

Papiertechnisches Institut (PTS-PTI) der  
Papiertechnischen Stiftung München\*

HAWK Hochschule für Angewandte Wissenschaft und Kunst  
Fakultät Ressourcenmanagement, Fachgebiet Nachhaltige  
Energie- und Umwelttechnik (NEUTec), Göttingen\*\*

## **Co-Vergärung von Papierschlämmen in Mechanisch-Biologischen Anlagen Phase 1**

**Kurztitel: Co-Vergärung Papierschlämme**

Abschlussbericht über ein Forschungsprojekt,  
gefördert unter Az: 30964 von der  
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dipl.-Ing. (FH) Christian Bienert\*  
Dipl.-Ing. Corinna Hentschke\*  
M.Eng. Meike Walz\*\*

Juli 2015

**Projektkennblatt  
der  
Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



Az	<b>30964</b>	Referat	<b>24/2</b>	Fördersumme	<b>115.980 €</b>
----	--------------	---------	-------------	-------------	------------------

<b>Antragstitel</b>	Entwicklung eines Verfahrens zur Co-Vergärung von Papierschlämmen in mechanisch-biologischen Anlagen (MBA) zur Energiegewinnung (1. Phase)
---------------------	--

<b>Stichworte</b>	Vergärung, Papierschlamm, MBA, Energiegewinnung, Papierindustrie, Hemmung, Gärtest,
-------------------	---

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
<b>12 Monate</b>	<b>05.05.2014</b>	<b>04.05.2015</b>	<b>1</b>

Abschlussbericht

<b>Bewilligungsempfänger</b>	Papiertechnische Stiftung (PTS) Heßstraße 134 80797 München	Tel	089/12146469	
		Fax	089/1214636	

**Projektleitung**

Corinna Hentschke

Christian Bienert

**Bearbeiter**

Frau Hentschke, Herr Bienert

<b>Kooperationspartner</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) HAWK Hochschule für Angewandte Wissenschaft und Kunst Hochschule Hildesheim/Holzminde/Göttingen Fakultät Ressourcenmanagement, Fachgebiet Nachhaltige Energie- und Umwelttechnik (FG NEUTec), 37075 Göttingen,</li> <li>2) Abfallzweckverband Südniedersachsen, 37133 Friedland,</li> <li>3) Schönfelder Papierfabrik GmbH, 09456 Annaberg Buchholz</li> </ol>
----------------------------	--

### **Zielsetzung und Anlass des Vorhabens**

Das Forschungsprojekt hat das Ziel, die Schlämme und organischen Rückstände der Papierindustrie einer Co-Vergärung zugänglich zu machen.

Für die Entsorgung der Papierschlämme müssen derzeit neue, energetisch und klimapolitisch sinnvolle sowie für die Papierindustrie kostengünstige Verwertungswege gesucht werden. Die bislang realisierten Entsorgungswege zur direkten Ausbringung und zur Kompostierung mit anschließender Ausbringung werden in Zukunft nicht mehr möglich sein. Eine energetische Verwertung der Papierschlämme in externen Verbrennungsanlagen ist teuer. Eine energetisch/stoffliche Verwertung in Ziegeleien und Zementwerken ist aufgrund des hohen Wasseranteils nur bedingt sinnvoll. Ein alternativer biologischer Verwertungsweg wird deshalb von Papierfabriken und Entsorgern gewünscht.

Im Rahmen der Projektbeantragung wird auf Grund der Rechtslage in Deutschland (AbfKlärV, BioAbfV, EEG) der Fokus gezielt auf die Mechanisch-Biologische Abfallbehandlungsanlagen (MBA) mit Vergärungsstufe gelegt. Diese schneiden hinsichtlich der Energieeffizienz und Klimabilanz deutlich besser ab als die MBA mit Rotteverfahren.

Der Einsatz von unterschiedlichen Schlämmen aus der Papierindustrie und deren produktionsbedingter Inhaltsstoffe in der Vergärungsstufe von Abfallbehandlungsanlagen wurde bisher noch nicht näher untersucht und praktiziert. Darüber hinaus fehlten bisher geeignete Testverfahren, um die Hemmmechanismen von Papierschlämmen bei der Vergärung und in MBA's zu testen.

### **Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden**

Im Forschungsprojekt sollten unterschiedliche Papierschlämme (Primär-, Deinking- und Überschuss-schlämme) wesentlicher Produktsorten auf ihre Zusammensetzung untersucht werden. Unter Berücksichtigung des Einflusses von Nass- und Feststoffvergärung wurde das Biogaspotential der einzelnen Papierschlämme bestimmt. Ein von der HAWK Göttingen entwickelter Hemmstofftest wurde im Rahmen des Projekts auf Papierschlämme angepasst und an ausgewählten Schlämmen durchgeführt. Die Eignung der Papierschlämme für die Co-Vergärung wurde auf Grundlage der Untersuchungsergebnisse bewertet.

Die Untersuchungen sollten Bewertungsgrundlagen für die unterschiedlichen Entsorgungswege für Reststoffe der Papierindustrie (Primär-, Deinking- und biologische Schlämme aus der Abwasserreinigung), insbesondere für die Co-Vergärung im Hinblick auf ihre CO<sub>2</sub>-Emissionen und Wirtschaftlichkeit liefern.

## **Ergebnisse und Diskussion**

Im Rahmen des ersten Teils des Forschungsprojekts (05.05.2014 - 04.05.2015) wurden alle wesentlichen Schlammarten der Papierindustrie auf ihre Zusammensetzung und ihre Eignung für eine Co-Vergärung untersucht. 20 Schlämme wurden auf den Gasertrag und eine mögliche Hemmung der Co-Vergärung untersucht. Dabei wurde insbesondere darauf geachtet, dass alle wesentlichen Papierproduktionsgruppen (Holzfreie und holzhaltige Papiere sowie Druck- und Verpackungspapiere aus Altpapier) berücksichtigt wurden. Als Impfmateriale wurde Pelletschlamm aus einem UASB-Reaktor einer Papierfabrik verwendet.

Die Untersuchung der Zusammensetzung der Papierschlämme ergab sehr geringe Schwermetallgehalte. Die Gehalte an organischen Chlorverbindungen liegen in einem Bereich, wie sie auch im Fermenterinhalt von Vergärungsanlagen zu finden sind. Dies trifft auch für die Mineralölgehalte von Primär- und Bioschlämmen zu. Die Mineralölbestandteile, die sich im Altpapier befinden, das zur Papierproduktion eingesetzt wird, reichern sich vorwiegend in den Deinkingschlämmen an. Die Gehalte in den Deinking-schlämmen übersteigen jedoch nicht die Konzentrationen, die in bedruckten Papieren zu finden sind. Diese Ergebnisse lassen bei einer Zugabe von bis zu 100 % keine Hemmungen der Vergärung erwarten. Dies konnte auch im Rahmen der angepassten Vergärungs- und Hemmstofftests bestätigt werden.

Die Ergebnisse des Gasertragstests zeigten, dass die Papierschlämme im Vergleich zu sonstigen Vergärungsstoffen (z.B. Maissilage, Bioabfall) zum Teil gleich hohe Gaserträge haben können. Dabei unterscheiden sich die Schlammarten untereinander weniger als die einzelnen Schlammproben innerhalb einer Schlammart. Dabei betragen die Methangehalte im Biogas 52 % bis 70 %.

Damit sind die meisten Schlämme der Papierindustrie für eine Co-Vergärung sehr gut geeignet und können als Co-Substrat eine gute Ergänzung darstellen. Vor einer praktischen Umsetzung ist im Einzelfall das Abbauverhalten von Papierschlamm im kontinuierlichen Versuch genauer zu analysieren und die Wirtschaftlichkeit dieses alternativen Entsorgungsweges zu prüfen.

## **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

Während der 1. Phase des Projekts konnten erste bzw. umfangreiche Zwischenergebnisse bei mehreren Foren und Symposien vorgestellt werden. Nach Fertigstellung des Abschlussberichtes sollen die Ergebnisse und Vorträge auf der PTS und der HAWK Homepage, in den PTS-News, in einer Fachzeitschrift sowie bei der Biogastagung in Dresden, der IFAT und der Waste-to-Resource-Tagung veröffentlicht werden.

## **Fazit**

Nachdem festgestellt werden konnte, dass die Papierschlämme grundsätzlich für eine Co-Vergärung sehr gut geeignet sind, sollte in der nächsten Phase durch labortechnische Untersuchungen die praktische Umsetzbarkeit einer Co-Vergärung von papiertechnischen Schlämmen untersucht werden. Dazu sollten nach den erfolgten Batchversuchen jetzt kontinuierliche Versuche folgen. Damit sollte geklärt werden, ob auch in einem praktischen Betrieb die festgestellten positiven Potenziale zur Co-Vergärung von Papierschlämmen überhaupt umgesetzt werden können. Andererseits stellen sich Fragen zur Praktikabilität und zum Handling des Papierschlammeinsatzes. Außerdem sollte der Mineralölgehalt in den einzusetzenden Deinking-schlämmen weiterhin beobachtet werden. Damit sollte ein wichtiger Schritt hin zu einer Überführung in den großtechnischen Maßstab in einer konventionellen MBA sichergestellt werden.

Außerdem sollte anhand der Basisuntersuchungen und weitergehender Untersuchungen ein Schnell-Bewertungssystem aufgebaut werden, mit dem sichergestellt werden soll, ob ein bestimmter Schlamm der Papierindustrie für eine Co-Vergärung geeignet ist. Dieses System soll auch auf andere Schlämme und Rückstände anwendbar sein.

In einer weiteren dritten Phase sollten die Ergebnisse und Erkenntnisse großtechnisch in einer Pilot- bzw. Demonstrationsanlage umgesetzt werden.

**Inhaltsverzeichnis**

	Seite
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>4</b>
<b>1 Abbildungsverzeichnis</b> .....	<b>5</b>
<b>2 Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>6</b>
<b>3 Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen</b> .....	<b>6</b>
<b>4 Zusammenfassung</b> .....	<b>8</b>
<b>5 Einleitung</b> .....	<b>9</b>
<b>6 Hauptteil</b> .....	<b>13</b>
6.1 Arbeitspaket 1: Datenaufbereitung und Konzepterstellung .....	13
6.2 Arbeitspaket 2: Einfluss unterschiedlicher Vergärungsverfahren .....	15
6.3 Arbeitspaket 3: Entwicklung Hemmstofftest.....	17
6.4 Arbeitspaket 4: Analyse von Papierschlämmen .....	22
6.4.1 Methoden zur Charakterisierung der Papierschlämme .....	22
6.4.2 Analysenergebnisse der Papierschlämme.....	24
6.5 Arbeitspaket 5: Gärversuche zur Bestimmung des Gasertragspotenzials .....	33
6.6 Arbeitspaket 6: Hemmstofftests .....	37
6.7 Arbeitspaket 7: Auswertung .....	43
6.8 Arbeitspaket 8: Wirtschaftliche und ökologische Auswirkungen .....	46
6.9 Diskussion der Ergebnisse .....	48
6.10 Ökologische, technologische und ökonomische Bewertung der Ergebnisse.....	49
6.11 Verbreitung der Ergebnisse .....	50
<b>7 Fazit</b> .....	<b>51</b>
<b>8 Literaturverzeichnis</b> .....	<b>52</b>

## 1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Reststoffschlämme der Papierindustrie	13
Abbildung 2:	Biogas- und Methanertragskurven aus Cellulose mit Impfsubstraten aus Nass- und Feststoffvergärungsanlagen	16
Abbildung 3:	Schematische Darstellung der Versuchsvarianten zur Entwicklung eines Hemmstofftests für Papierschlämme	17
Abbildung 4:	Pelletschlamm	19
Abbildung 5:	ANKOM-Module mit Druckköpfen und Pelletschlamm	19
Abbildung 6:	Gasbildungskinetik von Cellulose mit unterschiedlichen Impfsubstraten und unterschiedlichen oTS-Belastungen	20
Abbildung 7:	Gasertragskinetik des Papierschlammes HF1P1 mit den Impfschlämmen Pelletschlamm und MBA-Schlamm (Variante 2)	20
Abbildung 8:	Gasertragskinetik der Cellulose, angesetzt mit Papierschlamm HF1P1	21
Abbildung 9:	Trockensubstanzgehalte von Deinking-, Primär- und Bioschlämmen	25
Abbildung 10:	Wasserstoff-, Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte von Deinking-, Primär- und Bioschlämmen	26
Abbildung 11:	C/N-Verhältnisse und Ammonium-Stickstoffgehalte von Deinking-, Primär- und Bioschlämmen	27
Abbildung 12:	Heiz- und Brennwerte von Deinking-, Primär- und Bioschlämmen	28
Abbildung 13:	Calcium-Gehalte von Deinking-, Primär- und Bioschlämmen	28
Abbildung 14:	Aluminium-, Eisen-, Kalium-, Magnesium- und Phosphor-Gehalte von Deinking- (D), Primär- (P) und Bioschlämmen (B)	29
Abbildung 15:	Kupfer-, Silizium- und Zink-Gehalte von Deinking-, Primär- und Bioschlämmen	29
Abbildung 16:	Schwermetall-Gehalte von Deinking- (D), Primär- (P) und Bioschlämmen (B)	30
Abbildung 17:	Chlororganik-Gehalte von Deinking-, Primär- und Bioschlämmen	30
Abbildung 18:	Chlororganik-Gehalte von Deinking-, Primär- und Bioschlämmen im Vergleich zu Eingangs- und Ausgangswerten eines MBA-Fermenters	31
Abbildung 19:	Mineralöl-Gehalte von Deinking- (D), Primär- (P) und Bioschlämmen (B) im Vergleich zu Eingangs- und Ausgangswerten eines MBA-Fermenters	32
Abbildung 20:	Kürzerkettige Mineralöl-Gehalte (MOH $\leq$ C25) von Deinking- (D), Primär- (P) und Bioschlämmen (B) im Vergleich zu bedruckten Papierprodukten und Eingangs- & Ausgangswerten eines MBA-Fermenters	32
Abbildung 21:	Klimakammer mit Batchbehältern und Gassäcken	33
Abbildung 22:	Biogaserträge nach Abbruchkriterium und nach 20 Tagen von Deinking-, Primär-, und Bioschlämmen	34
Abbildung 23:	Prozentualer Anteil des Biogasertrags nach 20 Tagen im Verhältnis zum Gesamtbiogasertrag	34
Abbildung 24:	Biogas- und Methanerträge von Deinkingschlamm nach 20 Tagen	35
Abbildung 25:	Biogas- und Methanerträge von Primärschlamm n. 20 Tagen	36
Abbildung 26:	Biogas- und Methanerträge von Bioschlamm nach 20 Tagen	36
Abbildung 27:	Kinetik der Biogasbildung aus dem Standardsubstrat Cellulose im Hemmtest	37
Abbildung 28:	Korrelation zwischen den Parametern b (Länge der lag-Phase) und dem Parameter c (Biogasbildungsrate)	38
Abbildung 29:	Iac-Phase der Biogasbildungskinetik von Papierschlämmen und Cellulose bei unterschiedlichen Konzentrationen	40
Abbildung 30:	Wachstumsrate der Biogasbildungskinetik von Papierschlämmen und Cellulose bei unterschiedlichen Konzentrationen	41
Abbildung 31:	Maximaler Gasertrag der Biogasbildungskinetik von Papierschlämmen und Cellulose bei unterschiedlichen Konzentrationen	42
Abbildung 32:	Entsorgungskosten	48

## 2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Ansatzplan des Gasertragstests zum Vergleich unterschiedlicher Gärsubstrate	16
Tabelle 2:	Anzahl analysierter Papierschlämme aus vier Produktionsarten	22
Tabelle 3:	Charakterisierung der Biogasbildungskinetik von Papierschlämmen bei unterschiedlichen Konzentrationen (bezogen auf die eingesetzte Organik aus Substrat) in Variante 2	38
Tabelle 4:	Charakterisierung Biogasbildungskinetik von Cellulose in Variante 3	39
Tabelle 5:	Verlängerung der lag-Phase mit steigendem Papierschlammanteil gemäß Abbildung 29	40
Tabelle 6:	Erhöhung der Wachstumsrate mit steigendem Papierschlammanteil gemäß Abbildung 30	41
Tabelle 7:	Veränderung des mittleren maximalen Gasertrags mit steigendem Papierschlammanteil gemäß Abbildung 31	42
Tabelle 5:	Vergleich der Schwermetallgehalte zwischen 1994, 2014/2015 und der Bioabfallverordnung	44
Tabelle 6:	Biogaserträge von Papierschlämmen, Speiseresten und Bioabfall nach 20 Tagen im Vergleich	45

## 3 Verzeichnis von Begriffen, Abkürzungen und Definitionen

<b>Glossar</b>	a	Variable der Gompertz-Funktion, maximaler Gasertrag
	b	Variable der Gompertz-Funktion, Länge der lag-Phase
	c	Variable der Gompertz-Funktion, Wachstumsrate
	AbfKlärV	Klärschlammverordnung
	AiF	Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschung
	AOX	Adsorbierbare Organisch gebundene Halogene
	AP	Altpapier
	ARA	Abwasserreinigungsanlage
	ATP	Adenosintriphosphat
	B	Bioschlamm
	BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
	BioAbfV	Bioabfallverordnung
	C	Kohlenstoff
	CH <sub>4</sub>	Methan
	CHN	Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff
	CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
	CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
	D	Deinkingschlamm
	DA	Druckpapier aus Altpapier
	DNA	Desoxyribonukleinsäure
	EBS	Ersatzbrennstoffherstellung
	EEG	Erneuerbares-Energien-Gesetz
	FB	Forschungsbericht
	FID	Flammenionisationsdetektor

FM	Frischmasse
FS	Frischsubstanz
FW	Frischwasser
GC	Gaschromatograph
H	Wasserstoff
HH	Holzhaltiges Papier
HF	Holzfrees Papier
IGF	Industrielle Gemeinschaftsforschung
MBA	Mechanisch-Biologische Abfallbehandlung
MBS	Mechanisch-Biologische Stabilisierungsanlage
MM	Mannmonate
MOH	Summe aus MOSH und MOAH
MOAH	Aromatische Kohlenwasserstoffe aus Mineralöl
MOSH	Aliphatische Kohlenwasserstoffe aus Mineralöl
N	Stickstoff
NH <sub>4</sub> -N	Ammonium-Stickstoff
oTS	Organische Trockensubstanz
P	Primärschlamm
PF	Papierfabrik
PTS	Papiertechnische Stiftung
PW	Prozesswasser
TS	Trockensubstanz
UASB	Upflow anaerobic sludge blanket Reaktor
VA	Verpackung aus Altpapier
VDLUFA	Verband deutscher landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten e. V.
VDP	Verband Deutscher Papierfabriken
VP	Verpackungspapier
WP	Wellpappenroh papier

---

## 4 Zusammenfassung

**Durchgeführte Untersuchungen** Im Rahmen des ersten Teils des Forschungsprojekts (05.05.2014 - 04.05.2015) wurden alle wesentlichen Schlammarten der Papierindustrie (Deinking-, Primär- und Bioschlamm) auf ihre Zusammensetzung und ihre Eignung für eine Co-Vergärung untersucht. 20 Schlämme wurden auf den Gasertrag und eine mögliche Hemmung der Co-Vergärung untersucht. Dabei wurde insbesondere darauf geachtet, dass alle wesentlichen Papierproduktionsgruppen (Holzfreie und holzhaltige Papiere sowie Druck- und Verpackungspapiere aus Altpapier) berücksichtigt wurden. Als Impfmateriale wurde Pellettschlamm aus einem UASB-Reaktor einer Papierfabrik verwendet.

---

**Ergebnisse** Die Untersuchung der Zusammensetzung der Papierschlämme ergab sehr geringe Schwermetallgehalte. Die Gehalte an organischen Chlorverbindungen liegen in einem Bereich, wie sie auch im Fermenterinhalt von Vergärungsanlagen zu finden sind. Dies trifft auch für die Mineralölgehalte von Primär- und Bioschlamm zu. Die Mineralölbestandteile, die sich im Altpapier befinden, das zur Papierproduktion eingesetzt wird, reichern sich vorwiegend in den Deinkingschlamm an. Die Gehalte in den Deinkingschlamm übersteigen jedoch nicht die Konzentrationen, die in bedruckten Papieren zu finden sind. Diese Ergebnisse lassen bei einer Zugabe von bis zu 100 % keine Hemmungen der Vergärung erwarten. Dies konnte auch im Rahmen der angepassten Vergärungs- und Hemmstofftests bestätigt werden.

Die Ergebnisse des Gasertragstests zeigten, dass die Papierschlämme im Vergleich zu sonstigen Vergärungsstoffen (z.B. Maissilage, Bioabfall) zum Teil gleich hohe Gaserträge haben können. Dabei unterscheiden sich die Schlammarten untereinander weniger als die einzelnen Schlammproben innerhalb einer Schlammart. Dabei betragen die Methangehalte im Biogas 52 % bis 70 %.

Damit sind die meisten Schlämme der Papierindustrie für eine Co-Vergärung sehr gut geeignet und können als Co-Substrat eine gute Ergänzung darstellen. Vor einer praktischen Umsetzung ist im Einzelfall das Abbauverhalten von Papierschlamm im kontinuierlichen Versuch genauer zu analysieren und die Wirtschaftlichkeit dieses alternativen Entsorgungsweges zu prüfen.

---

**Empfehlungen für das weitere Vorgehen** Nachdem in der Phase 1 das Potenzial der papiertechnischen Schlämme zur Vergärung untersucht und als positiv bewertet wurde, sollten nach den erfolgten Batchversuchen jetzt kontinuierliche Versuche folgen. Zusammen mit weiteren Untersuchungen zur Praktikabilität und Anwendbarkeit des Verfahrens sollte damit ein wichtiger Schritt hin zu einer Überführung in den großtechnischen Maßstab in einer konventionellen MBA erfolgen.

---

**Kooperationspartner** Das Forschungsvorhaben Az: 30964 der Forschungsvereinigung PTS wurde in Zusammenarbeit mit HAWK in Göttingen, Abfallzweckverband Südniedersachsen in Friedland und Schönfelder Papierfabrik GmbH in Annaberg Buchholz durchgeführt und von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt gefördert. Dafür sei an dieser Stelle herzlich gedankt. Unser Dank gilt außerdem den beteiligten Firmen der Papier- und Zulieferindustrie für die Unterstützung der Arbeiten.

---



## 5 Einleitung

### Ausgangssituation

Für die Entsorgung der Papierschlämme müssen derzeit neue, energetisch und klimapolitisch sinnvolle sowie für die Papierindustrie kostengünstige Verwertungswege gesucht werden. Die bislang realisierten Entsorgungswege zur direkten Ausbringung und zur Kompostierung mit anschließender Ausbringung werden in Zukunft nicht mehr möglich sein.

Die geltende Rechtslage in Deutschland verhindert die direkte Ausbringung von Papierschlämmen auf landwirtschaftliche Flächen sowie die Ausbringung nach Kompostierung oder Vergärung so gut wie vollständig, da diese den industriellen Klärschlämmen zugeordnet werden (siehe AbfklärV). In denjenigen Einzelfällen, in denen die Ausbringung derzeit noch genehmigt ist, wird die Genehmigung voraussichtlich in den nächsten Jahren entfallen.

Diese Entwicklung zeigt sich bereits in der deutlichen Verringerung der biologischen Verwertung beim Vergleich der Daten aus den alle drei Jahre stattfindenden Reststoffumfragen des VDP. So sank der Anteil der Reststoffe aus der Papierindustrie, die einer biologischen Verwertung zugeführt werden, von einem zwischen 2004 und 2010 relativ stabilen Anteil von 10 % auf ca. 3 % im Jahr 2013 [Jun14].

Eine energetische Verwertung der Papierschlämme in externen Verbrennungsanlagen ist teuer. Eine energetisch/stoffliche Verwertung in Ziegeleien und Zementwerken ist aufgrund des hohen Wasseranteils nur bedingt sinnvoll. Ein alternativer biologischer Verwertungsweg wird deshalb von Papierfabriken und Entsorgern gewünscht.

---

### Umweltrelevanz: Energieeffizienz und Klimabilanz

Eine Verwertung in Kompostieranlagen ist energetisch ungünstig und verursacht hohe CO<sub>2</sub>-Emissionen, da in der Regel zwangsbelüftet und durch den Abbau der organischen Substanz CO<sub>2</sub> ohne Nutzung des Energiepotentials freigesetzt wird.

Energetisch deutlich günstiger ist die Vergärung. Im Rahmen des Projekts wurde der Fokus deshalb gezielt auf die Mechanisch-Biologischen Abfallbehandlungsanlagen (MBA) mit Vergärungsstufe gelegt, da diese hinsichtlich der Energieeffizienz und Klimabilanz deutlich besser abschneiden als die Rotteverfahren [Ket11].

Durch die Co-Vergärung von Papierschlämmen in Mechanisch-Biologischen Anlagen mit Vergärungsstufe kann die enthaltene Energie effizienter genutzt werden als bei herkömmlichen Entsorgungswegen und ein Beitrag zum Klimaschutz geleistet werden. CO<sub>2</sub>-Emissionen werden eingespart, da

1. Biogas aus den Papierschlämmen gewonnen wird und
  2. der Energieaufwand für eine Trocknung der Schlämme eingespart werden kann. Bei anderen Verwertungs- und Entsorgungswegen (z.B. Ziegelei, Zementwerk, Verbrennung) ist in der Regel eine vollständige Verdampfung des Restfeuchtegehalts von ca. 45 % - 75 % erforderlich.
-

---

<b>Mitverwertung in anderen MBA-Anlagen (EBS-Herstellung, MBS)</b>	<p>Auf Grund des relativ geringen Heizwertes von ca. 7 - 11 MJ/kg [Ham00] sind Papierschlämme für die Ersatzbrennstoffherstellung (EBS) uninteressant, da hier in der Regel mittel- und hochkalorische Abfallfraktionen verwertet werden.</p> <p>Behandlungsziel Mechanisch-Biologischer Stabilisierungsanlagen (MBS) ist ein weitgehender Erhalt der biogenen Bestandteile im heizwertreichen Stabilat [BMU13]. Die in den MBS-Anlagen betriebene biologische Trocknung stellt eine Kurzzeit-Intensivrotte dar, die auf maximale Wärmefreisetzung in minimaler Zeit ausgerichtet ist [TUD13]. Die Belüftung wird so betrieben, dass sich das Material durch die aeroben Abbauprozesse selbst erhitzt und die Wärme zur Trocknung beiträgt. Das heizwertreiche Stabilat wird anschließend thermisch verwertet [BMU13, TUD13]. Hier hat das Einbringen von Papierschlämmen mit relativ geringem Heizwert und hohem Feuchteanteil keinen Vorteil, sondern würde für vermehrten Zeit- und Energiebedarf bei der Trocknung sorgen.</p>
<b>Co-Vergärung von Papierschlämmen in MBA's</b>	<p>Im Gegensatz zu anderen stofflichen und energetischen Verwertungsverfahren ist eine Co-Vergärung von Papierschlämmen in Mechanisch-Biologischen Anlagen (MBA) mit freien Kapazitäten sehr interessant. In MBA's mit Vergärungsstufe wird aus niederkalorischen Fraktionen mit hohem biogenem Anteil Biogas erzeugt und der Gärrest deponiert. Papierschlämme (Primär-, Deinking-, Überschussschlamm der ARA) sind niederkalorisch (Heizwert von ca. 7 - 11 MJ/kg [Ham00]). Sie haben einen hohen biogenen Anteil. Das enthaltene Kalziumkarbonat kann zur Stabilisierung des biologischen Prozesses beitragen. Der hohe Wassergehalt stört im Gegensatz zu anderen Verwertungswegen nicht.</p>
<b>Forschungsbedarf</b>	<p>Der Einsatz von unterschiedlichen Schlämmen aus der Papierindustrie und deren produktionsbedingter Inhaltsstoffe in der Vergärungsstufe von Abfallbehandlungsanlagen wurde bisher noch nicht näher untersucht und praktiziert. Darüber hinaus fehlen geeignete Testverfahren, um die Hemmmechanismen von Papierschlämmen bei der Vergärung und in MBA's zu testen.</p> <p>Mit den geplanten Untersuchungen sollte ein Einsatz von Papierschlämmen in allen gängigen Vergärungsverfahren geprüft werden. Von den zurzeit in Deutschland betriebenen MBAs mit Vergärungsstufe arbeiten fünf Anlagen mit einer Nassvergärungsstufe. Eine Anlage arbeitet nach dem Perkolationsverfahren und weitere sechs Anlagen werden als Trockenfermentationsanlagen nach dem sogenannten Pflöfenstromverfahren betrieben [Ket11].</p>
<b>Zielstellung</b>	<p>Das Forschungsprojekt hat das Ziel, die Schlämme und organischen Rückstände der Papierindustrie einer Co-Vergärung zugänglich zu machen. Damit soll für die Schlämme der Papierindustrie ein weiterer, kostengünstiger Verwertungsweg sichergestellt werden.</p> <p>Dazu sind die - insbesondere hemmenden - Auswirkungen verschiedener Papierschlämme auf eine Co-Vergärung mit Substrat aus der MBA zu untersuchen. Durch eine geeignete Auswahl und evtl. auch Vorbehandlung soll sichergestellt werden, dass größere Mengen an Papierschlämmen auf diesem Wege verwertet und die frei werdenden Potenziale der Vergärungsstufen der MBAs</p>

---

---

(bis zu 22% im Jahr 2020) genutzt werden können. Theoretisch könnte rund ein Drittel der 4,6 Mio. t Reststoffe der Papierindustrie der Vergärung zugeführt werden. Die positiven Effekte der Vergärung durch Ausnutzung der Kapazitäten der MBAs könnten somit auch auf die Entsorgungskosten von 44 €/t positiven Einfluss nehmen. U.u. wäre auch die Kapazitätserweiterung der Vergärung bzw. Zubau der Vergärungsstufe bei den MBAs mit Rottstufe bei einer gegebenen Vergärbarkeit der Papierschlämme denkbar.

Das im Rahmen des Projektes zu entwickelnde Testsystem sollte die Potenziale der Papierschlämme für die Vergärung aufzeigen. Nach der Anpassung und Weiterentwicklung des Hemmtests, der bisher nur für lösliche bzw. fein verteilte Hemmstoffe zur Verfügung steht, würde der Papierindustrie und den Betreibern der MBAs ein Instrument zur Verfügung stehen, das mögliche Hemmungen rechtzeitig erkennen lässt und die Eignung der Papierschlämme für die Vergärung beschreibt.

Die Untersuchungen sollten Bewertungsgrundlagen für die unterschiedlichen Entsorgungswege für Reststoffe der Papierindustrie (Primär-, Deinking- und biologische Schlämme aus der Abwasserreinigung), insbesondere für die Co-Vergärung im Hinblick auf ihre CO<sub>2</sub>-Emissionen und Wirtschaftlichkeit liefern.

---

#### **Aufgabenstellung**

Die Aufgabenstellung gliederte sich in 8 Arbeitspakete, die innerhalb eines Jahres durchgeführt wurden.

Arbeitspaket 1 umfasste weiterführende Literaturrecherchen und Datenerhebungen zu einem effektiven Betrieb einer Co-Vergärung von Papierschlämmen sowie zu einem bereits realisierten Papierschlämmeinsatz in Vergärungsanlagen in Deutschland und Europa.

In Arbeitspaket 2 wurde der Einfluss unterschiedlicher Vergärungsverfahren (Nass- und Feststoffvergärung) auf das Abbauverhalten eines Standardsubstrats untersucht.

In Arbeitspaket 3 wurde ein Hemmstofftest basierend auf dem Ankom-Testsystem auf die Untersuchung von unterschiedlichen Papierschlämmen an der HAWK weiterentwickelt und bei der PTS etabliert. Im Rahmen der Anpassung wurde für unterschiedliche Schlämme aus der Papierindustrie untersucht, durch welche Ansatzbedingungen und Impfmateriale ein repräsentatives Ergebnis erzeugt werden kann. Anschließend erfolgte in Arbeitspaket 4 ein Screening der Papierschlämme. 20 unterschiedliche Papierschlämme (Primär-, Deinking- und Überschussschlämme) der wesentlichen Produktsorten wurden auf Ihre Zusammensetzung untersucht. Folgende Parameter wurden dabei berücksichtigt: Trockensubstanzgehalt (TS), organischer Trockensubstanzgehalt (oTS), Schwermetalle, Mineralölgehalt, Chlororganik-Gehalt und Heizwert. Ein Teil dieser Analysen wurde an Wessling GmbH als Unterauftrag vergeben.

In Arbeitspaket 5 wurde nach der VDI Richtlinie 4630 das Gasertragspotential unterschiedlicher Papierschlämme bestimmt. Papierfabriken lieferten die Papierschlämme. Als Impfsubstrat wurde Klärschlamm verwendet.

Dabei wurden Primär-, biologische Überschuss- und Deinkingschlämme in vier Produktionssorten (Verpackung aus Altpapier, Druckpapier aus Altpapier, holzfreie Papiere, holzhaltige Papiere) berücksichtigt. Die Gärversuche dauer-

---

---

ten ca. 40 Tage. Zwar überstieg das deutlich die Verweilzeit der meisten MBAs, dadurch konnte aber die Vergleichbarkeit mit anderen Substraten gewährleistet werden. Die unterschiedlichen Schlämme wurden über die PTS organisiert. Die Gasertragstests wurden analytisch durch die Bestimmung von Trockenmasse, organische Trockenmasse, CHN-Analyse und Ammoniumstickstoff begleitet.

Zur Ermittlung von hemmenden Auswirkungen auf eine Co-Vergärung wurden in Arbeitspaket 6 an ausgewählten Schlämmen Hemmstofftests parallel an der HAWK und der PTS zur Validierung durchgeführt. Papierfabriken lieferten die Papierschlämme. Als Impfsubstrat wurde Pelletschlamm aus der Abwasserbehandlung einer Papierfabrik verwendet.

Basierend auf den in den Arbeitspaketen 5 und 6 ermittelten Biogasertragspotentialen und den hemmenden Potentialen der Papierschlämme wurde die Eignung derselben für die Co-Vergärung bewertet (Arbeitspaket 7).

Konzeptionelle Betrachtungen zum Papierschlämmeinsatz in MBA's wurden durchgeführt. Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen zur Papierschlammvergärung in MBA's schlossen die Untersuchungen ab.

---

## 6 Hauptteil

### 6.1 Arbeitspaket 1: Datenaufbereitung und Konzepterstellung

#### Literaturrecherche

2013 wurden 4,8 Mio. Tonnen Reststoffe in der Papier- und Zellstoffindustrie erzeugt [Jun14]. Ungefähr 70 % davon sind theoretisch für die Vergärung geeignet. Nach [Jun14] entspricht das 1 Mio. Tonnen Deinkingschlamm, 0,1 Mio. Tonnen Überschussschlamm aus der biologischen Abwasserreinigung und 2,3 Mio. Tonnen Primärschlamm, der vorwiegend Faserabfälle und Füllstoffe enthält.

Nach früheren Untersuchungen der PTS erscheinen die Reststoffschlämme aufgrund ihrer Schadstoffkonzentrationen bis auf wenige Ausnahmen für eine biologische Behandlung geeignet [Bie92, Bie94, Bie95].

In den letzten 10 Jahren gab es zahlreiche wissenschaftlich Untersuchungen zur Vergärbarkeit von Reststoffschlämmen aus der Papierindustrie. Untersucht wurden die Biogaspotentiale von Primärschlämmen (Schlämmen aus der Flotation oder Sedimentation vor der biologischen Abwasserreinigung), Bioschlämmen (Überschussschlämmen aus der biologischen Abwasserreinigung) oder Mischungen aus beiden [Bay12, Sze09, Du14, Mey14]. Einige Untersuchungen erfolgten in Kombination mit Substraten mit hohem Stickstoffgehalt wie Abfällen aus der Lebensmittelindustrie oder Tierhaltung, um mit Hilfe der stickstoffarmen Papierschlämme ein für die Vergärung optimales C:N-Verhältnis einzustellen und so die Methanausbeute zu optimieren [Par12, Lin11, Lin12, Pri14, Hag13]. Einige Untersuchungen legen den Fokus auf die Vorbehandlung der Bioschlämme zur Erhöhung der Biogas-Ausbeute [Woo08, Xu09, Kar10, Kar11, Car10, Ell07]. Nur in einem Fall wurde die Vergärbarkeit von Deinkingschlamm mit untersucht [Sze09]. Eine systematische Untersuchung der verschiedenen Schlämme aus unterschiedlichen Papierproduktionen wurde nicht gefunden. Des Weiteren wurden keine Untersuchungen zum hemmenden Potential von Papierschlämmen auf den anaeroben Abbau gefunden. Nach [Hen15] können die Reststoffschlämme der Papierindustrie in Deinking-, Primär- und Bioschlämme eingeteilt werden (siehe **Abbildung 1**).

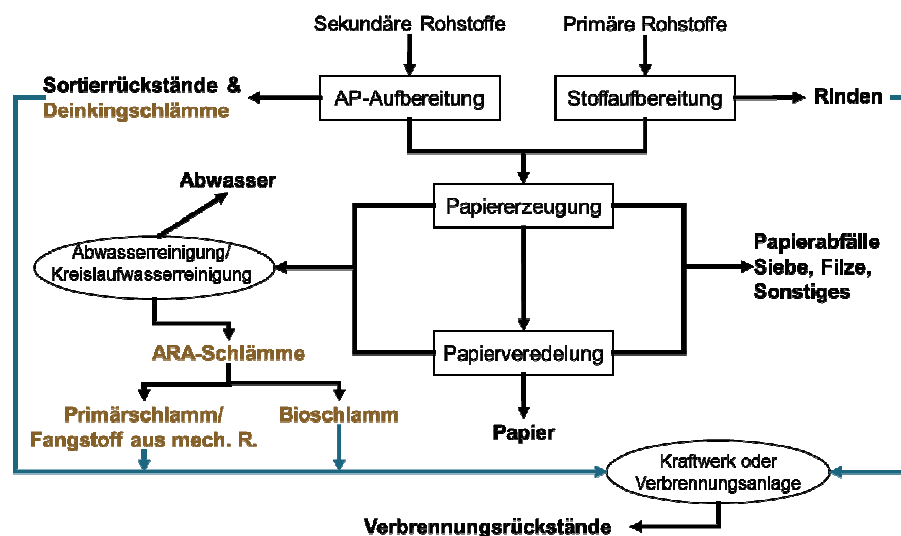


Abbildung 1: Reststoffschlämme der Papierindustrie

---

In wenigen Einzelfällen wurde und wird eine Co-Vergärung von Papierschlämmen im großtechnischen Maßstab bereits durchgeführt.

- In der Biogasanlage Zobes wurde ab 1987 nicht näher spezifizierter Papierschlamm zusammen mit Geflügelmist, kommunalem Grünschnitt, Küchenabfällen, Stoffen vom Fettabscheider und überlagerten Lebensmitteln vergoren [Twi00]. Der Gärrest wurde auf eigenen Flächen ausgebracht. Zurzeit wird jedoch kein Papierschlamm in der Anlage mehr mitverwertet [Zob12].
- Überschussschlamm aus der Abwasserreinigungsanlage einer unbekanntenen Papierfabrik wird in der Biogasanlage der Infraserb GmbH & Co. Höchst KG mitverwertet [Mun12].

Außerdem wurde in der Papierfabrik Crofton in Kanada in einem Demonstrationsprojekt die Vergärbarkeit von Bioschlämmen nach einer speziellen Vorbehandlung untersucht [Sze11].

Nach Deublein [Deu11] sind 29 % - 40 % des Restmülls aus Industrie und Haushalten organischer Abfall. Des Weiteren beinhaltet Restmüll zwischen 6 % und 25 % an Papier, Pappe und Holz. Über 50 % des gesamten organischen Materials im Restmüll ist je nach Zusammensetzung und Anlagentechnik vergärbar. Der organische Anteil des Restmülls wird in MBA's biologisch behandelt. Die biologische Behandlung von Restmüll wird in MBA's unter anderem mittels Nass- oder Feststoffvergärung durchgeführt. Die Unterschiede zwischen der Nass- und Trockenfermentation bestehen im Wesentlichen aus der Durchmischung im Fermenter sowie der Beschaffenheit des eingesetzten Substrats. Stapelbares, strukturreiches Material mit höherem Trockensubstanzgehalt (in der Regel TS >20%) werden für das Feststoffverfahren genutzt. Der Fermenterinhalt ist nicht pumpfähig. Gängige Verfahren sind das Boxen- oder Garagenverfahren mit Perkolation des Substrats oder das Pfropfenstromverfahren [Zei12, Ede12].

Bei der Feststoffvergärung im Boxen- oder Garagenfermenter handelt es sich um ein Batchverfahren. Dabei wird stapelbare Biomasse in den Fermenter gebracht und ohne Durchmischung des Materials fermentiert. Dabei wird das Material regelmäßig mit Perkolat berieselt oder besprüht. Die abfließende Flüssigkeit (Perkolat) wird in Behältern gesammelt und regelmäßig über das gestapelte Material gesprüht. Dadurch werden Abbauprodukte wie Säuren mit dem Perkolat ausgetragen und zu Biogas abgebaut. Zu den kontinuierlichen Feststoffverfahren zählen liegende und stehende Pfropfenstromfermenter mit Berieselung oder Rührwerken [Kal09, Lan12].

Kontinuierliche Nassvergärungsanlagen zur Vergärung der organischen Fraktion des Restmülls oder Bioabfalls werden meistens mit Hilfe eines vordurchmischten Fermenters eines Nachgärers und teilweise einer vorgelagerten Hydrolysestufe realisiert. Dies eignet sich vor allem für nicht stapelbare, strukturarmer Inputsubstrate. Der Fermenterinhalt ist pumpfähig und die Trockensubstanzgehalte im Fermenter liegen aufgrund der Rührbarkeit meistens unter 10 % [Ede12].

Vorteile der Feststofffermentation im Vergleich zur Nassfermentation sind Realisierung hoher Raumbelastungen, geringer Platzbedarf, sehr gute Vergärbarkeit des Austrags und geringerer Wärmebedarf. Nachteile gegenüber der Nassvergärung sind begrenzte Substratauswahl und höhere Investitionskosten [Zei12].

---

---

**Konzept für die detaillierte Versuchsdurchführung im Projekt**

Im vorliegenden Projekt sollten die verschiedenen Reststoffschlämme (Primär-, Bio- und Deinkingschlämme) aus unterschiedlichen Produktionssorten systematisch auf ihr Biogaspotential, den Gehalt möglicher Hemm- und Schadstoffe und ausgewählte Schlämme auf ihr hemmendes Potential untersucht werden. Ein besonderes Augenmerk im Hinblick auf die mögliche Hemmungen des anaeroben Abbaus wurde bei den Untersuchungen auf die Schlämme aus dem Deinkingprozess gelegt. Zur Ermittlung des Biogas- und Methanbildungspotentials unterschiedlicher Papierschlammarten wurden Gasertragstests nach VDI 4630 durchgeführt (vgl. Kap. 6.5). Außerdem sollte durch entsprechende Laboanalysen die Zusammensetzung der Papierschlämme charakterisiert werden (vgl. Kapitel 6.4). Zur Übertragbarkeit der Ergebnisse auf Praxisbiogasreaktoren, wurde die Aktivität von zwei Fermenterhalten mit Nassvergärung und von zwei Proben aus der Feststoffvergärung miteinander verglichen. Dazu sollte ein Standardsubstrat (Cellulose) hinsichtlich seines Abbauverhaltens untersucht werden (vgl. Kapitel 6.2).

---

**6.2 Arbeitspaket 2: Einfluss unterschiedlicher Vergärungsverfahren****Methoden zur Ermittlung des Einflusses unterschiedlicher Gärsubstrate**

In diesem Arbeitspaket wurde das Abbauverhalten des Standardsubstrats Cellulose in Abhängigkeit vom eingesetzten Impfmateriale aus vier unterschiedlichen Fermentern untersucht. Hierbei wurden zwei Fermenterhalten einer Nassvergärung und zwei Fermenterhalten aus einer Feststoffvergärung untersucht. Die Fermenterhalten wurden mit Cellulose im Gasertragstest in Batch-Behältern angesetzt. Aufbau und Methodik des Gasertagstests nach VDI 4630 sind in Kapitel 6.5 Arbeitspaket 5 dargestellt. Jede Probe wurde in dreifacher Wiederholung als Impfmateriale angesetzt. Außerdem wurde jeder Fermenterhalten mit der entsprechenden Menge Cellulose angesetzt.

Die verwendeten Fermenterproben stammten aus drei unterschiedlichen MBAs und einem Kompostwerk mit Vergärungsstufe. Die Verweilzeiten in den jeweiligen Fermentern betragen zwischen 18 und 20 Tage mit einer anschließenden Aerobisierung von 4 bis 7 Tage. In den Nassvergärungsanlagen erfolgte vor dem Fermenter 1 bis 4 Tage eine Hydrolyse. Bei den Feststoffvergärungsanlagen wurde das Prozesswasser für den Gasertragstest verwendet. Zur Gewährleistung der Rührbarkeit und einer optimalen Ausgasung wurden die Proben im Batchversuch teilweise mit Wasser verdünnt. Die Biogas- und Methanerträge aus den Fermenterhalten sowie aus der Cellulose wurden mittels einer Excel-Datei berechnet und als Gasbildungskurve dargestellt. Der Ansatzplan des Versuchsansatzes zur Ermittlung des Einflusses unterschiedlicher Fermenterhalten auf den Abbau des Standardsubstrats Cellulose ist in **Tabelle 1** dargestellt.

Die vier untersuchten Fermenterhalten wurden mit dem Standardimpfsubstrat Klärschlamm und der damit angesetzten Cellulose verglichen. Außerdem wurden die erzeugten Gasbildungskurven aus den jeweiligen Vergärungsverfahren miteinander verglichen.

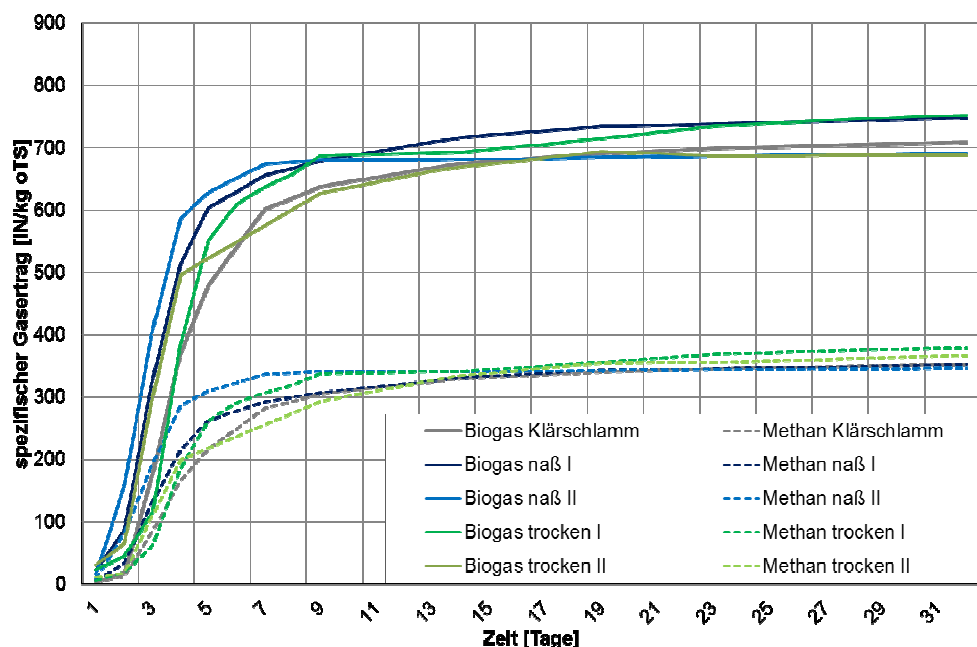
---

**Tabelle 1: Ansatzplan des Gasertragstests zum Vergleich unterschiedlicher Gärsubstrate**

Ansatzvariante	Impfmateriale	Cellulose	Wiederholung
1	Klärschlamm	—	3
		x	3
2	Impfschlamm naß II	—	3
		x	3
3	Impfschlamm naß I	—	3
		x	3
4	Impfschlamm trocken I	—	3
		x	3
5	Impfschlamm trocken II	—	3
		x	3

### Ergebnisse des Celluloseabbaus mit verschiedenen Gärsubstraten

Die eingesetzten Fermenterproben wiesen je nach Verfahren unterschiedliche TS-Gehalte von 1,2 % bis 9 % auf. Auch die organische Trockensubstanz schwankte von 23,4 % bis 51,4 %. Die Biogaserträge der analysierten Fermenterproben als Impfsubstrat ohne Cellulose lagen für die Gärsubstrate „Impfschlamm naß II“, „Impfschlamm trocken I“ und „Klärschlamm“ zwischen 86 l<sub>N</sub>/kg oTS und 92 l<sub>N</sub>/kg oTS. Abweichend davon ergab sich aus dem „Impfschlamm naß I“ ein deutlich geringerer Biogasertrag mit 62 l<sub>N</sub>/kg oTS. Der Biogasertrag des Impfmateriale „Impfschlamm trocken II“ lag mit 98 l<sub>N</sub>/kg oTS am höchsten.

**Abbildung 2: Biogas- und Methanertragskurven aus Cellulose mit Impfsubstraten aus Nass- und Feststoffvergärungsanlagen**

Die spezifischen Biogas- und Methanerträge aus Cellulose mit den jeweiligen Impfsubstraten sind in **Abbildung 2** dargestellt. Die Biogasbildung aus Cellulo-



---

se verläuft mit allen Impfsubstraten in den ersten sieben Tagen sehr steil und flacht anschließend deutlich ab. Die Biogaserträge liegen zwischen 690 und 750 l<sub>N</sub>/kg oTS und entsprechen damit den Ergebnissen der Gasertragstests aus Ringversuchen der VDLUFA [VDL14].

---

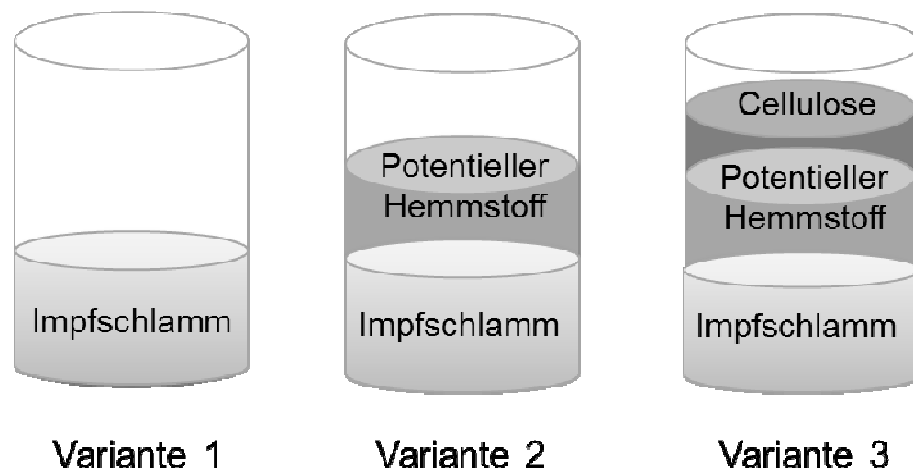
**Fazit**

Da im Biogas- und im Methanertrag kein Unterschied bezüglich des Abbauverhaltens von Cellulose festgestellt werden kann, ist davon auszugehen, dass die Art des Vergärungsverfahrens keinen Einfluss auf die Vergärbarkeit dieses Standardsubstrats hat. Eine Übertragbarkeit auf den Einsatz von Papierschlamm sollte in weiteren kontinuierlichen Versuchen getestet werden. Dabei sind mögliche Einflüsse durch Eigenschaften wie Pufferkapazität, Kohlenstoffgehalt, Trockensubstanzgehalt, Nährstoffgehalt und Struktur der jeweiligen Papierschlämme zu berücksichtigen.

---

**6.3 Arbeitspaket 3: Entwicklung Hemmstofftest****Methodenentwicklung**

Zur Entwicklung einer geeigneten Methode zum Nachweis einer Hemmung durch den Einsatz von Papierschlamm wurde das ANKOM Gas Production System genutzt (**Abbildung 5**). Dazu wurden in 500 ml Glasflaschen Impfmateriale, der potentielle Hemmstoff (hier Papierschlamm) und in Variante 3 zusätzlich Cellulose eingewogen. Ein auf den Glasfermentern angebrachter Druckmesskopf misst den entstehenden Überdruck. Bei 50 mbar Überdruck öffnet ein Ventil im Druckkopf und das gebildete Biogas kann entweichen. Die Messdaten werden an ein Messprogramm gesendet und aufgezeichnet.



**Abbildung 3: Schematische Darstellung der Versuchsvarianten zur Entwicklung eines Hemmstofftests für Papierschlämme**

Bei der Methodenentwicklung wurden drei unterschiedliche Varianten in Dreifachwiederholung angesetzt. In Variante 1 wurde die Abbaukinetik des Impfmateriale aufgezeichnet. In Variante 2 wurden vier unterschiedliche Dosierungen an Papierschlamm zugeführt, um eine mögliche Hemmung der Gasbildungskinetik mit steigendem Papierschlammanteil feststellen zu können. In Variante 3 wurden

---

drei Dosierungen Papierschlamm angesetzt und mit dem Standardsubstrat Cellulose auf die maximale Belastung ergänzt. Dadurch sollte eine mögliche Hemmung des Celluloseabbaus durch die Zudosierung von Papierschlamm analysiert werden. Der Versuchsaufbau ist in **Abbildung 3** dargestellt.

In Variante 2 wurde die Gasbildungskinetik des zugegebenen Papierschlamm berechnet. Dabei wurde vom gemessenen Biogaswert je Zeiteinheit der jeweilige Biogaswert aus Variante 1, also aus dem Impfschlamm abgezogen. In Variante 3 wurden zwei unterschiedliche Berechnungen zur Ermittlung der Biogasbildungskurve gewählt. Somit sollten mögliche Einflüsse und Wechselwirkungen der einzelnen Substanzen aufeinander während des Hemmtests untersucht werden. Mögliche Einflüsse werden im Kapitel 6.7 diskutiert. Mittels **Formel 1 & Formel 2** wurde die Gasbildung aus Cellulose berechnet, indem von der gebildeten Gasmenge je Zeiteinheit in Variante 3 die gebildete Gasmenge der Variante 2 subtrahiert wurde. Außerdem wird die so ermittelte Biogasmenge auf die eingewogene Menge an organischer Substanz aus Cellulose bezogen.

$$\dot{V}_{Cell} = \frac{\dot{B}_{var3} - \dot{B}_{var2}}{m_{cell,oTS}} \quad [\text{mlN/goTS}] \quad \text{Formel 1}$$

$$\dot{V}_{Cell} = \frac{\dot{B}_{var3} - (\dot{V}_{var2} * m_{var2,oTS} + \dot{V}_{impf} * m_{impf,oTS})}{m_{cell,oTS}} \quad [\text{mlN/goTS}] \quad \text{Formel 2}$$

$V_{Cell}$  = gebildetes Biogas aus Cellulose je Zeiteinheit in ml<sub>N</sub>

$B_{var2}$  = gebildetes Biogas in Variante 2 je Zeiteinheit in ml<sub>N</sub>

$B_{var3}$  = gebildetes Biogas in Variante 3 je Zeiteinheit in ml<sub>N</sub>

$m_{oTS}$  = Masse organische Trockensubstanz in g oTS

cell = Cellulose

impf = Impfsubstrat

var2 = Variante 2

Um den Einfluss des Impfmaterials auf die Abbaukinetik der Hemmversuche zu testen, wurden die ersten vier Papierschlämme jeweils mit dem Impfmaterial „Impfschlamm naß I“ (Vgl. Kapitel 6.2) und dem Impfmaterial „Pelletschlamm“ aus der Abwasserbehandlung einer Papierfabrik angesetzt. Um eine Hemmung durch Überlastung der ANKOM-Glasfermenter zu vermeiden, wurde außerdem der Einfluss der oTS-Belastung in Variante 2 mit Cellulose als potentiell Hemmstoff untersucht. Das oTS-Verhältnis zwischen Impfschlamm und Cellulose wird nach **Formel 3** berechnet.

$$\frac{oTS_{Substrat}}{oTS_{Im\ pf\ schlamm}} \leq 0,5 \quad \text{Formel 3}$$

Es wurden die oTS-Verhältnisse 0,25 und 0,5 gewählt. Die Parallelversuche der ersten vier Papierschlämme mit MBA naß I und Pelletschlamm als Impfmateriale wurden bei einer oTS-Belastung von 0,5 durchgeführt

Der verwendete Pelletschlamm wurde regelmäßig aus einem UASB-Reaktor einer Papierfabrik entnommen und für das Ansetzen der Hemmstofftests verwendet. In **Abbildung 4** ist der verwendete Pelletschlamm abgebildet. In **Abbildung 5** ist ein Ansatz mit Pelletschlamm als Impfmateriale und Papierschlamm in Dreifachwiederholung dargestellt.



**Abbildung 4: Pelletschlamm**



**Abbildung 5: ANKOM-Module mit Druckköpfen und Pelletschlamm**

Zur Vergleichbarkeit der Kinetik der Gasbildungskurven, wurde eine Wachstumsfunktion gewählt, welche zur Beschreibung von Wachstumsprozessen in der Biologie Anwendung findet. Da der Bildung von Biogas ein mikrobiologischer Prozess zu Grund liegt, werden die Gasbildungskurven der jeweiligen Papierschlämme mit Hilfe der Gompertz-Funktion (**Formel 4**) beschrieben.

$$y(t) = ae^{-be^{-ct}}$$

**Formel 4**

Wobei  $a$  den maximal erreichbaren Gasertrag beschreibt,  $b$  die Länge der lag-Phase darstellt und  $c$  die tägliche Gasbildungsrate wiedergibt. Dabei gilt, dass je kleiner der Parameter  $b$  desto kürzer die lag-Phase und je größer der Parameter  $c$ , desto steiler die Steigung der Biogasbildungskurve. Aufgrund der Abhängigkeit dieser Wachstumsfunktion von der Zeit ( $t$ ) spielt der betrachtete Versuchszeitraum eine wichtige Rolle.

Mit Hilfe der mathematischen Ausgleichsrechnung durch die Methode der kleinsten Quadrate wurden die Parameter  $a$ ,  $b$ , und  $c$  so berechnet, dass die Kurve der Funktion eine hohe Korrelation mit der Kurve der gemessenen Daten aufweist.

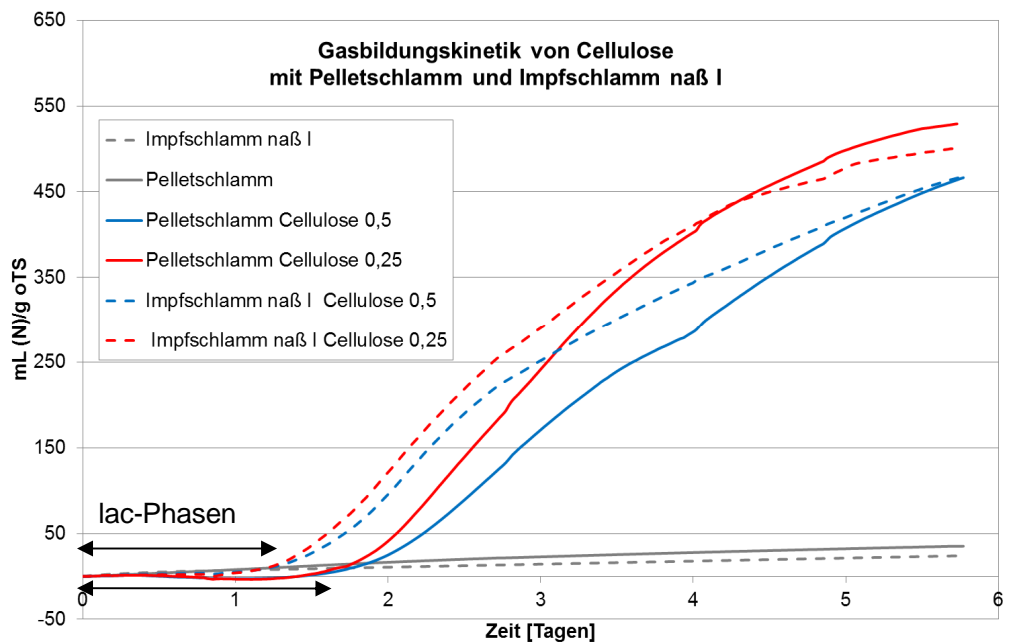
### **Ergebnisse der Methodenentwicklung eines Hemmstofftests**

Zur Ermittlung des optimalen oTS-Verhältnisses für den in Kap. 6.3 beschriebenen Hemmtest wurden in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 4630 die oTS-Verhältnisse 0,5 und 0,25 miteinander verglichen.

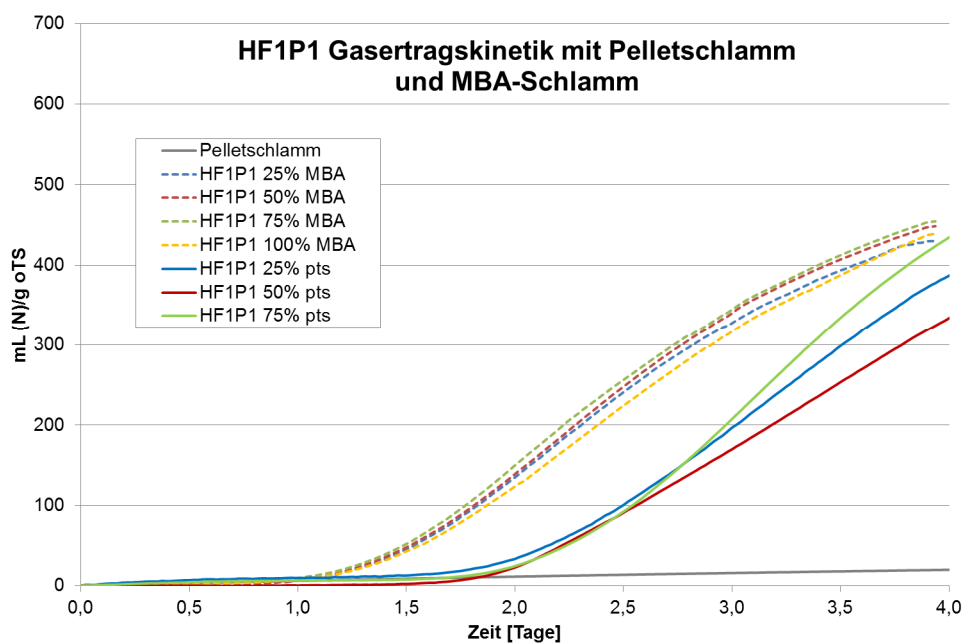
In **Abbildung 6** ist die Kinetik der Biogasbildung von Cellulose mit dem Impfschlamm naß I und Pelletschlamm dargestellt. Dabei ist bei einer oTS-Belastung von 0,5 ein leicht gehemmter Abbau bei beiden Impfsubstraten sichtbar (blaue Linien). Unabhängig vom Impfsubstrat können vergleichbare Gasbildungskurven ermittelt werden, wobei die Biogasbildung mit Pelletschlamm eine längere lag-Phase aufweist.

Das verwendete Impfsubstrat Pelletschlamm weist einen mittleren TS-Gehalt von

11 % und einen oTS-Gehalt von 80,5 % auf und wird beim Ansatz der Versuche mit Wasser verdünnt. Der verwendete Impfschlamm nass I hat einen mittleren TS-Gehalt von 3,5 und einen oTS-Gehalt von 41,5 %.



**Abbildung 6:** Gasbildungskinetik von Cellulose mit unterschiedlichen Impfsubstraten und unterschiedlichen oTS-Belastungen

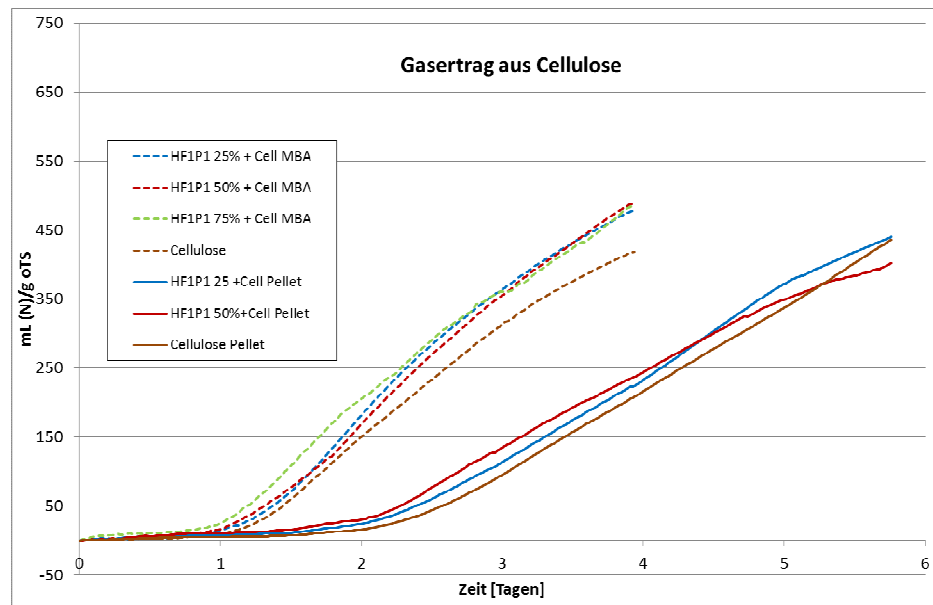


**Abbildung 7:** Gasertragskinetik des Papierschlammes HF1P1 mit den Impfschlämmen Pelletschlamm und MBA-Schlamm (Variante 2)

Der Einfluss des verwendeten Impfsubstrats auf die Gasertragskinetik wurde in vier Parallelversuchen untersucht. In **Abbildung 7** ist beispielhaft die Biogasbil-

Abbaukurve des Papierschlammes HF1P1 dargestellt (Variante 2). Dabei wird deutlich, dass die Abbaukinetik in der Anfangsphase unterschiedlich verläuft und dann eine ähnliche Steigung aufweist. In allen vier Parallelversuchen konnten ähnliche Tendenzen festgestellt werden. Bei einem parallelen Verlauf der Biogasbildungskurven der vier unterschiedlichen Konzentrationsstufen kann die Aussage getroffen werden, dass die Konzentration des Papierschlammes keinen Einfluss auf die Abbaukinetik hat. Daraus können Rückschlüsse auf eine konzentrationsabhängige Hemmwirkung getroffen werden.

### Gasertragskinetik mit Cellulose



**Abbildung 8: Gasertragskinetik der Cellulose, angesetzt mit Papierschlamm HF1P1**

Dabei wird ebenfalls eine längere lag-Phase bei den Ansätzen mit Pelletschlamm deutlich. Eine Hemmung der Cellulose durch Zugabe des Papierschlammes kann nicht festgestellt werden. Vergleichbare Ergebnisse konnten auch in den drei weiteren Parallelversuchen mit MBA-Material und Pelletschlamm als Impfs substrat erzielt werden.

Der Biogasertrag aus Cellulose ( $V_{\text{cell}}$ ) wurde bei der Methodenentwicklung mit den zwei dargestellten **Formeln 1** und **2** berechnet. Dadurch sollte ausgeschlossen werden, dass bei einer möglichen Hemmung des Impfs substrats durch die zugegebene Papierschlammprobe nicht eine fehlerhafte Biogasmenge aus Impfs substrat abgezogen wird. Durch die parallele Berechnung des Biogasertrags aus Cellulose wird bei beiden Berechnungen das gleiche Ergebnis erzeugt. Dadurch können mögliche Wechselwirkungen zwischen den eingesetzten Substraten (Impfschlamm, Cellulose und Papierschlamm) ausgeschlossen werden.

## 6.4 Arbeitspaket 4: Analyse von Papierschlämmen

### 6.4.1 Methoden zur Charakterisierung der Papierschlämme

**Untersuchte Papierschlämme** Im Rahmen des Projekts wurden insgesamt 21 Papierschlämme analysiert, wobei 20 davon in Arbeitspaket 5 hinsichtlich Ihres Gasertrages untersucht wurden. Ein Papierschlamm konnte aufgrund von Lieferverzögerungen nicht im Gasertragstest berücksichtigt werden. Die Papierschlämme wurden in folgende drei Kategorien eingeteilt:

- Deinkingschlamm (D),
- Primärschlamm (P) und
- Bioschlamm (B).

Es wurden Papierschlämme aus den Produktionsarten

- Holzfreies Papier (HF),
- Holzhaltiges Papier (HH),
- Verpackung aus Altpapier (VA) und
- Druckpapier aus Altpapier (DA)

analysiert. In **Tabelle 2** ist die Anzahl der analysierten Papierschlämme je Kategorie und Produktionsart aufgeführt. Die Bezeichnung der analysierten Papierschlämme setzt sich aus der Produktionsart und der Papierschlammkategorie zusammen. So steht z.B. DA4D für einen Papierschlamm aus der Produktion Druckpapier aus Altpapier (DA) aus der Papierfabrik 4 mit der Kategorie Deinkingschlamm (D).

**Tabelle 2:** Anzahl analysierter Papierschlämme aus vier Produktionsarten

		Papierschlammkategorie			Summe
		Deinking-Schlamm (D)	Primär-Schlamm (P)	Bio-Schlamm (B)	
Produktionsart	Holzfrie Papiere (HF)		4		4
	Holzhaltige Papiere (HH)		2	2	4
	Verpackungspapiere aus Altpapier (VA)		1	3	4
	Druckpapier aus Altpapier (DA)	5	2	2	9
Summe		5	9	7	21

**Trockensubstanz und organische Trockensubstanz** Die Bestimmungen des Trockensubstanzgehaltes und der organischen Trockensubstanz liefern Informationen über den Wasseranteil im jeweiligen Papierschlamm und somit über die Lager- und Transportfähigkeit sowie die Vergärbarkeit und den organischen Anteil.

Die Bestimmung der Trockensubstanz (TS) wurde nach DIN EN 12 880 durchgeführt. Hierzu wird die eingewogene Probe ( $m_{\text{feucht}}$ ) bei 105 °C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das getrocknete Material wird ausgewogen ( $m_{\text{trocken}}$ ). Der Trockensubstanzgehalt wird nach **Formel 5** berechnet [TS01].

$$TS [\% FS] = \frac{(m_{\text{trocken}} - m_{\text{tara}})}{(m_{\text{feucht}} - m_{\text{tara}})} * 100 \quad \text{Formel 5}$$

Zieht man den anorganischen Trockensubstanzgehalt (aTS) von der Trockensubstanz ab, erhält man nach **Formel 6** die organische Trockensubstanz (oTS). Diese gibt Auskunft über den vergärbaren Anteil des Substrates. Zur Bestimmung der oTS wird das getrocknete und gemahlene Probenmaterial in einem Muffelofen (Fa. Nabertherm) bei 550°C verglüht. Die Analyse erfolgte nach DIN EN 12 879 [GV01].

$$oTS [\% TS] = TS - aTS \quad \text{Formel 6}$$

---

**Elemente C, H und N**

Die eingesetzten Inputsubstrate wurden mittels Elementanalysator Vario EL (Fa. Elementar) auf ihre Gehalte an Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H) und Stickstoff (N) untersucht. Hierzu werden 10 mg der getrockneten und gemahlene Probe in ein Zinnschiffchen eingewogen. Die Analyse wurde in Doppelbestimmung durchgeführt. Die Zinnschiffchen werden bei 950°C verbrannt. Die entstandenen Stickoxide werden im nachgeschalteten Reduktionsrohr zu Stickstoff reduziert. Das entstandene Gasmisch wird einem Trenn- und Messsystem zugeführt. Eine Software berechnet die Elementgehalte für C, H und N.

---

**Ammonium-Stickstoff (NH<sub>4</sub>-N)**

Nach DIN ISO 14256-2 wird zunächst ein Extrakt mittels Kaliumchloridlösung hergestellt [Ni05]. Aus dem Extrakt wird nach DIN 38406 Teil 5 die Ammoniumbestimmung vorgenommen. Für die Extraktion werden 20 g frische Probe mit 100 ml einer 1 mol/l Kaliumchloridlösung versetzt und 1 h bei 20 °C geschüttelt. Nach dem Absetzen der Feststoffe wurde der Überstand 10 min bei 5000 Upm zentrifugiert und dieser Überstand mittels Membranfilter (Porengröße 0,45 µm) filtriert. Dem Filtrat werden 0,8 ml Salicylat-Citratlösung und 0,8 ml Reagenzlösung zu pipettiert und auf 10 ml Gesamtvolumen mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Bei hohen NH<sub>4</sub> Konzentrationen müssen die Proben mit Natronlauge (10 mol/l) verdünnt werden. Anschließend werden die Proben zusammen mit den Referenz- und Kontrollproben im Photometer gemessen [Amm83]. Der gemessene Wert wird dann mittels TS-Gehalt der entsprechenden Probe in mg NH<sub>4</sub>-N /g FM umgerechnet.

---

**Brennwert, Heizwert**

Der Brennwert der untersuchten Schlämme wurde nach EN 15170, der Heizwert nach DIN 51900 bestimmt.

---

---

<b>Elementaranalysen im Königswasser-Extrakt</b>	Die Elementaranalysen erfolgten entsprechend ISO 11885 mittels ICP-OES bzw. ICP-MS nach einem Königswasser-Extrakt der Feststoffe (ISO 11466).
<b>Chlororganik</b>	Gesamtchlor und extrahierbare organische Chlorverbindungen wurden nach ISO 11 480 bestimmt. Dabei werden die Feststoffe in einer Kugelmühle zerkleinert. Waschlösung wird zugegeben, um eine Suspension zu erzeugen, die für 2 Stunden geschüttelt wird. Die Suspension wird abgenutscht. Der Filterkuchen wird in einer AOX-Apparatur verbrannt. Anschließend werden die Verbrennungsgase kolorimetrisch analysiert. Aus den Messwerten kann der organische Chlorgehalt in den Proben berechnet werden.
<b>Mineralöl</b>	<p>Die Bestimmung von Kohlenwasserstoffen aus Mineralöl (MOSH und MOAH) in den lufttrockenen Schlammproben erfolgte mittels Festphasenextraktion und GC-FID in Anlehnung an die vom Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) empfohlene Vorgehensweise zur „Bestimmung von Kohlenwasserstoffen aus Mineralöl (MOSH und MOAH) oder Kunststoffen (POSH, PAO) in Verpackungsmaterialien und trockenen Lebensmitteln mittels Festphasenextraktion und GC-FID“ [Bfr12, Gro10].</p> <p>Dafür wurden 2 g der Probe mit internen Standard versetzt und mit 10 ml Hexan/Ethanol überschichtet, 2 h stehen gelassen und mit dem Glasstab gelegentlich umgerührt. In Einzelfällen musste die Extraktion mit 20 ml durchgeführt werden, da die Proben (vor allen luftgetrocknete Stoff Suspensionen) die 10 ml Extraktionsmittel komplett aufgesogen haben. In jedem Fall musste das Probenmaterial komplett mit dem Lösemittelgemisch überschichtet und benetzt sein. Der Extrakt wurde über eine Glassäule mit Glaswatte und 3 g aktiviertem Aluminiumoxid, dotiert mit AgNO<sub>3</sub> flüssigchromatographisch in die MOSH- und MOAH-Fraktion getrennt. Die erhaltenen Fraktionen wurden im Rotationsverdampfer auf 0,3 ml eingeeengt und mittels GC-FID analysiert. Zur Festlegung der Integrationsgrenzen im Chromatogramm wurden die entsprechenden Retentionszeiten einem Chromatogramm der n-Alkane, gemessen mit der gleichen Methode verwendet.</p>

---

## 6.4.2 Analyseenergebnisse der Papierschlämme

<b>Einleitung</b>	Mit Hilfe des Trockensubstanzgehalts können vergärbare Stoffe hinsichtlich ihres Wassergehalts charakterisiert und verglichen werden. Je höher die Trockensubstanzgehalte sind, desto geringer ist der Wassergehalt im untersuchten Substrat. Der TS setzt sich aus einem organischen Anteil (oTS) zusammen, welcher in der Biogasanlage je nach Zusammensetzung abgebaut werden kann, und einem anorganischen Teil, welcher Mineralien in Form von Nähr- oder Störstoffen wie Sand oder Steine enthält. Daher werden für den Einsatz in Biogasanlagen leicht abbaubare Substrate mit hohen oTS-Gehalten bevorzugt. Der Anteil an Kohlenstoff und Stickstoff sowie das C/N Verhältnis sind für den mikrobiellen Abbau und die Bildung von Methan ebenfalls entscheidend. Im Folgenden sollen die analysierten Papierschlämme anhand
-------------------	---

---

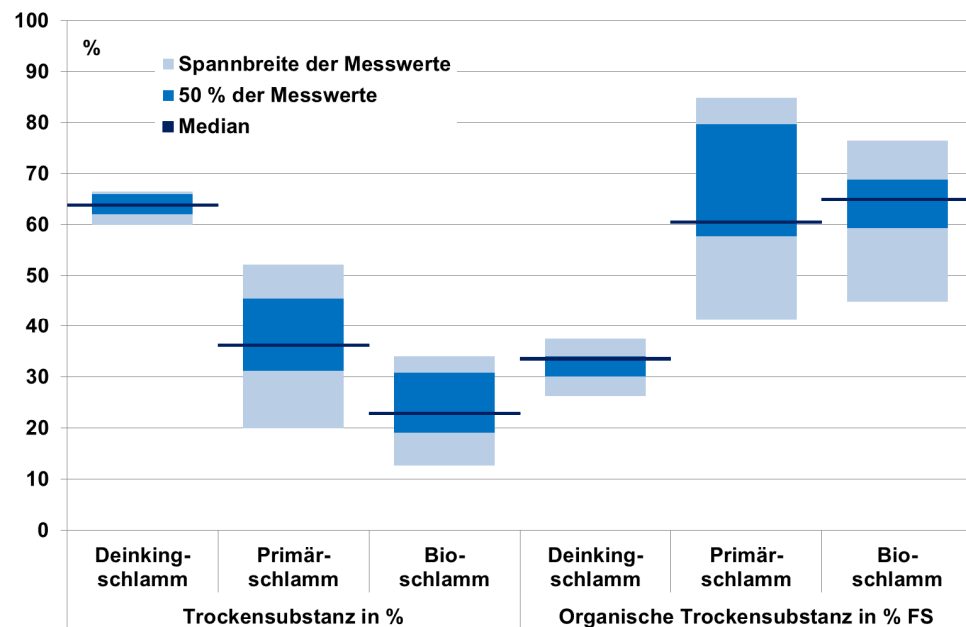


ihres TS- und oTS-Gehalts sowie ihres C/N-Verhältnisses charakterisiert werden. Um eine Hemmung der Mikroorganismen im Biogasprozess zu vermeiden, werden mögliche Hemmstoffe wie Schwermetalle und Schadstoffe wie Chlororganik und Mineralöle hier ebenfalls analysiert und bewertet. In Kap.6.7 wird die Eignung der jeweiligen Papierschlammkategorien als Co-Substrat für die Biogasproduktion diskutiert.

### Trockensubstanz und organische Trockensubstanz

Die mittlere Trockensubstanz der untersuchten Papierschlämme sowie das Minimum und das Maximum sind in **Abbildung 9** dargestellt. Der Median des Trockensubstanzgehalts von Deinkingschlamm liegt mit 64 % am höchsten und weist eine geringe Streuung auf. Primärschlämme weisen mit einem Median des TS von 36 % und Bioschlämme mit einem Median des TS von 23 % deutlich höhere Wassergehalte auf. Außerdem zeigen die TS-Gehalte von Primär- und Bioschlamm eine hohe Streuung der Einzelwerte. Dies kann zum einen durch die unterschiedlichen Produktionsarten erklärt werden. Andererseits können Primär- und Bioschlämme nicht vollkommen sortenrein erfasst und entsorgt werden. Sie werden je nach Papierfabrik in unterschiedlichen Verhältnissen vermischt. Für die Auswertung wurden die untersuchten Schlämme nach dem überwiegenden Schlammanteil zugeordnet. So bestehen Bioschlämme überwiegend aus biologischen Überschussschlamm und Primärschlamm überwiegend aus Primär- und Faserschlamm.

Die organische Trockensubstanz der drei untersuchten Papierschlammkategorien weist ebenfalls deutliche Unterschiede auf. In **Abbildung 9** sind die mittleren oTS-Gehalte (Median) sowie Minimum und Maximum dargestellt.



**Abbildung 9:** Trockensubstanzgehalte von Deinking-, Primär- und Bioschlamm

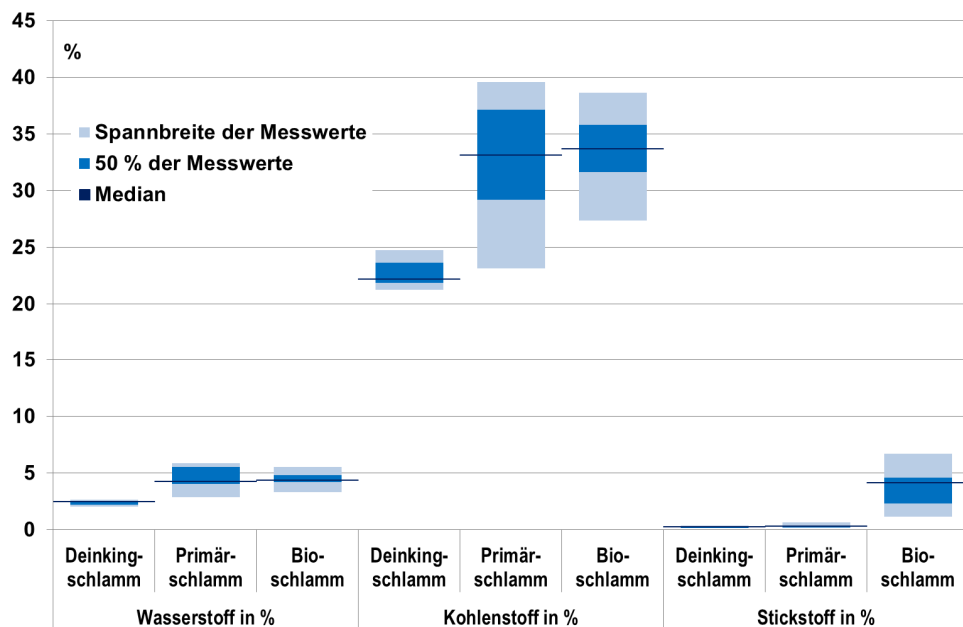
Der organische Anteil von Deinkingschlamm ist mit einem oTS von 33 % relativ gering. Ein hoher Anteil von Deinkingschlamm besteht aus

Carbonaten, welche bei der Papierproduktion zur Verbesserung der Bedruckbarkeit auf die Papieroberfläche aufgebracht werden. Bei einem Wiedereinsatz dieser Druckpapiere werden vorwiegend die Fasern in das neuproduzierte Papier eingebracht, während ein großer Teil der Fein- und Füllstoffe, auch die Carbonate in den Deinkingschlamm überführt werden.

Der mittlere oTS der Primärschlämme liegt mit 60,3 % deutlich höher, weist jedoch eine hohe Streuung mit Werten zwischen 41 % und 85 % auf. Dies gilt ebenso für die Bioschlämme. Die Schwankungen sind, wie bereits angesprochen, auf die unterschiedlichen Mischungsverhältnisse in diesen beiden Schlammarten begründet. Mit durchschnittlich 65 % ist der oTS-Gehalt in Bioschlamm am höchsten.

### Elemente C, H und N

Die Anteile an Kohlenstoff (C) und Stickstoff (N) der jeweiligen Papierschlämme sind in **Abbildung 10** dargestellt. Die Elemente C und N dienen der Zelle als Nährstoff und als Grundlage zum Aufbau der Zellstruktur.



**Abbildung 10:** Wasserstoff-, Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte von Deinking-, Primär- und Bioschlamm

Der mittlere Kohlenstoffanteil von Deinkingschlamm liegt mit 22 % niedriger als die Kohlenstoffgehalte von Primär- und Bioschlamm mit 33 % bzw. 34 %. In Bioschlamm sind mit durchschnittlich 4 % höhere Stickstoffgehalte zu verzeichnen als in den anderen Papierschlamm.

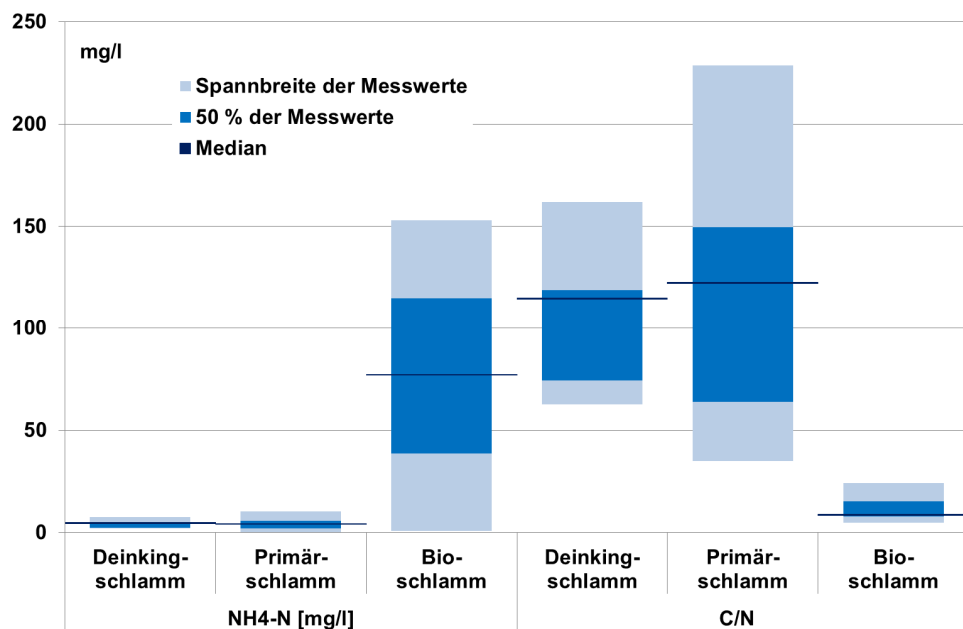
### C:N-Verhältnis, NH<sub>4</sub>-N

Das optimale C:N-Verhältnis des Inputsubstrats zur Vergärung im Biogasfermentern sollte zwischen 16:1 und 25:1 liegen. Dabei weist Papier ein C:N-Verhältnis von 173:1 auf [Ni05]. Mit einem C:N-Verhältnis von 18:1 kann Restmüll aus Haushalten sehr gut vergoren werden [Ni05]. Mit einem C:N-Verhältnis von 5:1 bis 24:1 ist der in Papierfabriken anfallende Bioschlamm ebenfalls sehr gut für eine Vergärung geeignet, während Deinking- und

Primärschlamm mit 114 bzw. 122 analog zu Papier relativ hohe C:N-Verhältnisse aufweisen.

Als Teil des Stickstoffgehalts wird der Anteil an Ammonium-Stickstoff bestimmt. Ammonium-Stickstoff ist grundsätzlich auch ein Nährstoff. Ab einer Konzentration von 3,5 g/l kann sich Ammonium-Stickstoff aber hemmend auf eine Vergärung auswirken [FNR05]. Die Ergebnisse zeigen, dass die Deinking- und Primärschlämme weit unterhalb dieses Schwellenwerts liegen. Auch die Bioschlämme der Papierindustrie unterschreiten deutlich den kritischen Wert für Ammonium-Stickstoff.

Umgerechnet auf Frischmasse (FM) liegt der Ammonium-Stickstoff-Gehalt von Deinkingschlamm bei 24 mg/kg FM und von Primärschlamm bei 22 mg/kg FM. Der  $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalt bei Primärschlamm war bei 5 Proben nicht nachweisbar in einer Probe mit 4 mg/kg FM sehr gering und in einer Probe mit 880 mg/kg FM relativ hoch.

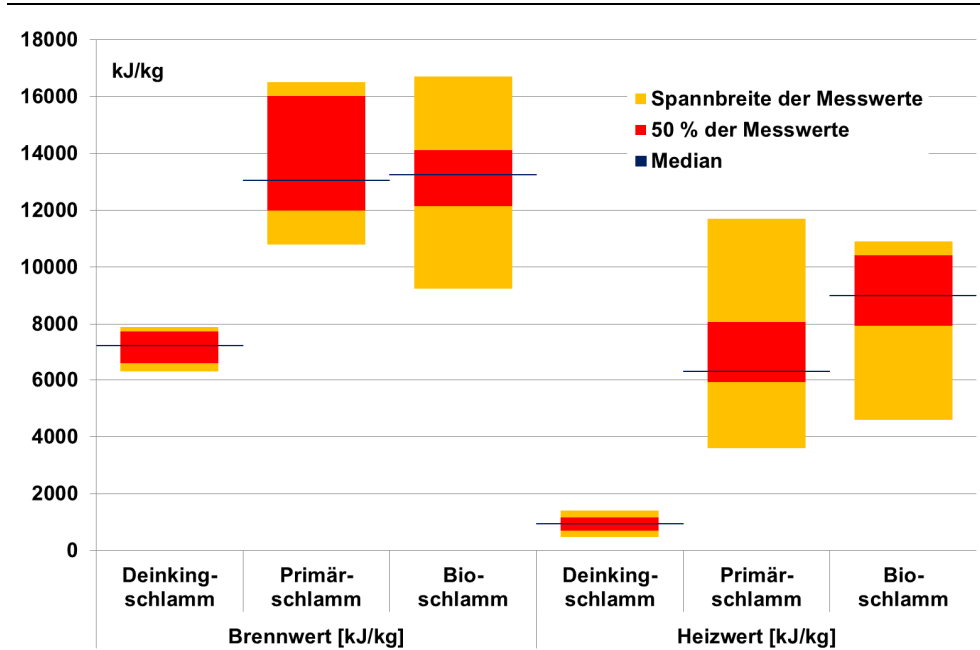


**Abbildung 11:** C/N-Verhältnisse und Ammonium-Stickstoffgehalte von Deinking-, Primär- und Bioschlämmen

### Heizwert, Brennwert

Die im Rahmen des Projekts erzielten Heiz- und Brennwerte sind in **Abbildung 12** zusammengefasst.

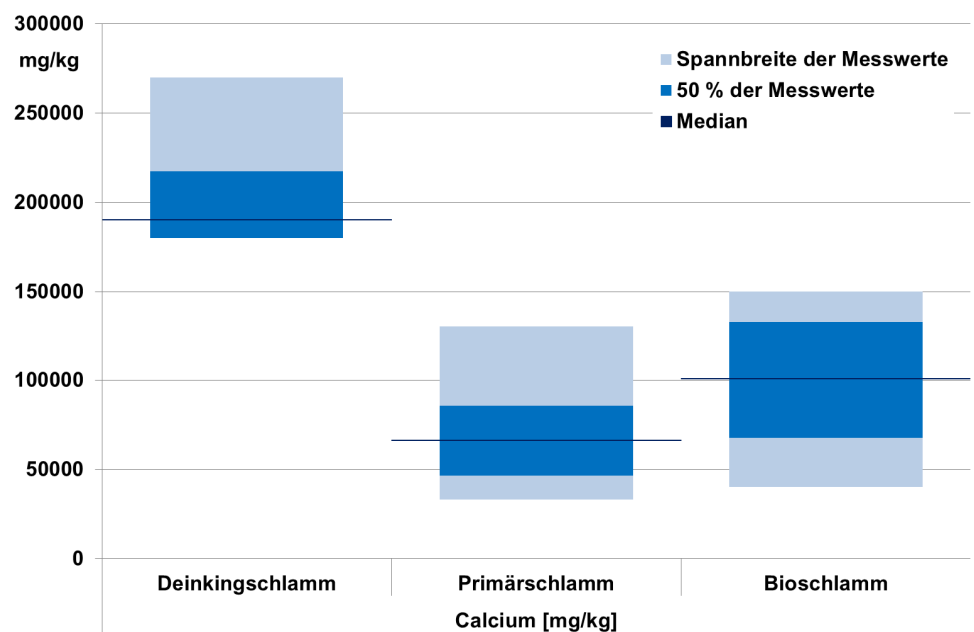
Die auf die Originalsubstanz bezogenen Heizwerte der Deinkingschlämme von 470 bis 1400 kJ/kg lassen keine selbstständige Verbrennung dieser Rückstände erwarten, da diese erst ab 5500 kJ/kg gegeben ist. Dies trifft auch für einen großen Teil der Primär- und Bioschlämme zu, auch wenn die Heizwerte hier deutlich höher sind.



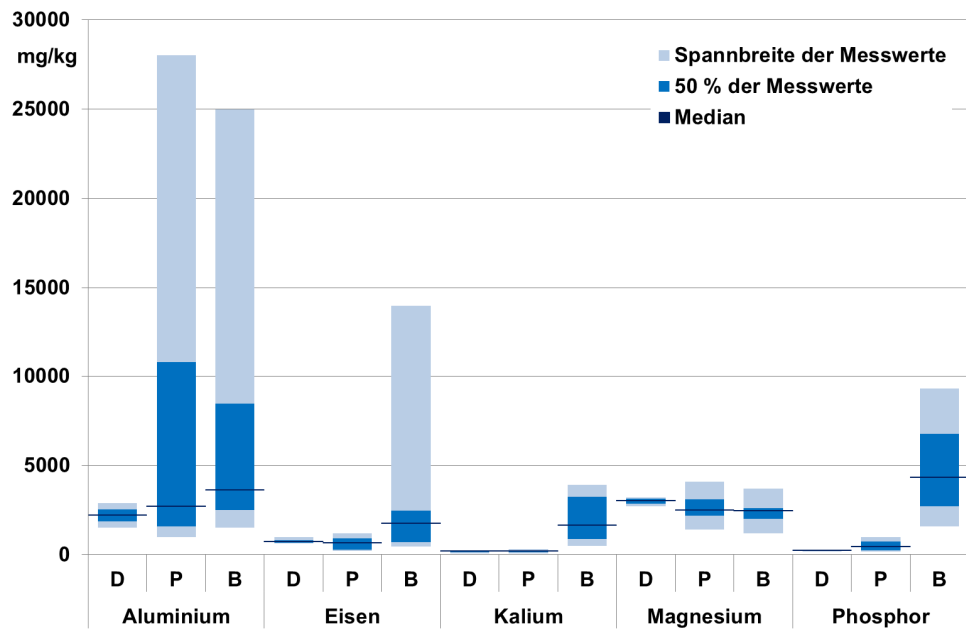
**Abbildung 12:** Heiz- und Brennwerte von Deinking-, Primär- und Bioschlamm

### Elementaranalysen

In den folgenden Abbildungen sind die Ergebnisse der Elementaranalysen zusammengefasst.

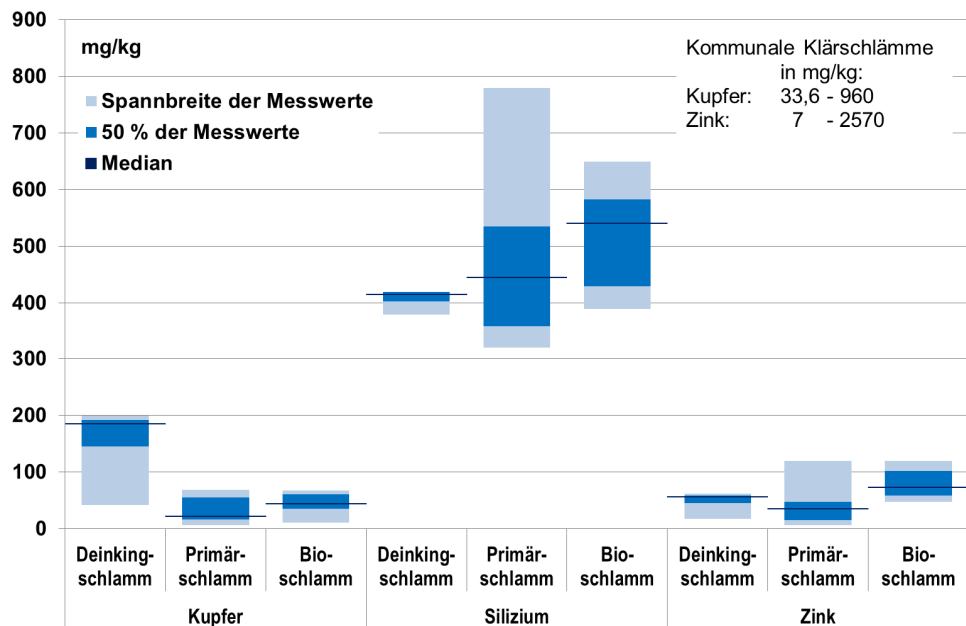


**Abbildung 13:** Calcium-Gehalte von Deinking-, Primär- und Bioschlamm

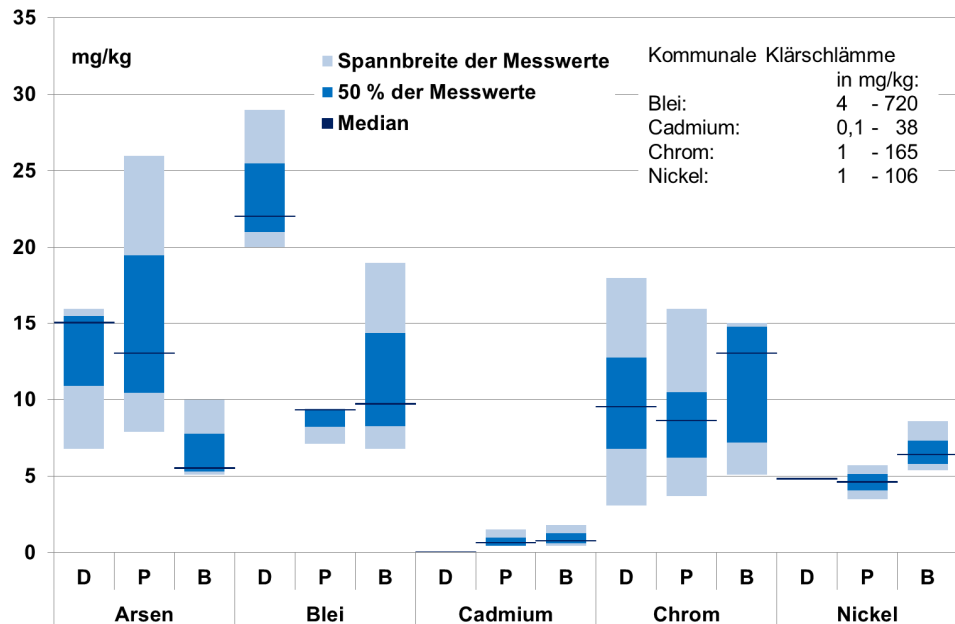


**Abbildung 14:** Aluminium-, Eisen-, Kalium-, Magnesium- und Phosphor-Gehalte von Deinking- (D), Primär- (P) und Bioschlämme (B)

Ein Vergleich der Untersuchungsergebnisse dieses Forschungsprojektes mit den Untersuchungsergebnissen von Klärschlämme aus kommunalen Abwasserreinigungsanlagen [Sol93, Str91, Klä91, Rei89, Zil90, Ste90, Mer92, Klä92, Las89, Pol93, Bru89, Mer93] zeigt, dass die Papierschlämme vergleichsweise gering mit Schwermetallen belastet sind und dass die Schwermetallgehalte zum Teil deutlich niedriger als in kommunalen Klärschlämme sind.



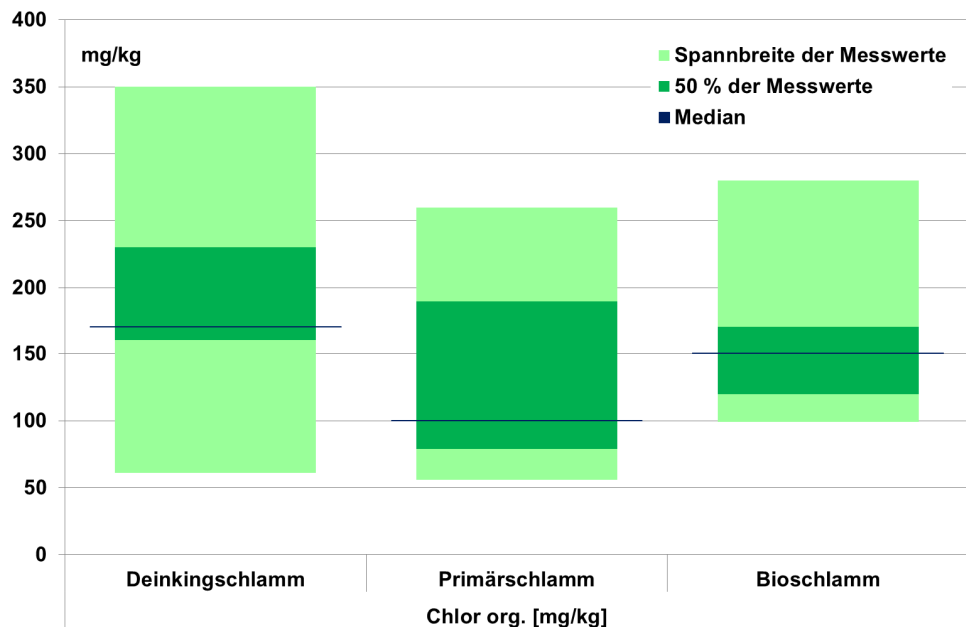
**Abbildung 15:** Kupfer-, Silizium- und Zink-Gehalte von Deinking-, Primär- und Bioschlämme



**Abbildung 16:** Schwermetall-Gehalte von Deinking- (D), Primär- (P) und Bioschlamm (B)

**Chlororganik**

In den untersuchten Papierschlämmen wurden AOX-Gehalte in einem Bereich gefunden, wie dies auch für kommunale Klärschlämme (101 – 410 mg/kg [Hof88, Las89, Mer94]) üblich ist.

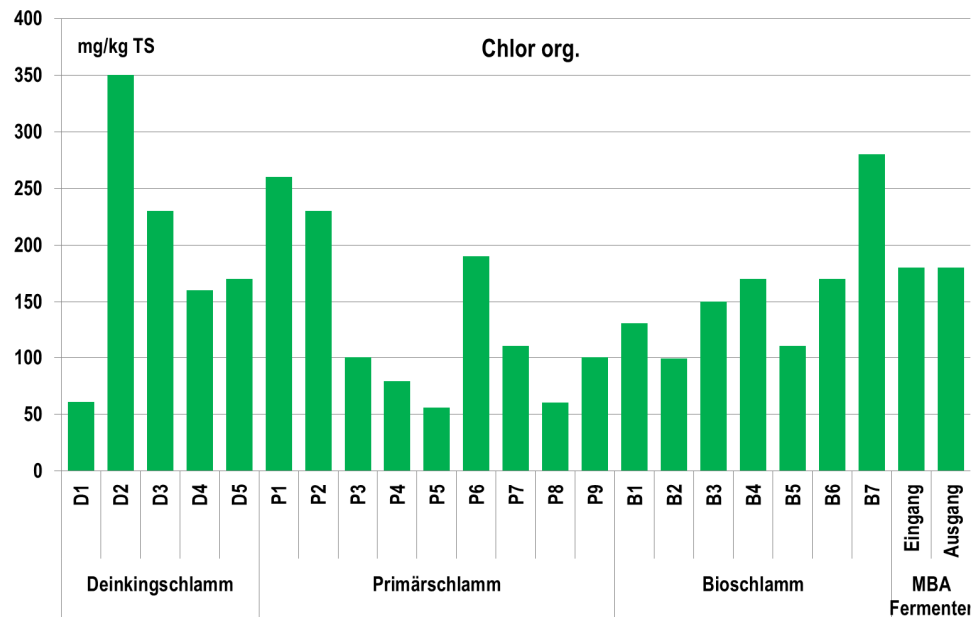


**Abbildung 17:** Chlororganik-Gehalte von Deinking-, Primär- und Bioschlamm

Dabei sind die ermittelten Ergebnisse auch mit den Eingangs- und Ausgangswerten eines Fermenters vergleichbar. Nur in einem Deinkingschlamm wurde ein Chlororganik-Wert ermittelt, der doppelt so groß wie in einem

normalen Fermenter war. Wenn man davon ausgeht, dass die untersuchten Schlämme nicht alleine vergoren werden, sondern als Co-Substrat dienen und nur anteilig zum Fermenterinhalt zugemischt werden, erhöht sich durch den Einsatz von Papierschlämmen der Chlororganik-Gehalt im Zulauf zum Fermenter um maximal 20 – 50 %.

Mit zahlreichen Papierschlämmen werden die Chlororganik-Werte im Zulauf zum Fermenter sogar verringert, da diese Rückstände geringere Chlororganik-Gehalte als der restliche Fermenterinhalt aufweisen.



**Abbildung 18:** Chlororganik-Gehalte von Deinking-, Primär- und Bioschlämmen im Vergleich zu Eingangs- und Ausgangswerten eines MBA-Fermenters

## Mineralöl

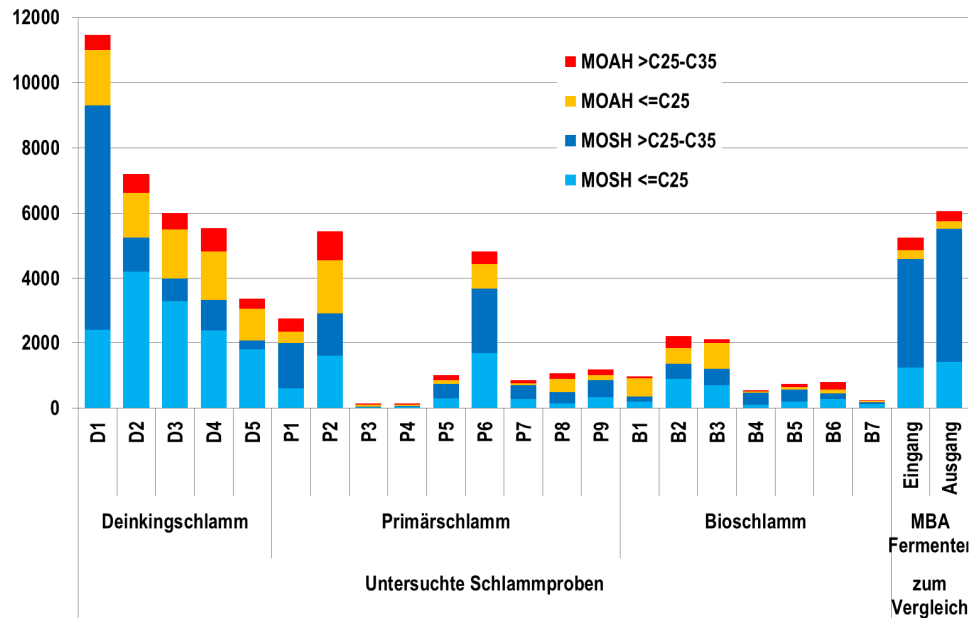
Im Rahmen des Projekts konnte die Summe an aliphatischen (MOSH) und aromatischen (MOAH) Mineralölen der Klassen II und III gemäß JECFA-Zuordnung getrennt nach den Kettenlängen C10 bis < C25 und > C25 bis C35 analysiert und betrachtet werden. Die Summe aller erfassten Mineralöle wird als MOH bezeichnet.

**Abbildung 19** zeigt, dass mit Ausnahme eines Deinkingschlammes die höchsten erfassten Mineralölgehalte im Bereich der Ein- und Ausgangswerte eines MBA Fermenters liegen. Viele Papierschlämme weisen sogar deutlich niedrigere Mineralölgehalte auf als ohnehin in einem Fermenter zu finden sind.

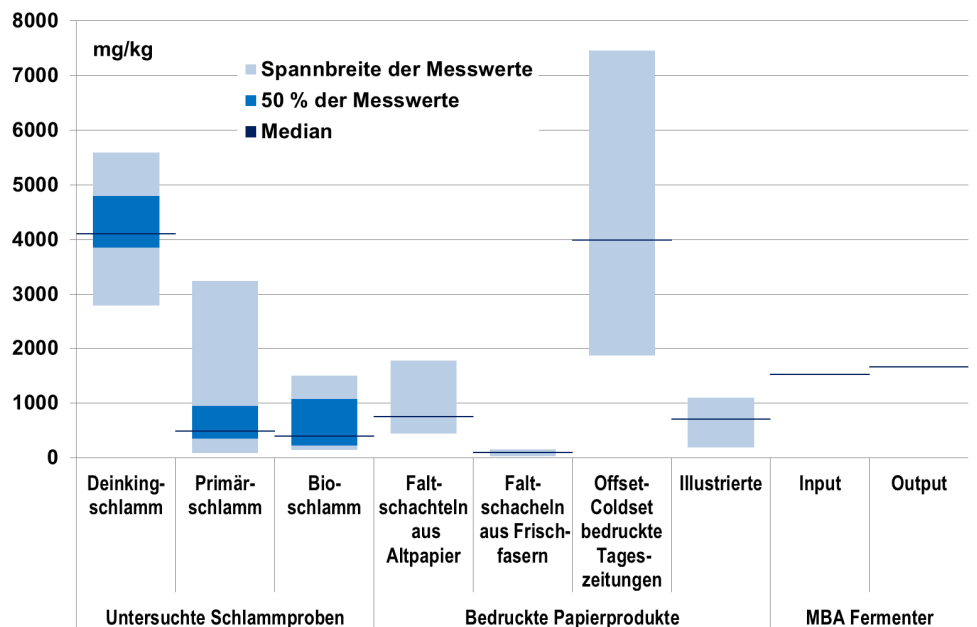
Auffällig ist allerdings, dass beim Fermenterinhalt die langkettigen aromatischen Mineralöle mit >C25 – C35 vorherrschen, während bei den Papierschlämmen dies die kürzerkettigen Mineralöle mit ≤ C25 sind. Nur der Deinkingschlamm D1 weist eine vergleichbare qualitative Zusammensetzung wie der Fermenterinhalt auf.

Vergleicht man die Summe der kürzerkettigen Mineralöle (MOH ≤ C25 bzw.  $\Sigma$  MOSH + MOAH ≤ C25) mit bedruckten Papierprodukten, so liegen Deinkingschlämme in einem Bereich von bedruckten Tageszeitungen. Dies ist

wenig überraschend, da bedruckte Papierprodukte vorwiegend als Rohstoffe zur Papiererzeugung eingesetzt werden und die darin befindlichen Mineralöle zu ca. 85 % in der Deinkingstufe abgetrennt werden [Dem12]. Bei den Primär- und Bioschlämmen liegen die Mineralölgehalte im Bereich bzw. unter den Werten des MBA Fermenterinputs.



**Abbildung 19:** Mineralöl-Gehalte von Deinking- (D), Primär- (P) und Bioschlämmen (B) im Vergleich zu Eingangs- und Ausgangswerten eines MBA-Fermenters



**Abbildung 20:** Kürzerkettige Mineralöl-Gehalte (MOH <= C25) von Deinking- (D), Primär- (P) und Bioschlämmen (B) im Vergleich zu bedruckten Papierprodukten und Eingangs- & Ausgangswerten eines MBA-Fermenters



## 6.5 Arbeitspaket 5: Gärversuche zur Bestimmung des Gasertragspotenzials

### Aufbau des Gasertragstests

Das Gasertragspotential jeder Papierschlammprobe wurde mittels Gasertragstest nach VDI-Norm 4630 durchgeführt. Für die Batchversuche wurden 30 l PET-Fässer mit einem Gassack versehen sowie mit Impfsubstrat und den zu untersuchenden Substraten befüllt. Der Gasertragstest wurde in einer Klimakammer mit 38°C durchgeführt (**Abbildung 21**). Je Batchansatz wurden drei Wiederholungen angesetzt. Zur Charakterisierung der eingesetzten Substrate und ihrer Vergleichbarkeit wurde an jedem Papierschlamm und an jedem Impfschlamm der Trockensubstanzgehalt (TS) sowie die organische Trockensubstanz (oTS) bestimmt. Als Impfsubstrat der Gasertragstests mit Papierschlamm wurde Klärschlamm aus einer kommunalen Kläranlage verwendet. Die Papierschlammproben wurden vor der Einwaage in die Fässer von Hand zerkleinert und homogenisiert.



**Abbildung 21: Klimakammer mit Batchbehältern und Gassäcken**

Um eine Überlastung des Gärprozesses zu vermeiden, wurde nach Vorgaben der VDI-Richtlinie ein Ansatzverhältnis von Impfschlamm zu Papierschlamm nach **Formel 3** realisiert.

Die durchschnittliche Verweilzeit in Fermentern von MBAs lag bei 20 Tagen (ASA), deshalb wurden neben den Gaserträgen nach Abbruchkriterium der VDI-Richtlinie 4630 auch die Gaserträge nach 20 Tagen ausgewertet. Dabei wurde der erreichte Biogas- und Methanertrag nach 20 Tagen mit dem Endgasertrag verglichen und der prozentuale Anteil des gebildeten Biogases bzw. Methans errechnet.

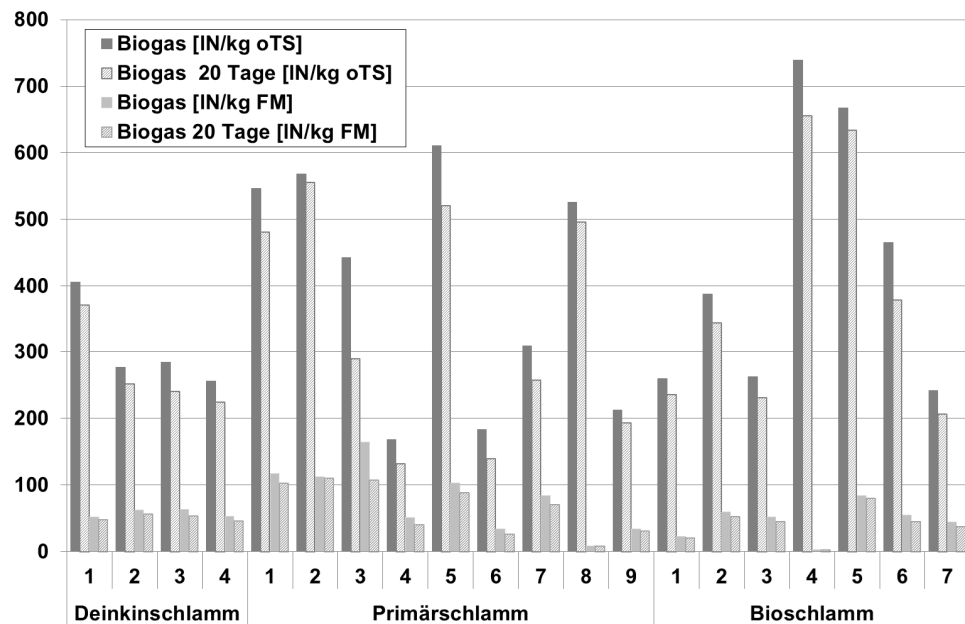
### Bestimmung der Gasqualität und -quantität

Die Gasqualität und die entstandene Gasmenge geben zum einen Auskunft über die Qualität des eingesetzten Ausgangssubstrates und zum anderen über den Prozessverlauf. Deshalb wurden Zusammensetzung und Menge des gebildeten Biogases arbeitstäglich analysiert. Die Zusammensetzung des Biogases wurde mit Hilfe eines Infrarot-Messgeräts (visit 03, Messtechnik EHEIM GmbH) gemessen. Es wurden  $\text{CH}_4$ -,  $\text{CO}_2$ -,  $\text{H}_2$ -,  $\text{H}_2\text{S}$ - und  $\text{O}_2$ -Gehalte analysiert. Das Biogas wurde vor der Messung durch eine Kondensatfalle entfeuchtet. Die Kalibrierung des Messgerätes wurde vor jeder Messung mittels Prüfgas (55 %  $\text{CH}_4$ , 40 %  $\text{CO}_2$ , 200 ppm  $\text{H}_2\text{S}$ ) durchgeführt. Die gebildete Gasmenge wurde über einen Trommelgaszähler (Ritter Apparatebau GmbH & Co.KG) bestimmt. Zur Umrechnung des Gases auf Normbedingungen (1013 mbar, 273 K) wurden bei jeder Messung auch die Temperatur des Gases und der Luftdruck erfasst. Die gemessenen Daten wurden in ein Excel-Datenblatt übertragen und auf Normbedingungen umgerechnet.

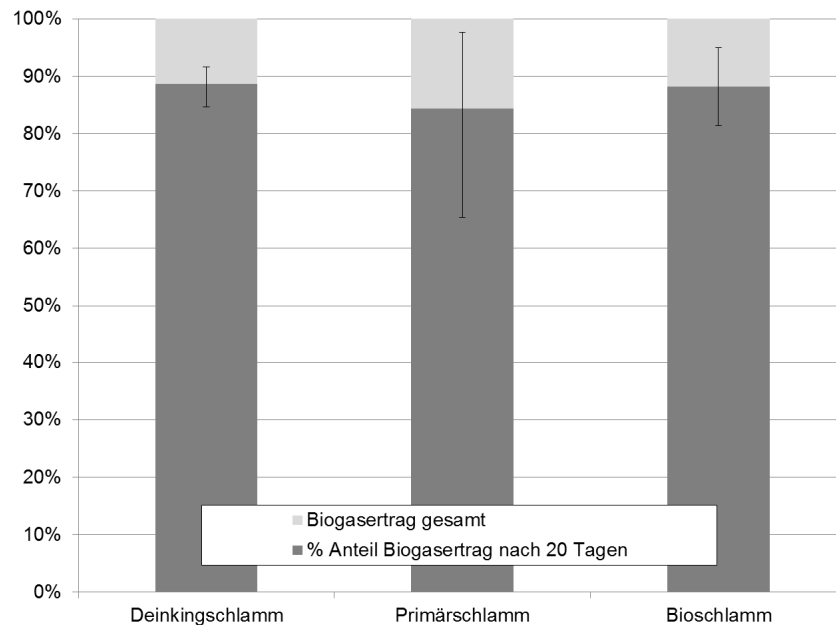
### Gaserträge aus Papierschlamm

Die Biogaserträge aus den drei untersuchten Papierschlammkategorien nach Abbruch und nach 20 Tagen sind in **Abbildung 22** dargestellt.

Die Biogaserträge nach 20 Tagen liegen bei Deinkingschlämmen im Mittel bei 306 l<sub>N</sub>/kg oTS bzw. 58 l<sub>N</sub>/kg FM. Alle untersuchten Deinkingschlämme stammen aus der Produktion von Druckpapier aus Altpapier (DA). Die Biogaserträge nach 20 Tagen liegen bei den untersuchten Primärschlämmen im Mittel bei 396 l<sub>N</sub>/kg oTS bzw. 79 l<sub>N</sub>/kg FM mit hoher Streuung.



**Abbildung 22: Biogaserträge nach Abbruchkriterium und nach 20 Tagen von Deinking-, Primär-, und Bioschlämmen**



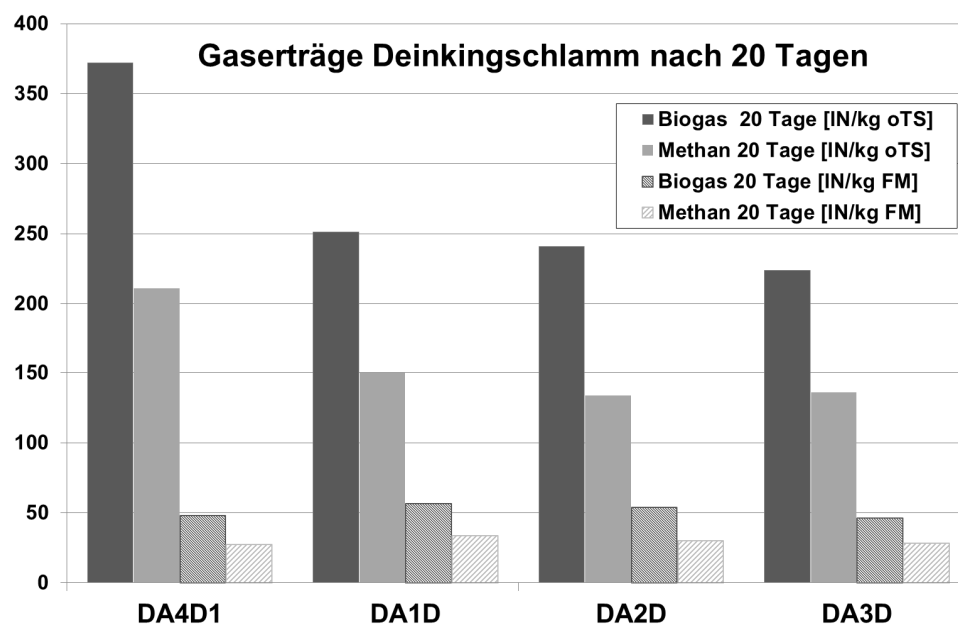
**Abbildung 23: Prozentualer Anteil des Biogasertrags nach 20 Tagen im Verhältnis zum Gesamtbioertrag**

Die Primärschlämme stammen aus allen vier Produktionsarten, wobei die Produktion Holzfreies Papier (HF) mit vier Schlämmen am häufigsten vertreten ist. Die mittleren Biogaserträge nach 20 Tagen liegen bei Bioschlämmen mit 432 l<sub>N</sub>/kg oTS am höchsten und mit 46 l<sub>N</sub>/kg FM am niedrigsten. Die untersuchten Bioschlämme stammen aus den Produktionsarten Verpackung aus Altpapier, Druckpapier aus Altpapier und Holzhaltiges Papier.

In **Abbildung 23** wird der prozentuale Abbaugrad der jeweiligen Papierschlammkategorie nach 20 Tagen im Verhältnis zum Gesamtgasertrag dargestellt. Dabei wird deutlich, dass der mittlere Abbaugrad bei Deinking- und Bioschlämmen mit 89 % bzw. 88 % leicht höher liegt als der mittlere Abbaugrad von Primärschlämmen mit 84 %. Der Abbaugrad der Primärschlämme nach 20 Tagen weist auch im Gegensatz zu den anderen Schlammkategorien hohe Schwankungen auf.

### Deinking-schlämme

Wie in **Abbildung 24** dargestellt, liegen die Biogaserträge der Deinkingschlämme bis auf den Papierschlamm DA4D1 zwischen 225 und 250 l<sub>N</sub>/kg oTS. Der Methangehalt liegt im Mittel bei 59 % des entstandenen Biogases. Bezogen auf die Frischmasse (FM) liegen die Biogaserträge zwischen 46 - 57 l<sub>N</sub>/kg FM.



**Abbildung 24: Biogas- und Methanerträge von Deinkingschlamm nach 20 Tagen**

### Primärschlämme

Die Gaserträge der untersuchten Primärschlämme sind in **Abbildung 25** dargestellt und zeigen deutliche Unterschiede im Biogas- und Methanertrag. Drei der vier Primärschlämme aus der Produktionsart Holzfreies Papier (HF) erzielen mit 547 - 610 l<sub>N</sub>/kg oTS sehr hohe Biogaserträge. Die Primärschlämme aus der Produktion Holzhaltige Papiere (HH) erzielen mit 168 - 183 l<sub>N</sub>/kg oTS die geringsten Biogaserträge. Der Methangehalt der Primärschlämme liegt im Mittel bei 54 % und somit leicht unter dem Methangehalt der Deinkingschlämme.

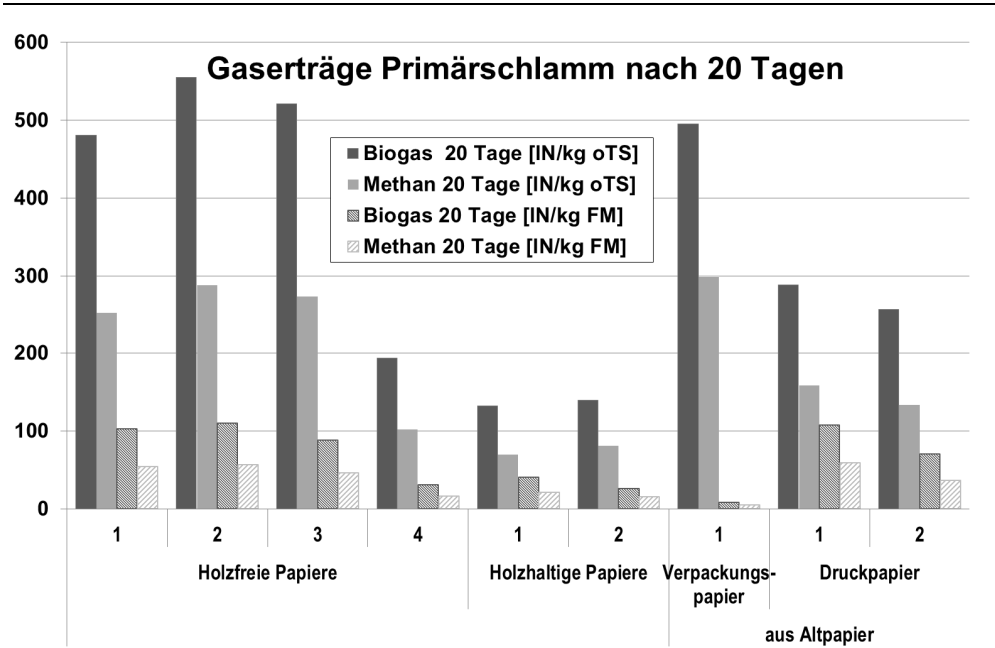


Abbildung 25: Biogas- und Methanerträge von Primärschlamm n. 20 Tagen

**Bioschlämme**

Die Bioschlämme in **Abbildung 26** zeigen sehr unterschiedliche Gaserträge. Hierbei weisen die Bioschlämme der Produktionsart Verpackung aus Altpapier (VA) die höchsten Biogas- und Methanerträge auf, bezogen auf die organische Trockensubstanz. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Trockensubstanzgehalte von 0,6 % bis 19,5 % schwanken die Biogaserträge bezogen auf Frischmasse in dieser Produktionsart ebenfalls zwischen 3 - 80 l<sub>N</sub>/kg FM. Die Bioschlämme aus den Produktionen Holzhaltiges Papier und Druckpapier aus Altpapier zeigen Biogaserträge zwischen 206 - 343 l<sub>N</sub>/kg oTS und liegen damit im Bereich der Biogaserträge der Deinkingschlämme. Der mittlere Methangehalt der Bioschlämme liegt bei 59 %.

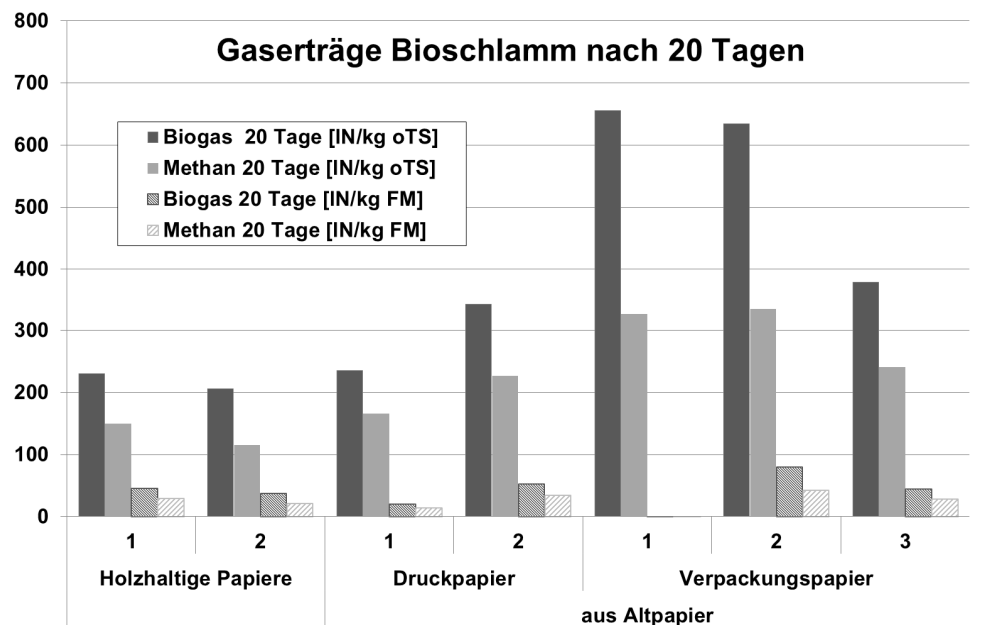


Abbildung 26: Biogas- und Methanerträge von Bioschlamm nach 20 Tagen

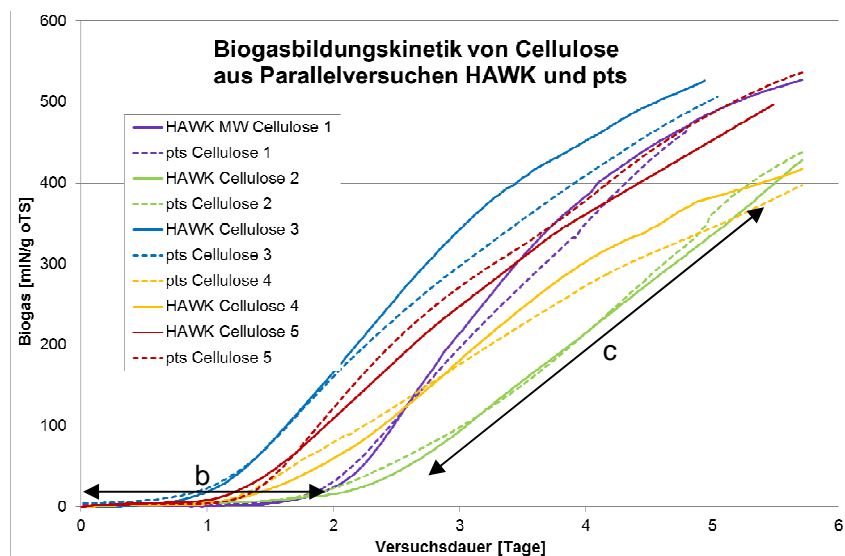
## 6.6 Arbeitspaket 6: Hemmstofftests

### Durchführung der Hemmtests

Die Untersuchung ausgewählter Papierschlämme auf eine mögliche Hemmwirkung wurde mit dem in Kapitel 6.3 beschriebenen Versuchsaufbau mittels ANKOM Gas Production System durchgeführt. Die Auswertung erfolgte ebenfalls nach der in Kapitel 6.3 entwickelten und beschriebenen Methode. Zur Überprüfung der Übertragbarkeit der Ergebnisse wurden an der HAWK und an der PTS Parallelversuche durchgeführt. Aufgrund der Ergebnisse (dargestellt in **Abbildung 6**) aus Kapitel 6.3 wird ein oTS-Belastungsverhältnis von 0,25 gewählt. Dabei werden 13,4 Gramm Organik aus dem Impfmateriale Pelletschlamm eingesetzt. Um ein oTS-Belastungsverhältnis von 0,25 zu erreichen, sind deshalb bei einem Einsatz von 100 % Organik aus Papierschlamm 3,4 g, bei 75 % 2,5 g, bei 50 % 1,7 g und bei 25 % 0,8 g Papierschlamm eingesetzt worden.

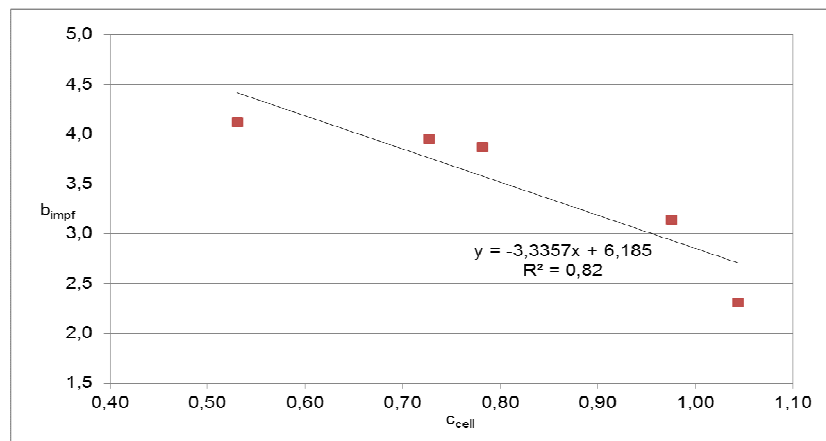
### Ergebnisse der Hemmstofftests

In jedem Hemmstoffversuch wurde das Standardsubstrat Cellulose als Kontrolle mitgeführt. In **Abbildung 27** ist die Biogasbildungskinetik von Cellulose aus fünf Parallelversuchen dargestellt. Die erreichten Ergebnisse weisen zwischen den beiden Standorten HAWK und PTS eine hohe Ähnlichkeit auf. Unterschiede sind lediglich zwischen den Cellulosen 1-5 während der lag-Phase zu sehen.



**Abbildung 27:** Kinetik der Biogasbildung aus dem Standardsubstrat Cellulose im Hemmtest

Dabei konnten Zusammenhänge zwischen der Länge der lag-Phasen ( $b_{\text{cell}}$  und  $b_{\text{Impf}}$ ) sowie zwischen der lag-Phase des eingesetzten Pelletschlamm ( $b_{\text{Impf}}$ ) und der Biogaskinetik der Cellulose ( $c_{\text{cell}}$ ) beobachtet werden (vgl. **Abbildung 28**). Je länger die lag-Phase des Impfmateriale Pelletschlamm desto geringer ist die Bildungsrate an Biogas aus Cellulose.



**Abbildung 28: Korrelation zwischen den Parametern b (Länge der lag-Phase) und dem Parameter c (Biogasbildungsrate)**

Wie in Kapitel 6.3 beschrieben, wurden in Variante 2 die Papierschlämme in vier Konzentrationen zugegeben und deren Biogasbildungskinetik untersucht. In **Tabelle 3** werden die Kategorien Deinking-, Primär- und Bioschlamm hinsichtlich ihres Abbauverhaltens mit Hilfe der Parameter Gasertrag (a), lag-Phase (b) und Biogasbildungsrate (c) beschrieben. Dabei handelt es sich um die mittleren Werte aus drei Deinkingschlämmen und jeweils vier Primär- und Bioschlämmen.

**Tabelle 3: Charakterisierung der Biogasbildungskinetik von Papierschlämmen bei unterschiedlichen Konzentrationen (bezogen auf die eingesetzte Organik aus Substrat) in Variante 2**

	Organik aus Papierschlamm			
	25 %	50 %	75 %	100 %
<b>Deinkingschlamm</b>				
a	218	240	213	296
b	5,4	6,1	6,0	5,7
c	0,6	0,6	0,7	0,5
<b>Primärschlamm</b>				
a	243	241	231	204
b	7,7	7,7	6,9	6,4
c	0,9	0,8	0,8	0,8
<b>Bioschlamm</b>				
a	261	208	220	208
b	3,1	3,5	3,5	3,9
c	0,8	1,1	1,1	1,1

Dabei wird deutlich, dass die Parameter für die Gaserträge, für die Länge der lag-Phase und für die Biogasbildungsrate von allen drei Papierschlammkategorien mit steigender Konzentration konstant bleiben. Dabei weist der Primärschlamm die längste lag-Phase und der Bioschlamm die kürzeste lag-Phase und die höchste Biogasbildungsrate auf. Anhand dieser Ergebnisse kann gezeigt werden, dass die Kinetik der Biogasbildung aus Papierschlamm mit steigender Konzentration des Papierschlamms konstant bleibt. Eine Hemmwirkung kann in Variante 2 nicht festgestellt werden.

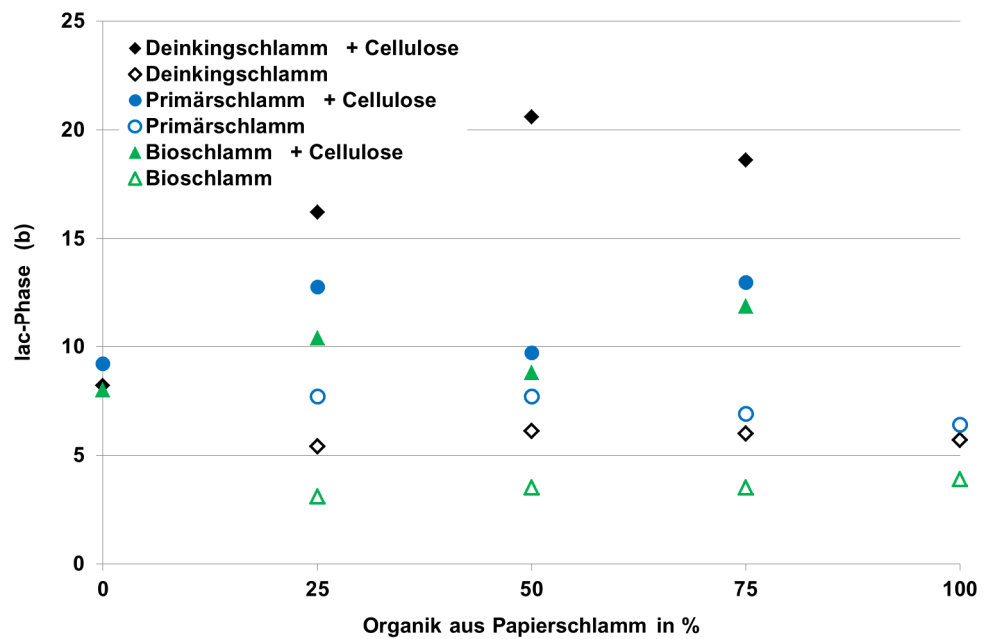
Im Folgenden soll nun eine mögliche hemmende Wirkung auf das Standardsubstrat Cellulose untersucht werden (Variante 3). In **Tabelle 4** wird die Biogasbildungskinetik von Cellulose unter Einfluss von 25 %, 50 % und 75 % Papierschlammanteil ausgewertet.

**Tabelle 4: Charakterisierung Biogasbildungskinetik von Cellulose in Variante 3**

Organik aus Cellulose	100 %	75 %	50 %	25 %
Organik aus Papierschlamm	0 %	25 %	50 %	75 %
Deinkingschlamm				
a	614	629	672	585
b	8,2	16,2	20,6	18,6
c	0,63	0,74	0,85	0,86
Primärschlamm				
a	506	542	600	598
b	9,2	12,8	9,7	13,0
c	0,77	0,99	0,97	0,97
Bioschlamm				
a	516	514	577	524
b	8,0	10,4	8,8	11,9
c	0,70	0,79	1,23	1,27

Die Biogasbildungskinetik von Cellulose weist je nach Konzentration des Papierschlammes einige Unterschiede auf. Bei den Deinkingschlämmen erhöht sich der Mittelwert des Parameters b, welcher die Länge der lag-Phase abbildet, schon ab 25 % oTS aus Papierschlamm deutlich. Die mittlere Biogasbildungsrate c erhöht sich mit zunehmender Papierschlammkonzentration ebenfalls. Bei den drei untersuchten Deinkingschlämmen weisen jedoch zwei Deinkingschlämme nur einen sehr geringen Anstieg der lag-Phase auf. Ein Deinkingschlamm weist eine deutliche Steigerung auf. Bei den Mittelwerten von Primärschlamm und Bioschlamm erhöht sich der Parameter b bei 25 % und 75 % Organikanteil aus Papierschlamm. Der Parameter c erhöht sich bei Primärschlamm bei allen Konzentrationen um 0,2 und bei Bioschlamm bei den Konzentrationen 50 % und 75 % um 0,5 bzw. 0,6. Bei einem Vergleich der Parameter aus Cellulose ohne Papierschlamm schwanken die Parameter a, b und c um 15 – 20 %. Dadurch ist eine Bewertung der Hemmwirkung auf den Abbau von Cellulose schwierig. Zwar kann eine längere lag-Phase auf einen verzögerten Abbau hindeuten, jedoch zeigt ein höherer c-Wert einen stärkeren Anstieg der Biogasbildungsrate an.

In **Abbildung 29**, **Abbildung 30** und **Abbildung 31** sind die aufgezeigten Ergebnisse noch einmal getrennt nach maximalen Gasertrag, lac-Phase und Wachstumsrate dargestellt. In **Abbildung 31** ist deutlich zu sehen, dass mit allen Zugabemengen an Papierschlamm von 0 bis 100 % der gleiche maximale Gasertrag erreicht werden konnte. Unter dem Einfluss von Papierschlamm kann sogar der maximale Gasertrag von Cellulose leicht erhöht werden. Damit zeigt sich, dass sich verlängerte lac-Phase und erhöhte Wachstumsrate im Endergebnis ausgleichen und Papierschlämme keine signifikante Hemmwirkung aufweisen.



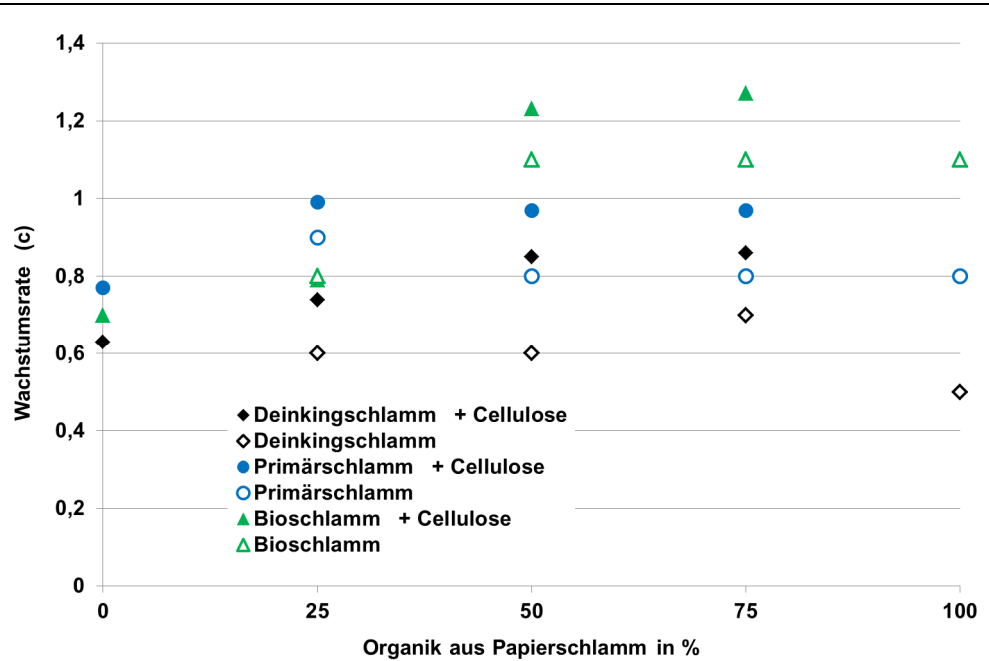
**Abbildung 29:** lac-Phase der Biogasbildungskinetik von Papierschlamm und Cellulose bei unterschiedlichen Konzentrationen

**Tabelle 5** zeigt, dass mit steigendem Papierschlammanteil nur bei Zugabe von Cellulose eine signifikante Verlängerung der lac-Phase festzustellen ist. Diese ist vor allem bei Deinkingschlamm zu beobachten.

**Tabelle 5:** Verlängerung der lac-Phase mit steigendem Papierschlammanteil gemäß Abbildung 29

		Papierschlamm	Papierschlamm + Cellulose
Deinkingschlamm	$1/\%_{\text{Papierschlamm}}$	0,0032	0,1424
Primärschlamm	$1/\%_{\text{Papierschlamm}}$	-0,0188	0,0332
Bioschlamm	$1/\%_{\text{Papierschlamm}}$	0,0096	0,0404



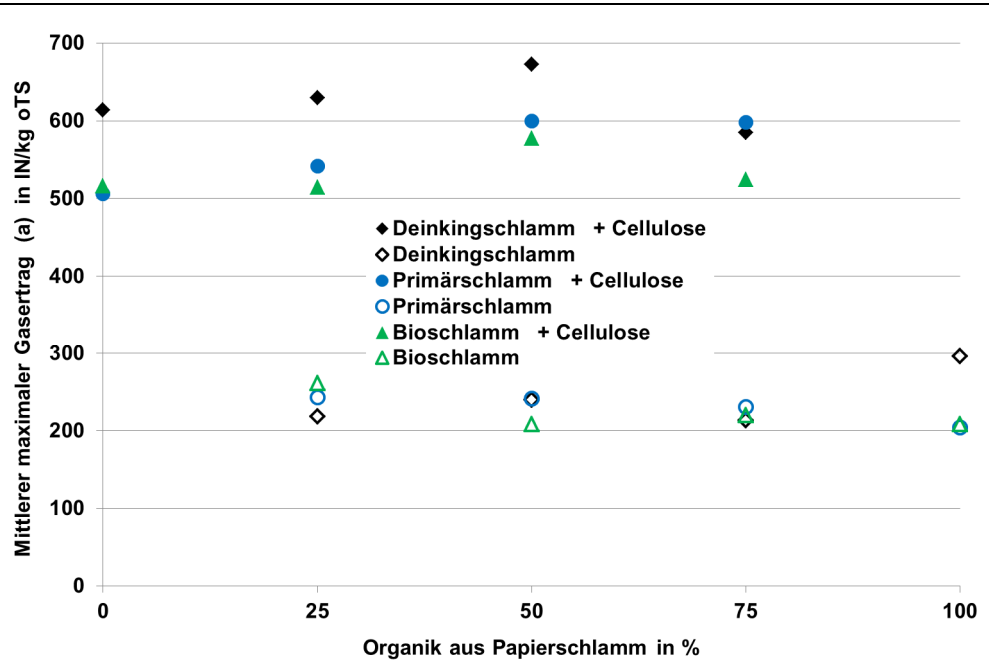


**Abbildung 30: Wachstumsrate der Biogasbildungskinetik von Papierschlammarten und Cellulose bei unterschiedlichen Konzentrationen**

**Tabelle 6** zeigt, dass mit steigendem Papierschlammanteil bei Zugabe von Cellulose eine signifikante Erhöhung der Wachstumsrate festzustellen ist. Im Vergleich zum Papierschlamm selbst (ohne Zugabe von Cellulose) beträgt die mittlere Erhöhung je nach Schlammart 0,0035 (Primärschlamm) bis 0,0050 (Deinkingschlamm).

**Tabelle 6: Erhöhung der Wachstumsrate mit steigendem Papierschlammanteil gemäß Abbildung 30**

		Papierschlamm	Papierschlamm + Cellulose
Deinkingschlamm	$1/\%_{\text{Papierschlamm}}$	-0,0008	0,0032
Primärschlamm	$1/\%_{\text{Papierschlamm}}$	-0,0012	0,0023
Bioschlamm	$1/\%_{\text{Papierschlamm}}$	0,0036	0,0086



**Abbildung 31: Maximaler Gasertrag der Biogasbildungskinetik von Papierschlämmen und Cellulose bei unterschiedlichen Konzentrationen)**

**Tabelle 7** zeigt, dass rechnerisch mit steigendem Papierschlammanteil der mittlere Gasertrag bei Deinkingschlamm und bei Primärschlamm mit Zugabe von Cellulose leicht erhöht wird. Diese Erhöhung ist allerdings so gering, dass man feststellen kann, dass mit Papierschlammanteilen von 0 bis 100 % je nach Schlammart der gleiche mittlere maximale Gasertrag erreicht werden kann.

**Tabelle 7: Veränderung des mittleren maximalen Gasertrags mit steigendem Papierschlammanteil gemäß Abbildung 31**

		Papierschlamm	Papierschlamm + Cellulose
Deinkingschlamm	$I_N / (kg_{oTS} * \%_{Papierschlamm})$	0,828	-0,176
Primärschlamm	$I_N / (kg_{oTS} * \%_{Papierschlamm})$	-0,508	1,336
Bioschlamm	$I_N / (kg_{oTS} * \%_{Papierschlamm})$	-0,588	0,348

## 6.7 Arbeitspaket 7: Auswertung

### Methodenentwicklung des Hemmtest

Wie in Kapitel 6.3 beschrieben, wurden zwei Berechnungswege für die Ermittlung des Gasertrags aus Cellulose in Variante 3 vorgestellt. Unter der Annahme, dass in Variante 2 eine Hemmung des eingesetzten Impfs substrats durch die zugegebenen Mengen Papierschlamm verursacht werden würde, wäre der Gasertrag des Impfschlammes geringer und die Kinetik verzögert. Dadurch würde bei einer Subtraktion dieser Werte mittels Formel 1 aus Variante 2 ( $B_{\text{var2}}$ ) ein zu geringer Anteil an Biogas aus Impfschlamm abgezogen werden. Dadurch würde ein falsch positiver Biogasertrag in Variante 3 entstehen. Um diesen möglichen Hemmeinfluss sichtbar und vergleichbar zu machen, wurde Formel 2 zur Kontrolle des Ergebnisses aus der Berechnung mittels Formel 1 gewählt.

---

### Nährstoffe

Bei der Bildung von Biogas spielt eine optimale Nährstoffversorgung eine wichtige Rolle. Dabei sind neben den Makronährstoffen Ma, Ca, K, Na und Fe besonders auch die Mikronährstoffe Co, Mo, Ni und Se wichtig. In Biogasanlagen mit landwirtschaftlichen Substraten können hierbei Mangelzustände entstehen. In Biogasanlagen, welche Bioabfall oder Speisereste vergären, ist dies jedoch nur selten der Fall. Dort kann eher eine Belastung durch Schwermetalle eine Rolle spielen.

Die Ergebnisse zeigen, dass in den Papierschlämmen nennenswerte Mengen an Nährstoffen enthalten sind. Allerdings können diese Nährstoffgehalte wie bei landwirtschaftlichen Substraten, Bioabfall und Speiseresten sehr unterschiedlich sein. Deshalb sollte vor einem Einsatz von Papierschlämmen in Fermentern von MBA's eine Untersuchung des Fermenter-inhalts sowie des Papierschlammes auf Nährstoffe durchgeführt werden, damit der gesamte Fermenter-inhalt eine ausgewogene Nährstoffzusammensetzung aufweist.

Der Parameter Ammonium-Stickstoff ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ) spielt bei der Kontrolle der Prozessstabilität ebenfalls eine wichtige Rolle. Bei zu hohen Werten kann es zu einer Hemmung der Prozessbiologie durch Ammoniak kommen [FNR05]. Die Ergebnisse zeigen, dass alle Papierschlämme deutlich den kritischen Wert für Ammonium-Stickstoff unterschreiten.

Ein ausgewogenes C/N-Verhältnis ist für die Prozessstabilität des Fermenters ebenfalls wichtig. Aufgrund der hohen C/N-Verhältnisse, der geringen Ammonium-Stickstoffgehalte und des hohen Kohlenstoffanteils eignen sich Deinking- und Primärschlämme sehr gut als Co-Substrat in MBA's, in welchen vor allem N-reiche Substrate eingesetzt werden. Aufgrund der hohen Nährstoffgehalte eignen sich die Bioschlämme grundsätzlich für eine Vergärung.

---

### Schwermetalle und andere Schadstoffe

Die Papierschlämme sind im Vergleich zu Klärschlämmen aus kommunalen Abwasserreinigungsanlagen gering mit Schwermetallen belastet. Dabei hat sich außerdem gezeigt, dass in den Papierschlämmen die Belastung an Schwermetallen in den letzten 20 Jahren gesunken ist (siehe **Tabelle 8**). Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Datenbasis von 1994 deutlich größer als 2014/2015 ist. Wurden 1994 noch von mehreren Papierschlämmen die Grenzwerte der Bioabfallverordnung überschritten [Bie94], so ist dies heute nur noch vereinzelt bei Cadmium und Kupfer in geringfügigem Maße zu verzeichnen.

---

Auch in Biogasanlagen, welche Bioabfall oder Speisereste vergären, kann eine Belastung durch Schwermetalle eine Rolle spielen.

**Tabelle 8: Vergleich der Schwermetallgehalte zwischen 1994, 2014/2015 und der Bioabfallverordnung**

		BioAbfV	Deinkingschlamm				Primärschlamm				Bioschlamm				
			Grenz-	1994		2014/2015		1994		2014/2015		1994		2014/2015	
				wert	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min
TS	%		36,1	62,1	60	66,5	29,4	52,7	20	52,2	6,4	32,1	12,7	34,1	
Glühverlust	%		32,7	63,6	26,3	37,6	25,5	76,1	41,2	84,9	35	85,5	44,9	76,5	
Blei	mg/kg	150	9,5	79,4	< 5	29	10	210	< 5	9,4	10,8	394	< 5	19	
Cadmium	mg/kg	1,5	0,02	1,54		< 0,4	0,01	0,98	< 0,4	1,5	0,15	9,07	< 0,4	1,8	
Chrom	mg/kg	100	4,8	96,6	3,1	18	8,8	903	3,7	16	5,8	116	5,1	15	
Kupfer	mg/kg	100	64,2	345	42	200	19,9	195	< 3	69	33,6	494	11	67	
Nickel	mg/kg	50	< 10	31,3	< 3	4,8	< 10	63,5	< 3	5,7	-10	247	< 3	8,6	
Zink	mg/kg	400	34,2	1320	17	62	6,4	460	6	120	89,7	2350	48	120	

Waren 1994 in zahlreichen Deinkingschlämmen und auch in anderen Papierschlämmen Chlororganik-Gehalte von mehr als 500 mg/kg zu verzeichnen, so werden derzeit deutlich niedrigere Chlororganik-Gehalte gemessen. Sie überschreiten in der Regel nicht diejenigen Konzentrationen, die auch im Fermenterinhalt beobachtet werden.

Gleiches gilt auch für die Mineralölgehalte. In Primär- und Bioschlämmen sind sie teilweise deutlich geringer als in den Fermenterhalten. In Deinkingschlämmen reichern sich die Mineralöle in der Regel an, so dass hier kürzerkettige Mineralöle in einem Bereich vergleichbar mit bedruckten Tageszeitungen zu finden sind.

Da Papierschlämme allerdings nur als Co-Substrat (analog zu bedruckten Papierprodukten, Speiseresten u.a.) eingesetzt werden, spielt eine geringfügige Grenzwertüberschreitung oder leicht erhöhte Schadstoffkonzentration im Papierschlamm für den gesamten Fermenterinhalt nur eine Rolle, wenn der Fermenterinhalt bereits erhöhte Konzentrationen an Schwermetallen aufweist. Es empfiehlt sich vor Zugabe des Papierschlammes Schwermetalle und Schadstoffe zu bestimmen, um mögliche Hemmungen im Fermenter und zu hohe Schadstoffgehalte in den Fermenterrückständen auszuschließen.

### Gasertrag

Eine erste Einschätzung des Gasertrags und eine Vergleichbarkeit der untersuchten Impfsubstrate konnte mittels Batchversuche durchgeführt werden. Jedoch sind dabei keine Wechselwirkungen und Einflüsse berücksichtigt, die bei einer kontinuierlichen Zugabe von Papierschlamm entstehen könnten. Deinkingschlämme weisen meist einen hohen Anteil an mineralischen Bestandteilen, wie Carbonaten, auf. Bei kontinuierlicher Zugabe ist eine Veränderung der Pufferkapazität und somit des pH-Wertes zu erwarten. Mögliche Auswirkungen auf die Prozessstabilität der jeweiligen Fermenter sollten vor einem großtechnischen Einsatz in kontinuierlichen Technikumsanlagen untersucht werden, um eine Störung in den MBA's zu vermeiden.

Beim Einsatz von Papierschlämmen in einer Feststoffvergärung sind ebenfalls mögliche Einflüsse auf die Stapelbarkeit und die Struktur des eingebrachten Materials zu berücksichtigen. Jedoch ist aufgrund der geringen Mengen an

Papierschlamm, welche eingesetzt werden könnten nur mit einer geringen Beeinflussung zu rechnen.

Ebenso liefern die in Kap. 6.5. ermittelten Gaserträge eine gute Möglichkeit zur Abschätzung des Gasbildungspotentials von Papierschlämmen. Zur besseren Einordnung der ermittelten Biogas- und Methanerträge sollen diese mit Standardwerten aus der Literatur verglichen werden. Der Biogasertrag von Bioabfall weist nach KTBL [FNR07] einen mittleren TS-Gehalt von 40 % und einen mittleren oTS Wert von 50 % auf. Der Biogasertrag wird mit 615 l<sub>N</sub>/kg<sub>oTS</sub> und der Methangehalt mit 60 % angegeben. Speisereste mit mittleren Fettgehalten werden mit 16 % TS, 87 % oTS und 680 l<sub>N</sub>/kg<sub>oTS</sub> sowie einem Methangehalt von 60 % angegeben. Um diese Werte mit den Biogaserträgen von Papierschlämmen nach 20 Tagen vergleichen zu können wird ein Abbaugrad nach 20 Tagen von 87 % unterstellt. Dies entspricht dem mittleren Abbaugrad von Papierschlämmen in 20 Tagen (vgl. **Abbildung 23**).

In **Tabelle 9** sind die Biogaserträge nach 20 Tagen dargestellt. Die durchschnittlichen Biogaserträge der Papierschlämme (bezogen auf oTS) erreichen 46 % - 64 % des Biogasertrags aus Bioabfall und 42 % - 58 % des Biogasertrags aus Speiseresten. In der Praxis ist eine Betrachtung der Biogaserträge auf Frischmasse bezogen ebenfalls wichtig. Je feuchter das Substrat ist, desto mehr Wasser wird in die Biogasanlage eingebracht. Dies beeinflusst das Nutzvolumen des Fermenters sowie die Energie, welche zum Aufheizen des Fermenters benötigt wird. Bei der Feststoffvergärung spielt außerdem die Stapelbarkeit des Substrats eine Rolle. Aus diesem Grund wird hier der TS-, oTS-Gehalt und der Biogasertrag bezogen auf die Frischmasse ebenfalls verglichen.

Die Ergebnisse zeigen, dass die durchschnittlichen Biogaserträge der einzelnen Schlammarten zwar 20 bis 50 % unterhalb derjenigen von Bioabfall und Speiseresten liegen. Die Spannweite der Papierschlämme ist allerdings so groß, dass zahlreiche Papierschlämme, insbesondere Primärschlämme so hohe Gaserträge aufweisen, dass sie mit Bioabfall und Speiseresten vergleichbar sind.

Darüber hinaus ist auch zu berücksichtigen, dass selbst die sehr gut vergärbaren Bioabfälle und Speisereste stark schwankende Biogaserträge aufweisen können, so dass bei einer Co-Vergärung von Papierschlämmen im Einzelfall die Gesamtsituation und der gesamte Vergärungs-Eintrag zu prüfen sind.

**Tabelle 9: Biogaserträge von Papierschlämmen, Speiseresten und Bioabfall nach 20 Tagen im Vergleich**

	Biogasertrag (20 Tage)				Methan- gehalt [%]	TS [%]	oTS [%]
	[l <sub>N</sub> /kg oTS]		[l <sub>N</sub> /kg FM]				
	Mittel- wert	Spann- weite	Mittel- wert	Spann- weite			
Bioabfall	535		107		60%	40%	50%
Speisereste	592		82		60%	16%	87%
Deinkingschlamm	246	224 - 372	51	46 - 57	59%	64%	33%
Primärschlamm	289	132 - 555	70	8 - 110	54%	36%	60%
Bioschlamm	343	206 - 656	45	3 - 80	59%	23%	65%

Des Weiteren sollten in weiteren Forschungsarbeiten mögliche Einflüsse auf die Durchmischbarkeit, die Bildung von Schwimm- und Sinkschichten in einem kontinuierlichen Prozess untersucht werden. Eine Beeinflussung der Rührbarkeit und eine damit verbundene Veränderung des Stromverbrauchs der Rühraggregate ist ebenso wie eine Beeinflussung der Fermentertemperatur und den dadurch veränderten Heizungsbedarf durch den Eintrag von sehr wasserhaltigen Papierschlämmen (besonders Bioschlämme) zu berücksichtigen. Nur so ist eine Übertragbarkeit der hier vorgestellten Ergebnisse auf großtechnische Anlagen möglich.

---

## Hemmungen

Die Untersuchungen zeigen, dass durch die Zugabe von Papierschlamm grundsätzlich keine signifikante Hemmung auf die Vergärung festzustellen ist. Dies trifft auf die Dosierungen von 25 % bis 100 % Organik aus Papierschlamm zu. In Variante 3 konnten vereinzelt Ausreißer beobachtet werden, welche eine Hemmung vermuten lassen können. Dies sollte in weiteren Forschungsarbeiten gezielt weiter analysiert werden.

Wie in Kap. 6.6 ebenfalls dargestellt, hat das Impfsubstrat einen Einfluss auf die Biogasbildungskinetik von Cellulose. Tendenziell kann anhand der ersten Untersuchungen festgestellt werden, dass durch die Zugabe von Papierschlämmen eine längere lag-Phase zunächst auf einen geringfügig verzögerten Abbau hinweist, dann aber das Biogas mit einer schnelleren Geschwindigkeit gebildet wird. Um eine Übertragbarkeit der Ergebnisse weiter zu optimieren, sollten in weiteren Forschungsarbeiten die gleichbleibende Qualität und Homogenität des Impfsubstrats verbessert werden. Weiterer Forschungsbedarf ist auch hinsichtlich verschiedener Einflussparameter, wie Lagerungstemperatur und -dauer des Impfsubstrats auf den entwickelten Hemmtest notwendig.

Zur Validierung der bisherigen Ergebnisse sind weitere Versuchsreihen bezüglich des Hemmstofftests notwendig, um eine bessere Bewertung der Hemmwirkung zu ermöglichen. Dabei sollten die Ergebnisse des Hemmstofftests auch mit den Ergebnissen aus den kontinuierlichen Versuchen zur Bewertung des Gasertrags abgeglichen werden. Außerdem sollten durch weitere Hemmstoffversuche die Anzahl der analysierten Proben erhöht werden. Dadurch könnten dann bessere Aussagen zur Hemmung hinsichtlich der erfassten Parameter getroffen werden.

Die Möglichkeit einer Aufkonzentration von potentiell hemmenden Stoffen bei kontinuierlicher Zugabe sowie eine mögliche Adaption der Fermenterbiologie an diese Stoffe sollte ebenfalls untersucht werden.

---

## 6.8 Arbeitspaket 8: Wirtschaftliche und ökologische Auswirkungen

### Energieeffizienz und Klimabilanz

Eine Verwertung von Papierschlämmen in Kompostieranlagen ist energetisch ungünstig und verursacht hohe CO<sub>2</sub>-Emissionen, da in der Regel zwangsbelüftet und durch den Abbau der organischen Substanz CO<sub>2</sub> ohne Nutzung des Energiepotentials freigesetzt wird.

Energetisch deutlich günstiger ist die Vergärung. Laut Biomasseverordnung

---

zählen in Deutschland Klärschlämme zu den „Nicht als Biomasse anerkannten Stoffen“ (BiomasseV § 3). Deshalb wird die Stromerzeugung aus Biogas, das in Klärschlamm verwertenden Anlagen gewonnen wird, laut Erneuerbarem Energie Gesetz (EEG) nach den Sätzen für Klärgas und nicht nach den höheren Sätzen für Biomasse vergütet. Da deshalb nur geringe Vergütungssätze für Strom gezahlt werden und eine Genehmigung für die Ausbringung der Gärreste sehr unsicher und aufwändig ist, ist ein Einsatz von Papierschlämmen in reinen Biomasse-Vergärungsanlagen (landwirtschaftliche Biogasanlagen und Bioabfallverwertungsanlagen mit Vergärungsstufe) wenig interessant.

---

#### **Kaskadennutzung**

Papierschlämme sind Reststoffe, die aufgrund ihrer heterogenen Zusammensetzung schlecht für eine stoffliche Verwertung und aufgrund des geringen Heizwerts ebenfalls schlecht für eine energetische Verwertung geeignet sind. Durch eine Co-Vergärung können Papierschlämme jedoch wieder einer weiteren Kaskadennutzung zugänglich gemacht werden. Dadurch kann der energetische Inhalt der Papierschlämme trotz des hohen Wassergehalts und des geringen Heizwertes noch energetisch genutzt werden. Der produzierte Strom kann eingespeist werden oder ebenso wie die entstehende Abwärme für den Betrieb der MBA und der Fermenter genutzt werden.

---

#### **Co-Vergärung von Papierschlämmen in MBA's**

Da Papierschlämme (Primär-, Deinking- und Bioschlamm) niederkalorisch sind, und einen hohen biogenen Anteil aufweisen, eignen sie sich sehr gut für eine Co-Vergärung in MBA's. Das enthaltene Kalziumkarbonat kann darüber hinaus zur Stabilisierung des biologischen Prozesses beitragen. Der hohe Wassergehalt stört im Gegensatz zu anderen Verwertungswegen nicht. Da in vielen Mechanisch-Biologischen Anlagen (MBA) noch freie Kapazitäten vorhanden sind, besteht hier ein großes Potenzial für den Einsatz von Papierschlämmen als Co-Substrat.

---

#### **Wirtschaftlichkeit der Co-Vergärung von Papierschlämmen**

Im Vergleich zu anderen Entsorgungswegen weist eine Co-Vergärung von Papierschlämmen mit 30 bis 80 €/t mittlere Entsorgungskosten auf. Da die Entsorgung von Deinkingschlämmen in der Regel mit geringeren bzw. vergleichbaren Kosten verbunden ist, dürfte aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten eine Co-Vergärung von Deinkingschlämmen wenig attraktiv sein (siehe **Abbildung 32**). Lediglich wenn die Entsorgungssicherheit des bestehenden Entsorgungsweges gefährdet ist, dann sollte eine Co-Vergärung in Erwägung gezogen werden.

Bei zahlreichen Primärschlämmen und bei einigen Bioschlämmen können die bestehenden Entsorgungskosten jedoch so hoch sein, dass sich eine Co-Vergärung in jedem Fall rechnet. Dadurch ist für diese Papierschlämme eine Co-Vergärung wirtschaftlich.

---

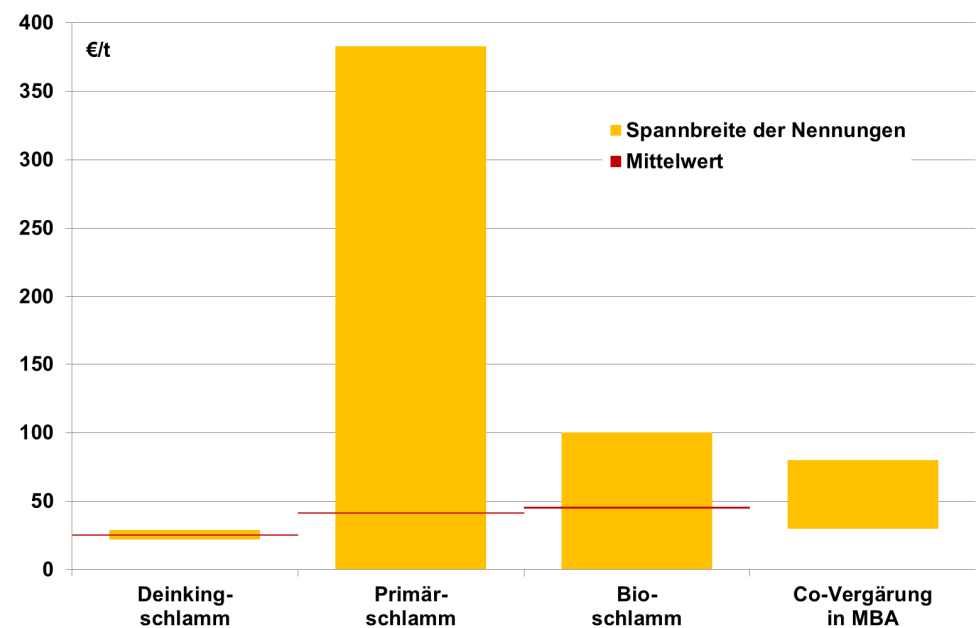


Abbildung 32: Entsorgungskosten

## 6.9 Diskussion der Ergebnisse

**Zielerreichung** Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht. In der 1. Phase des Projekts konnten alle Ergebnisse erreicht werden, die im Antrag als Ziele formuliert wurden.

**Zeithorizont** Zu Beginn des Projekts traten jedoch bei der Beschaffung und Inbetriebnahme des Gas Production System-ANKOM RF erhebliche Probleme auf, so dass die Arbeiten zu den Hemmversuchen erst zu einem späteren Zeitpunkt gestartet werden konnten. Da deshalb die praktischen Arbeiten bis zum Ende des Projekts dauerten und erst Ende April 2015 abgeschlossen werden konnten, verzögerte sich die entsprechende Ergebnisauswertung. Aus diesem Grunde war es uns nicht möglich, bereits bei der Antragstellung der 2. Phase im März 2015 alle Untersuchungsergebnisse entsprechend darzustellen.



## 6.10 Ökologische, technologische und ökonomische Bewertung der Ergebnisse

**Wirtschaftlichkeit (ökonomische Bewertung)** Im Vergleich zu anderen Entsorgungswegen liegt eine Co-Vergärung von Papierschlämmen im mittleren Kostenbereich. Damit kann sie für die Entsorgung von zahlreichen Primär- und Bioschlämmen eine wirtschaftlich attraktive Alternative darstellen. Berücksichtigt man darüber hinaus auch Einsparungen bzw. Gewinne durch eine Nutzung der Biogaserträge, so erhöht sich die Wirtschaftlichkeit dieses Entsorgungsweges deutlich, so dass er auch für Deinking-schlämme interessant sein könnte.

---

**Technologische Bewertung** Bioschlämme weisen nennenswerte Nährstoffgehalte auf, so dass sie sehr gut für eine Vergärung geeignet sind. Aufgrund des hohen Kohlenstoffgehalts eignen sich Deinking- und Primärschlämme sehr gut als Co-Substrat bei einer Vergärung.

Entgegen den ursprünglichen Erwartungen weisen alle Schlammarten geringe Schwermetall- und Schadstoffgehalte auf. Da Papierschlämme als Co-Substrat nur anteilig zu sonstigen Gärsubstraten eingesetzt werden, spielt eine leicht erhöhte Schadstoffkonzentration im Papierschlamm für den gesamten Fermenterinhalt keine Rolle mehr. Deshalb ist es wichtig, im konkreten Einzelfall, Schwermetalle und Schadstoffe zu bestimmen, um mögliche Hemmungen im Fermenter und zu hohe Schadstoffgehalte in den Fermenterrückständen auszuschließen.

Bezüglich Gasertrag und Hemmwirkung haben die durchgeführten Batch-Versuche gezeigt, dass die Papierschlämme potenziell sehr gut für eine Co-Vergärung geeignet sind. Dies sollte jedoch durch weiterführende kontinuierliche Labor- und Technikumsversuche bestätigt werden.

---

**Ökologische Bewertung (Umweltentlastung)** Durch eine Nutzung der heterogenen und heizwertarmen Papierschlämme können konventionelle Brennstoffe eingespart werden. Durch eine zusätzliche Einsparung von Trocknungsenergie (aufgrund des hohen Wassergehalts müssen Papierschlämme für eine energetische Verwertung zusätzlich getrocknet werden) können nennenswerte Mengen an CO<sub>2</sub> eingespart werden.

Mit einer Co-Vergärung ist eine verbesserte Kaskadennutzung der Papierschlämme möglich. Durch die Einsparung von konventionellen Brennstoffen und CO<sub>2</sub> ist mit den Projektergebnissen eine nennenswerte zusätzliche Umweltentlastung möglich.

---

## 6.11 Verbreitung der Ergebnisse

### Erfolgte Veröffentlichungen, Messe- bzw. Vortragspräsentationen

Während der 1. Phase des Projekts konnten erste bzw. umfangreiche Zwischenergebnisse des Projekts bei folgenden Foren, Seminaren und Symposien vorgestellt werden:

Demel I.

Co-Vergärung von Papierschlämmen in mechanisch-biologischen Anlagen  
Penig: Umweltausschuss des VOP und VNP am 29. April 2015 bei Schoeller Technocell in Penig

M. Walz, C. Hentschke, A. Loewen, Ch. Bienert  
Application of paper sludge for co-fermentation in MBT  
Hannover: Waste-to-Resources am 5.5. – 7.5.2015

C. Hentschke, M. Walz, C. Bienert  
Co-Vergärung von Reststoffschlämmen aus der Papierindustrie – Auswirkungen auf den Vergärungsprozess und die Biogasausbeute  
München: PTS-Umweltsymposium PTS – WU 1508 am 6./7.5.2015

Ch. Bienert, C. Hentschke, M. Walz,  
Co-Vergärung von Reststoffschlämmen aus der Papierindustrie  
München: PTS-Fachseminar „Neue biogene Rohstoffe, Wertschöpfung aus Reststoffen“ PTS – RK 1526 am 7./8.7.2015

M. Walz, C. Hentschke, A. Loewen, Ch. Bienert  
Application of paper sludge for co-fermentation in MBT  
München: ia GmbH – Wissensmanagement und Ingenieurleistungen  
<http://www.ask-eu.de/>

### Geplante Veröffentlichungen, Messe- bzw. Vortragspräsentationen

Nach Abschluss der 1. Phase des Projekts sind Publikationen in folgenden Medien geplant:

- PTS Homepage (August/September 2015)
- HAWK Homepage
- PTS-News
- Wochenblatt für Papierfabrikation
- Einschlägiger Zeitschrift der Umwelttechnik oder Abfallwirtschaft, z. B. Müll und Abfall, wlb, wwt oder UmweltMagazin

Darüber hinaus sollen die Ergebnisse auf einschlägigen Seminaren, Tagungen und Messen vorgestellt werden:

- IFAT 2016 (Stand der PTS)
- Biogastagung in Dresden 2017
- Waste-to-Resources 2017

## 7 Fazit

### **Vorhabenser- gebnisse**

In der ersten Phase des Forschungsprojekts (05.05.2014 – 04.05.2015) wurden unterschiedliche Papierschlämme auf ihre Zusammensetzung und ihre Eignung für eine Co-Vergärung untersucht.

Anhand von standardisierten Analysemethoden konnte festgestellt werden, dass die Papierschlämme geringe Schwermetallgehalte aufweisen. Auch die Mengen an chlororganischen Verbindungen und Mineralölen lagen in einem Bereich, wie sie auch im Fermenterinhalt von Vergärungsanlagen zu finden sind. Lediglich in den Deinkingschlämmen waren höhere Mineralölgehalte zu finden, überschritten aber nicht die Konzentrationen von bedrucktem Papier.

Auf der Basis von angepassten Vergärungs- und Hemmstofftests konnte außerdem festgestellt werden, dass die Gaserträge teilweise hoch sind und durch Zusatz von Papierschlamm keine eindeutige Hemmung bei der Vergärung festzustellen ist.

---

### **Zukünftige, für nötig erachtete Arbeiten**

Nachdem festgestellt werden konnte, dass die Papierschlämme grundsätzlich für eine Co-Vergärung sehr gut geeignet sind, sollten in der nächsten Phase durch labortechnische Untersuchungen die praktische Umsetzbarkeit einer Co-Vergärung von papiertechnischen Schlämmen untersucht werden. Dazu sollten die Batchversuche als kontinuierliche Versuche fortgesetzt werden. Damit soll geklärt werden, ob auch in einem praktischen Betrieb die festgestellten positiven Potenziale zur Co-Vergärung von Papierschlämmen überhaupt umgesetzt werden können. Außerdem stellen sich Fragen zur Praktikabilität und zum Handling des Papierschlammeinsatzes. Des Weiteren sollte der Mineralölgehalt in den einzusetzenden Deinkingschlämmen weiterhin beobachtet werden. Damit soll eine Überführung in den großtechnischen Maßstab in einer konventionellen MBA sichergestellt werden.

Außerdem sollte anhand der Basisuntersuchungen und weitergehender Untersuchungen ein Schnell-Bewertungssystem aufgebaut werden, mit dem sichergestellt werden soll, ob ein bestimmter Schlamm der Papierindustrie für eine Co-Vergärung geeignet ist. Dieses System soll auch auf andere Schlämme und Rückstände anwendbar sein.

In einer weiteren dritten Phase sollten die Ergebnisse und Erkenntnisse großtechnisch in einer Pilot- bzw. Demonstrationsanlage umgesetzt werden.

---

## 8 Literaturverzeichnis

- [Amm83] DIN 38406-5:1983-10: *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs (E5)*. Beuth Verlag, 1983.
- [Bay12] BAYR S., RINTALA J.: *Thermophilic anaerobic digestion of pulp and paper mill primary sludge and co-digestion of primary and secondary sludge*. Water research. Seiten 4713-4720, 46 2012.
- [Bfr12] N.N.: *Bestimmung von Kohlenwasserstoffen aus Mineralöl (MOSH und MOAH) oder Kunststoffen (POSH, PAO) in Verpackungsmaterialien und trockenen Lebensmitteln mittels Festphasenextraktion und GC-FID*. Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) 2012. <http://www.bfr.bund.de/cm/343/bestimmung-von-kohlenwasserstoffen-aus-mineraloel-oder-kunststoffen.pdf>.
- [Bie92] BIENERT CH.: *Abfallwirtschaftliche Untersuchungen der Reststoffe der bayerischen Papierfabriken*. München: PTS-Verlag 1994, PTS-Forschungsbericht PTS-FB 06/92.
- [Bie94] BIENERT CH.: *Untersuchungen der Verwertungsmöglichkeiten von Schlämmen aus der Papierindustrie*. München: PTS-Verlag 1994, PTS-Forschungsbericht PTS-FB 12/94.
- [Bie95] BIENERT CH., MURR J.: *Verwertung der Reststoffe aus der papiererzeugenden Industrie in Bayern*. München: PTS-Verlag 1995. PTS-Forschungsbericht PTS-FB 04/95.
- [BMU13] <http://www.bmu.de/detailansicht/artikel/mechanisch-biologische-abfallbehandlungsanlagen/>. Zugriff am 18.03.2013
- [Bru89] BRUGGER G.: *Probleme der Schlammverwertung aus der Sicht des Bodenschutzes*. Industrieabwasser -, 6 – 10, 1989.
- [Car10] CARDELL L.: *Anaerobic digestion of pre-treated biological sludge from pulp and paper industry using heat, alkali and electroporation*, University of Linköpings, 9.6.2010.
- [Dem12] DEMEL I., KAPPEN J., KERSTEN A., PUTZ H.J.: *Bewertung von Maßnahmen zur Problemlösung von Mineralöl in Verpackungspapieren und Karton*. Schlussbericht INFOR-Projekt 155, PTS/PMV, Dezember 2012.
- [Deu11] DEUBELEIN D., STEINHAUSER A.: *Biogas from Waste and Renewable Resources. An Introduction*. WILEY-VCH Verlag, 2011.
- [Du14] DU Z. M., WU Q., ZHANG X. Q.: *Methanogenic Performance of Pulp and Paper Mill Sludge Using Anaerobic Digestion Process*, Applied Mechanics and Materials Vols. 675-677 (2014) pp 680-684, Trans Tech Publications, Switzerland, 2014.
- [Ede12] EDER, BARBARA (HRSG.): *Biogas Praxis. Grundlagen, Planung, Anlagenbau, Beispiele, Wirtschaftlichkeit*. Umwelt.ökobuch Verlag Stauf. 5. Auflage, 2012. S. 85 - 90.
- [Eli07] ELLIOT A., MAHMOOD T.: *Pretreatment technologies for advancing anaerobic digestion of pulp and paper biotreatment residues*, Water research 41 (2007), 4273-4286, published on Elsevier Ltd., 2007.

- [FNR05] FNR (HRSG): *Handreichung. Biogasgewinnung und -nutzung*. Gülzow, 2005.
- [FNR07] KTBL, FNR (HRSG.): *Faustzahlen Biogas. Methoden zur Ermittlung der Gasausbeute*. Seiten 60 – 61, 2007.
- [Gro10] GROB K.: *Manuelle“ MOSH-/MOAH-Methode: Ansatz Grundböck*. Vortrag beim Workshop „Mineralölanalytik im Lebensmittelbereich“, Zürich, 2010.
- [GV01] DIN EN 12879:2001-02: *Charakterisierung von Schlämmen – Bestimmung des Glühverlustes der Trockenmasse*. Deutsche Fassung. Beuth Verlag. 2001.
- [Hag13] HAGELQVIST, ALINA: *Sludge from pulp and paper mills for biogas production*, Faculty of Health, Science and Technology, Environmental and Energy Systems, DISSERTATION, Karlstad University Studies, 2013.
- [Ham00] HAMM U.: *Final fate of waste from recovered paper processing and nonrecycled paper products*. in: Götsching, L. und Pakarinen, H. (Hrsg.) *Papermaking Science and Technology Book 7 (2000) Recycled Fiber and Deinking*, Fapet Oy, Helsinki, 2000.
- [Hen15] HENTSCHE C., WALZ M., BIENERT C.: *Co-Vergärung von Reststoffschlämmen aus der Papierindustrie – Auswirkungen auf den Vergärungsprozess und die Biogasausbeute*. in: PTS-Umweltsymposium am 6./7.5.2015, PTS München 2015.
- [Hof88] HOFFMANN H.-J., BÜHLER-NEIENS G., LASCHKA D.: *AOX in Schlämmen und Sedimenten – Bestimmungsverfahren und Ergebnisse*. *Vom Wasser* 71, 125 – 134, 1988.
- [Jun14] JUNG H., KAPPEN J., HESSE A., GÖTZ B.: *Rückstandsumfrage 2013 – Aufkommen und Verbleib der Rückstände aus der Zellstoff- und Papierindustrie*. *Wochenblatt für Papierfabrikation*. Seiten 628-630, 10 2014.
- [Kal09] KALTSCHMITT, MARTIN; HARTMANN, HANS u. HOFBAUER, HERMANN (HRSG.): *Energie aus Biomasse. Grundlagen, Techniken und Verfahren*. Springer Verlag. 2. Auflage. 2009. S.881 ff.
- [Kar10] KARLSSON, R.: *Anaerobic Digestion of biological sludge from the pulp and paper industry*, Linköping University, Department of Thematic Studies, Water and Environment, Linköping, 2010.
- [Kar11] KARLSSON A., TRUONG X., GUSTAVSSON J., SVENSSON B., NILSSON F. and EJLERTSSON J.: *Anaerobic treatment of activated sludge from Swedish pulp and paper mills - biogas production potential and limitations*, *Environmental technology*, (32), 14, 1559-1571, 2011.
- [Klä91] N.N.: *Klärschlamm: Drei Schritte vom Abfall zum Wirtschaftsgut*. *Wasser, Luft und Boden* -, 74 – 76, 3 1991.
- [Klä92] N.N.: *Bericht gemäß Artikel 17 der EG-Richtlinie 86/278/EWG über die Klärschlammverwertung in der BRD*. *Umwelt* -, 3 – 11, 9 1992.
- [Ket11] KETELSEN K.: *Stand der Restabfallvergärung in Deutschland – Anlagen, Erfahrungen, Optimierungsansätze*. Vortrag auf der 8. Biogastagung Dresden – Biogas aus Abfällen und Reststoffen, 28.-29.9.2011.

- [Lan12] LANGHANS, G. ET AL.: *Trockenvergärung - neue Erkenntnisse zur optimalen Prozessführung*. in: Schriftenreihe Umweltingenieurwesen, Band 32. Tagungsband. 6. Rostocker Bioenergieforum.14.-15.06.2012, S. 407ff.
- [Las89] LASCHKA D., BRAUN F., KALBFUS W., METZNER G.: *Schadstoffe im Klärschlamm*. Korrespondenz Abwasser 36, 706 – 713, 6 1989.
- [Lin11] LIN Y., WANG D., LI Q., HUANG L.: *Kinetic study of mesophilic anaerobic digestion of pulp & paper sludge*, Biomass and Bioenergy. Seiten 4862-4867, 35 2011.
- [Lin12] LIN Y., WANG D., LIANG J., LI G.: *Mesophilic anaerobic co-digestion of pulp and paper sludge and food waste for methane production in a fed-batch basis*. Environmental technology, 33. Jg. Seiten 2627-2633, 23 2012.
- [Mer92] MERTSCH V.: *Anforderungen an die Reinheit von Flockungsmitteln*. Abwassertechnik 43, 16 – 18, 1 1992.
- [Mer93] MERKEL D., MATTER Y.: *Pflanzennährstoff und Schwermetallgehalte niedersächsischer Klärschlämme*. Korrespondenz Abwasser 40, 1942 – 1945, 12 1993.
- [Mer94] MERKEL D., MATTER Y.: *Klärschlammuntersuchungen aus Niedersachsen, II. Untersuchungen chlorierter Kohlenwasserstoffe 1990 – 1991*. Korrespondenz Abwasser 41, 76 – 81, 1 1994.
- [Mey14] MEYER T., EDWARDS E. A.: *Review Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastewater and sludge*, Water research 65 (2014) 321-349, Science Direct, published on Elsevier Ltd., 2014.
- [Mun12] MUNDHENKE RUTH: *Nachhaltiges Wassermanagement am Industriepark Höchst*, Vortrag beim PTS-Fachseminar Betrieb biologischer Reinigungsanlagen – energieeffiziente und moderne Reinigungskonzepte, München, 9.10.2012.
- [Ni05] DIN ISO 14256-2:2006-07: *Bodenbeschaffenheit- Bestimmung von Nitrat, Nitrit und Ammonium in feldfrischen Böden nach Extraktion mit Kaliumchloridlösung- Teil 2: Automatisiertes Verfahren mittels segmentierter Durchflussanalytik*. Deutsche Fassung. Beuth Verlag. 2005.
- [Par12] PARAMESWARAN P., RITTMANN BE.: *Feasibility of anaerobic co-digestion of pig waste and paper sludge*, Bioresour Technol. 2012 Aug 15;124C:163-168. doi: 10.1016/j.biortech.2012.07.116. [Epub ahead of print].
- [Pol93] POLETSCHNY H.: *Sollte Klärschlamm landwirtschaftlich verwertet werden?* Wasser-Abwasser-Praxis 2, 214 – 215, 3 1993.
- [Pri14] PRIADI C., WULANDARI D., RAHMATIKA I., MOERSIDIK S. S.: *Biogas Production in the Anaerobic Digestion of Paper Sludge*, Science Direct, APCBEE Procedia 9 (2014) 65-69, © 2014 Cindy Priadi, Published by Elsevier B. V.
- [Rei89] REIMANN D.O.: *Heizwert und Schwermetalle aus Klärschlamm*. Beiheft zu Müll und Abfall 28, Klärschlamm Entsorgung. Berlin: Erich Schmidt Verlag 1989.

- [Sol93] SOLMAZ S., JUNGHAHN L.: *Foerbraenning av slam enda framtida alternativet*. Svensk papperstidning/Nordisk Cellulosa 96, 22 – 24, 3 1993.
- [Ste90] STEINER A.: *Klärschlammensorgung in Bayern*. Korrespondenz Abwasser 37, 1030 – 1036, 9 1990.
- [Str91] STROBEL C.L.: *Development of residuals management at inland container's Newport recycle mill*. TAPPI Environmental Conference, Proceedings 747 – 760, 1991.
- [Sze09] SZEINBAUM, NADIA: *Assessment of Anaerobic Treatment of Select Waste Streams in Paper Manufacturing Operations*, A Thesis Presented to The Academic Faculty, Georgia Institute of Technology, May 2009.
- [Sze11] SKENE, GORDON D.: *MicroSludge at Pulp Mills - Wastewater Sludge to Bioenergy*, Presentation at TAPPI Bioenergy & Bioproducts Conference, March 16, 2011, Atlanta GA.
- [TS01] DIN EN 12880:2001-02: *Charakterisierung von Schlämmen - Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehalts*. Deutsche Fassung. Beuth Verlag. 2001.
- [TUD13] [http://tu-dresden.de/die\\_tu\\_dresden/fakultaeten/fakultaet\\_maschinenwesen/ifvu/tvu/dateien/skripte/entsorgungstechnik/Kap6\\_3BioMBA.pdf](http://tu-dresden.de/die_tu_dresden/fakultaeten/fakultaet_maschinenwesen/ifvu/tvu/dateien/skripte/entsorgungstechnik/Kap6_3BioMBA.pdf). Zugriff: am 18.03.2013
- [Twi00] TWISTL, GABRIELE, RÖHRICHT, CHR.: *Erfassung des Potentials an land- und forstwirtschaftlicher Biomasse zur stofflich/energetischen Nutzung für unterschiedliche Verwaltungseinheiten des Freistaates Sachsen*, Schriftenreihe der sächsischen Landesanstalt für Landwirtschaft, Heft 2, 5. Jahrgang, 2000.
- [VDL15] VDLUFA: *Auswertung Ringversuch Biogas 2014. Qualitätssicherung für die NIRS/NIT-Analytik*. Kassel. April 2015.
- [Woo08] WOOD, NICHOLAS: *Pretreatment of Pulp Mill Wastewater Treatment Residues to Improve Their Anaerobic Digestion*, Thesis, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, University of Toronto, 2008.
- [Xu09] XU C., LANCASTER J.: *Treatment of Secondary Pulp and Paper Sludge for Energy Recovery*. Energy Recovery, Eds. Edgard DuBois and Arthur Nercier, Nova Science Publishers, Inc., New York, 2009. pp. 187-212.
- [Zei12] ZEIFANG, MARKUS: *Trocken- und Nassfermentation im Vergleich, Verfahren, Stärken und Schwächen*. MPE Energietechnik GmbH Leipzig. Vortrag auf der 2. Norddeutschen Biogas-Tagung, Hildesheim. 10.-12.06.2012.
- [Zil90] ZILLICH G.: *Zielvorgaben für eine ordnungsgemäße Klärschlammensorgung heute und für die Zukunft*. Korrespondenz Abwasser 37, 1007 – 1009, 9 1990.
- [Zob12] Telefonische Auskunft Biogasanlage Zobes, 24.10.2012