and 45°C.

Further enzyme tests at neutral pH were conducted by incubating 1 g o.d. of microcrystalline cellulose (Avicel® PH-101, Sigma Aldrich, Germany) with the respective cellulase at 45°C, in stoppered 50-mL flasks in a total volume of 25 mL made up with citrate buffer (pH 7.0). The flasks were agitated on a roll-mixer. Enzyme loading was fixed for all cellulases tested at 35 FPU/g o.d. Avicel. After 72 h of incubation period, the hydrolysis batch was transferred into a 250-mL flask and filtered. The hydrolysates were analysed for their carbohydrate composition and the hydrolysis yields were calculated as follows:

Hydrolysis yield (%) = 
$$\frac{S_{\text{total}} \times V_{\text{H}}}{S_{\text{Substrate}}} \times 100$$
 (1)

where  $S_{\text{total}}$  is the total amount of carbohydrates in the hydrolysate (in mg/L),  $V_{\text{H}}$  is the volume of the hydrolysate (in L), and  $S_{\text{Substrate}}$  is the potential amount of carbohydrates in the substrate (in mg).

#### 2.2.4. Enzymatic treatments

The consistency or TS content of the DS samples remained unchanged (as-received) for the enzyme experiments, which is typical of what would be used in industry. The same applies for the pH of the sludge samples (no pH adjustment with buffer solutions). The temperature for all the enzyme treatments was set at 45°C, which corresponds to process conditions at the mill. All conducted enzyme experiments with the different DS samples were run in pairs. For each experiment, 500 g aliguots of well-mixed DS suspension were filled in polyethylene bottles. The samples were tempered to 45°C in a water bath, and the cellulase enzyme was then added in doses of 5, 10, and 15 FPU/g o.d. sludge. Bottles were agitated on a roll-mixer for a defined period of time. 'Blank' samples without enzyme were treated in the same manner.

#### 2.2.5. Dewaterability tests

The drainage behaviour of untreated and enzyme-pretreated DS samples was tested with the Mütek DFR-05 apparatus (BTG Instruments, Wessling, Germany). The filtrate weight after 60 s of dewatering was taken as a direct measure of the dewaterability of a sludge sample, similar to Zhang et al. [27], Chen et al. [28], Miranda et al. [29], and Balea et al. [30]. The reproducibility of the Mütek DFR-05 was tested by dewatering five identical samples of untreated DS. The determined coefficient of variation was 1.41%, which confirms the reliability of this device.

Furthermore, dewaterability tests were conducted in a filtration compression cell (FCC) of 40-mm internal diameter (Sartorius, Heidelberg, Germany), similar to Olivier and Vaxelaire [31], Ginisty et al. [32], Girault et al. [33], and Koponen et al. [34]. A perforated disc was located at the bottom of the cylinder to support the filtering medium (Whatman filter paper, ashless, grade 589/1, black ribbon). A total sample volume of 100 mL of DS was added to the FCC. The cell was closed and then pressurised air (line pressure; ~0.6 MPa) was added. Filtration was conducted until breakup of the filter cake (indicated by air flowing out of the bottom of the cell). Then, the TS content of the filter cake was determined gravimetrically. The reliability of the experiment was evaluated on five replicated tests with untreated DS. The standard deviation of the solid content in the dewatered cake was 2.0%. Despite everything, Vaxelaire and Olivier [35] stated that the effectiveness of industrial devices (e.g. belt filter presses) can be predicted from experiments carried out in an FCC.

#### 3. Results and discussion

#### 3.1. Screening of enzymes

It is necessary to evaluate the hydrolytic performance of any enzymatic preparation before its use in order to apply the approximate amount of enzyme needed under the specific test conditions. Most commercial cellulase enzymes perform 'best' under weakly acid conditions (pH 4.5-5.0). However, DS usually contains high amounts of mineral fillers (e.g. CaCO<sub>3</sub>), which is linked to a high buffer capacity. In a preliminary experiment, a mixture of Avicel and CaCO<sub>3</sub> (99%, Sigma Aldrich, Germany) was prepared in the ratio of 1:5 as a model for fibres and fillers in DS. Hvdrochloric acid (1 N, VWR, Germany) was added until the pH was constant at 5.0. The amount of acid needed was 0.6 g/g o.d. Avicel + CaCO<sub>3</sub> (data not shown). In the authors' view, this amount does not seem industrially applicable. Thus in our approach, we want to abandon the use of pH buffers or acidification of the substrate for pH adjustment and perform the enzyme treatments under neutral pH conditions, equivalent to the pH of DS.

We compared the hydrolytic performance of four commercially available cellulases under 'optimal' enzymatic conditions (pH 4.8) by the filter paper activity assay. Additionally, the cellulases were tested under neutral pH conditions (pH 7.0) by incubating Avicel with the respective cellulase sample at 45°C for 72 h. The cellulase activities in FPU/mL and the hydrolysis yields after the enzyme treatment of Avicel with 35 FPU at pH 7.0 are shown in Table 2.

From the results obtained, it is evident that the working pH during hydrolysis has a large influence on the amount of released sugars. Using the same experimental setup, but with a working pH of 5.0, the cellulase preparation Celluclast<sup>®</sup> 1.5 L reached a hydrolysis yield of 76.8% (data not shown). When changing the working pH

Table 2. Characteristics of the tested cellulase enzymes.

	Celluclast®	CHT-ENZ		BUZYME
	1.5 L	1015	PEI-ILX B	2555
Manufacturer	Novozymes	CHT/ BEZEMA	PaperEnzy- Tec	Buckman
Fungus	Trichoderma r.	N/A <sup>a</sup>	N/A	N/A
рН <sup>ь</sup>	5.0	7.0	5.5-6.8	5.0-8.0
Temperature (°C) <sup>b</sup>	45	45	35–60	40-60
Cellulase activity (FPU/mL) <sup>c</sup>	35	35	86	15
Hydrolysis yield (%) <sup>d</sup>	0.6	13.8	38.2	9.5

<sup>a</sup>N/A: information not available.

<sup>b</sup>Values for optimum pH and temperature according to manufacturer's specifications.

<sup>c</sup>Cellulase activities were measured under optimal pH and temperature conditions (see section 2.2).

<sup>d</sup>Hydrolysis yields were determined from enzymatic hydrolysis under neutral pH conditions (see section 2.2). to 7.0, the yield drastically drops to 0.6%. The cellulase preparation PET-TLX B from PaperEnzy-Tec, however, performed comparatively well under neutral pH conditions with a hydrolysis yield of 38.2%. Compared to the other three tested enzymes, this value indicates the best enzyme performance under neutral pH conditions. For this reason, the enzyme treatments of the DS samples in this study were performed with PET-TLX B.

#### 3.2. Characterisation of DS samples

Sludge characteristics vary widely because of different feedstocks (e.g. recycled paper, tissue paper, hardwood and softwood pulps) and processes used at different paper mills. Even among similar mills using similar processes and feedstocks, the sludge can vary due to different operating conditions. Therefore, candidate sludge samples must be characterised and analysed before considered for the enzyme treatment.

In this research, three DS samples from two different mills producing recycled paper products were evaluated. The characteristics of the three DS samples were analysed (Table 3). The pH values of the DS were between 7.1 and 7.5, i.e. in the neutral pH range. Other reported values were slightly basic, with the pH rising up to 9.2 [36]. The TS contents of the investigated DS varied from 1.7 to 4.4%.

Generally, the DS samples showed high levels of ash content between 42.1% (DS 3) and 62.8% (DS 2), which is consistent with the literature [3,36–39]. In our previous study, we investigated the biogas potential of DS generated in the laboratory and found similar ash contents between 45.9 and 63.5% [40]. Most of the inorganic fraction of DS is represented by calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) and titan dioxide (TiO<sub>2</sub>) (see Table 3). Fillers such as CaCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> are added during papermaking to improve printability, smoothness, opacity, and

Table 3. (	Characteristics of	of the	investigated	DS	samples.
------------	--------------------	--------	--------------	----	----------

Characteristics	DS 1	DS 2	DS 3
pH value	7.3	7.5	7.1
TS (%)	2.7 (0.0) <sup>a</sup>	4.4 (0.1)	1.7 (0.4)
Ash (%) <sup>b</sup>	59.2 (1.0)	62.8 (0.2)	42.1 (0.1)
CaCO <sub>3</sub> (%) <sup>b,c</sup>	35.9	44.5	37.5
TiO <sub>2</sub> (%) <sup>b,c</sup>	35.1	20.2	22.7
Carbohydrates (%) <sup>b</sup>	12.7 (0.3)	21.6 (0.4)	50.3 (0.2)
Lignin (%) <sup>b</sup>	11.8 (0.1)	5.5 (0.1)	5.8 (0.2)
Heating value (MJ/kg) <sup>b</sup>	6.1 (0.0)	5.5 (0.1)	8.2 (0.2)
Measured fibres (pcs/mg) <sup>b</sup>	463 (5)	569 (8)	1,941 (19)
Average fibre length (mm)	1.3 (0.0)	0.9 (0.0)	0.9 (0.0)
Fibre fines content (%) <sup>b</sup>	5.5 (0.1)	7.1 (0.1)	5.1 (0.0)

<sup>a</sup>Figures in parentheses are the standard deviations of triplicate determinations.

<sup>b</sup>Values are based on oven-dry (o.d.) matter.

 $^{c}$ CaCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> content were calculated based on the content of Ca<sup>2+</sup> and Ti<sup>4+</sup>-ions, determined via ICP-OES.

appearance of the finished paper product. Other mineral and metal elements, measured via ICP-OES analysis, were aluminium (Al), magnesium (Mg), sodium (Na), iron (Fe), and potassium (K), respectively (data not shown). The sources for Al and Mg are probably the other typical filler pigments kaolin (Al<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>) and talc (Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>- $O_{10}$ (OH)<sub>2</sub>). A possible source for Na could be the sodium soap applied in flotation deinking of recycled fibre pulp.

Ash can have a large impact on the behaviour of cellulase activity during the enzymatic hydrolysis, as stated by many authors [41-46]. Acid-soluble ash such as CaCO<sub>3</sub> not only buffers the pH level (usually 2-3 units higher than the optimum pH) but also adsorbs cellulase with a higher affinity than cellulosic fibre [43]. Min et al. [46] proposed the use of surfactants to prevent the interference of hydrolysis by mineral particles. In the context of bioethanol production from paper sludge, most authors recommend de-ashing (removal of  $CaCO_3$ ) through chemical pre-treatment or mechanical fractionation to improve the enzymatic hydrolysis and glucose yield [15,45,47]. However, using large amounts of chemicals (e.g. sulphuric acid) for the pre-treatment of DS prior to the enzymatic hydrolysis is both expensive and environmentally undesirable. In this research, the authors explicitly avoided any means of pH adjustment - on the one hand, for practical reasons, and on the other hand, for inquiring the actual effect mineral components, such as CaCO<sub>3</sub>, have on enzyme activity (in terms of hydrolysis yield and fibre modification).

The high ash content of the three investigated DS samples further results in comparably low heating values between 5.5 and 8.2 MJ/kg. Similar values were reported by Ridout et al. [39], Faubert et al. [48], Ouadi et al. [49], and Lou et al. [50].

The chemical composition of the DS fibre fraction is described in Table 3 by the carbohydrate and lignin contents. The sample DS 3 is distinguished by high carbohydrate content (50.3%) and relatively low lignin content (5.8%). This comparatively high level of fibre content in DS 3 can be explained by the process design of the production of recycled tissue paper based on deinked fibres. The main goal in tissue production from PfR is to reduce the filler content of the furnish to 1% ash, or less. Ash removal also involves fibre fines removal due to the limited selectivity of washing and screening units. The removed sludge then contains high amounts of organic components and the inorganic part can be even below 50% [51]. In contrast to DS 3, the samples DS 1 and DS 2 are characterised by relative low organic content. The sum of carbohydrates and lignin in each case is below 28%. The differences in carbohydrate and lignin content (fibre

composition) between DS 1 and DS 2 can be explained by the fibre origin. Compared to office paper (raw material of DS 2), newspaper (raw material of DS 1) has considerably more lignin and substantially less carbohydrates. Results obtained here were in agreement to earlier studies, where carbohydrate and lignin contents in DS were found to be in the range of 14–57%, and 5– 25%, respectively [38,40,52].

Results show relatively low lignin contents for the three DS samples, ranging from 5.5 to 11.8%. Fibres from wood-containing PfR grades can contain up to 19% lignin [40]. Fibre fines from mechanical pulps can even exceed 35% lignin [53]. For correct interpretation, the lignin contents of DS have to be seen in relation with the amount of carbohydrates. For wood-containing PfR grades, this ratio between carbohydrates and lignin is approximately 3:1 (data not shown). For DS 1, however, this ratio is almost 1:1, clarifying that the DS fibres are actually strongly lignified. The carbohydrate:lignin ratios of DS 2 and DS 3 are 4:1 and 9:1, respectively. The latter clearly falls in the range of wood-free PfR grades, while DS 2 probably contains fibres from both PfR grades.

It is known that lignin physically hinders the accessibility of enzymes to cellulose, and soluble ligninderived compounds may cause enzyme inhibition [54-56]. In addition, the tendency of cellulases to bind on the lignacious surfaces has drawn a lot of interest [57]. In a preliminary experiment, we investigated the enzymatic hydrolysis of five unbleached kraft pulps (softwood), comprising lignin contents in the range of 4-23%. After enzymatic treatments, the hydrolysis yields were between 26.3 and 94.5%. A regression of the data showed a strong inverse linear relationship between hydrolysis yield and the lignin content of the pulp with a correlation coefficient  $(R^2)$  of 0.99 (data not shown). Contrary to these results, however, some authors promote the amenability of paper sludge for the enzymatic hydrolysis compared to raw wood or plant material [52,58-63]. This is because the sludge's fibres have already been subjected to an extensive mechanical and chemical processing. Moreover, fibres in the sludge are short and because of this small and well-dispersed structure, fibres of paper sludge are easily digested by cellulase enzymes [41]. Therefore, this substrate (DS) might require no pre-treatment, commonly performed to overcome lignocellulosics recalcitrancy [64]. As a conclusion, the lignin content of DS is another factor (besides the presence of mineral fillers) the role of which in the field of enzymatic hydrolysis is controversially discussed, and thus needs to be thoroughly investigated.

The content of fibre fines (less than 0.2 mm) in all DS samples was found to be comparably low with 5.1–

7.1%. Yin et al. [65] analysed DS from manufacturing newsprint based on PfR and measured the proportion of fines in the DS to be 76.1%. Krigstin and Sain [66] reported a fibre fines content of 31%. The same goes for the average fibre length. In this study, the average fibre lengths in the DS were 0.9 mm (DS 2 and DS 3) and 1.3 mm (DS 1). Yin et al. [65], however, reported an average value of 0.2 mm. Values for the average fibre length reported by other authors were in the range of 0.67-0.97 mm [38,45,67]. Fibres are considered to be essential for sludge press filtration [37] and fibre fines play a significant role in terms of dewaterability, as already mentioned. To clarify the role of lignin and fibre fines on the dewaterability of DS, the effect of enzymatic treatments will be first measured and assessed on the changes in the DS fibre morphology and the amount of released sugars. Afterwards, the dewaterability of these enzymatic-treated DS samples will be investigated.

# **3.3. Effect of cellulase treatment on fibre** properties of DS

To examine the conditions for cellulase treatment, a series of experiments was conducted with the sludge sample DS 2 under different incubation times (2, 4, 6, 24, and 48 h) and enzyme dosages (5, 10, and 15 FPU/g o.d. sludge). The temperature was kept constant for these experiments at 45°C. The sample DS 2 was selected for these tests as it contained the 'average' carbohydrate content of 21.6% (see Table 3). Figure 1 illustrates the changes in the composition and morphology of DS 2 fibres as a result of the enzymatic treatment. Further, the corresponding hydrolysis yields are shown as well. The general tendency is that the highest enzyme dosage of 15 FPU has the strongest impact on changing fibre morphology and the overall hydrolysis yield.

In the time range between 2 and 6 h, for all tested enzyme dosages, the hydrolysis yield increased continuously (see Figure 1(A)). Extending the incubation time to 24 h or even 48 h, however, reveals a considerable drop in hydrolysis yields for all the enzyme concentrations. While after 6 h and an enzyme dosage of 15 FPU, the hydrolysis yield is up to 56.2%, this value decreases to 6.7% after 48 h incubation. This can be contributed to a microbiological degradation of the released monomeric sugars (glucose). It has to be mentioned that all the DS samples have not been sterilised before the cellulase treatments. Most likely, once converted to monomeric components, the sugars are metabolised by micro-organisms (such as germs, bacteria, and fungi) contained in the sludge samples. This effect has also been observed in other studies which stated that if biocide (NaOCI) addition is omitted, the micro-organisms

present in the sludge consume the enzymatic-generated glucose [41,67].

The advanced decomposition of cellulosic fibres at long incubation times is also illustrated in the number of measured fibres (Figure 1(D)). As long as longer fibres get cut into short fibres and those to fibre fines, the total amount of fibres increases (0–6 h). After 24 h,



**Figure 1.** Effect of cellulase treatment with 5, 10, and 15 FPU on hydrolysis yields (A), fibre length (B), fines content (C), and total fibre amount (D) of DS 2.

when all 'accessible' fibres are cut into smaller units and those subsequently hydrolysed to glucose, the amount of fibres rapidly decreases. As an example, using 15 FPU of enzyme, the amount of measured fibres in Figure 1(D) increases from 569 to 1029 pcs/mg after 6 h, then sharply drops to 430 pcs/mg after 24 h, and further decreases to 234 pcs/mg after 48 h.

The fact of extended fibre degradation at incubation times of more than 6 h is also reflected in the changes of fibre properties. Especially at the lowest enzyme dosage of 5 FPU, the drop in fibre length after 24 h incubation is remarkably high (see Figure 1(B)). While after 6 h incubation, the fibre length is still 0.81 mm, it decreases to 0.34 mm after 24 h incubation. The strong decrease in fibre length is accompanied with a strong growth in fibre fines particles. Here, the biggest difference can be observed when using an enzyme dosage of 10 FPU. After 6 h, the amount of fibre fines reached 24.3% and almost tripled when reaching 62.3% after 24 h (see Figure 1(C)).

However, remarkable is what happens when extending the incubation time to more than 24 h. As illustrated in Figure 1(B), the average fibre length of all the DS samples increased again after 48 h of the enzyme treatment. An explanation for this can be that longer and strongly lignified fibres (derived from mechanical pulps) remain in the DS and are not enzymatically degraded, while smaller fibre units are hydrolysed to glucose. Then, the average fibre length shifts back to a higher value.

Further experiments with the samples DS 1 and DS 3 were conducted using a constant enzyme dosage of 15 FPU/g o.d. sludge. The incubation time was varied, ranging from 2 to 8 h. Figure 2 illustrates the changes in the morphology of DS fibres upon exposure to an enzyme dosage of 15 FPU. Concerning the amount of released sugars, each DS sample shows a different trend (see Figure 2(A)). While DS 1 reaches the maximum of released sugars after only 2 h of incubation time, DS 2 reaches this value at 6 h. DS 3 will probably need even more than 8 h to achieve the maximum hydrolysis yield. Both DS 1 and DS 2 (as observed before; see Figure 1(A)) show that after exceeding a certain incubation time, the hydrolysis yield decreases. Generally, the results show that neither the elevated pH during hydrolysis (due to the presence of mineral fillers) nor the lignin content of DS seems to interfere or inhibit the enzymatic conversion of cellulosic fibres from DS to monomeric sugars.

Regarding changes in the fibre morphology, the general tendencies in Figure 2(B, C) are the same for all the DS samples. The fibre length is reduced with increasing enzymatic treatment duration (Figure 2(B)). This

suggests that the enzyme cuts the fibres into smaller pieces, resulting in a reduction in fibre length by approximately 0.5 mm. Similarly, the fibre length of DS 3 was reduced by 0.4 mm. In the case of DS 1, it could be observed that after 8 h of the enzymatic hydrolysis, the average fibre length increases again. A plausible explanation for this might be that as soon as all the accessible fibres are cut into smaller fibres and fines, and are further



**Figure 2.** Effect of cellulase treatment with 15 FPU on hydrolysis yields (A), fibre length (B), fines content (C), and total fibre amount (D) of DS.

hydrolysed to glucose, the total amount of fines decreases and only recalcitrant fibres with a higher average fibre length remain. In the end, this leads to an increase in the average fibre length. This was also observed from the enzyme treatments of DS 2 at incubation times of more than 24 h (see Figure 1(B)). The changes in the fibre fines fraction of all three enzymatic-treated DS samples follow a similar trend. For all samples, the fines population rises with increasing time as seen in Figure 2(C). DS 2 showed the highest increase of 37.3%. Significant changes in fibre length and fibre fines content after enzyme (cellulase) treatment were also observed by Znidarsic-Plazl et al. [68], who investigated the effect of enzymatic treatments with different cellulase mixes on different bleached kraft pulps.

# **3.4. Effect of cellulase treatment on dewaterability of DS**

The dewaterability of the DS samples was tested with the Mütek DFR-05 apparatus and with a FCC. The Mütek DFR-05 apparatus is most frequently used to test drainage behaviour of pulp suspensions [27,30] and to optimise conditioning with e.g. polymeric flocculants [29,69]. When dewatering with the Mütek DFR-05, the filtrate volume after 60 s was used to evaluate dewaterability of the respective sludge sample. Figure 3(A) shows the



**Figure 3.** Effect of cellulase treatment on dewaterability of DS. Changes in filtrate volume (A) and cake solids (B) after dewatering DS exposed to 15 FPU cellulase over time.

changes in filtrate volume of the DS samples upon exposure to an enzyme dosage of 15 FPU.

First, it has to be noted that the three untreated DS samples differ considerably in terms of filterability, which can be seen from the different filtrate volumes of 403, 551, and 806 mL, respectively. This is possibly attributable to the fibre properties and also to the fibre content of the respective DS sample. While DS 2 and DS 3 only slightly vary regarding fibre length and fines content, they surely are different in terms of total fibre content (see Table 3 and Figure 2(D)). The higher fibre content of DS 3 and the associated lower amount of inorganic fines probably support rapid filtration in contrast to DS 2 (lower amount of fibres and higher amount of inorganic fines). This was also observed by Gavrilescu [2] and Mäkinen et al. [37]. They both found out that the fastest filtration rates were achieved with sludge that contained the highest amount of fibres.

Enzyme treatments of the samples DS 1 and DS 2 resulted in slight changes in drainability. After 8 h of treatment with an enzyme dosage of 15 FPU, the filtrate volume increased by 12.2% (DS 1) and 9.8% (DS 2). However, the sample DS 3 exhibited remarkable changes in drainability after the enzyme treatment. Here, the filtrate volume decreased by 49.3%. Since DS 3 is the sample with the highest fibre content, the enzyme treatment leads to the generation of a huge amount of fibre fines. In contrast to the samples DS 1 and DS 2, this negatively affects filtration in terms of cake filter clogging or blinding, as described by Mäkinen et al. [37] and Mowla et al. [70].

The drainage value, obtained from measurements with the Mütek DFR-05, is strongly affected by the concentration of solids, and therefore it is not meaningful to compare this value of sludge types from different plants with varying TS contents. For comparison of different sludges, it is therefore necessary to adjust the consistency (amount of TS) for each measurement. The drawback of this is that a normalised value cannot be related to the 'real' dewatering process. Nevertheless, the results obtained from dewatering with the Mütek DFR-05 apparatus can be very useful to estimate and evaluate the filtration performance in the first phase of dewatering in an industrial filter press. To simulate dewatering under pressure and to obtain values to predict the final cake solids in a 'real' sludge press, we additionally used the FCC.

When referring to the TS contents of the filter cake after dewatering DS in the FCC, the results show a different trend compared to those obtained from dewatering with the Mütek DFR-05. As can be seen in Figure 3(B), the untreated samples DS 1 and DS 2 can be pressed to higher TS contents than DS 3. Thus, higher fibre content might be in favour of filterability, but does not necessarily provide particularly high cake solids in a belt filter press. The increase in cake solids following cellulase treatment of the investigated DS samples is shown in Figure 3(B). The highest increase in cake solids was achieved for the DS 3 sample (+14.4%), followed by DS 2 (+13.9%) and DS 1 (+10.5%).

These results are in accordance with those presented by Lu et al. [71], who supposed that, if the fibre components of paper sludge were cut into smaller units through the enzymatic hydrolysis, filter cake consolidation would improve because it would seem easier to pack shorter fibres into a cake than longer ones. A higher cake density would finally lead to an improved dewaterability of paper sludge. However, this can be regarded as a different and quite new approach, since the presence of amorphous cellulosic fibre fines was long held responsible for deteriorated drainability, and decreasing the amount of excess fines (through enzymatic hydrolysis) was regarded as the key solution for improving drainage.

Another issue that can influence dewaterability of DS, in terms of final cake solids, is that of high cake compressibility. In pressing, the fibres improve the mechanical strength of the cake and thus decrease the cake compressibility, which was observed as an improved sediment height after dewatering in the FCC with DS with high fibre content (DS 3). Decreasing the fibre content of DS, or rather the fibre length of DS through the enzyme treatment, leads to higher cake compressibility, which was observed for all investigated DS samples, and in particular for DS 3. Both sediment heights after dewatering and cake 'structure' considerably changed with ongoing enzyme treatment.

# **3.5.** Relationship between dewaterability and fibre properties of DS

Apparently, the enzyme treatment of DS leads to considerable changes in both DS's fibre properties and dewaterability. Furthermore, the results showed that each DS sample responded differently to the enzyme treatment. Thus, the relationship between fibre properties of enzyme-treated DS and the dewaterability is very 'sludge-specific'. Literature on this topic is hardly available and most often contradictory. Especially the effect of fibre fines content on cake solids after dewatering, or drainage in general, is discussed controversially [11,71]. In the following, we want to investigate the correlation between the dewaterability and the fibre properties of DS after the enzyme treatment. The changes in cake solids as a function of fibre length and fines content are illustrated in Figure 4.

Figure 4 shows that reducing the length of DS's fibres through the enzyme treatment leads to an increase in cake solids. This correlates well for the samples DS 1  $(R^2 = 0.96)$  and DS 3  $(R^2 = 0.90)$ , whereas only a slightto-moderate correlation was found for DS 2 ( $R^2 = 0.66$ ). The same could be observed for the relationship between DS's fibre fines content and cake solids: a good correlation for the samples DS 3 ( $R^2 = 0.98$ ) and DS 1 ( $R^2 = 0.89$ ), and a slight correlation for DS 2 ( $R^2 =$ 0.52). This can be explained as follows. Extending the incubation of the enzyme treatment of DS 2 to over 6 h results in a further decrease in fibre length, but does not further improve the dewaterability. At the same time, the fibre fines content increases as well but the total amount of measured fibres and the carbohydrate yield actually decline (see Figure 2). The latter clearly indicates a metabolisation of released sugars by micro-organisms contained in the DS samples. Thus, if fibre degradation gets beyond a critical point (>6 h), it is counterproductive for cake consolidation and, hence, for cake solids.

We conclude that the fibre properties of enzymetreated DS can be used as an indicator for dewaterability in terms of cake solids. However, we wish to point out



**Figure 4.** Relationship between cake solids and fibre properties of DS exposed to 15 FPU cellulase over time ( $\bigcirc$ : DS 1;  $\square$ : DS 2;  $\blacktriangle$ : DS 3;  $\bigcirc$ ,  $\square$ ,  $\triangle$ : untreated DS).

again that this relationship is very substrate-specific. To achieve a specific TS content after dewatering, the enzyme application has to be adjusted to the particular deinking process, the respective DS, and its fibre composition.

#### 3.6. Economic and technological considerations

Through the enzyme treatment of DS, considerably higher cake solids were obtained after dewatering for all DSs. For the sample DS 2, the best result in this study was a cake solids improvement from 58.5 to 72.4% (see Figure 3(B); 15 FPU, 6 h). This would result in about 20% reduction of the wet DS tonnage for disposal. Applying these data to the annual amount of DS generated in Germany (960,000 tonnes; 62% TS), as a rough estimation, a total disposal cost reduction of about 4.6 million euros per year can be obtained based on a survey conducted by Jung et al. [5]. However, the disposal cost savings should be weighed against the price of the enzyme applied and the capital required for holding tanks and mixture equipment. Wang et al. [72] cited enzyme costs of 3.421£/107 FPU of enzyme (Cellic<sup>®</sup> CTec1), which can be translated to 0.05 euros/L of enzyme. With an enzyme dosage of 174.4 L/t o.d. DS (15 FPU) and an annual amount of 595,200 o.d. tonnes [5], the costs for enzymatic treatment of DS would be 5.2 million euros per year. Hence, currently the approach of enzymatic treatment of DS to improve dewaterabiltiy seems economically unattractive, even if capital costs are not considered. However, by further optimisation of the dosage, the enzyme costs could be further reduced. Wang et al. [72] also predicted an expected reduction in cost for cellulase enzymes due to the increasing demand for biorefinery processes. On the other hand, the cost of sludge disposal is trending higher, which will further improve the economics of the enzyme application.

A potential drawback of our approach is that fines hydrolysed during the enzyme treatment add to the organic load of the filtrate. For the DS 2 sample (6 h, 15 FPU), the chemical oxygen demand (COD) of the filtrate from the FCC dewatering tests was increased by approximately 40%, compared to the filtrate from the untreated DS 2 sample (enzyme treated: 10,785 mg/L; untreated: 7727 mg/L). This can be considered as an added burden to the wastewater treatment system of a paper mill. 'Modern' paper mills with a high-load anaerobic digestion process, however, might even benefit from such increased COD values since they can expect higher methane yields.

#### 4. Conclusion

Screening of four commercial cellulase enzymes showed that a neutral pH during enzymatic treatment can

strongly affect enzyme activity in terms of overall hydrolysis yield. However, delivering noticeable performance under these conditions, the cellulase preparation PET-TLX B (PaperEnzy-Tec) was identified as a potential enzyme for DS conditioning. The characterisation of the investigated DS samples indicates that their composition strongly depends on the recycling process (newsprint, office paper, tissue) and the applied PfR grade. Inorganic fillers account for a main fraction of DS. However, and in contradiction to the literature data, the activity of the used enzyme was not adversely affected by the presence of these filler particles. Enzymatic treatment of DS reduces the fibre length and increases the amount of fibre fines. Our results show that the shorter fibre fragments can be packed more efficiently in a cake when the fibre is pressed and considerably higher cake solids are obtained after dewatering as a result. Through enzymatic treatment of DS before dewatering, an increase in cake solids of +14.4% (DS 3; 8 h, 15 FPU) was achieved, which would result in a 20% reduction of the annually generated amount of DS and considerable disposal cost savings. The economic viability of this approach has to be considered in each individual case and strongly depends on the recycled paper quality, existing deinking plant equipment and, most of all, the price of the enzyme, and the waste water treatment facility. For many recycled paper mills, enzymatic DS treatment will not be economical right now. However, there can be no question regarding the ecological value of waste reduction. Increasing disposal costs and reduced enzyme process costs might further contribute to the attractiveness of this approach in the future.

#### **Disclosure statement**

No potential conflict of interest was reported by the authors.

#### Funding

The authors would like to acknowledge and thank the German Federation of Industrial Research Associations (Allianz Industrie Forschung) for the financial support. This study was conducted as part of a Cooperation Project of the Central Innovation Program (ZIM) for small- and medium-sized enterprises (ZIM-KF 2353703SA3).

#### References

- VDP. Paper 2017 annual report. Bonn, Germany: VDP e.V; 2017.
- [2] Gavrilescu D. Energy from biomass in pulp and paper mills. Environ Eng Manag J. 2008;7:537–546.

- [3] Ouadi M, Brammer J, Hornung A, et al. Waste to power. Tappi J. 2012;11:55–64.
- [4] Lähdeniemi A, Mäkelä M, Dahl O. Drying/fractionation of deinking sludge with a high-velocity cyclone. Dry Technol. 2013;31:378–384.
- [5] Jung H, Kappen J, Hesse A, et al. Survey on residues 2013: emergence and whereabouts of the residues from the pulp and paper industry. Wochenbl Papierfabr. 2014;142:628–630.
- [6] Ebil MT, Dursun D, Dentel SK. Enhancement of odor removal and dewaterability of anaerobically digested sludge by protease addition. J Residuals Sci Technol. 2014;11:55–64.
- [7] Hubbe MA, Heitmann JA. Review of factors affecting the release of water from cellulosic fibers during paper manufacture. BioResources. 2007;2:500–533.
- [8] Olejnik K, Stanislawska A, Wysocka-Robak A, et al. Evaluation of the possibilities of upgrading the papermaking potential for different recycled pulp grades. Fibres Text East Eur. 2012;20:102–106.
- [9] Bajpai PK. Solving the problems of recycled fiber processing with enzymes. BioResources. 2010;5:1311–1325.
- [10] Hubbe MA, Sundberg A, Mocchiutti P, et al. Dissolved and colloidal substances (DCS) and the charge demand of papermaking process waters and suspensions: a review. BioResources. 2012;7:6109–6193.
- [11] Verma PK, Bhardwaj NK, Singh SP. Improving the material efficiency of recycled furnish for papermaking through enzyme modifications. Can J Chem Eng. 2016;94:430–438.
- [12] Efrati Z, Talaeipour M, Khakifirouz A, et al. Impact of cellulase enzyme treatment on strength, morphology and crystallinity of deinked pulp. Cellul Chem Technol. 2013;47:547–551.
- [13] Saxena A, Singh Chauhan P. Role of various enzymes for deinking paper: a review. Crit Rev Biotechnol. 2016;37:1–15.
- [14] Delgado-Aguilar M, Tarres Q, Puig J, et al. Enzymatic refining and cellulose nanofiber addition in papermaking processes from recycled and deinked slurries. BioResources. 2015;10:5730–5743.
- [15] Alkasrawi M, Al-Hamamre Z, Al-Shannag M, et al. Conversion of paper mill residuals to fermentable sugars. BioResources. 2016;11:2287–2296.
- [16] Gomes D, Domingues L, Gama M. Valorizing recycled paper sludge by a bioethanol production process with cellulase recycling. Bioresour Technol. 2016;216:637–644.
- [17] Gottumukkala LD, Haigh K, Collard F-X, et al. Opportunities and prospects of biorefinery-based valorisation of pulp and paper sludge. Bioresour Technol. 2016;215:37–49.
- [18] Bonilla S, Tran H, Allen DG. Enhancing pulp and paper mill biosludge dewaterability using enzymes. Water Res. 2015;68:692–700.
- [19] Chen Z, Zhang W, Wang D, et al. Enhancement of activated sludge dewatering performance by combined composite enzymatic lysis and chemical re-flocculation with inorganic coagulants: kinetics of enzymatic reaction and re-flocculation morphology. Water Res. 2015;83:367–376.
- [20] Wu B, Chai X, Zhao Y. Enhanced dewatering of waste-activated sludge by composite hydrolysis enzymes. Bioprocess Biosyst Eng. 2016;39:627–639.

- [21] VDP. INFOR-Project #91 improving the dewaterability of paper sludge through enzymatic treatment. Bonn, Germany: VDP e.V; 2008.
- [22] Lorenz D, Erasmy N, Akil Y, et al. A new method for the quantification of monosaccharides, uronic acids and oligosaccharides in partially hydrolyzed xylans by HPAEC-UV/VIS. Carbohydr Polym. 2016;140:181–187.
- [23] TAPPI. T 211 om-02: ash in wood, pulp and paperboard: combustion at 525°C. Atlanta (GA): TAPPI Press; 2002.
- [24] DIN EN 14918:2014-08. Solid biofuels determination of calorific value. Berlin, Germany: Beuth Verlag; 2014.
- [25] TAPPI. T 271 om-02: fiber length of pulp and paper by automated optical analyzer using polarized light. Atlanta (GA): TAPPI Press; 2002.
- [26] Ghose TK. Measurement of cellulase activities. Pure Appl Chem. 1987;59:257–268.
- [27] Zhang M, Song S, Wang J, et al. Using a novel fly ash based calcium silicate as a potential paper filler. BioResources. 2013;8:2768–2779.
- [28] Chen C, Mao S, Wang J, et al. Application of ultrafiltration in a paper mill: process water reuse and membrane fouling analysis. BioResources. 2015;10:2376–2391.
- [29] Miranda R, Nicu R, Bobu E, et al. Efficiency of chitosan and their combination with bentonite as retention aids in papermaking. BioResources. 2016;11:10448–10468.
- [30] Balea A, Merayo N, De La Fuente E, et al. Assessing the influence of refining, bleaching and TEMPO-mediated oxidation on the production of more sustainable cellulose nanofibers and their application as paper additives. Ind Crop Prod. 2017;97:374–387.
- [31] Olivier J, Vaxelaire J. The prediction of filter belt press dewatering efficiency for activated sludge by experimentation on filtration compression cells. Environ Technol. 2004;25:1423–1430.
- [32] Ginisty P, Guei F, Girault R, et al. Dryness limit: a useful parameter to assess sludge dewatering. Proceedings of the International Conference & Exhibition for Filtration and Separation Technology (FILTECH); 2013 Oct 22–24; Wiesbaden, Germany.
- [33] Girault R, Bridoux G, Nauleau F, et al. Effect of digested sludge properties on mechanical dewatering efficiency: an experimental approach. Dry Technol. 2015;33:1295– 1301.
- [34] Koponen A, Haavisto S, Liukkonen J, et al. The flow resistance of fibre sheet during initial dewatering. Dry Technol. 2016;34:1521–1533.
- [35] Vaxelaire J, Olivier J. Conditioning for municipal sludge dewatering. from filtration compression cell tests to belt press. Dry Technol. 2006;24:1225–1233.
- [36] Mendez A, Fidalgo JM, Guerrero F, et al. Characterization and pyrolysis behaviour of different paper mill waste materials. J Anal Appl Pyrolysis. 2009;86:66–73.
- [37] Mäkinen L, Ämmälä A, Körkkö M, et al. The effects of recovering fibre and fine materials on sludge dewatering properties at a deinked pulp mill. Resour Conserv Recycl. 2013;73:11–16.
- [38] Elloumi A, Makhlouf M, Elleuchi A, et al. Deinking sludge (DS), a new bio-filler for HDPE composites. Polym Plast Technol Eng. 2016;55:1012–1020.
- [39] Ridout AJ, Carrier M, Collard F-X, et al. Energy conversion assessment of vacuum, slow and fast pyrolysis processes

for low and high ash paper waste sludge. Energy Convers Manage. 2016;111:103–114.

- [40] Steffen F, Janzon R, Wenig F, et al. Valorization of waste streams from deinked pulp mills through anaerobic digestion of deinking sludge. BioResources. 2017;12:4547– 4566.
- [41] Kang L, Wang W, Lee YY. Bioconversion of kraft paper mill sludges to ethanol by SSF and SSCF. Appl Biochem Biotechnol. 2010;161:53–66.
- [42] Wang XS, Song AD, Li LP, et al. Effect of calcium carbonate in waste office paper on enzymatic hydrolysis efficiency and enhancement procedures. Korean J Chem Eng. 2011;28:550–556.
- [43] Chen H, Venditti RA, Jameel H, et al. Enzymatic hydrolysis of recovered office printing paper with low enzyme dosages to produce fermentable sugars. Appl Biochem Biotechnol. 2012;166:1121–1136.
- [44] Kemppainen K, Siika-aho M, Östman A, et al. Hydrolysis and composition of recovered fibres fractionated from solid recovered fuel. Bioresour Technol. 2014;169:88–95.
- [45] Gurram RN, Al-Shannag M, Lecher NJ, et al. Bioconversion of paper mill sludge to bioethanol in the presence of accelerants or hydrogen peroxide pretreatment. Bioresour Technol. 2015;192:529–539.
- [46] Min BC, Bhayani BV, Jampana VS, et al. Enhancement of the enzymatic hydrolysis of fines from recycled paper mill waste rejects. Bioresour Bioprocess. 2015;2:1–10.
- [47] Chen H, Han Q, Daniel K, et al. Conversion of industrial paper sludge to ethanol: fractionation of sludge and its impact. Appl Biochem Biotechnol. 2014;174:2096–2113.
- [48] Faubert P, Barnabé S, Bouchard S, et al. Pulp and paper mill sludge management practices: what are the challenges to assess the impacts on greenhouse gas emissions? Resour Conserv Recycl. 2016;108:107–133.
- [49] Ouadi M, Brammer JG, Yang Y, et al. The intermediate pyrolysis of de-inking sludge to produce a sustainable liquid fuel. J Anal Appl Pyrolysis. 2013;102:24–32.
- [50] Lou R, Wu SB, Lv GJ, et al. Energy and resource utilization of deinking sludge pyrolysis. Appl Energy. 2012;90:46–50.
- [51] Bajpai P. Recycling and deinking of recovered paper. Amsterdam, the Netherlands: Elsevier; 2013.
- [52] Kemppainen K, Ranta L, Sipila E, et al. Ethanol and biogas production from waste fibre and fibre sludge - The FibreEtOH concept. Biomass Bioenerg. 2012;46:60–69.
- [53] Steffen F, Requejo A, Ewald C, et al. Anaerobic digestion of fines from recovered paper processing – influence of fiber source, lignin and ash content on biogas potential. Bioresour Technol. 2016;200:506–513.
- [54] Chandra R, Bura R, Mabee WE, et al. Substrate pretreatment: the key to effective enzymatic hydrolysis of lignocellulosics? In: Sheper T, editor. Biofuels. New York (NY): Springer; 2007. p. 67–93.
- [55] Chu KH, Feng X. Enzymatic conversion of newspaper and office paper to fermentable sugars. Process Saf Environ Protect. 2013;91:123–130.

- [56] Li X, Yu H, Sun D, et al. Comparative study of enzymatic hydrolysis properties of pulp fractions from waste paper. BioResources. 2015;10:3818–3830.
- [57] Rahikainen J, Mikander S, Marjamaa K, et al. Inhibition of enzymatic hydrolysis by residual lignins from softwood – study of enzyme binding and inactivation on ligninrich surface. Biotechnol Bioeng. 2011;108:2823–2834.
- [58] Fan Z, South C, Lyford K, et al. Conversion of paper sludge to ethanol in a semicontinuous solids-fed reactor. Bioprocess Biosyst Eng. 2003;26:93–101.
- [59] Fan Z, Lynd LR. Conversion of paper sludge to ethanol. I: impact of feeding frequency and mixing energy characterization. Bioprocess Biosyst Eng. 2007;30:27–34.
- [60] Fan Z, Lynd LR. Conversion of paper sludge to ethanol, II: process design and economic analysis. Bioprocess Biosyst Eng. 2007;30:35–45.
- [61] Chen H, Venditti R, Gonzalez R, et al. Economic evaluation of the conversion of industrial paper sludge to ethanol. Energy Economics. 2014;44:281–290.
- [62] Chen H, Han Q, Venditti RA, et al. Enzymatic hydrolysis of pretreated newspaper having high lignin content for bioethanol production. BioResources. 2015;10:4077–4098.
- [63] Boshoff S, Gottumukkala LD, van Rensburg E, et al. Paper sludge (PS) to bioethanol: evaluation of virgin and recycle mill sludge for low enzyme, high-solids fermentation. Bioresour Technol. 2016;203:103–111.
- [64] Marques S, Alves L, Roseiro JC, et al. Conversion of recycled paper sludge to ethanol by SHF and SSF using *Pichia stipitis*. Biomass Bioenergy. 2008;32:400–406.
- [65] Yin D, Lin Y, Chen Z, et al. Production of corrugating medium paper with secondary fibers from digested deinking sludge. J Ind Eng Chem. 2016;37:168–174.
- [66] Krigstin S, Sain M. Characterization and potential utilization of recycled paper mill sludge. Pulp Pap Canada. 2006;107:29–32.
- [67] Lu J, Reye J, Banerjee S. Temperature dependence of cellulase hydrolysis of paper fiber. Biomass Bioenergy. 2010;34:1973–1977.
- [68] Znidarsic-Plazl P, Rutar V, Ravnjak D. The effect of enzymatic treatments of pulps on fiber and paper properties. Chem Biochem Eng Q. 2009;23:497–506.
- [69] BTG [Internet]. Eclépens, Switzerland: Sludge dewatering made easy; [cited 2017 May 24]. Available from: https:// www.btg.com/ecomaXL/get\_blob.php?name=AP\_ DFR05\_SludgeDewatering\_En\_20140505. pdf&download=1.
- [70] Mowla D, Tran HN, Allen DG. A review of the properties of biosludge and its relevance to enhanced dewatering processes. Biomass Bioenergy. 2013;58:365–378.
- [71] Lu J, Rao S, Le T, et al. Increasing cake solids of cellulosic sludge through enzyme-assisted dewatering. Process Biochem. 2011;46:353–357.
- [72] Wang L, Sharifzadeh M, Templer R, et al. Bioethanol production from various waste papers: economic feasibility and sensitivity analysis. Appl Energy. 2013;111:1172–1182.

## **Eidesstattliche Versicherung**

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Hamburg, 30. November 2018

Friedrich Steffen