



Grünschnitt

Die Erschließung von alternativen und regenerativen Rohstoffquellen zur Bereitstellung von erneuerbaren Energieträgern und Wertstoffen, gewinnt durch den rasant voranschreitenden Klimawandel immer mehr Bedeutung. Das weltweit steigende Bevölkerungswachstum und die Notwendigkeit, den Einsatz fossiler Brennstoffe zu reduzieren, führen zu vermehrten Entwicklungsaktivitäten im Bereich der Nutzung alternativer Rohstoffquellen. Der Bedarf an Wertstoffen ist dabei vielfältig. Ein Wertstoff, der im Rahmen der Bioökonomie eine Schlüsselposition einnimmt, ist der Wasserstoff.

Die Etablierung einer nachhaltigen Wasserstoffwirtschaft entspricht sowohl aus energetischer als auch stofflicher Perspektive den europäischen Klimaschutzziele. Speziell die Produktion von Biowasserstoff gilt als vielversprechender Ansatz, da die Technologie im Vergleich zur konventionellen Wasserstoff-Produktion, z.B. der Dampfreformierung aus Erdgas, über ein hohes CO₂-Minderungspotential verfügt. Wasserstoff ist ein chemischer Grundstoff, der vielfältig eingesetzt wird, unter anderem in der Stickstoffdüngerproduktion, in Brennstoffzellen oder zur Herstellung synthetischer Kraftstoffe.

Die Produktion von grünem Wasserstoff aus Reststoffströmen mit einer sehr guten CO₂-Bilanz, war das Ziel des Teilprojektes Grünschnitt. Die Bearbeitung erfolgte durch **HoSt BV**, der **WESSLING GmbH** und dem Forschungsteam

der **FH Münster** unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Christof Wetter und Dr.-Ing. Elmar Brüggling. Die Projektleitung übernahm Tobias Weide, Arbeitsgruppenleiter: Abwasser- und Umwelttechnik.

Stoffliche Nutzungsmöglichkeiten und Potentiale verschiedener Reststoffströme

Zu Beginn des Teilprojektes Grünschnitt wurden zahlreiche Rest- und Abfallströme sowie mögliche Verfahren zur Gewinnung von Wertstoffen identifiziert und gesammelt. Ein möglicher Wertstoff, der zum Beispiel durch die thermochemische Vorbehandlung von lignocellulosehaltigen Reststoffen (wie z.B. Stroh) gewonnen werden kann, ist Zucker, wie bspw. Saccharose, Glucose, Fructose, Lactose, Galaktose oder Maltose. Zucker werden neben dem Einsatz als Süßungsmittel, auch als Grundstoff in der Aroma-Produktion oder in der chemischen Industrie eingesetzt. Als lignocellulosehaltige Reststoffe eignen sich im deutsch-niederländischen Projektgebiet u.a. diverse Arten von Stroh, Astschnitt und Laub an. Insbesondere die Expertise der **WESSLING GmbH** durch die Zuckanalytik der Aufschlussprodukte hat wesentlich zur Bewertung dieser Verwertungsmöglichkeit beigetragen. Im Projektverlauf erwies sich dieses Verfahren als grundsätzlich möglich, jedoch mit einem sehr hohen energetischen Aufwand verbunden und

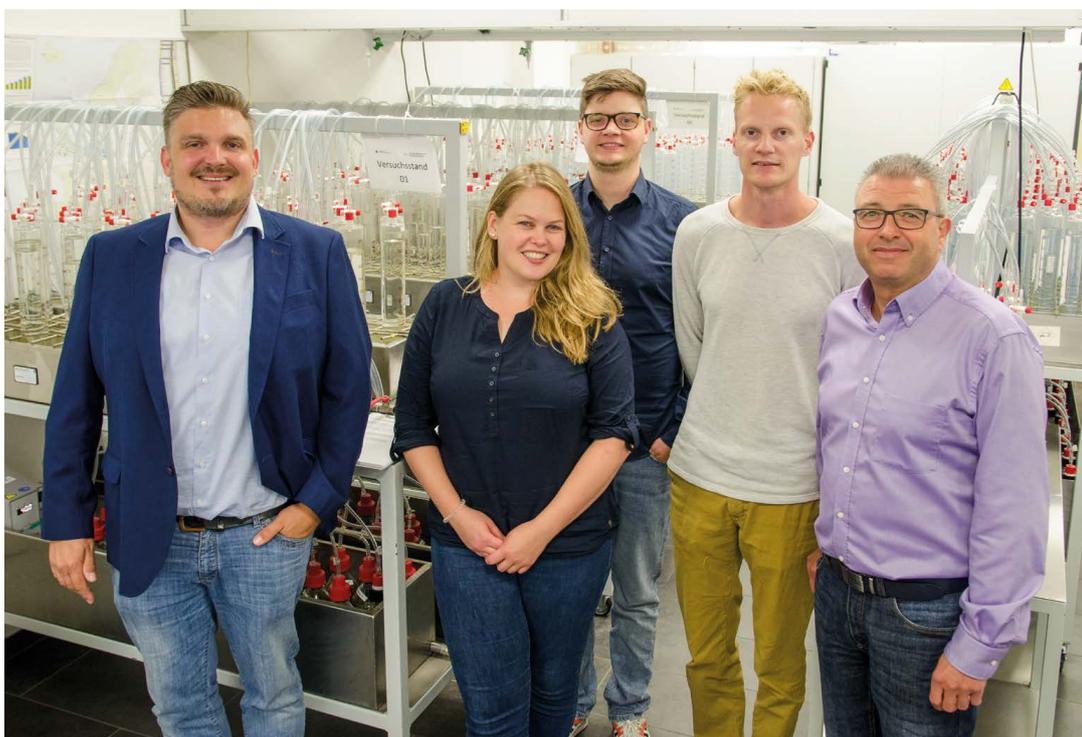


Abbildung 1:
Die Projektpartner von links nach rechts: Dr.-Ing. Elmar Brüggling (FH Münster), Marion Schomaker (FH Münster), Tobias Weide (FH Münster), Gijs Olde Loohuis (HoSt BV), Carsten Lammers (WESSLING GmbH)

daher nicht wirtschaftlich darstellbar. Deshalb wurden alternative stoffliche Nutzungspfade entwickelt. Einer dieser alternativen Nutzungspfade war die Erzeugung von Wasserstoff mittels anaerober Mikroorganismen durch die Verwendung von biogenen Rest- und Abwasserströmen. Dieser Prozess wird als dunkle Fermentation bezeichnet. Neben Wasserstoff werden hier zusätzlich flüchtige organische Säuren erzeugt, die entweder stofflich und damit zur Erzeugung von Grundchemikalien genutzt oder in einem nachgeschalteten Biogasprozess sehr effizient zu Methan umgewandelt werden können.

Im Rahmen des Projektes wurden insgesamt über 40 Abwasser- und Reststoffströme erfasst, charakterisiert und inventarisiert. Basierend auf den Ergebnissen dieser Inventarisierung wurden 12 der energiereichsten Abwässer auf ihre Eignung zur Wasserstoffherzeugung im Batch-Verfahren geprüft. Dabei wurden in einem umfangreichen Versuchsprogramm verschiedene Prozessparameter, wie verschiedene Prozesstemperaturen, Substratkonzentrationen und Impfkulturen untersucht, mit dem Ziel die optimalen Betriebsparameter zu bestimmen. Der Batch-Versuchsstand und die Vorgehensweise sind in Abbildung 2 und Abbildung 3 dargestellt.

Die Auswertung der Versuche ergab folgende Ergebnisse:

- 6 der 12 untersuchten organischen Reststoffe und Abwässer sind für die Wasserstoffproduktion besser geeignet, als für die konventionelle Erzeugung von Biogas
- Thermophile Bedingungen (50 - 60 °C) führen zu höheren Wasserstoffausbeuten als die Vergärung im mesophilen Temperaturbereich (37 - 42 °C)
- Es wurden Wasserstoffträge von 90 bis 160 L_N/kg oTR (Mittelwert) aus stärkehaltigen und zuckerhaltigen Abwässern gewonnen
- Es wurden Maximalerträge von 199 und 291 L_N/kg oTR erreicht
- Es wurde eine maximale Konzentration von 9,5-26 g/L an flüchtigen organischen Säuren erzielt

Die detaillierte Ausarbeitung dieser Ergebnisse können in der folgenden Veröffentlichung nachgelesen werden:
Use of organic waste for biohydrogen production and volatile fatty acids via dark fermentation and further processing to methane



Abbildung 2: Versuchsstand zur Untersuchung des Gaspotentials mit Batch-Gärtests

– Weide et al. – International Journal of Hydrogen Energy - July 2019 <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.140>

Zusätzlich konnte festgestellt werden, dass das Substrat nach der Wasserstoffproduktion ideal für den Biogasprozess und zur Methanproduktion geeignet ist. Somit wurden von dem deutsch-niederländischen Projektkonsortium diese Zusammensetzung für die folgenden Versuchsreihen gewählt.

Kontinuierliche Biowasserstoffherzeugung im halbtechnischen Maßstab

Die Prozessbedingungen der dunklen Fermentation sind vergleichbar mit denen der anaeroben Vergärung im Biogasprozess. Im Unterschied zum Biogasprozess, der aus vier Prozessschritten besteht, wird für die Erzeugung von Biowasserstoff der Prozess nach dem dritten Prozessschritt gestoppt (Abbildung 4).

Dies gelingt durch eine thermische Vorbehandlung des Impfschlammes, da so methanbildende Bakterien weitestgehend abgetötet werden. Außerdem wird der pH-Wert des Prozesses zwischen 5,0 - 5,5 gehalten (Zum Vergleich, der

Feedstock

- 12 wastewater and waste streams
- Food, starch, sugar and textile industry
- High chemical oxygen demand COD and sugar content



Processing

- Dark fermentation batch tests
- Bio-Hydrogen yield
- Varying temperatures, substrate concentrations and inocula



- Volatile organic acids
- Material use of dark fermentation digestate



- Biogas yield
- Energetic use of dark fermentation digestate



Evaluation

- Most suitable wastewater for biohydrogen production
- Comparison of the energetic and material usage paths
- Determination of the efficiency levels

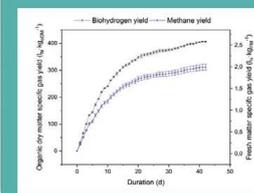


Abbildung 3: Vorgehensweise bei der Durchführung der Batch-Versuchsreihen

Biogasprozess findet in einem pH-Wertbereich von pH=7,0 - 8,0 statt) wodurch die methanbildenden Mikroorganismen zusätzlich gehemmt werden.

Eine weitere Herausforderung bei der Prozessführung der dunklen Fermentation ist nach aktuellem Stand der Technik die Gewährleistung der Prozessstabilität bei gleichzeitiger Reduzierung des Natronlauge-Verbrauchs (NaOH). Natronlauge wird verwendet um den pH-Wert auf einen konstantem Wert von etwa 5,0 bis 5,5 zu halten. In diesem Bereich lässt sich der Prozess zuverlässig betreiben.

Für die Versuche wurden 3 Rührkesselreaktoren (Continuous stirred-tank reactor, CSTR) im halbertechnischen Maßstab ($V=23,5\text{ L}$) betrieben (s. Abbildung 5). Dazu wurden die Reaktoren mit 3 unterschiedlichen Impfschlämmen (Gärprodukt einer Biogasanlage, Faulschlamm einer Kläranlage und Pelletschlamm eines Industriebetriebs mit anaerober Abwasserreinigung) angeimpft. Zur Eliminierung methanbildender Bakterien wurde der Impfschlamm thermisch vorbehandelt ($t=2\text{ h}$, $\vartheta=80\text{ °C}$). Als Feed wurde separierte Schweinegülle verwendet, die ebenfalls thermisch vorbehandelt und zur Co-Vergärung mit einem Glucose-Wasser-Gemisch versetzt wurde. In Abhängigkeit vom pH-Wert wurde die Raumbelastung der Reaktoren angepasst und unterschiedliche Verweilzeiten ($\tau=22; 15; 9\text{ d}$) untersucht.

Die Ergebnisse der Versuchsreihen sind in Abbildung 6 dargestellt. Zusammengefasst ließ sich hier feststellen:

- Alle drei Impfschlämme waren für die Erzeugung von Biowasserstoff mittels dunkler Fermentation geeignet
- Durch den Einsatz separierter Schweinegülle (flüssige Phase) konnte der Prozess stabil betrieben werden, ohne dass der

pH-Wert durch das Einbringen von Natronlauge reguliert werden musste

- Es wurden Wasserstoffbildungsraten von $0,30\text{ bis }1,12\text{ m}^3\text{ H}_2/(\text{m}^3\text{ Reaktor} \cdot \text{d})$ und maximale Wasserstoffgehalte von 35 Vol.-% erzielt
- Der optimale Betriebspunkt lag bei einer Verweilzeit von 15 Tagen
- Die effizienteste Betriebsweise wurde mit den Impfschlämmen Faulschlamm aus einer kommunalen Kläranlage und mit Gärprodukt aus einer Biogasanlage erzielt

Eine Veröffentlichung der Ergebnisse ist bis zum Ende des Jahres 2019 mit folgendem Titel geplant:

Stabilized mesophilic biohydrogen production via dark fermentation in CSTR by pH-value dependent feed adjustments and the co-digestion of pig manure – Weide et al. – Chemical Engineering Technology – December 2019

Durch den Verzicht von Natronlauge und der Verwendung von Schweinegülle konnte der Prozess stabil betrieben werden, dennoch fiel die Prozesseffizienz gegenüber einem mit NaOH geregelten Verfahren geringer aus. Somit führt die Verwendung von Schweinegülle zwar zu einer Einsparung an NaOH, dennoch sollte ein pH-Wert Regulierung für einen effizienten und stabilen Betrieb vorgesehen werden. Mit den Erkenntnissen aus diesem Teilprojekt wurde ein wesentlicher Schritt in Richtung großtechnischer Implementierung der dunklen Fermentation zur Wasserstoffherzeugung erreicht. Die vom pH-Wert abhängige Anpassung der Raumbelastung bei paralleler Zugabe von Schweinegülle zur Erhöhung der Pufferkapazität gilt in dieser Kombination bisher als neuartiger Lösungsansatz. Dennoch müssen zukünftige Versuche zeigen inwieweit das Verfahren hinsichtlich der Maximierung des Wasserstofftrags optimiert werden kann.

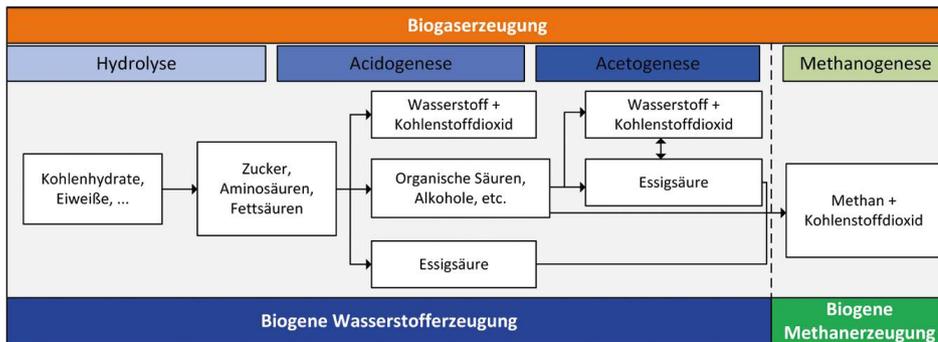


Abbildung 4:
Schema des Biogasprozesses

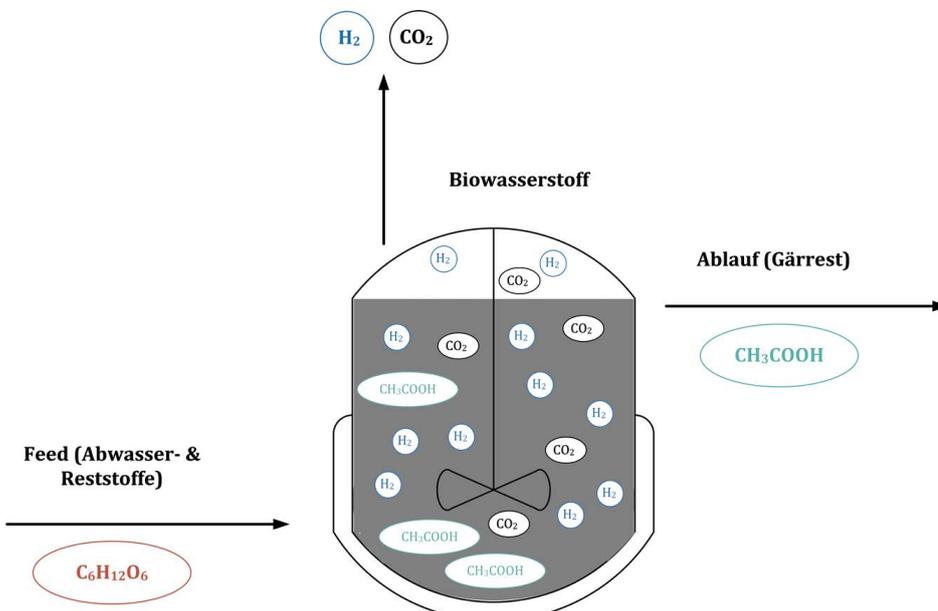


Abbildung 5:
Versuchsaufbau der kontinuierlichen Wasserstoffversuche im halbertechnischen Maßstab

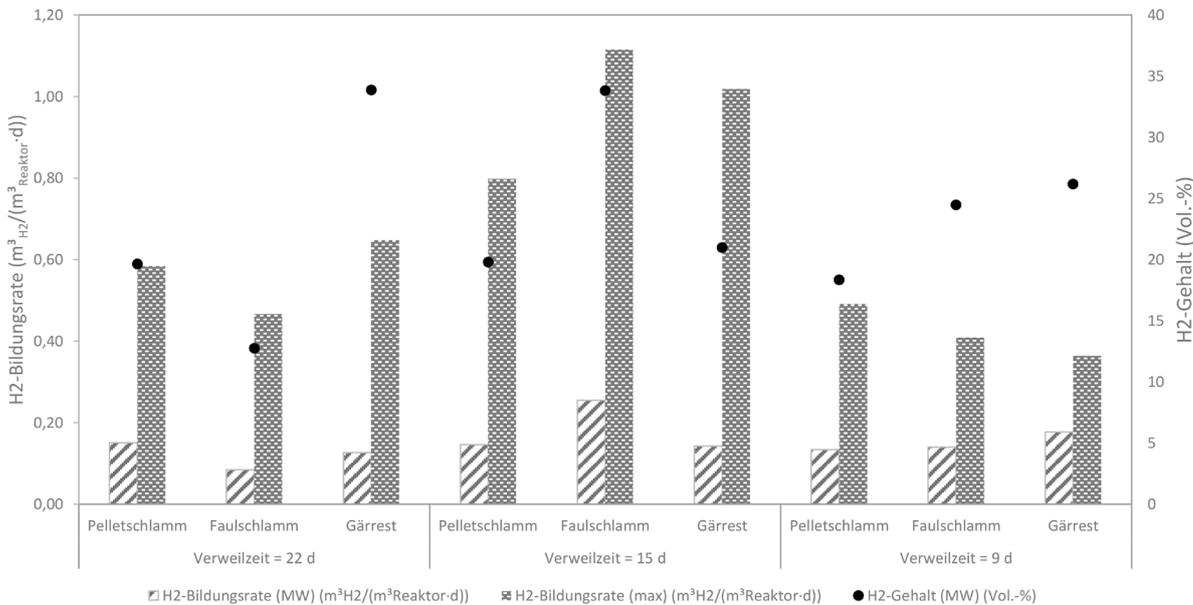


Abbildung 6: Wasserstoffbildungs-raten und Wasserstoffgehalt der kontinuierlichen Bio-wasserstoffversuche

Lösungsansätze sind hier z.B. die Verwendung von anaeroben Hochlastsystemen, die einen kontrollierten Biomasserückhalt ermöglichen. Eine weitere Möglichkeit ist die energetische (Methanherzeugung) und stoffliche (Flüchtige organischer Säuren) Nutzung des Gärrestes aus der dunklen Fermentation in einem weiteren Prozessschritt. Basierend auf den im Rahmen von Grünschnitt erarbeiteten Erkenntnissen wurde im April 2019 das INTERREG VA geförderte Projekt BioTech2 gestartet, das eine deutsch-niederländische Fragestellung bearbeiten wird.



Tobias Weide M.Sc., Autor, FH Münster

Aus Reststoffen Wertstoffe zu gewinnen, das war das Ziel dieses Projektes. Das Ergebnis: Grüner Wasserstoff erzeugt mit Hilfe von Mikroorganismen aus zucker- und stärkehaltigen Abwässern der Industrie. Wasserstoff ist ein wichtiger Rohstoff zur Energiegewinnung und für die Herstellung zahlreicher chemischer Produkte. Grünen Wasserstoff aus Reststoffen zu erzeugen, die bisher nicht verwertet wurden, trägt dazu bei CO₂ zu reduzieren und industrielle Reststoffe zu verwerten.

Elf Projekte

Das Projekt **Grüne Kaskade** beabsichtigt, die Chancen zum weiteren Ausbau der Biowirtschaft im deutsch-niederländischen Grenzgebiet zu nutzen, indem alle Input- und Output-Ströme, die Teil der Biogaswertschöpfungskette sind, besser genutzt werden. Ein Konsortium aus mehr als 20 Partnern erarbeitet dieses Thema über konkrete Kooperationswege.

In 11 Teilprojekten und einem unterstützenden Arbeitspaket arbeiten die Partner an der Verbesserung der Wertschöpfungskette mit spezifischem Fokus auf einer wirtschaftlich wertvolleren Nutzung der Input- und Output-Ströme in der Biogaswertschöpfungskette.

Kontaktdaten Grüne Kaskade

Projektmanager: Dr. Meis van der Heide
M.vander.Heide@provinciegroeninge.nl

Website: www.gr-kaskade.eu

Twitter: @Groene_Kaskade

Redaktion Rundschreiben: info@gr-kaskade.eu

Das Projekt **Grüne Kaskade** wird durch das EU-Programm ermöglicht: Interreg Deutschland Nederland und das Wirtschaftsministerium; die Provinzen Friesland, Groningen, Drenthe und Overijssel sowie die Bundesländer Niedersachsen und Nordrhein-Westfalen.



Ministerium für Wirtschaft, Innovation, Digitalisierung und Energie des Landes Nordrhein-Westfalen

