

**Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg  
Fakultät Life Sciences**

Fermentative Herstellung von Wasserstoff und Biogas aus Biomasse  
und biogenen Reststoffströmen, als Konzept für die Erzeugung von  
nachhaltigen Energieträgern

Bachelorarbeit

Studiengang: Umwelttechnik

vorgelegt von

Askhat Maratov

Matrikelnummer: XXXXXXXXXX

Hamburg

am 18.07.2022

1. Gutachterin: Prof. Dr.-Ing. Dagmar Rokita (HAW Hamburg)
2. Gutachterin: M.Sc. Arina Kosheleva (TUHH, Circular Resource Engineering and Management)

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich, Askhat Maratov, versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne fremde Hilfe selbständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Wörtlich oder dem Sinn nach aus anderen Werken entnommene Stellen sind unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht.

## **Abstrakt**

Das Ziel in der vorliegenden Arbeit ist es zu beantworten, ob es sinnvoll die potenzielle Energie von Reststoffströmen in elektrische und thermische Energie durch Vergärungsprozesse (Dunkelfermentation von Biowasserstoff und Biomethan) ist. Dazu werden die folgenden Forschungsfragen gestellt: Welche Substrate stellen den höchsten Biogaspotential und bei welcher Konzentration? Ob die 2-stufige Wasserstoff- und Methanfermentation energieeffizienter, als 1-stufige Methanfermentation ist?

Um die Forschungsfragen zu beantworten wurde aktuelle und themenrelevante Literaturrecherche durchgeführt, welche sich auf Batch und kontinuierliche Dunkelfermentation Studien orientierte. Danach wurden die wichtigsten Schwerpunkte notiert und für Experimente in dieser Studie angewendet.

Nach der Batch Versuchsdurchführung wurde herausgefunden, dass den höchsten Biowasserstoff- und Biomethangesamtpotential das Modulssubstrat von Lebensmittelabfällen hat. Und die Werte sind 120 Nml H<sub>2</sub>/g VS (SIR – 0,5) und 683 Nml CH<sub>4</sub>/g VS (2. Stufe SIR – 0,5). Zusätzlich kann man auch bei allen anderen Substraten die Tendenz beobachten, dass die 2-stufige H<sub>2</sub>- und CH<sub>4</sub>-Fermentation bedeutend mehr Gasproduktion in Vergleich zur 1-stufigen Fermentation hat.

Nachdem die Hypothese aus der Literatur bei Batch Versuchen bestätigt wurde, haben die kontinuierlichen Versuche begonnen. Die Versuche waren in 6 Liter CSTR Reaktoren durchgeführt, mit dem Arbeitsvolumen von 5,5 l und 6,0 l für Wasserstoff- und Methanproduktion entsprechend. Ein Reaktor wurde für Wasserstoffproduktion verwendet, zwei weitere wurden für Methanherstellung benutzt. Einer davon wurde als 1-stufiger und anderer als 2-stufiger Methanreaktor genutzt. Temperatur, pH-Wert, Substratvorbehandlungen waren genauso, wie bei Batch Experimenten. OLR und HRT für H<sub>2</sub>-Reaktor waren 5-10 g VS/l/d und 3 Tagen, für CH<sub>4</sub>-Reaktor 0,785-1,57 g VS/l/d, für 1. und zweite Phase des Experimentes entsprechend.

Die kontinuierlichen Tests haben gezeigt, dass zweistufiges Reaktorsystem bei 5 g VS/l/d (H<sub>2</sub>) und 0,785 g VS/l/d (CH<sub>4</sub>) mehr Methan produziert hat, als das ohne Wasserstoff Stufe (bei höherer Raumbelastung von wurde die tägliche und spezifische Methanproduktion bei beiden Reaktoren niedriger). Bei Wasserstoff Reaktor lässt es sich höhere tägliche und spezifische Gasproduktion zu beobachten, wenn man die Raumbelastung erhöht hat. Maximale spezifische Wasserstoff- und Methanproduktion sind bei OLR 10 g VS/l/d und 0,785 g VS/l/d, und nämlich 95,2 Nml H<sub>2</sub>/g VS und 203,6 Nml CH<sub>4</sub>/g VS (beim 2-stufigen Reaktor) und 84,1 Nml CH<sub>4</sub>/g VS (beim 1-stufigen Reaktor) entsprechend.

Nach der Wirtschaftlichkeitsberechnung kann man folgendes behaupten, dass der Einsatz von kombinierter Wasserstoff- und Methanproduktion energieeffizienter für Biogasanlagebereich sein kann.

## Inhaltsverzeichnis

Abstrakt .....	2
Inhaltsverzeichnis .....	4
Abbildungsverzeichnis .....	7
Tabellenverzeichnis .....	9
Abkürzungsverzeichnis .....	10
1. Einleitung und Aufgabestellung .....	11
2. Grundlagen .....	12
2.1. Wasserstoff als Energieträger und seine Eigenschaften .....	12
2.2. Methan als Energieträger und seine Eigenschaften .....	14
2.3. Konventionelle Wasserstofferzeugung .....	15
2.4. Elektrolyse .....	16
2.5. Fermentative Wasserstoff- und Methanherzeugung .....	17
2.6. Die vier Phasen des Vergärungsprozesses .....	18
2.6.1. Mikrobielle Prozesse .....	18
2.6.1.1. Hydrolyse .....	19
2.6.1.2. Versäuerung (Acidogenese) .....	19
2.6.1.3. Essigsäurebildung (Acetogenese) .....	19
2.6.1.4. Methanbildung (Methanogenese) .....	20
2.7. Maximale Gasausbeuten .....	20
2.8. Methanproduktion aus H <sub>2</sub> -Reaktor Ausfluss .....	20
2.9. Wasserstoffpartialdruck .....	21
2.10. Speicherung von Methan und Wasserstoff .....	21
2.10.1. Speicherung von Methan .....	21
2.10.2. Speicherung von Wasserstoff .....	22
2.11. Energetische Nutzung von Wasserstoff .....	23
2.12. Energetische Nutzung von Methan .....	25
3. Material und Methoden .....	25
3.1. Untersuchte Substrate .....	25
3.1.1. Glucose .....	26
3.1.2. Cellulose .....	26
3.1.3. Saccharina latissima .....	27
3.1.4. Fungi .....	28
3.1.5. Co-Substrate von Fungi und Saccharina latissima .....	28
3.1.6. Lebensmittelabfälle .....	28

3.2. Substratvorbehandlungen.....	31
3.3. Zusammensetzung untersuchter Substrate.....	33
3.4. Eingesetzte Inokula.....	34
3.5. Batch Testsysteme .....	35
3.5.1. AMPTs II – System.....	35
3.5.2. GB-21.....	37
3.5.3. Theoretische Daten für Wasserstoff und Methan Potential.....	38
3.5.4. Experiment Design für Wasserstoff und Methan Batchversuch.....	39
3.6. Kontinuierliche Testsysteme.....	40
3.6.1. Experiment Design für kontinuierliche H <sub>2</sub> und CH <sub>4</sub> -Fermentation.....	42
3.7. Analytische Methoden .....	43
3.7.1. Analyse der Gasphase .....	43
3.7.1.1. Gaszähler .....	43
3.7.1.2. Gaschromatographie .....	44
3.7.2. Analyse der Flüssigphase .....	45
3.7.2.1. pH-Wert .....	45
3.7.2.2. Flüchtige Fettsäuren .....	45
3.7.2.3. FOS/TAC.....	45
3.7.2.4. Chemischer Sauerstoffbedarf .....	45
3.7.2.5. Ammonium.....	46
3.7.2.6. Alkalinität .....	46
3.7.3. Analyse der Feststoffphase.....	46
3.8. Biogas Kalkulationen.....	46
4. Ergebnisse der Untersuchungen zur Biogas Produktion im Batchbetrieb.....	47
4.1. BHP und BMP Ergebnisse.....	47
4.1.1. <i>Saccharina latissima</i> .....	47
4.1.2. Fungi .....	49
4.1.3. Co-Substrat von <i>Saccharina latissima</i> und Fungi.....	51
4.1.4. Lebensmittelabfälle .....	53
4.2. Zusammensetzung der Ergebnisse .....	56
5. Ergebnisse der Untersuchungen zur kontinuierlichen H <sub>2</sub> und CH <sub>4</sub> -Produktion.....	58
5.1. Datenanalyse der kontinuierlichen H <sub>2</sub> -Fermentation mit Lebensmittel-abfällen .....	58
5.2. Datenanalyse der kontinuierlichen CH <sub>4</sub> -Fermentation mit Lebensmittelbfällen.....	64
5.3. Schlussfolgerung zu 1- und 2-stufiger Wasserstoff und Methanproduktion.....	67
6. Wirtschaftlichkeit von kombinierter und einstufiger Biogas Produktion.....	68

7. Schlussfolgerung und Zusammenfassung der Arbeit .....	71
Literaturverzeichnis .....	73

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Gravimetrische und volumetrische Energiedichte des Wasserstoffs und anderen Energieträger (EMCEL Ingenieurbüro für Brennstoffzelle, Wasserstofftechnologie und Elektromobilität, 2019).....	14
Abbildung 2: Power-To-Gas Technologie (Nielsen, 2018) .....	15
Abbildung 3: Elektrolyse von Wasser (Fatima ezzahra Chakik, 2017) .....	16
Abbildung 4: Schematische Darstellung des anaeroben Abbaus (Gruber, 2004) .....	19
Abbildung 5: Wasserstoff-Brennstoffzelle und ihre Eigenschaften und Funktion (Wasserstoff-Brennstoffzelle: Funktion & Arten) .....	24
Abbildung 6: Glucose Probe (Messschale 10 cm x 10 cm).....	26
Abbildung 7: Cellulose Probe (Messschale 10 cm x 10 cm).....	27
Abbildung 8: Saccharina latissima in der Verpackung (links).....	27
Abbildung 9: Saccharina latissima Probe (Messschale 10 cm x 10 cm) (rechts).....	27
Abbildung 10: Fungi Probe (Messschale 10 cm x 10 cm) .....	28
Abbildung 11: Lebensmittelabfälle Probe (Messschale 10 cm x 10 cm).....	29
Abbildung 14: Lebensmittelabfälle beim Trocknen .....	30
Abbildung 15: Lebensmittelabfälle nach der Vorbehandlung.....	30
Abbildung 16: Ballmühle PM-100 .....	31
Abbildung 17: Schüttel-Mixer.....	32
Abbildung 18: Mazerator Retch ZM-200 (links) .....	33
Abbildung 19: Küchenmixer (rechts) .....	33
Abbildung 20: Inokulum (Klärschlamm) vor der Vorbehandlung (Volumen ca. 3 L.) .....	34
Abbildung 21: AMPTs II – gesamtes System (links).....	36
Abbildung 22: AMPTs II – Wasserbad (rechts).....	36
Abbildung 23: AMPTs II - Gaszähler von außen (links) .....	36
Abbildung 24: AMPTs II - Gaszähler von innen (rechts) .....	36
Abbildung 25: AMPTs II - Kohlendioxid Absorption Anlage.....	37
Abbildung 26: GB-21 mit Eudiometern, Klimaraum (links) .....	38
Abbildung 27: GB-21 mit Milli-Gaszählern, Klimaraum (rechts).....	38
Abbildung 28: Kontinuierliches Bioreaktorsystem .....	41
Abbildung 33: Kühlschranks mit Ein- und Ausfluss Lösungen .....	42
Abbildung 34: Gaschromatograph HP-5890 .....	44
Abbildung 35: Kumulative spezifische Wasserstoffproduktion bei Saccharina latissima .....	48
Abbildung 36: Spezifische Wasserstoffproduktion bei Saccharina latissima .....	48
Abbildung 37: Kumulative spezifische Netto Methanproduktion bei Saccharina latissima ....	49
Abbildung 38: Spezifische Netto Methanproduktion bei Saccharina latissima .....	49
Abbildung 39: Kumulative spezifische Wasserstoffproduktion bei Fungi .....	50
Abbildung 40: Spezifische Wasserstoffproduktion bei Fungi.....	50
Abbildung 41: Kumulative spezifische Netto Methanproduktion bei Fungi .....	51
Abbildung 42: Spezifische Netto Methanproduktion bei Fungi.....	51
Abbildung 43: Kumulative spezifische Wasserstoffproduktion bei Co-Substrat von Saccharina latissima und Fungi.....	52
Abbildung 44: Spezifische Wasserstoffproduktion bei Co-Substrat von Saccharina latissima und Fungi.....	52
Abbildung 45: Kumulative spezifische Netto Methanproduktion bei Co-Substrat von Saccharina latissima und Fungi .....	53

Abbildung 46: Spezifische Netto Methanproduktion bei Co-Substrat von <i>Saccharina latissima</i> und Fungi.....	53
Abbildung 47: Kumulative spezifische Wasserstoffproduktion bei Lebensmittelabfällen .....	54
Abbildung 48: Spezifische Wasserstoffproduktion bei Lebensmittelabfällen .....	54
Abbildung 49: Kumulative spezifische Netto Methanproduktion bei Lebensmittelabfällen ...	55
Abbildung 50: Spezifische Netto Methanproduktion bei Lebensmittelabfällen .....	55
Abbildung 51: Übersicht der Potentialanalyse verschiedener Substrate zur Produktion von Biowasserstoff .....	57
Abbildung 52: Übersicht der Potentialanalyse verschiedener Substrate zur Produktion von Biomethan.....	57
Abbildung 53: Biogas- und Wasserstoffproduktionsrate in H <sub>2</sub> -Reaktor.....	60
Abbildung 54: pH-Wert nach der Fermentation.....	61
Abbildung 55: TS-Wert nach der Fermentation.....	61
Abbildung 56: oTS-Wert nach der Fermentation.....	62
Abbildung 57: CSB Konzentration nach der Fermentation .....	63
Abbildung 58: Alkalinität Konzentration nach der Fermentation.....	63
Abbildung 59: Ammonium Konzentration nach der Fermentation.....	63
Abbildung 60: VFA nach der H <sub>2</sub> -Fermentation .....	64
Abbildung 61: Methanproduktionsrate und Methankonzentration in CH <sub>4</sub> -Reaktor .....	66
Abbildung 62: FOS/TAC Verhältnis in CH <sub>4</sub> -Reaktoren.....	67
Abbildung 63: Verfahrenstechnische Fließschema einer zweistufigen Biogasanlage zur H <sub>2</sub> - und CH <sub>4</sub> -Produktion (R., 2009).....	70



## **Tabellenverzeichnis**

Tabelle 1: Chemische und physikalische Eigenschaften von Wasserstoff und Methan (Geitmann, 2002).....	13
Tabelle 2: Moduls substrat und seine Parameter .....	29
Tabelle 3: Beispiele für die H <sub>2</sub> - und CH <sub>4</sub> -Produktion aus FW durch 2-stufige Fermentation.	30
Tabelle 4: Zusammensetzung untersuchter Substrate .....	33
Tabelle 5: Daten von Wasserstoff und Methan Potential von mariner Biomasse und Lebensmittelabfällen .....	39
Tabelle 6: Wasserstoff- und Methanfermentation Reaktor Parameter (1. und 2. Phase) .....	42
Tabelle 7: Wasserstofffermentation Daten.....	60
Tabelle 8: Durchschnittliche pH-Werte bei H <sub>2</sub> - und CH <sub>4</sub> -Fermentation.....	61
Tabelle 9: Durchschnittliche TS- und oTS-Werte nach der Fermentation.....	62
Tabelle 10: Durchschnittliche VFA für H <sub>2</sub> -Fermentation.....	64
Tabelle 11: Methanfermentation Daten 1-stufiger CH <sub>4</sub> -Reaktor.....	66
Tabelle 12: Methanfermentation Daten 2-stufiger CH <sub>4</sub> -Reaktor .....	66
Tabelle 13: Energieaustrag und -gewinn einer Modellanlage zur kombinierten H <sub>2</sub> - und CH <sub>4</sub> -Produktion .....	69
Tabelle 14: Wasserstoff Fermentation Daten Vergleich .....	71
Tabelle 15: Methan Fermentation Daten Vergleich .....	72

## Abkürzungsverzeichnis

<b>AMPTs II</b>	Automatic Methane Test System 2
<b>BHKW</b>	Blockheizkraftwerk
<b>BHP</b>	Biohydrogen Potential
<b>BMP</b>	Biomethane Potential
<b>CGH<sub>2</sub></b>	Compressed Gas Hydrogen (comprimierter Wasserstoff)
<b>CH<sub>4</sub></b>	Methan
<b>CNG</b>	Compressed Nature Gas (comprimiertes Erdgas)
<b>COD</b>	Chemical Oxygen Demand (CSB – chemischer Sauerstoffbedarf)
<b>GC</b>	Gaschromatograph
<b>FOS</b>	Flüchtige Organische Säuren
<b>FOS/TAC</b>	Verhältnis zwischen FOS und TAC
<b>FW</b>	Food Waste (Lebensmittelabfälle)
<b>H<sub>2</sub></b>	Wasserstoff
<b>HRT</b>	Hydraulic Retention Time (hydraulische Verweilzeit)
<b>HCL</b>	Chlorwasserstoff
<b>HCO<sub>3</sub></b>	Hydrogencarbonate
<b>KOH</b>	Kaliumhydroxid
<b>LH<sub>2</sub></b>	Liquefied Hydrogen (verflüssigter Wasserstoff)
<b>LNG</b>	Liquefied Nature Gas (verflüssigtes Erdgas)
<b>LOHC</b>	Liquefied Organic Hydrogen Carrier (verflüssigter organischer Wasserstoff Energieträger)
<b>M</b>	molar
<b>ml</b>	Milliliter
<b>NaOH</b>	Natriumhydroxid
<b>Net.</b>	Netto
<b>NH<sub>4</sub></b>	Ammonium
<b>Nml</b>	Norm Milliliter
<b>oTS</b>	organic Total Solids (Anteil des organischen Feststoffes) oder auch VS
<b>OLR</b>	Organic Loading Rate (organische Belastungsrate)
<b>SIR</b>	Substrat Inoculum Ratio (Substrat Inoculum Verhältnis)
<b>SL</b>	<i>Saccharina latissima</i>
<b>SNG</b>	Synthetical Nature Gas (synthetisch hergestelltes Erdgas)
<b>SWA</b>	Spezifische Wasserstoffausbeute
<b>SMA</b>	Spezifische Methanausbeute
<b>TS</b>	Total Solids (Anteil des Feststoffes)
<b>TAC</b>	Totales Anorganisches Carbonat
<b>VFA</b>	Volatile Fatty Acids (Flüchtige Organische Säuren)
<b>VS</b>	Volatile Solids oder auch oTS

## **1. Einleitung und Aufgabestellung**

Heutzutage wird die Frage von Energiekonsum und Energieproduktion häufig diskutiert, besonders im Jahr 2022, wenn die Wirtschaft von Öl und Gas abhängig ist. Die Preise von Öl, Gas und andere fossilen Energiequellen beeinflussen die ganze Infrastruktur, da Kraftstoff bei allen Arten von Maschinen benutzt wird: von großen Kraftwerken, welche Energie erzeugen, bis hin zu LKWs, die selbst Öl und andere Waren transportieren.

Es besteht gar kein Zweifel daran, dass die erneuerbaren Energien ein großes Potenzial haben, jedoch können sie nicht komplett fossile Energieträger ersetzen. Nur in Deutschland beträgt die Energieproduktion des grünen Sektors (Biomasse, Photovoltaik, Wind- und Wasserkraftwerke) 40,4%. Die restliche Stromerzeugung stammt aus nicht erneuerbaren Quellen. Das bedeutet, dass Deutschland fast doppelt so viel Kraftwerke und Anlagen braucht, um vollständig die eigenen Bedürfnisse zu decken. (Suhr, 2019)

Potentielle Lösungsansätze wären hier nicht die Erbauung neue Kraftwerke, sondern die Optimierung der derzeitigen Konzepte von Erneuerbaren Energien, so dass die Natur nicht belastet und ausgeschöpft wird. Wenn die Optimierung von Photovoltaikanlagen und Wasserkraftwerken wenig Erfolg aufzeigt, gibt es noch ein weiterer Bereich, wo das Potenzial nicht vollständig untersucht ist und viele weitere Wege zur Energieerzeugung möglich sind. Die Biogasanlagen können nicht nur Biomethan herstellen, indem die Gärreste und andere Biomassen fermentiert werden, sondern auch Wasserstoff herstellen, welcher ein vielversprechender und emissionsfreier Energieträger ist.

Das Hauptziel von dieser Arbeit ist das Potential von Bioabfall zu untersuchen, welcher umweltfreundlich in nützliche elektrische und thermische Energie umgewandelt sein kann. Das erfolgt durch die Vergärungsprozesse von Lebensmittelabfällen mithilfe von Bioreaktoren in Wasserstoff- und Methangase. Es wurde dabei geforscht, ob es wirtschaftlich günstig ist die einstufige Methanganalagen mit kombinierten Wasserstoff- und Methanfermentation zu ersetzen, indem die Lebensmittelanfälle oder andere bioabbaubare Abfälle zuerst in dem Wasserstoffreaktor vergären und danach wird der Reaktorausfluss als Futter für Methanreaktor verwendet (in einstufiger Methananlage werden Substrat direkt in Methanreaktor vergärt, ohne Zwischenstufe).

Dafür müssen zuerst die Biowasserstoff- (BHP - Biohydrogen Potential – eng.) und Biomethanpotential (BMP – Biomethane Potential – eng.) Tests durchgeführt sein. Wenn die Hypothese der Effektivität der kombinierten Biogasanlage bei kleinen und kurzen BHP und BMP Tests bestätigt wird, dann können die kontinuierlichen Tests beginnen. Die erfassten Daten von kontinuierlichen Versuchen sind schon sehr authentisch und relevant zu echten Biogasanalagen. Und diese Werte können schon für die grobe Wirtschaftlichkeitsberechnung verwendet werden.

## 2. Grundlagen

An der Technischen Universität Hamburg-Harburg, bzw. Institut für Umwelttechnik und Energiewirtschaft, Fachrichtung Bioressourcen wurden schon vor 20 Jahren die wissenschaftlichen Arbeiten und andere Forschungen im Bereich von fermentativer Herstellung von Biomethan und Biowasserstoff bei mesophilen und thermophilen Bedingungen durchgeführt. Dabei wurden vielversprechende Ergebnisse von der Biogasproduktion dargestellt und auch viele andere Aspekte die man berücksichtigen muss beschrieben, welche später auch für diese Arbeit genutzt wurden (Rechtenbach, 2009).

Um alle Prozesse bei der Wasserstoff- und Methanfermentation besser zu verstehen und die Ergebnisse bewerten zu können, werden in folgenden Kapiteln alle notwendigen Aspekte und Information beschrieben. Wie zum Beispiel die Grundlagen von der Gasproduktion, Gasspeicherung, Methoden und Analysen, Batch und kontinuierliche Prozesse.

In den folgenden Kapiteln werden die Grundlagen von Wasserstoff- und Methanproduktion, Speicherung und ihre Eigenschaften erläutert, um die Ergebnisse der Untersuchungen verstehen zu können.

### 2.1. Wasserstoff als Energieträger und seine Eigenschaften

Wasserstoff ist ein Energieträger mit großem Potenzial, was heutzutage wichtig ist. Er verfügt über effektive Speicher- und Transportfähigkeiten, kann als direkter Brennstoff und als Brenngas für Brennstoffzellen genutzt werden, was auch mithilfe von Sauerstoff elektrische Energie erzeugen kann. Um Wasserstoff herzustellen kann man umweltfreundliche Wege wie grüne Energie nutzen. Dabei wird Wasserstoff noch umweltschonender, da seine Abfälle, z. B. bei der Brennstoffzelle, einfach Wasser. Für den Energiegewinn werden keine Emissionen in die Natur gelangen. In Tabelle 1: Chemische und physikalische Eigenschaften von Wasserstoff und Methan wurden einige Eigenschaften von Wasserstoff dargestellt.

Wasserstoff ist einer der effektivsten Brennstoffe, um die fossilen Brennstoffe zu ersetzen, da Wasserstoff über eine Reihe von Vorteilen verfügt, wie vor allem der Wirkungsgrad. Jedoch sind alte Energieträger Aufgrund des hohen Energiebedarfs Deutschlands in Nutzung. Wasserstoff dient nur als ergänzender Brennstoff da, die Infrastruktur noch nicht bereit für neue Energiekonzepte ist. Man muss alte Energiequellen komplett ersetzen, was derzeit kaum vorstellbar ist.

Um die Eigenschaften von Wasserstoff als Energieträger zu bewerten, muss man die geforschten Vor- und Nachteile präzise betrachten:

**Herstellbar.** Wasserstoff lässt sich aus Nicht-Kohlenwasserstoff- und natürlich von Kohlenwasserstoff-Energiequellen und Verbindungen herstellen. Wasser ( $H_2O$ ), was aus 2 Atomen von Wasserstoff und 1 Atom von Sauerstoff besteht, ist eine leicht verfügbarer Quelle für Wasserstoffherzeugung.

**Nutzbar.** Wasserstoff ist nicht nur für seinen energetischen Fähigkeiten berühmt, sondern kann auch in chemischen Industriebereich sehr nützlich sein, indem Wasserstoff als chemische Rohstoff für verschiedene Reaktionen, wie z.B. Veredelung von Teeren oder Raffination von metallischen Erzen.

**Speicherfähig.** Im Gegensatz zu elektrischer Energie kann Wasserstoff in großen Mengen in verschiedenen Formen gespeichert und gelagert werden. Um ihm vernünftig zu speichern und

benutzen, muss man bestimmen wofür und wie es genutzt wird, sowie sich für eine bestimmte Speicherform und -kapazität entscheiden.

**Transportabel.** Wasserstoff kann genauso wie Öl und Erdgas durch Straßen, Schienen und Schifftransport geliefert werden. Zusätzlich kann man Wasserstoff mit wenigen Verlusten in flüssiger oder anderer Form durch Rohrleitung-Technologie transportieren.

**Umweltschonend.** Bei dem Verbrauch von Wasserstoff wird er oxidiert. Als Hauptprodukt von dieser chemischen Reaktion bekommt man Wasser.

**Recyclebar.** Wasserstoff ist recyclebar und wiederherstellbar. Wasserstoff kann zu Wasser oxidieren und Wasser kann dementsprechend auf Wasserstoff und Sauerstoff spalten.

Tabelle 1: Chemische und physikalische Eigenschaften von Wasserstoff und Methan (*Geitmann, 2002*)

		Wasserstoff	Methan
Eigenschaft	Einheit	Wert	
Siedetemperatur	K	20,3	111,3
Schmelztemperatur	K	14,4	91,4
Gasdichte (bei 20,3 K und 1013 mbar)	g/l	1,34	-
Gasdichte (bei 273 K und 1013 mbar)	g/l	0,089	0,72
Molekular-Gewicht	g/mol	2,016	16,04
Unterer Heizwert	kWh/kg	33,3	13,9
Oberer Heizwert	kWh/kg	39,4	15,4
Untere Zündungsgrenze in Luft	Vol%	4,0	4,4
Obere Zündungstemperatur in Luft	Vol%	75,0	16,5
Selbstzündungstemperatur	°C	585	537

Obwohl Wasserstoff so viele Vorteile hat, müssen auch die Nachteile dieser Energieträger berücksichtigt werden:

- Wasserstoff hat in seiner Speicherform (meistens verflüssigt und komprimiert) sehr geringe Volumenbezogene-Energiedichte im Vergleich zu Benzin- oder Dieselbehälter. Bei gleichen Volumina des Kraftstoffbehälters kann in Wasserstoff weniger Energie gespeichert werden und es zu kompensieren soll der H<sub>2</sub>-Behälter vergrößert werden. Dieser Faktor kann ein großes Problem für Automobilkonstruktionsbereich sein.
- Aufgrund der kleinen Molekülgröße des Wasserstoffs, welches es als das leichteste Element im Periodensystem klassifiziert, besteht die Möglichkeit, dass es aus den Speicherbehältern austritt.
- Wasserstoff kann schädlich für einigen Materialien sein, so verursacht Wasserstoff die Versprödung bei manchen Metalllegierungen.
- In Vergleich zu fossilen Energieträgern ist die Erzeugung und Speicherung von Wasserstoff sehr aufwändig. (Marc A. Rosen, 2016)

# Welche Möglichkeiten der Wasserstoffspeicherung gibt es?

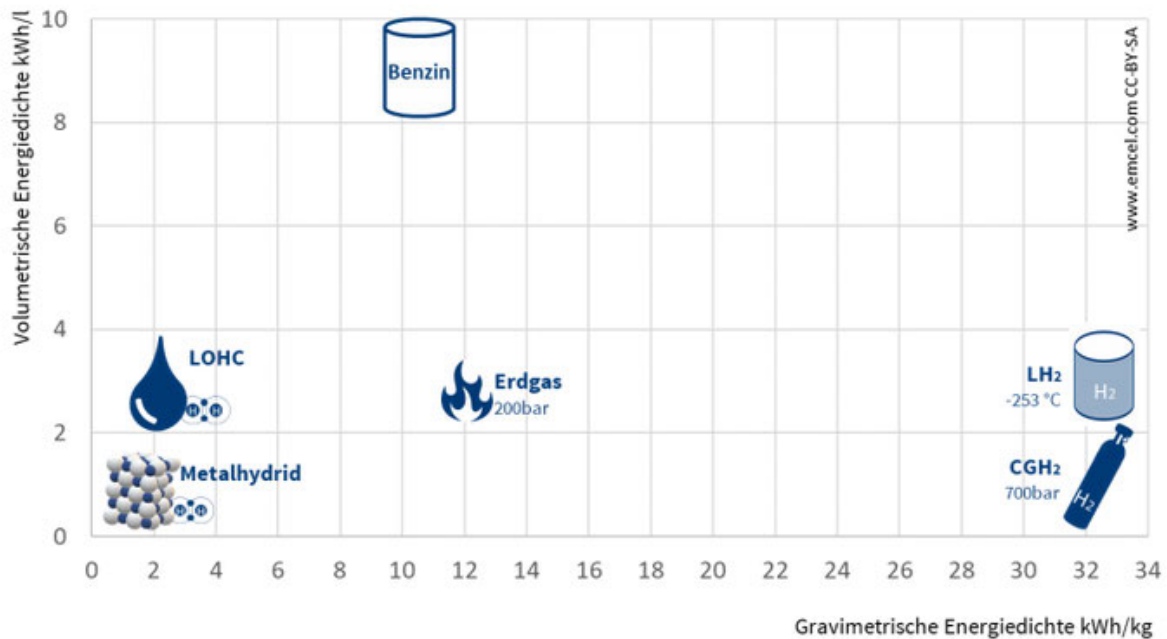


Abbildung 1: Gravimetrische und volumetrische Energiedichte des Wasserstoffs und anderen Energieträger (EMCEL Ingenieurbüro für Brennstoffzelle, Wasserstofftechnologie und Elektromobilität, 2019)

Das uns vorliegende Abbildung mit dem Titel “Welche Möglichkeiten der Wasserstoffspeicherung gibt es“ wurde im Jahr 2019 von Unternehmen EMCEL erstellt. Das Diagramm stellt die Energiedichte des Kraftstoffes abhängig von seinem Volumen (volumetrische Energiedichte) und Gewicht (gravimetrische Energiedichte) dar.

In diesem Diagramm sind 4 verschiedene Wasserstoffspeichermöglichkeiten gezeichnet: LOHC (Liquid Organic Hydrogen Carrier - speichern den Wasserstoff in einem flüssigen Trägermedium), Metallhydrid, LH<sub>2</sub> (Liquified Hydrogen – flüssiger Wasserstoff), CGH<sub>2</sub> (Compressed Gaseous Hydrogen – komprimierter Wasserstoffgas) und zwei fossile Energieträger: Benzin und Erdgas.

Die Hauptaussage des Diagramms kann man folgendermaßen formulieren: Die Wasserstoffspeicherung hat ein großes Problem. Die volumetrische Energiedichte kann nicht mehr als 3-4 kWh/l erreichen, was ein kritischer Punkt für den Maschinenbau sein kann. Und dies trotz der Tatsache, dass die gravimetrische Energiedichte bei flüssigem und gasförmigem Wasserstoff bis zu 32 kWh/kg erreichen kann. Obwohl die Wasserstoffspeichermöglichkeiten genau so effektiv wie Erdgas sind, verfügen die H<sub>2</sub>-Speicherungen dreimal weniger volumetrische Energiedichte im Vergleich zu Benzin. Das bedeutet, dass der Wasserstoffkraftstoffbehälter zum Beispiel im Auto, dementsprechend 3-mal genauso groß, wie der beim Benzinauto sein soll.

## 2.2. Methan als Energieträger und seine Eigenschaften

Erdgas oder Methangas (CH<sub>4</sub>) ist auch wie Wasserstoff einer von den effektiv speicherbaren Energieträgern mit eigenen Vor- und Nachteilen. Methangas kann nicht nur im Haushalt fürs Kochen genutzt werden, sondern auch für die Heizung Haushaltes. Wenn man komprimiertes Methangas CNG (compressed natural gas) nutzt, dann kann es als ein Kraftstoff für

Personenkraftwagen, Busse und Lastkraftwagen genutzt werden. Würde man zusätzlich Methangas in seiner flüssigen Form LNG (liquefied natural gas) umwandelt, dann könnte es zudem für Schiffe und andere Transporte wie Züge genutzt wird. Selbst der Verbrennungsprozess von Methan ist für die Umwelt nicht belastend, da beim Verbrennen nur CO<sub>2</sub> in die Luft gelangt. Kohlendioxid ist im Vergleich zu Methangas 4-mal weniger schädlich.

Zu den oben genannten Speicherformen von Methangas, kann Methan nach seiner Herkunft unterschieden werden: Methan, Biomethan und synthetischem Methan (SNG – synthetic natural gas). Die beiden letzten Methanformen sind wegen ihres Produktionsverfahren ganz klimaneutral. Biomethan, genauso wie Biowasserstoff, ist ein Produkt des mikrobiellen Abbaus von der Biomasse und anderen Abfällen. Synthetisch produziertes Methan erreicht die Klimaneutralität mithilfe von „Power-to-Gas-Verfahren“ (Abb. 2: Power-To-Gas Technologie). Man nutzt die Elektrolyse um Wasser auf Wasserstoff und Sauerstoff zu spalten, danach werden die Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff Gase in Methan verbunden.

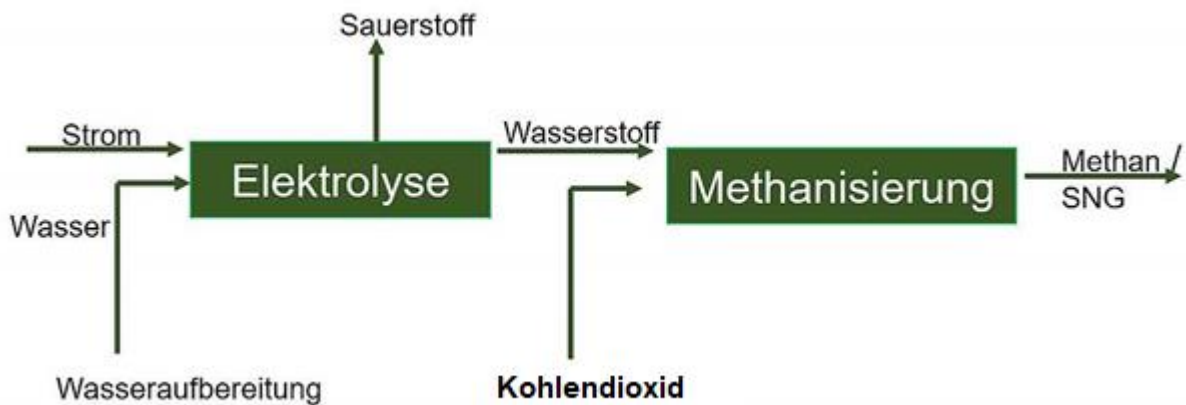


Abbildung 2: Power-To-Gas Technologie (Nielsen, 2018)

Das Prinzip von „Power-To-Gas“ kann man folgendermaßen formulieren: Wasserstoffgas, der bei der Elektrolyse entstanden ist, kommt mit dem Kohlendioxid (zum Beispiel von einem Kraftwerk oder andere Abgasquelle) in Kontakt und wird bei der Methanisierung Reaktion in Methangas umgewandelt. SNG bedeutet Synthetic Natural Gas – synthetisches Erdgas, was in Prinzip dasselbe CH<sub>4</sub> ist, was bei Biogasanlagen produziert wird.

Nicht nur im Verkehr, sondern auch beim internationalen Import und Export handelt es sich um flüssiges Methan Gas. Wenn man Methangas bis zu -162 °C abkühlt, kann es bis zu 1/600 Volumen verflüssigt werden. Dabei wird die höchste Energiedichte erreicht. In der Kopplung mit dem geringsten Raum wird dieser Energieträger als der beste für Transport. Für Tankstellen oder andere Annahmeorte wird LNG für weitere Nutzung in CNG umgewandelt.

### 2.3. Konventionelle Wasserstoffherzeugung

Ein Konzept von Wasserstoffherstellung aus erneuerbaren Energiequellen muss als zukünftige Grundlage für energetisch und wirtschaftlich günstige Energie und Energieträger dienen. Weltweit wird bis zu 500 Mrd. Nm<sup>3</sup>/a von Wasserstoff produziert und verbraucht. Davon werden nur 37% als Energierohstoff genutzt, der restliche Teil für nicht-energetischen Verbrauch. Laut dem Weltenergieverbrauch bedecken Wasserstofftechnologien nur 2%, obwohl zurzeit genug Technologien für Herstellung, Speicherung und Transport von diesen Energieträgern entwickelt und vorhanden sind. Wahrscheinlich liegt es daran, dass selbst die Wirtschaft für diese Änderungen nicht bereit ist.

Es gibt eine Reihe von Möglichkeiten, wie man Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff spalten kann. Einer dieser Möglichkeiten wäre mithilfe von erneuerbaren Energien:

- Spaltung des Wassers mithilfe von thermochemischen Prozessen in mehreren Reaktionen, die nacheinander folgen;
- Nutzung von der Photonenenergie des sichtbaren Lichtes an Halbleiterelektroden;
- Nutzung von elektrischer Energie von erneuerbaren Energien für Elektrolyse von Wasser;

Für die vernünftige Wasserstoffherstellung ist es gedacht, dass die Energie, welche für Elektrolyse gebraucht wird, von Photovoltaikanlage, Windkraftwerke und Biogasanlagen herkommen.

## 2.4. Elektrolyse

Die Wasserelektrolyse ist zurzeit die einzige technische Möglichkeit den Wasserstoff als Sekundärschritt aus erneuerbaren Energien zu erzeugen. Um das Wasser auf Wasserstoff und Sauerstoff zu spalten braucht man 1,23 V Spannung, dabei wird die Reaktion von Gleichgewichts-Zellspannung zur Elektrolyse durchgeführt (Abb. 3: Elektrolyse von Wasser).

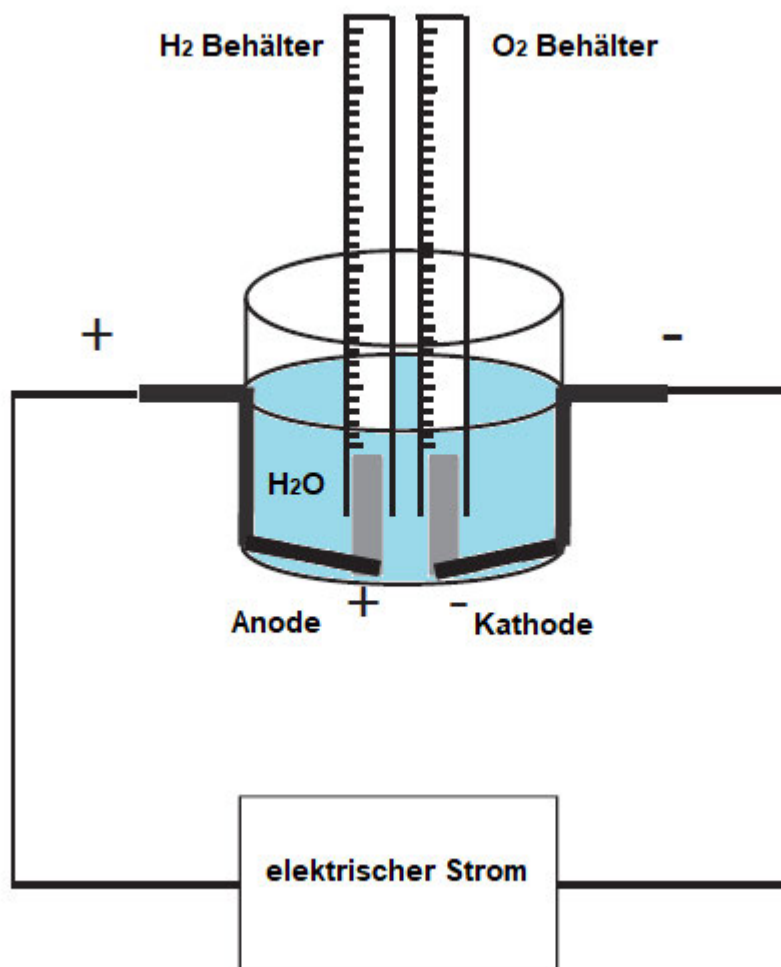


Abbildung 3: Elektrolyse von Wasser (Fatima ezzahra Chakik, 2017)



Kathode:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$  oder  $4\text{H}_3\text{O}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

Anode:  $4\text{OH}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$  oder  $6\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 4\text{e}^-$

Gesamtreaktion ergibt:  $4\text{H}_3\text{O}^+ + 4\text{OH}^- = 2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

Folgende Methoden und Verfahren der Wasserelektrolyse müssen berücksichtigt werden:

- Wasserelektrolyse mit alkalischen Lösungen (bis zu 30% KOH), es stellt kleine und mittlere Einzelanlagen dar, welche bei 1,8 - 1,9 V und Stromdichten von 2 kA/m<sup>2</sup> oder 100-1000 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/h arbeiten.
- Hochentwickelte Technologie der alkalischen Wasserelektrolyse, wo Zellwiderstand sehr niedrig ist, indem die Elektroden abstandlos, mithilfe von porösem Diaphragma, angeordnet sind. Wenn die Zellspannung 1,65 – 1,8 V erreicht, dann liegen die Stromdichten bei 4 – 9 kA/m<sup>2</sup>.
- Ionentransport bei einem Festelektrolyt durch eine Membranelektrolyse, dabei wird kationenaustauschende Polymembrane genutzt, welche mit porösen Elektroden von beiden Seiten belegt ist. Diese Methoden, kann nur für ganz kleine Anlagen in Betracht bezogen werden.
- Es gibt noch eine weitere Methode, wo Wasserelektrolyse unter sehr Hochtemperaturbedingungen durchgeführt werden kann, dabei wird die Zellspannung ganz niedrig gehalten (das Verfahren ist noch in der technischen Entwicklung).
- Es gibt zurzeit Wasserelektrolyseanlagen mit hoher Kapazität bis zu 30 000 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/h und diese Technologie nutzt man in Indien, Ägypten und Norwegen. Und dabei hat man den Wirkungsgrad von 75% geschafft, mit weiterer Entwicklung kann man bis zu 90% das Verfahren verbessern. (Beckmann, 1991)

## 2.5. Fermentative Wasserstoff- und Methanherzeugung

Die Technologie, in der Wasserstoff fermentativ unter anaerob Bedingungen hergestellt wird, ist weltweit verbreitet. Wasserstoff kann durch den Konsum von verschiedenen Substraten von wasserstoffherstellenden Bakterien hergestellt werden. Wenn man die Glukose als Modells substrat betrachtet, dann kann man folgendes beschreiben: Glucose wird durch wasserstoffherstellende Bakterien in Pyruvat umgewandelt, danach kann Pyruvat durch Pyruvat-Ferredoxin-Oxidoreduktase und Hydrogenase weiter bis zu Acetyl-Co-Enzym A, Wasserstoff und Kohlendioxid umgewandelt werden.

Diese ganzen Prozesse und Reaktionen sind sehr komplex und die können viele verschiedene Faktoren beeinflussen, wie zum Beispiel: Inokula, Substrat, Prozesstyp, Reaktoreinstellungen, Temperatur, pH-Wert und andere fermentative Bedingungen. Und die Untersuchungen von allen diesen Faktoren haben zahlreiche Studien weltweit durchgeführt und beschrieben. (Hallenbeck, 2009)

Es gibt zurzeit viele Studien, die fermentative Wasserstoff- und Methanherstellung untersucht haben, besonders bei der Nutzung von Lebensmittelabfällen. Es geht um die einstufige Vergärung von Lebensmittelabfällen für Biomethanherstellung und zweistufiges Verfahren. Die Methan Fermentation folgt nach der Wasserstoff Fermentation. Man hat nicht nur einzeln Lebensmittelsorte untersucht, sondern auch in Form von Co-Substrat (Substrat, das aus mehr als einem Stoff besteht). Diese Studien haben gezeigt, dass zweistufige Wasserstoff- und Methanfermentation eine bedeutende Verbesserung bei der Methanherstellung hat. Der

insgesamt Energiegewinn bei solchen Systemen ist höher, als im Vergleich zum einstufigen Fermentation System. (Liangchen Yue, 2020)

## **2.6. Die vier Phasen des Vergärungsprozesses**

Die Biogasanlagen erfolgen den Abbau von Biomasse (Gärreste, Lebensmittelreste, Gülle und nachwachsende Rohstoffe) um Biogas herzustellen. Es hängt selbst von den Biogasanlage ab, was für eine Menge von Biomasse sie brauchen, um eine bestimmte Menge von Wasserstoff zu erzeugen. Heutzutage, ist die Technologie von kontinuierlichen Biogas Produktion weltweit verbreitet. Das Biogas wird kontinuierlich produziert, da die „Fütterung“ von Biomasse in den Anlagen Tagtäglich erfolgt.

Durch Inokulum gelangen in Bioreaktoren verschiedene Bakterien aller Sorten. Vorherrschen Wasserstoff- und Methanbildende Bakterienstämmen. Bei der Fermentation werden komplex zusammengesetzte Strukturen von Kohlenhydraten, Fette und Proteine konsumiert. Bei anaeroben Bedingungen können die Bakterien organische Substanzen zu einfachen Nährstoffen zerlegen. Als Produkt des Konsums entsteht Biogas: Wasserstoff, Methan und Kohlendioxid.

Das Biogas kann direkt an das Blockheizwerk (BHKW) weitergeleitet und in Form von Wärmeenergie oder elektrischer Energie genutzt oder weiter gestromt. Eine weitere Möglichkeit bestehe darin Biogas nach der genormten Vorbereitung in das Gasnetz zu speisen.

### **2.6.1. Mikrobielle Prozesse**

Der Abbau von Biomasse unter anaerob Bedingungen ist das Hauptprinzip von Biogasproduktion. Die Prozesse, die auf der mikrobiellen-Ebene stattfinden, besonders die vier Phasen der Vergärung, müssen genauestens analysiert beobachtet werden, da die enthaltenen Stoffe können sowohl zu Prozessgleichgewicht führen, als auch zur Hemmung von Bakterien. Der Abbauprozess ist auf der Abbildung 4: Schematische Darstellung des anaeroben Abbaus gezeichnet.

Diese vier Phasen der Biogasherstellung nennt man:

- Hydrolyse
- Versäuerung (Acidogenese)
- Essigsäurebildung (Acetogenese)
- Methanbildung (Methanogenese)

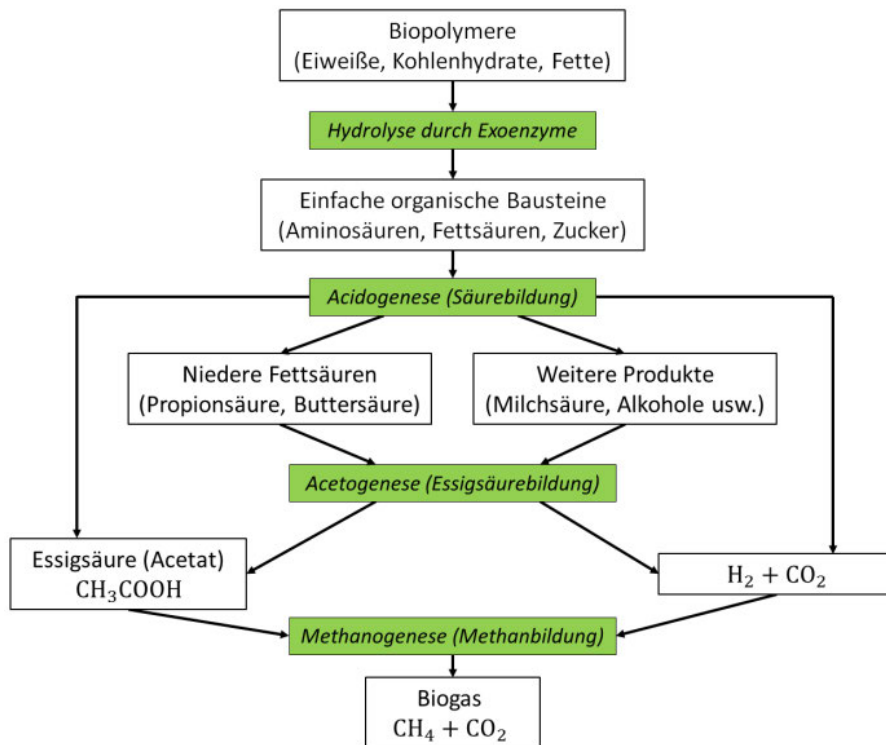


Abbildung 4: Schematische Darstellung des anaeroben Abbaus (Gruber, 2004)

### 2.6.1.1. Hydrolyse

Am Anfang der Fermentation besteht organische Biomasse in Bioreaktor aus komplexen und hochmolekularen Substanzen von Kohlenhydraten, Fette und Proteine. In der Phase von Hydrolyse werden diese komplexen Strukturen in ihren einfachen Bestandteilen zerlegt, damit die Bakterien in nachstehenden Prozessphasen diese nochmal abbauen und konsumieren können.

Die Bakterien bei der Hydrolyse zerlegen Kohlenhydrate zu Einfachzuckern, Fette zu Fettsäuren und Proteine zu Aminosäuren.

### 2.6.1.2. Versäuerung (Acidogenese)

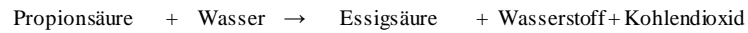
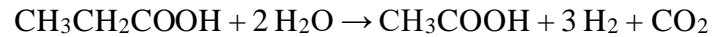
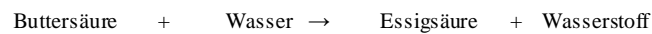
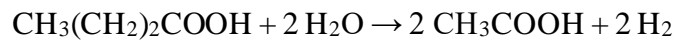
In der Acidogenese Phase werden die Abbauprodukte der Hydrolyse von fermentativen Bakterien verstoffwechselt. Wegen dieses Konsums entstehen noch niedrigere Abbauprodukte: Carbon- und Fettsäuren, darunter sind Propionsäure, Milchsäure, Valeriansäure, Buttersäure, Aldehyde, Ameisensäure, auch Alkohole, Ammoniak und Wasserstoff mit Kohlendioxid.

### 2.6.1.3. Essigsäurebildung (Acetogenese)

In der Acetogenese Phase werden die Abbauprodukte: die Fett- und Carbonsäuren zu Essigsäure, Wasserstoff und Kohlendioxid umgewandelt.

Hierbei entsteht Essigsäure aus Buttersäure bzw. aus Propionsäure:

Zum Beispiel die Reaktion, die mit Buttersäure oder Propionsäure stattfindet, kann man wie folgt interpretieren:



#### 2.6.1.4. Methanbildung (Methanogenese)

Die Phase von Methanbildung stellt die letzte Stufe von Vergärungsprozess dar. Eine strikte Voraussetzung für diese Phase ist, dass die anaeroben Bedingungen gehalten werden. Falls dies nicht beachtet wird, dann werden die Funktionen von methanbildenden Bakterien gehemmt oder die Bakterien erleiden den Tod.

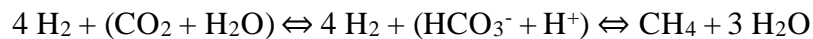
Die Methanogenese Phase erfolgt überwiegend durch zwei Reaktionswege:

1. Bildung von Methan aus Essigsäure

Essigsäure → Methan + Kohlendioxid

2. Bildung von Methan aus Wasserstoff und Kohlendioxid

Kohlendioxid + Wasserstoff → Methan + Wasser



(Raming, kein Datum), (Rüdiger Höche, 2012)

#### 2.7. Maximale Gasausbeuten

Je nach dem Substrat unterscheidet sich die maximale Gasausbeuten. Da in verschiedenen Studien die Methoden und Experimente ähnlich sind, aber das Herkommen von Inokula und Substraten nicht identisch ist. Deswegen muss man in Rücksicht nehmen, dass Substrateinfluss und die Betriebsbedingungen konstant und stabil bleiben, sonst kann es zu Prozessüberlastung oder Inhibierung führen, was direkt Wasserstoff- und Methangehalt im Gas beeinflussen kann.

Und um die Störungen von Wasserstoff- und Methanherstellung zu vermeiden, muss man die regelmäßigen Prozesskontrolle durchführen. Besonders wichtig ist hierbei der Prozentanteil von der Gasmessung. Die regelmäßige Gaschromatographie kann sehr gut das Bild von Gärprozess darstellen. Auch andere Parameter wie pH-Wert, Temperatur und FOS/TAC (Flüchtige Organische Säuren / Totales Anorganisches Carbonat) müssen bei der Beobachtung sehr hilfreich sein. (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR),, 2007)

#### 2.8. Methanproduktion aus H<sub>2</sub>-Reaktor Ausfluss

Methanproduktion aus H<sub>2</sub>-Reaktor Ausfluss Für Methan wurde traditionell als zweistufiger Prozess verwendet Produktion. Das Argument der Verwendung zweistufiger Prozess war die Trennung von Hydrolyse/Acidogenese und Methanogenese und optimieren jeden Prozess separat, führend zu einer größeren Gesamtreaktionsgeschwindigkeit und Biogasausbeute. Darüber hinaus ein besserer fermentativer Abbau wird durch einen zweistufigen Prozess erreicht, die eine kurze Hydrolyse Stufe bei der Durchführung kombiniert thermophile Temperaturen und Methan Stufe bei mesophilen Temperaturen. Allerdings haben die zweistufigen Systeme bei der Anwendung erhöhte Komplexität und führt folglich zu Investitions- und Betriebskosten. Zurzeit setzen 90 % der großtechnischen Biogasanlagen in

Europa auf einstufigen Prozess aufgrund der geringeren Kosten im Vergleich zum zweistufigen Verfahren. Es ist klar, dass zweistufige Prozesstechnologie bleibt auf dem Betriebsmaßstab unerprobt, aber theoretisch kann die erste Stufe sowohl unabhängig als Wasserstofferzeugungseinheit verwendet werden, als auch als Vorläufer/Vorbehandlung für den Methan Reaktor. (Dawei Liu, 2006)

## 2.9. Wasserstoffpartialdruck

Der Partialdruck ist der Druck, der in einem Gasgemisch wie z.B. der Luft, einem bestimmten Gas zugeordnet werden kann. Der Partialdruck entspricht dabei dem Gesamtdruck, den die Komponente beim alleinigen Ausfüllen des gesamten Volumens ausüben würde. Und das Problem mit dem Wasserstoffpartialdruck entsteht dann, wenn im Bioreaktor der hohe Prozentansatz von Wasserstoff nicht rechtzeitig ausgeführt wird. In dem Fall reagiert H<sub>2</sub> mit CO<sub>2</sub> (beide Gasen werden in Reaktor fermentativ hergestellt) und entsteht CH<sub>4</sub> Gas durch die Reaktion von Methanisierung.

Wenn in einem anaeroben Abbauprozess der Partialdruck des Wasserstoffs erhöht ist, dann wirkt es sich negativ auf ganzes System aus. Dabei leidet vor allem selbst die Wasserstoffherstellung. Wenn Wasserstoffpartialdruck hoch geht, dann wird das thermodynamische Gleichgewicht von der Vergärung zu langkettigen Bildungen, bzw. Carbonsäure verschoben. Es handelt sich um die Buttersäure, Milchsäure und Propionsäure. In diesem Moment sinkt die Gasausbeute.

Im schlimmsten Fall kann der hohe Partialdruck zum Umwandeln von Wasserstoff zu Essigsäure führen. Das geschieht auf Grund dessen, dass es die Eigenschaft von einigen sporenbildenden Bakterien hat (Rechtenbach, 2009). Der Verlauf von dieser Reaktion ist ähnlich, wie bei der Methanbildung, hier wird aber im Unterschied ein relativ großer Wasserstoffpartialdruck benötigt.



Man kann das Problem mit dem hohen Wasserstoffpartialdruck lösen, indem man kontinuierliche Entfernung von dem produzierten Gas in das System integriert (Rechtenbach, 2009), und nämlich:

- Rühren bei hoher Drehzahl
- Headspace (Gasraum in Bioreaktor) kontinuierlich mit den Inertgasen (Kohlenstoffdioxid oder Stickstoff) abspülen
- System muss in Unterdruckzustand betrieben werden

## 2.10. Speicherung von Methan und Wasserstoff

In folgenden Kapiteln werden die Möglichkeiten beschrieben, wie man Wasserstoff und Methan am effektivsten und am häufigsten speichern kann.

### 2.10.1. Speicherung von Methan

Heutzutage ist die Wahl von flüssigem Methan sehr zum Vorteil für die Umwelt und den Transportbereich, da Methan niedrige CO<sub>2</sub>-Emissionen im Vergleich zu Diesel hat, sowie leicht transportabel ist. Da die Speicherung von flüssigem Methan keine zusätzliche Kühlung und andere Armaturen benötigt, ist es ganz attraktiv für den Transport auf lange Distanzen. Das Brennverfahren von Methan ist ebenfalls lang studiert und fort bzw. weiterentwickeln. Das kann man bei modernen konventionellen Maschinen erkennen, da sie heutzutage einen großen Wirkungsgrad und Effizienz besitzen. Die stöchiometrische Inbetriebnahme von Otto-

Verfahren mit der Nutzung von biologisch produziertem Methan muss derzeit sehr attraktiv für die Industrie sein. Obwohl andere Brennverfahren vorhanden sind und sie über einen großen Wirkungsgrad und Effizienz verfügen, wird dabei nicht das ganze Potenzial von Methangas genutzt, wie auch eine kostenintensive die Nachbehandlungen mit den Abgasen. (Isabelle Ays, 2016)

### **2.10.2. Speicherung von Wasserstoff**

Im Gegensatz zu elektrischer Energie, lässt sich Wasserstoff sehr gut speichern. Wasserstoff ist ein Kraftstoff, der sehr "zündfreudig" ist, das heißt er reagiert leicht mit Sauerstoff und verbrennt dabei zu Wasser. Dies ist genau die Eigenschaft, die seine Eignung als Kraftstoff ausmacht.

Es besteht keine höhere Gefahr beim Transport oder Lagerung des Wasserstoffs, als bei Erdöl, Erdgas, Uran oder anderen Kraftstoffen. Daher gibt es für ihn z. B. in Deutschland keine anderen Sicherheitsvorschriften als für alle anderen brennbaren Gase. Ebenfalls spielt es keine Rolle auf welche Entfernung Wasserstoff geleitet oder geliefert werden muss. So können kleine Dörfer mit Energie versorgt werden, ohne eigenen Kraftwerke in der Nähe zu haben oder erbauen zu müssen. Wie es schon in einen den oberen Absätzen beschrieben wurde, hat Wasserstoff geringe Energiedichte bei Volumina. Zurzeit ist es eine große Herausforderung, wie man die maximale volumetrische Energiedichte ganz sicher erzielen kann. (Sicherheit von Wasserstoff, 2022)

Die zu betrachtende Speichermöglichkeiten von Wasserstoff:

- Komprimierte Wasserstoffgas Speicherung oder Druckgasspeicherung ( $\text{CH}_2$  – compressed hydrogen)
- Verflüssigte Wasserstoff Speicherung ( $\text{LH}_2$  – liquefied hydrogen)
- Metallhydrid Speicherverfahren
- Kohlenstoff-Nanofasern Speicherverfahren
- Chemische Speicherung

Am häufigsten wird es gasförmige Druckgasspeicherung Verfahren für Wasserstoff verwendet. Es gibt drei Variationen von Druckgasspeicherung: stationäre Klein- und Großspeichern und auch mobilen Druckgasspeichern (zum Beispiel Gasflaschen). Überwiegend beträgt Wasserstoffflaschendruck ungefähr 350 bar. Um die Energiedichte des Gases zu steigern verbraucht man die Hochdrucktechnologie, die ermöglicht Wasserstoffgas in Gasflasche bis zu 700 bar zu komprimieren (Rechtenbach, 2009).

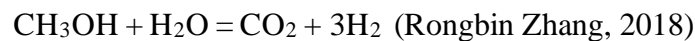
Die andere effektive Speichermethode ist die Verflüssigung des Wasserstoffs bei den niedrigen Temperaturen (unter  $-253\text{ °C}$ ). Einerseits ist ein großer Vorteil von dieser Methode, dass hohe massenbezogene Energiedichte von Wasserstoff erreichen werden kann (siehe Abbildung Gravimetrische und volumetrische Energiedichte des Wasserstoffs und anderen Energieträger), andererseits steigt dabei der Energiebedarf für die Abkühlung des Gases, was relativ ungünstig für diese System ist.

Metallhydrid Speicherung ist ein reversibles Absorptionsprozess des Gases mithilfe von Metallen und ihre Legierungen. Die Wasserstoffmoleküle werden an der Metallhybridoberfläche gespaltet, bevor das Diffundieren von Wasserstoffatomen in das Metallgitter gelingt. Diese Reaktion läuft mit exotherm, das bedeutet, dass die Energie, die bei dem Prozess entstanden ist abgeführt werden muss. Wenn Wasserstoff gebraucht wird, dann

wird die gleiche Energiemenge, welche abgeführt wurde, zurückgeführt. In Vergleich zu  $\text{GH}_2$  und  $\text{LH}_2$  verfügt diese Methode über Stabilität und Sicherheit. Aber als Nachteil kann man das Gewicht von Metallhybrid bezeichnen, welcher hoch ist.

Die Nanofasern aus Kohlenstoff ermöglichen die Wasserstoffspeicherung genauso, wie das Adsorptionsprinzip von anderen Kohlenstoffmaterialien (wie zum Beispiel Aktivkohle). Die Kohlenstoffnanofasern stellen die ganz winzige Nanoröhrchen dar, welche aus Kohlenstoffatomen bestehen. Die Angaben in der Literatur über Effizienz von Kohlenstoffnanofasern schwanken ganz bedeutend zwischen 4 – 60 Gewicht -% (Rechtenbach, 2009).

Da heutzutage die Technologien von reiner Wasserstoffspeicherung eine geringe volumetrische Energiedichte haben, wird es, zum Beispiel in Automobilbereich, Wasserstoff aus chemischen Verbindungen und Lösungen freigesetzt. Man kann unter bestimmten Bedingungen Wasserstoff aus Erdgas, Benzin, Methanol oder anderen salzigen Hybridlösungen herausfiltern. Gas lässt sich durch eines im Fahrzeug integriertes Reformierungsverfahren (partielle Oxidation, Dampfreformierung oder autotherme Reaktionen), freisetzen.



Methanol + Wasser + Wärme = Kohlendioxid + Wasserstoff



Ethanol + Wasser + Wärme = Kohlendioxid + Wasserstoff

### **2.11. Energetische Nutzung von Wasserstoff**

Eine der Möglichkeit Wasserstoff zu verwenden um Energie zu gewinnen ist die Brennstoffzelle. Die Brennstoffzelle ist ein Energiewandler, welcher für die Umwandlung von chemischer Energie direkt in Strom gar keine Verbrennungsprozesse benötigt. Es gelingt durch diese Umwandlung den Strom mit Gleichspannung zu kriegen. Wenn an der Anode der Brennstoffzelle Wasserstoffgas und an der Kathode Sauerstoffgas geführt wird, dann entsteht Gleichstrom, ohne dabei schädliche Emissionen zu produzieren (Abb. 5: Wasserstoff-Brennstoffzelle und ihre Eigenschaften und Funktion). Dies liegt daran, dass der Abfall von diesem System nur pures Wasser ist, was keinen umweltschädlichen Einfluss an unserer Umwelt hat. Obwohl die Brennstoffzelle einen höheren Wirkungsgrad haben und emissionsfrei sind, gibt es noch Probleme, die gelöst werden müssen: die Technologie ist noch nicht bis zu 100% untersucht und man muss die weiterentwickeln. Zusätzlich sind die Kosten für einzeln die Herstellung einer Brennstoffzelle relativ hoch, da die Serienproduktion noch nicht zur Verfügung steht (Rechtenbach, 2009).

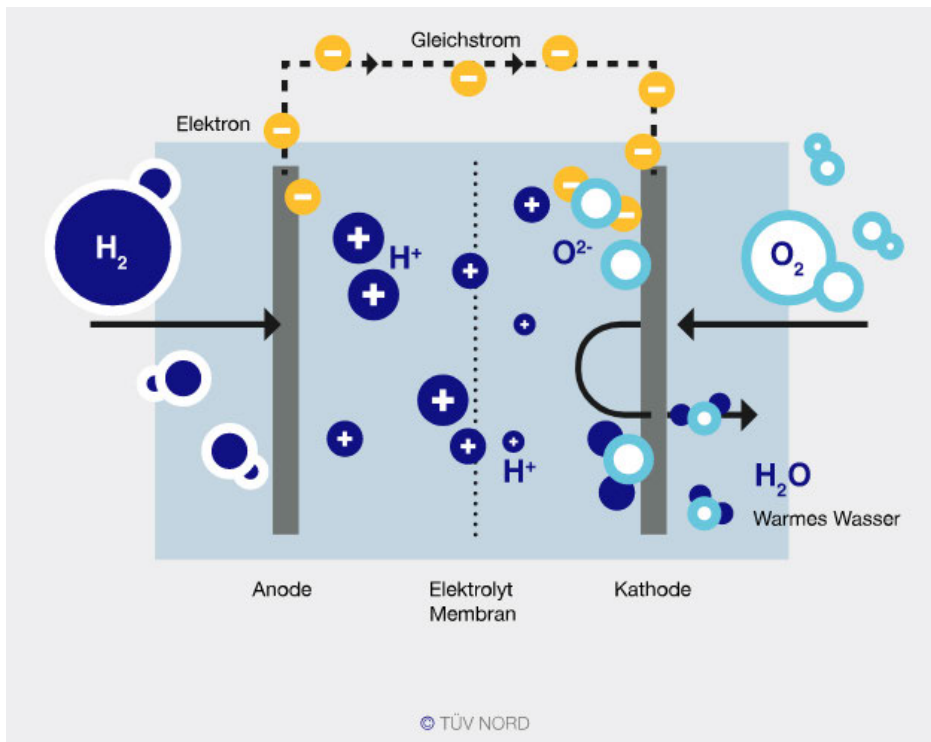


Abbildung 5: Wasserstoff-Brennstoffzelle und ihre Eigenschaften und Funktion (*Wasserstoff-Brennstoffzelle: Funktion & Arten*)

Reaktion an der Anode:  $2\text{H}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}_3\text{O}^+ + 4\text{e}^-$

Um ein biproduziertes Gas von Biogasanlagen direkt in Brennstoffzellen zu nutzen, muss man die Vorbehandlungen des Gases durchführen, weil sonst es zu einer Senkung des Wirkungsgrades führen kann. Vor allem müssen die Feuchtigkeit des Gases entfernt werden, damit sie nicht an den Elektroden kondensiert; die schädlichen und giftigen Stoffe, die auch mit niedrigen Konzentrationen den Energieumwandler verletzen können (z.B. Halogenverbindungen, Schwefel und andere ihre Gasverbindungen). Es gibt auch die Gase, wie Stickstoff und Kohlenstoffdioxid, die nicht schädlich für das System sind und es unverändert verlassen. Je höher ihre Konzentration im Gas vorhanden ist, umso niedriger ist der Prozentansatz des Wasserstoffs. Je nach dem Brennstoffzellentyp, gibt es auch Toleranzgrenzen die unterschiedlich ausfallen. Zum Beispiel die Hochtemperaturbrennstoffzelle, für ihre Inbetriebnahme benötigt man weniger Aufwand.

Bei einer Vorbehandlungsstufe des Biogases muss folgendes beachtet werden: für den Entfeuchtungsprozess wird die Tiefkühlung verwendet, damit die Wassertropfen an den Wänden von Entfeuchter kondensieren. Folglich wird Gas durch den Feinreinigungsfilter geleitet, damit die Schwefelbindungen und Halogenen an dem Adsorptionsstoff adsorbiert werden (Rechtenbach, 2009).

Das biproduziertes Wasserstoffgas ist multifunktionalfähig. So kann der fermentative gewonnene Biowasserstoff als Kraftstoff für die PKW, LKW und andere Arten von Motoren und Turbinen sein, mit welchen man Strom erzeugen kann. Ebenfalls könnte man die chemische Energie in die Wärmeenergie umwandeln. Und auch in den Brennstoffzellen, die einen hohen Wirkungsgrad haben, indem sie direkt chemische Energie in Strom ohne Zwischenstufen umwandeln, wie beispielsweise bei konventionellen Energiesystemen.



Die Zusammenarbeit von der biologischen Wasserstoffherstellung und dem Energiegewinn durch die Brennstoffzellestechnologie bietet eine moderne, emissionsfreie und sehr effektive Möglichkeit die Energie von Biomasse umweltfreundlich in den elektrischen Strom oder Wärme umzuwandeln. Damit wird auch die Belastung an der Natur reduziert. Wegen der Dezentralisierung von der Energieerzeugung und der Unabhängigkeit von dem Import des Kraftstoffes oder des Stroms, kann diese Kopplung von beiden Technologien ein sehr großer Vorteil für die Industrie und Infrastruktur sein.

### **2.12. Energetische Nutzung von Methan**

Der größte Teil von Methangas wird bei dem Gewinnen von der Wärme durch die Verbrennungsprozesse verwendet. Um das zu erfolgen werden die Heizkesselanlagen und Gaskraftwerke genutzt, wie zum Beispiel BHKW (Blockheizkraftwerk) oder Erdgasfahrzeugen. Die Gaskraftwerke fordern nicht an, dass es nur das reine Methangas zu Verbrennungskammern geleitet wird. Das Vorhanden von Kohlenstoffdioxid und anderen Inertgasen ist möglich, dieser Faktor erleichtert die Nachbehandlungen des Biogases bevor es für Energiegewinn verwendet wird. (Paschotta, 2010)

Methangas wird heutzutage bei der Wasserstoffherstellung verwendet, da man durch das Verfahren von Dampfreformierung Wasserstoff produzieren kann, z. B. was später an Energieumwandler geleitet werden kann.

Da bei der Verbrennung oder Dampfreformierung von Methan große Menge von CO<sub>2</sub> entsteht, versucht man das Problem zu lösen, indem man die Methanpyrolyse durchführt. Dabei wird Methan auf zwei Bestandteile: Wasserstoff und Kohlenstoff zerlegt. Der Kohlenstoff ist schon nicht schädlich für das Klima und kann als eine Verbundkomponente für chemische Lösungen genutzt werden. Wasserstoff ist schon im Gegensatz zu Methan, emissionsfrei als ein Energieträger nutzbar. (Isabelle Ays, 2016)

## **3. Material und Methoden**

In folgenden Kapiteln wurden die Substrate und Inokula beschrieben, welche in Wasserstoff- und Methanpotentialtest und kontinuierlichen Untersuchungen verwendet wurden.

### **3.1. Untersuchte Substrate**

Heutzutage, wird für Biogasherstellung in Labor- und Pilotmaßstab die niederen Saccharide wie Glucose als Substrat verwendet. Aber wenn man diese Saccharide als Substrate für großtechnische Industrie betrachtet, dann muss man dafür viel zahlen. Deswegen untersuchen viele Studien die Verwendung von den biologischen Abfällen der Industrie und der Landwirtschaft. Die organischen Abfälle verfügen überwiegend über komplexen Molekülen, wie Cellulose, die schwer und langsam abbaubar sind. Um das zu überwinden, kann man verschiedene Vorbehandlungen durchführen, damit die methan- und wasserstoffherstellenden Bakterien leichten Zugriff zu enthaltenden Nährstoffen gewähren. Das gelingt, zum Beispiel, durch die Hitze, Säure (niedriges pH-Wert) und Lauge (höheres pH-Wert) Vorbehandlung, Ultraschall, Zermahlen usw (Rechtenbach, 2009).

Da es sehr selten in der Vergärung von einem einzelnen Substrat stattfindet, handelt es sich um die Co-Fermentation von mehreren Substraten in der Biogasanlage. So funktionieren mehrere Betriebe in Deutschland mit der Co-Fermentation aus verschiedenen landwirtschaftlichen Restprodukten, damit die biologische Energie von Ernterückstände und anderen Güllesorten in Biogas umwandeln kann (Rechtenbach, 2009).

Da es um die zweistufige Wasserstoff- und Methanproduktion geht, müssen die Substrate und ihre Vorbehandlungen über ausreichende Nährkomponenten verfügen, die auch aus biogenen Abfällen oder nachwachsenden Rohstoffen stammen. Damit die maximale Effizienz bei der Energiegewinnung erreicht wird, müssen die Substrate möglichst aus deutschen regional Agrarsektoren herkommen.

Es wurden die folgenden vier Substrate und Co-Substrate auf das Biowasserstoff- und Biomethanbildungspotential untersucht, die im folgenden Kapiteln beschrieben werden:

- Glucose (Monosaccharide)
- Cellulose (Polysaccharide)
- *Saccharina latissima* (Makroalgen)
- Fungi (essbare Pilze)
- Co-Substrate von Fungi und *Saccharina latissima*
- Lebensmittelabfälle (Essensrestabfälle)

### 3.1.1. Glucose

Glucose (Abb. 6: Glucose Probe) stellt ein Zuckermolekül dar. Genauer gesagt ist es ein Monosaccharid, bzw. ein Einfachzucker. Glucose gehört zu Kohlenhydraten und ist in der Natur und Industrie das häufigste und mehr verbreitete Kohlenhydrat. Glucose wird als Reference Substrat für Wasserstoffherstellung verwendet. (B.E.Levin, 2009)



Abbildung 6: Glucose Probe (Messschale 10 cm x 10 cm)

### 3.1.2. Cellulose

Cellulose (Abb. 7: Cellulose Probe) ist die organische Verbindung, die man ganz häufig in der Natur trifft. Cellulose stellt ein unverzweigtes Polysaccharid. Die Moleküle von Cellulose bestehen aus mehreren miteinander verknüpften Glucosemolekülen. Cellulose wird als Reference Substrat für Methanherstellung verwendet.

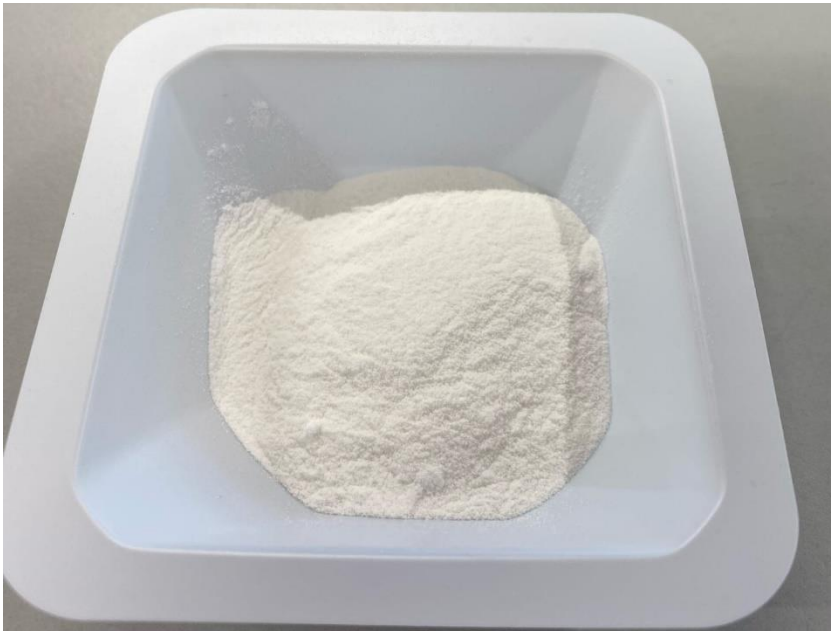


Abbildung 7: Cellulose Probe (Messschale 10 cm x 10 cm)

### 3.1.3. *Saccharina latissima*

*Saccharina latissima* (Abb. 8 und 9) ist eine Art der Makroalgen, und nämlich, der Braunalgenart aus der *Laminariaceae* Familie. Diese Art der Algen ist nach ihrer Eigenschaft in kaltem Wasser bekannt, welche man als Winterpflanze bezeichnen kann.

Die präzisen Zahlen den Nährstoffen, die in *Saccharina latissima* enthalten sind, können unterschiedlich sein. Es hängt von dem Erntemonat ab. Diese Art von Makroalgen enthält jedoch eine große Vielfalt an Nährstoffen. Vor allem sind das Eisen, Jod, Kalzium, Magnesium, Kalium, Folsäure, Zink, Nickel und Vitamin K. Auch enthält *Saccharina latissima* pro 100 g in seinem getrockneten Zustand 69 g Kohlenhydrate und 10 mg Eiweiß. (*Saccharina latissima* (Zuckertang / Kombu), 2021)



Abbildung 8: *Saccharina latissima* in der Verpackung (links)



Abbildung 9: *Saccharina latissima* Probe (Messschale 10 cm x 10 cm) (rechts)

### 3.1.4. Fungi

Getrocknete Fungi (Abb. 10: Fungi Probe) wurden von S2B GmbH & Co. KG, Vechta, Deutschland bereitgestellt. Diese Fungi stellen essbare Pilzkulturen dar.



Abbildung 10: Fungi Probe (Messschale 10 cm x 10 cm)

### 3.1.5. Co-Substrate von Fungi und *Saccarina latissima*

Für diesen Substrat wurde die Hälfte der trockneten Masse von *Saccharina latissima* und Fungi genommen. Damit die Co-Fermentation von dieser Mischung untersucht werden kann.

### 3.1.6. Lebensmittelabfälle

Wenn die Lebensmittel und andere essbare Produkte hergestellt werden, aber nicht verzerrt oder anders konsumiert werden, kann es zu sowohl unnötigen  $\text{CH}_4$  – und  $\text{CO}_2$ -Emissionen, als auch Land- und Wasserverbrauch führen. In Deutschland stammt gut 4% der Treibhausgasemissionen von Lebensmittelabfällen, die Energie, welche man theoretisch effektiv nutzen kann. (Lebensmittelabfälle verursachen 4 Prozent der deutschen Treibhausgasemissionen, 2015)

Die nicht konsumierte Lebensmittelabfälle verfügen über ein vielversprechendes Potential, da sie sehr reich an Proteine, Fette und Sacchariden sind, welche sie mithilfe von der Vergärung in Wasserstoff und Methan umwandeln können.

Die Lebensmittelabfälle (Abb. 11: Lebensmittelabfälle Probe) stellen einen Moduls substrat dar, da dieser aus verschiedenen Substraten besteht und modelliert mögliches Abfalls substrat.

Die Substrate, die für einen Moduls substrat verwendet wurden, sind in der Tabelle 2: Moduls substrat und seine Parameter dargestellt.



Abbildung 11: Lebensmittelabfälle Probe (Messschale 10 cm x 10 cm)

Tabelle 2: Modulsubstrat und seine Parameter

Name des Substrates	Prozentanteil den Substraten in Substratgemisch, in %
Kartoffel	9,5
Salat	0,5
Chips	9,1
Getreide	3,6
Cheddar Käse	2,9
Hähnchen	1,1
Tomaten	0,7
Gekochte Eier	1,2
Weizenmehl	9,8
Joghurt	2,8
Mayonnaise	4,7
Hackfleisch	2,9
Fisch	0,5
Gekochte Pasta	5,5
Pizza	5,4
Schokolade	4,5
Äpfel	3,5
Brot	32,0

Das Modulsubstrat wurde aus verschiedenen Lebensmitteln und unterschiedlichem Anteil angefertigt (Abb. Lebensmittelabfälle beim Trocknen und Abb. Lebensmittelabfälle nach der Vorbehandlung), um die menschliche Essenreste nachzumachen. Diese Entscheidung wurde getroffen, da es schwer vorzustellen ist, dass die echte Lebensmittelabfälle nur aus einem Produkt bestehen.



Abbildung 12: Lebensmittelabfälle beim Trocknen



Abbildung 13: Lebensmittelabfälle nach der Vorbehandlung

Tabelle 3: Beispiele für die H<sub>2</sub>- und CH<sub>4</sub>-Produktion aus FW durch 2-stufige Fermentation

Substrat	Bedingungen H <sub>2</sub> Reaktor	SWA [Nml H <sub>2</sub> /g VS]	Bedingungen CH <sub>4</sub> Reaktor	SMA [Nml CH <sub>4</sub> /g VS]	Quelle
FW	1 l, 35 °C, pH 6,0	44,4	1 l, 35 °C	230	(Rafieenia R., 2017)
FW	800 ml, 37 °C, pH 5,5	64,48	800 ml, 55 °C, pH 7,0	432,3	(Lin Y W. S., 2013)
FW	150 ml, 37 °C, pH 5,5	106,4	150 ml, 37 °C, pH 7,0	353,5	(Liu X L. R., 2013)
FW	500 ml, 37 °C, pH 6,0	55,2	500 ml, 37 °C, pH 7,0	94	(Nathao C S. U., 2013)
FW	400 ml, 55 °C, pH 5,5	120	400 ml, 37 °C, pH 7,4	683	diese Studie

### 3.2. Substratvorbehandlungen

Alle vorgestellten Substrate, außer Referenzsubstraten (Glucose für BHP und Cellulose für BMP), wurden durch bestimmte Stufen der Vorbehandlung geführt. Glucose und Cellulose brauchen keine Vorbehandlungsmaßnahmen, da sie schon in getrockneter Form von Pulver in Flaschen geliefert wurden und die notwendige TS (Total Solids – Feststoffanteil) und oTS (organic Total Solids – organische Feststoffanteil) Information schon vom Hersteller bekannt ist. TS und oTS Daten sind in der Tabelle 3: Zusammensetzung untersuchter Substrate dargestellt.

Die Fungi und *Saccharina latissima* wurden zuerst getrennt voneinander mit dem Leitungswasser per Hand gewaschen, damit alle Ballaststoffe entfernt werden konnten. Danach wurden diese Substrate unter der Wärme von 58 °C im Laufe von 24 Stunden im Ofen getrocknet. Nachdem die Werte von TS genommen wurden, wurden die Substrate mit dem Mazerator (siehe Abb. 18) in sehr feine Partikeln oder sogar in Pulver zermahlen. Eine kleine Menge wurde für oTS gebraucht und das restliche Pulver wurde in Tiefgefrierfach unter -10 °C in Plastikflaschen gelagert. (Verein Deutscher Ingenieure, 2016).

Für die Ballmühle, NaOH und Enzyme Vorbehandlung wurden folgende Methoden angewendet:

- Für die Ballmühle Vorbehandlung wurde PM-100 (siehe Abb. 16) angewendet, indem 20 Stahlbälle bei der Drehzahl von 375 innerhalb 6-mal für 6 Minuten Substrat gemahlt haben.
- Für NaOH Vorbehandlung wurde die Alkali Konzentration von 0,5 M (molar) NaOH angewendet, indem Substrat in der Alkalilösung im Laufe von 90 Minuten bei der 60 °C und pH-Wert von 7,0 gelöst wurde.
- Für Enzyme Vorbehandlungen von Substrat wurde 200 mg von *Onozuka-R-10* Cellulose Enzyme Komplex verwendet. Substrat wurde in der Enzyme Lösung bei der pH-Wert von 4,5, 45 °C und während 24 Stunden vorbehandelt.

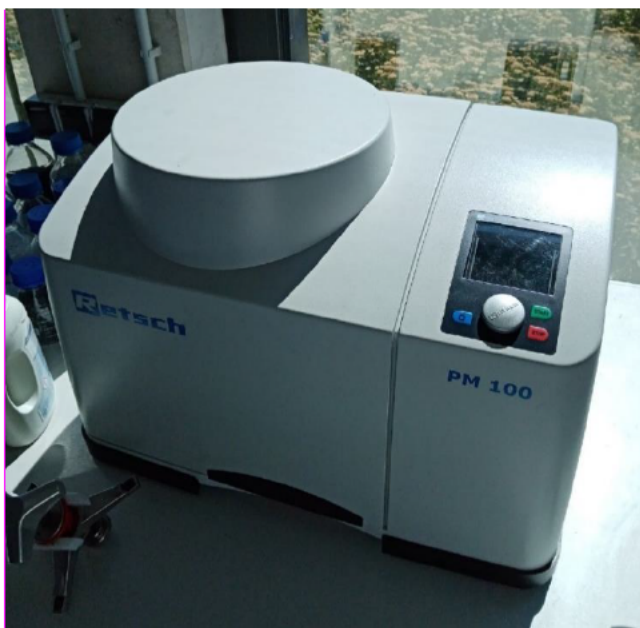


Abbildung 14: Ballmühle PM-100

Die NaOH und Enzyme Lösungen mit *Saccharina latissima* wurden nicht bei dem Magnetrührer gemischt, sondern bei dem Schüttel-Mixer (Abb. 17).

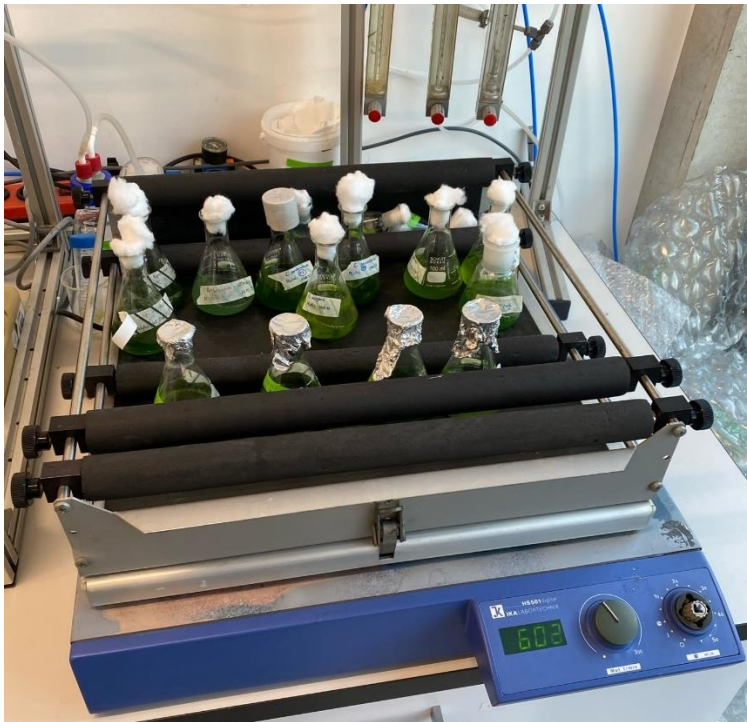


Abbildung 15: Schüttel-Mixer

Da Modulsubstrat aus verschiedenen Substraten besteht, müssen auch einige verfahrenstechnische und technische Eigenschaften von dieser Substanz in Rücksicht genommen werden: die Essensreste müssen fein geschnitten werden, damit die ganze Feuchtigkeit entfernt werden kann. Nachdem alle Substrate getrennt in Aluschalen gelegt sind, müssen sie für 24 Stunden in Ofen unter  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$  bleiben. Wenn die TS Werte von einzeltem Substrat genommen worden, können alle Lebensmittel gemischt und gemahlen werden. Alle Substrate müssen möglichst zusammen gemahlen werden, wenn nicht, wird eine bestimmte Menge des Substrats verloren gehen. Da Joghurt und Mayonnaise einen hohen Prozentanteil des Fettes haben, müssen sie nur ganz am Ende in den Küchenmixer gelangen, sonst werden alle andere Lebensmittel nicht fein gemahlen (Abb. 19). Nachdem eine kleine Menge von dem Modulsubstrat für oTS genommen wird, wird die restliche Menge in Plastikflaschen unter der Temperatur von  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert.

Wenn die Substrate nicht gut gemischt oder nicht fein gemahlen sind, kann es eine Reihe von Problemen verursachen, wie z.B. unterschiedliche TS, oTS und Gasproduktion Ergebnisse oder verstopfen von Futterpumpen dementsprechend.





Abbildung 16: Mazerator Retch ZM-200 (links)



Abbildung 17: Küchenmixer (rechts)

Die Substrate wurden für TS und oTS Werte gemessen (siehe Tabelle 3: Zusammensetzung untersuchter Substrate). Für TS Untersuchung wurde Substratmenge von 1 Gramm während 24 Stunden bei der Temperatur von 105 °C erhitzt, dabei wurde die ganze Feuchtigkeit verdampft und nur getrocknete Substanz geblieben. Für nachfolgende oTS Untersuchung wurde die Trockenanteil des Substrates in Muffelofen während 5 Stunden bei der Temperatur von 550 °C erhitzt. Dabei soll der ganze organische Anteil des Substrates verbrannt sein. Durch diese Untersuchungen lässt es sich jeglicher Art des Substrates oder Inokulums für TS und oTS Werte messen.

### 3.3. Zusammensetzung untersuchter Substrate

In der Tabelle 3: Zusammensetzung untersuchter Substrate sind die wichtigen Informationen über oben die genannten Substrate dargestellt. Diese Daten werden später für die Kalkulationen von spezifische Biowasserstoff- und Biomethanherstellung (Produktion des Gases pro oTS Gramm des Substrates) verwendet.

Tabelle 4: Zusammensetzung untersuchter Substrate

Substrat	TS, %	oTS, %
Glucose	99,9	99,9
Cellulose	99,9	99,9
Saccharina latissima	5,4	84,3
Fungi	90,6	93,6
Co-Substrate von SL und Fungi	48,0	88,9
Lebensmittelabfälle	47,1	96,8

### 3.4. Eingesetzte Inokula

Inoculum (Abb. 20) enthält alle notwendigen Mikroorganismen, vor allem Bakterien, die für fermentative Biowasserstoff- und Biomethanherstellung nötig sind. In der Arbeit vorgestelltes und verwendetes Inoculum ist ein gemischtes mikrobielles Konsortium aus anaerober Abwasserbehandlung Anlage (ARA) in Köhlbrandhöft (Hamburg).

Für die Untersuchungen von Wasserstoffproduktion kultiviert und verwendet man als Inokula die Reinkulturen von Mikroorganismen. *Clostridien* und *Enterobacter* sind einige von den am häufigsten genutzten Bakterienstämmen, welche man unter mesophilen Bedingungen (37° C) verwendet. Außer die Fähigkeit unter anaerob Bedingungen die Sporen zu bilden, lassen sich diese Bakterien in extreme Bedingungen vermehren und überleben, dazu zählt niedriger pH-Wert und die Höhe, bis zu thermophilen (55 °C), Temperaturen. Häufig wurden in den Studien mesophile Temperaturen für fermentative Biomethanproduktion verwendet und thermophile für Wasserstoffherstellung. (Briesen, 2014)

Wenn man die Reinkulturen in Experimenten verwenden will, muss man die sterilen Bedingungen beachten, im Laufe der Untersuchung dürfen keine Kontaminationen des Reaktors oder anderen Armaturen geschehen. Die Empfindlichkeit der Reinkultur kann wegen einer Kontamination zur Hemmung führen und folglich zur temporär oder komplett Unterbrechung des Vergärungsprozesses. Zusätzlich ist selbst die Züchtung der notwendigen Anzahl an Bakterien zeitintensiv, was die Verwendung von ihnen nicht so wirtschaftlich macht. Die Verwendung von Mischkulturen ist im Gegensatz zu Reinkulturen unkompliziert. Die Herkunft von diesen Bakterien ist die Natur, da diese in Form von Klärschlamm von Abwasserkläranlage oder Kompostanlagen stammen können. Ein Nachteil von diesen Mischkulturen ist, dass in diesem, beispielsweise, Klärschlamm, nicht nur wasserstoffbildende Bakterien, sondern auch methanbildende Bakterien vorkommen. Aus diesem Grund muss Inoculum, bzw. Klärschlamm, für Biowasserstoff- und Biomethanprozessen unterschiedlich vorbehandelt werden, damit in erstem Fall nur Wasserstoff und Kohlendioxid und in zweitem nur Methan und Kohlendioxid hergestellt werden können. (Rechtenbach, 2009)



Abbildung 18: Inoculum (Klärschlamm) vor der Vorbehandlung (Volumen ca. 3 L.)

### 3.5. Batch Testsysteme

Um die Bewertung des möglichen Biogaspotenzial und der anaeroben biologischen Abbaubarkeit eines Stoffes oder Stoffgemischs durchzuführen, sind Batch (Stapel) fermentative Biogasproduktion Experimente geeignet, welche auch BHP (Bio-Hydrogen Potential Test – Biowasserstoffpotenzialtest) oder BMP (Bio-Methane Potential Test - Biomethanpotenzialtest) genannt werden. Auch ermöglichen die BHP und BMP Tests eine Beurteilung der anaeroben Abbaugeschwindigkeit des Stoffes. Ebenfalls kann man mit diesen Tests die optimale Stoffkonzentration herauszufinden.

Jedoch gibt es einige Parameter, auf die die Batch Tests keine Anwendung finden, bzw. nicht die Voraussetzungen haben diese Parameter zu untersuchen:

- die Prozessstabilität in kontinuierlichen Reaktoren, die mit dem zu untersuchten Substrat kontinuierlich gefuttern werden
- Synergieeffekt von dem Substrat bei der Biogasausbeute
- die Grenze von HRT (Hydraulic Retention Time - hydraulische Verweilzeit) und OLR (Organic Loading Rate – organische Raumbelastung).

Um bei BHP und BMP mit verschiedenen Substraten vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, muss man die Gaserfassung und dieser Auswertung, Vorbehandlungen und Erstellung des Gäransatzes möglichst deutlich und präzise definieren (Verein Deutscher Ingenieure, 2016).

Um das Batchverfahren durchzuführen wurden in dieser Arbeit zwei Systeme verwendet, AMPTS II und GB-21 Systeme.

#### 3.5.1. AMPTs II – System

AMPTs II (Automatic Methane Potential Test system – automatische Methanpotential Testsystem) (siehe Abb. 21), ist ein System welches für die Messung des bioproduzierten Methangases geeignet ist. Dieses System lässt die Batch Experimente mit Reaktorvolumen bis 500 ml und verschiedenen Temperaturbereichen betreiben. Die Anzahl von Reaktoren in einem AMPTs System beträgt maximal die Stückzahl 15 (Abb. 22), die Experimente können aber auch mit niedrigerer Anzahl an Reaktoren durchgeführt werden. Obwohl es “automatische Methanpotential Testsystem“ heißt, kann man mit diesem System auch die Experimente mit Wasserstoff durchführen. Dafür müssen die Schläuche von AMPTs II zu wasserstoffdichte gewechselt werden. Das Testsystem lässt die Batchbetriebe in Duplikat oder Triplikat durchzuführen, damit die Standardabweichung ermittelt sein kann. Die Standardabweichung gilt als Indikator für die Streuung von Werten einer Stichprobe rundum einen Lageparameter zu beschreiben.

Jeder Reaktor ist mit dem sogenannten Rührwerk und Schlauchanschlüsse ausgerüstet, damit die fermentative Substanz regelmäßig gerührt und produziertes Gas an Gaszähler geleitet wird.

In das System sind automatische Gaszähler- (Abb. 23 und 24) und CO<sub>2</sub>-Absorptionanlage (Abb. 25) integriert, damit man von Biogas Kohlendioxid entfernen kann. Die Absorptionsreaktion erfolgt durch die NaOH Lösung und dem Indikator, sowie ihre Fähigkeit CO<sub>2</sub> in sich aufzulösen. Wenn die Lösung ihre Farbe verliert, von saphirblau zu ganz hellblau oder transparent, dann bedeutet es, dass die Lösung nicht mehr absorptionsfähig ist.

Bevor die Experimente für BHP oder BMP beginnen, müssen die präzise Daten von Substrat, Inokulum, Gewicht von Substrat und die Namen von einzelnen Reaktoren in das System eingetragen werden. Nachdem alle Daten eingetragen, die Lösungen vorbereitet und die

Testgefäße eingefüllt sind, muss man aus jedem Reaktor den Sauerstoff entfernen. Dies geschieht indem man den Reaktor durch die zusätzliche Anschlüsse 60 Sekunden lang mit dem gasförmigen Stickstoff spült. Nach diesem Moment werden alle Biogas-Daten in System bearbeitet und gespeichert. (Rechtenbach, 2009).



Abbildung 19: AMPTs II – gesamtes System (links)



Abbildung 20: AMPTs II – Wasserbad (rechts)



Abbildung 21: AMPTs II - Gaszähler von außen (links)



Abbildung 22: AMPTs II - Gaszähler von innen (rechts)



Abbildung 23: AMPTs II - Kohlendioxid Absorption Anlage

### 3.5.2. GB-21

GB-21 ist ein System, welches für die Messung des bioproduzierten Biogases geeignet ist (Abb. 26 und 27). Ein großer Unterschied zwischen AMPTs und GB-21 ist, dass GB-21 komplett manuelles System darstellt. Das bedeutet, dass die Messdaten nicht auf Rechnern gespeichert, sondern manuell abgelesen und eingepflegt werden müssen. GB-21 stellt einen großen 20 m<sup>2</sup> Klimaraum da, wo die Temperatur auf gleichem Niveau bleibt, 37,7 °C (Temperatur lässt sich ändern).

Die Reaktoren, die für Biogasproduktion verwendet werden, sind mit Eudiometer oder mit digitalem MGC (Milli-Gas Counter – Milli-Gaszähler) und Magnetrührer ausgerüstet. Das System kann zusätzlich mit CO<sub>2</sub>-Absorption ausgestattet werden.

Obwohl das System viele Nachteile vor dem AMPTs II – System hat, gibt es einige Eigenschaften, welche das automatische Modell nicht leisten kann, zum Beispiel:

- Inbetriebnahme von größeren Reaktoren (mehr als nur 500 ml Volumen)
- Das Durchführen von Experimenten mit großer Kapazität (es gibt Platz für mehr als 100 Reaktoren, die gleichzeitig betrieben werden können)

Genauso wie für AMPTs, bevor die Experimente für BHP oder BMP beginnen, müssen die präzise Daten von Substrat, Gewicht von Substrat und Inokulum gesammelt und per Hand in die Protokolle eingetragen werden. Nachdem alle Daten eingetragen, die Lösungen vorbereitet und die Testgefäße eingefüllt sind, muss man aus jedem Reaktor den Sauerstoff entfernen, indem man den Reaktor durch die zusätzliche Anschlüsse 60 Sekunden lang mit dem gasförmigen Stickstoff spült. Nach diesem Moment müssen alle Biogas-Daten bearbeitet und kalkuliert werden. (Verein Deutscher Ingenieure, 2016).



Abbildung 24: GB-21 mit Eudiometern, Klimaraum (links)



Abbildung 25: GB-21 mit Milli-Gaszählern, Klimaraum (rechts)

### 3.5.3. Theoretische Daten für Wasserstoff und Methan Potential

In der Literatur hat man BHP und BMP Versuche mit mariner Biomasse und Lebensmittelabfälle durchgeführt (siehe Tabelle 5). Die Werte von Laboruntersuchungen unterscheiden sich sehr voneinander, aber man abschätzende Grenze für maximale und minimale Biogasausbeute beobachten. Für Wasserstoff bei mariner Biomasse liegen diese Werte von ca. 40 Nml/g VS bis ca. 80 Nml/g VS und für Methan von ca. 60 Nml/g VS bis ca. 400 Nml/g VS. Die Werte bei den Lebensmittelabfällen sind bisschen größer: bei Wasserstoff von ca. 45 Nml/g VS bis ca. 110 Nml/g VS und bei Methan von ca. 95 Nml/g VS bis 430 Nml/g VS.

Schon in theoretischen Daten gibt es ein kleiner Unterschied, bzw. hat das Substrat von Lebensmittelabfällen ein kleiner Vorteil vor dem aus mariner Biomasse. Diese Tatsache muss später in BHP und BMP bei mariner Biomasse und Lebensmittelabfällen in unserer Forschung in Rücksicht genommen werden, damit man das Substrat auswählt, welches aufwandfreier und effektiver Energie der Biomasse in Wasserstoff und Methan umwandelt.

Tabelle 5: Daten von Wasserstoff und Methan Potential von mariner Biomasse und Lebensmittelabfällen

Substratquelle	Bedingungen H <sub>2</sub> Reaktor	SWA [Nml H <sub>2</sub> /g VS]	Bedingungen CH <sub>4</sub> Reaktor	SMA [Nml CH <sub>4</sub> /g VS]	Quelle
Microalgen <i>A.maxima</i>	35 °C, pH 6,0	49,7	35 °C, pH 8,0	145	(Cheng J, 2011)
Microalgen <i>Scenedesmus</i>	37 °C, pH 6,3	46	37 °C, pH 7,0	393	(Yang Z, 2011)
Microalgen <i>Chlorella pyrenoidosa</i>	35 °C, pH 6,0	76	30 °C, pH 7,0	61	(Xia A C. J., 2013)
Microalga <i>Nannochloropsis oceanica</i>	35 °C, pH 6,0	39	35 °C, pH 8,0	96	(Xia A C. J., 2013)
Lebensmittelabfälle	1 l, 35 °C, pH 6,0	44,4	1 l, 35 °C	230	(Rafieenia R., 2017)
Lebensmittelabfälle	800 ml, 37 °C, pH 5,5	64,48	800 ml, 55 °C, pH 7,0	432,3	(Lin Y W. S., 2013)
Lebensmittelabfälle	150 ml, 37 °C, pH 5,5	106,4	150 ml, 37 °C, pH 7,0	353,5	(Liu X L. R., 2013)
Lebensmittelabfälle	500 ml, 37 °C, pH 6,0	55,2	500 ml, 37 °C, pH 7,0	94	(Nathao C S. U., 2013)

### 3.5.4. Experiment Design für Wasserstoff und Methan Batchversuch

Bevor man die Ergebnisse der Batch Experimente analysieren und mit anderen Forschungen vergleichen kann, muss man einen festen Plan für die Versuchsdurchführung haben, bzw. Experiment Design.

Für Wasserstoff Potential Test wurde das System AMPTs II verwendet. Die Fermentation wurde in 600 ml „SCHOTT“ Flaschen mit 400 ml Arbeitsvolumen durchgeführt. Inokulum, in Form von Klärschlamm, wurde in dem Offen bei 85 °C während 35 Minuten erhitzt, um die wasserstoffbildenden Bakterien und Mikroorganismen zu aktivieren und methanbildende Bakterien zu hemmen. pH-Wert von Inokulum wurde mithilfe von 5 N HCL und 5N NaOH bis zum Wert von 6,5 (bei Lebensmittelabfällen 5,5) gesunken. Substrat wurde in Substrat Inokulum Trockenzusatz (SIR – Substrate Inoculum Ratio) von 0,5 berechnet und in Reaktor gefüllt. Die Wasserbadtemperatur sollte auf 55,5 °C während des Prozesses gehalten werden. Der Sauerstoff wurde mithilfe von gasförmiger Stickstoffspülung entfernt. Die Reaktoren wurden danach an AMPTs System angeschlossen und bis zu 72 oder 96 Stunden betrieben.

Für Methan Potential Test wurde das System GB-21 verwendet. Die Fermentation findet in 600ml “SCHOTT“ Flaschen mit 400 ml Arbeitsvolumen statt. Inokulum für BMP wurde nicht vorbehandelt und pH-Wert wurde nicht geändert. Substrat für 1-stufige Fermentation wurde bei SIR 0,5 mit Inokulum verwendet. Substrat für 2-stufige Fermentation stellt den Gärrest von Wasserstofffermentation dar und wurde in Massenverhältnis von 150 g zu 250 g von Inokulum verwendet. Der Sauerstoff sollte durch Stickstoffspülung entfernt werden. Klimaraumtemperatur wurde bei 37,7 °C gehalten und die Reaktoren wurden während 21 und 28 Tagen betrieben.

Bei der Bewertung von Methanproduktion handelt es um die Netto Methan Produktion. Das bedeutet, dass von der Gesamtproduktion wird das Potential von Inokulum subtrahiert und wird nur pure Substratfermentation in Rücksicht genommen.

### **3.6. Kontinuierliche Testsysteme**

Nachdem die BHP und BMP durchgeführt sind und die Gasproduktionsdaten erfasst und berechnet wurden, kann man die Experimente in einer Form von kontinuierlichen Testsystemen beginnen. Die Ergebnisse, welche man bei kontinuierlicher Wasserstoff- und Methanproduktion erfasst, ist eine Simulation von den Betriebsanlagen. Diese Daten für größere Megawatt Anlagen nutzen können.

Kontinuierliche Testsysteme stellen ein System dar, wo die Biogasproduktion in einem kontinuierlichen Modus betrieben sein kann. Das erfolgt, durch automatische Regelungen für Futtereinfluss, Gärrestausfluss, Rühren bei bestimmter Drehzahl, pH-Wert, Redox-Wert und Schaum-Wert.

Es handelt sich um das komplizierte System, welches oben genannte Aufgaben erfüllen und diese Daten speichern kann, aber auch allen Sicherheitsmaßnahmen entsprechen soll. Lecks aus den Reaktoren können in die Luft gelangen, was sehr schädlich für das Laborpersonal sei. Auch in dem Fall mit Wasserstoff kann es zur Knallgasreaktion führen, was wiederum eine Lebensgefahr darstellt. Aus diesem Grund müssen die Dichtigkeit Tests sehr genau durchgeführt werden, nicht nur für die deutliche Ergebnissammlung, sondern auch wegen der Sicherheit.

Für diese Arbeit wurden drei CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor - Kontinuierlich gerührter Reaktor) Reaktoren (siehe Abb 28) vorbereitet. Zwei davon werden für Methanherstellung genutzt und einer für die Wasserstoffherstellung. Alle Reaktoren sind durch die BACCOM Servers an Rechner angeschlossen, wo alle Daten über Gasproduktion, wie Gaszähler und Methangehalt, gespeichert werden können. Die Reaktoren haben ein Modul mit dem Rührwerk, welches sich für verschiedene Drehzahlen steuern lässt. Auch gibt es einen Wärmemantel, welcher direkt am Reaktorglas liegt und die Temperaturregelung ermöglicht. Das sind auch für jeden Reaktor die Einfluss- und Ausflussanschlüsse für Flüssigkeiten und Einfluss- und Ausflussanschlüsse für Gase vorhanden.

Der Unterschied zwischen den Wasserstoff und Methan Reaktoren liegt nur an der vorhandenen pH-Elektrode und dem Arbeitsvolumen von 5,5 L für die Wasserstoffherstellung. Die Methan Reaktoren sind ohne pH-Elektrode und mit dem Arbeitsvolumen von 6,0 L betrieben. Zusätzlich ist der Wasserstoffreaktor mit den wasserstoffdichten Gasschläuchen ausgerüstet.

Die Pumparbeit wird durch AquaStar Modul erbracht, indem die Pumpen für bestimmte Bedingung und Zeit programmiert werden. Zum Beispiel, kann man den pH-Wert für 5,5 einstellen und die Pumpe mit der Säure oder Lauge wird den pH-Wert entweder steigen, oder sinken (bis den Moment, wenn pH-Elektrode den Wert von 5,5 zeigt). Für Einfluss und Ausfluss werden die Intervallzeiten eingestellt, wann und für welche Zeit die Pumpe den Stoff liefert und wann sie still bleibt.

Es steht auch ein Kühlschrank zur Verfügung, wo man die vorbereiteten Substrate, Säure und Lauge Lösungen und Ausflüsse lagern kann. Die "SCHOTT" Flaschen mit den Lösungen müssen auch gerührt sein, damit die Lösungen immer in einem homogenen Zustand bleiben.



Das ist sehr wichtig für die Fütterung, da im Fall, wenn die Lösungen nicht mit dem Magnet oder anderen Rührwerk ausgerüstet ist, die Feststoffe auf dem Boden des Tanks sedimentieren.

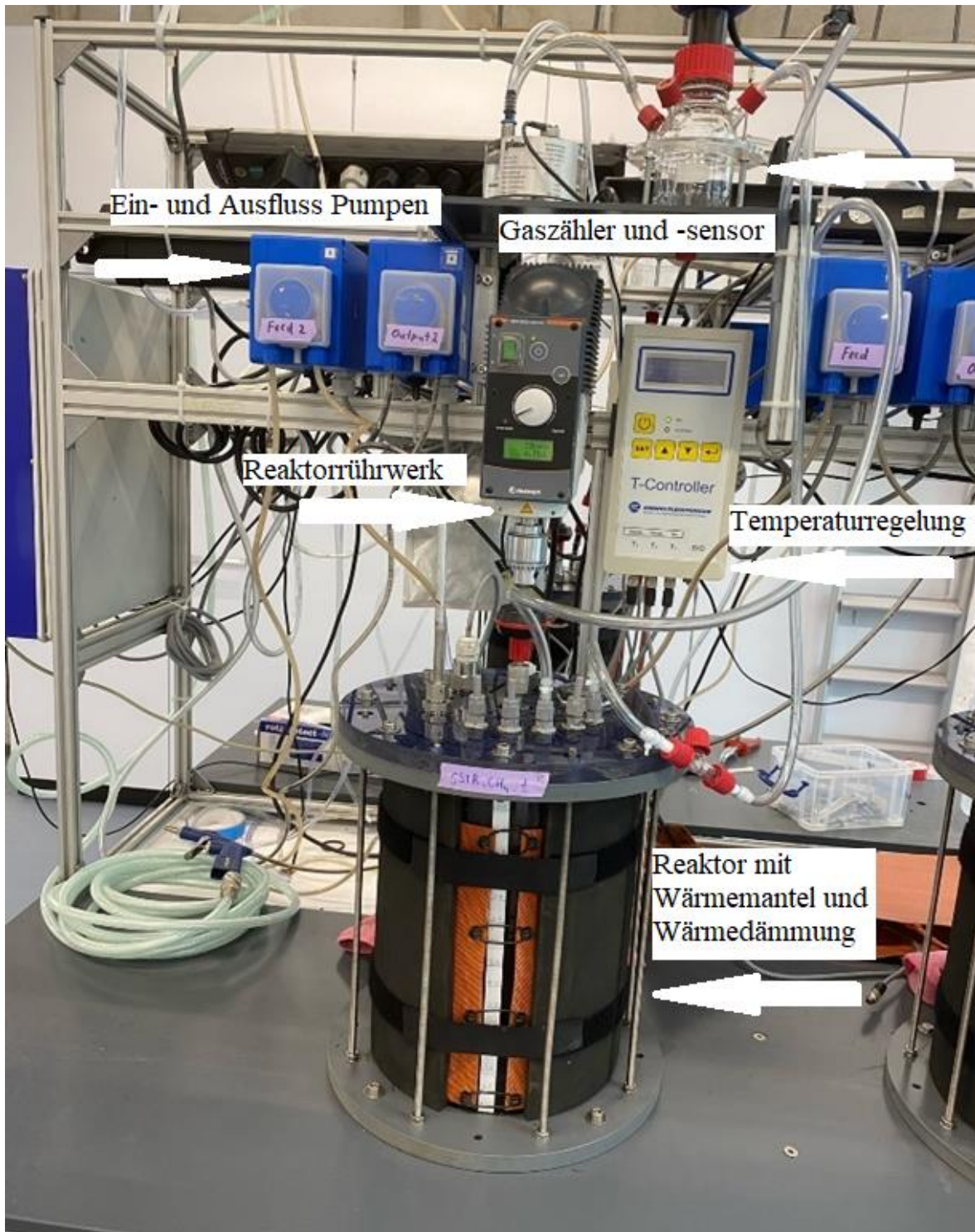


Abbildung 26: Kontinuierliches Bioreaktorsystem



Abbildung 27: Kühlschrank mit Ein- und Ausfluss Lösungen

### 3.6.1. Experiment Design für kontinuierliche H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>-Fermentation

Für kontinuierliche Fermentation von Lebensmittelabfällen wurde CSTR Reaktor System verwendet. Die Parameter für kontinuierliche Reaktoren wurden in Tabelle Wasserstoff- und Methanfermentation Reaktor Parameter dargestellt.

Tabelle 6: Wasserstoff- und Methanfermentation Reaktor Parameter (1. und 2. Phase)

Parameter	Einheit	H <sub>2</sub> -Reaktor	CH <sub>4</sub> -Reaktor (1-Stufe)	CH <sub>4</sub> -Reaktor (2-Stufe)
<b>OLR 1. Phase</b>	g VS/l/d	5	0,785	0,785
<b>OLR 2. Phase</b>	g VS/l/d	10	1,57	1,57
<b>HRT</b>	d	3	20	20
<b>Arbeitsvolumen</b>	l	5,5	6,0	6,0
<b>Temperatur</b>	°C	55,5	37,7	37,7
<b>pH-Wert</b>	-	5,5	7,5	7,5
<b>Drehzahl</b>	rpm	90	30	30

Bevor die Wasserstoff- und Methanfermentation stattfindet, muss die Akklimation für Inokulum angewendet sein, und nämlich, im Laufe von einer Woche muss Inokulum mit dem OLR 0,5 g CSB Glucose/L<sub>Reaktor</sub>/Tag und HRT 2 Tage gefuttern werden. Die Akklimation ist dazu gedacht die Mikroorganismen, bzw. die wasserstoff- und methanbildenden Bakterien dauernd fermentativfähig zu machen, sonst kann es zur Hemmung des Prozesses oder zum Aussterben von Bakterien führen.

Wasserstoff Reaktor wurde mit 5 g oTS/l<sub>Reaktor</sub>/d und 10 g oTS/l<sub>Reaktor</sub>/d gefuttern für erste und zweite Phase entsprechend. Die Lebensmittelabfällen wurden in demineralisiertes Wasser

suspendiert und bei dem Magnetrührer gemixt. Zusätzlich wurde die modifizierte Minerallösung zugefügt, um die bakterielle Lebensfähigkeit zu unterstützen. Die Minerallösung Komponenten pro 1 Liter der Lösung sind (JuliánCarrillo-Reyes, 2020), (Irina Angelidaki, 2012):

- 20,8 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$
- 1g  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,
- 0,8g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- 1 ml von der Lösung von:  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 2;  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 0.05;  $\text{ZnCl}_2$ , 0.05;  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 0.038;  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 0.05;  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 0.05;  $\text{AlCl}_3$ , 0.05;  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.05;  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.092; ethylenediaminetetraacetate, 0.5; konzentriert HCl, 1ml;  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 0.1

Methan Reaktor der 1. Stufe wurde mit 0,785 g oTS/l<sub>Reaktor</sub>/d und 1,57 g oTS/l<sub>Reaktor</sub>/d für erste und zweite Phase entsprechend gefuttert. Diese OLR Parameter wurde durch die Substratkonzentration von  $\text{H}_2$ -Reaktor Ausfluss ermittelt. Dies Wert wurde ausgewählt, damit die  $\text{CH}_4$ -Reaktor Fütterung bei erster und zweiter Stufe vergleichbar sein konnten. In Vergleich zu Wasserstoff Fermentation, ist Methanfermentation-Fütterungsmedium kein demineralisiertes Wasser, sondern ein anaerob Medium. Anaerob Medium enthält in 1 Liter 2,6 g  $\text{NaHCO}_3$ . Diese Lösung nennt man auch ein Buffer Lösung, da sie über eine hohe Alkalifähigkeit verfügt und hält das pH-Wert in Rahmen von 7,2 – 7,4, was perfekt für Methanbildung Bedingung passt. (F. Baldia, 2019).

### **3.7. Analytische Methoden**

Die analytische Methode ist eine aus der wissenschaftlichen Methode bzw. Forschungsmethode, womit man die Hypothese generieren oder die Daten auswerten kann.

#### **3.7.1. Analyse der Gasphase**

Bei der Analyse der Gasphase geht es darum, das produziertes Biogas nach seinen Eigenschaften zu bewerten: Gasproduktion und Gasmischung.

##### **3.7.1.1. Gaszähler**

Das kontinuierliche Bioreaktor- und Batch-System AMPTs II können automatisch die Daten von Gaszähler erfassen und nach den Normbedingungen berechnen. Das erfolgt durch die integrierte Temperatur und Drucksensoren für Innen und Außen.

Aber GB-21 Batch System wird angewendet, wenn man alle Temperatur, Druck und Zeitdaten manuell sammeln muss und die Gas Daten nach der Normvolumen Formel berechnen muss:

$$V_N = V \times T_N \times (p_{\text{Luft}} - p_w) / T \times p_N$$

Mit:

$V_N$  = Normvolumen bei Normtemperatur  $T_N$  und Normdruck  $p_N$  [Nl oder Nml]

$V$  = Volumen am Gaszähler [l oder ml]

$T_N$  = Normtemperatur [273,15 K = 0 °C]

$T$  = Umgebungstemperatur, bzw. Klimaraumtemperatur [K]

$p_{\text{Luft}}$  = Umgebungs-/Luftdruck [mbar]

$p_w$  = Wasserdampfdruck [mbar]

$p_N$  = Normdruck [1013,25 mbar]

### 3.7.1.2. Gaschromatographie

Die Gaschromatographie wurde mit dem GC (Gaschromatograph) HP 5890 Agilent durchgeführt (Abb. 34). Die Permanentgase Wasserstoff, Kohlendioxid, Sauerstoff, Stickstoff und Methan wurden analysiert und bestimmt. Die Analyse für andere Spurengase und Gasmischungen ist nicht mit diesem GC-System möglich. Die Entnahme von den Gasproben erfolgte durch die gasdichte "Hamilton" Gasspritze, mit einem Volumen von 1 ml.

Für das kontinuierliche Bioreaktorsystem, die Methanreaktoren, wurde automatische Gasanalyseanlagen "BlueSens" und „BACCOM“ eingeschlossen, welche den Methangehalt in dem produzierten Gas analysieren und bestimmen kann. Man kann die Anlage durch den angeschlossenen Rechner programmieren und die Analysezeit eingeben. Die Daten für Gaszähler und GC werden auf dem Rechner aufgezeichnet und lassen sich später in Excel-Datei formatieren.

Durch die Berechnung vom produzierten Gasen lässt sich die spezifische Biogas-, Wasserstoff- und Methanproduktion bestimmen. Das erfolgt durch das Dividieren von Gesamtgasproduktion [ $V_N$ ] durch Masse von getrocknetem Substratzusatz [ $g \text{ oTS}_{\text{Zusatz}}$ ] oder [ $g \text{ VS}_{\text{Zusatz}}$ ], bei Normbedingungen.



Abbildung 28: Gaschromatograph HP-5890

### **3.7.2. Analyse der Flüssigphase**

Analyse der Flüssigphase ermöglicht die Bewertung des Gärrestes nach vorhandenen CSB, Ammonium, Alkalinität, FOS/TAC- und pH-Wert. Alle oben genannte Aspekte, spielen eine bedeutende Rolle bei der Biogasproduktion.

#### **3.7.2.1. pH-Wert**

pH-Wert ist ein sehr wichtiger Faktor, da für bestimmte Fermentationsprozesse ein notwendiges Niveau eingestellt sein muss. Die wasserstoffbildenden Bakterien zeigen bessere Gasausbeute bei niedrigem pH-Wert, 5,5 - 6,5. Im Gegensatz vermehren sich die methanbildenden Bakterien bei neutralem Wert: 7,0 - 8,0.

Die pH-Werte von Ausfluss aus H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> Reaktoren und der Wert in kontinuierlichen Wasserstoffreaktor wurden laut dem DIN 38 404-C5 mit dem pH-Elektrode bestimmt (DIN 38404-5, 2009).

#### **3.7.2.2. Flüchtige Fettsäuren**

Die Analyse für flüchtige Fettsäuren ist sehr wichtig für die fermentative Wasserstoff- und Methanherstellung, da es die Folgen des Abbauprozesses darstellen kann. Die Fettsäuren sowohl effektiv bei Mikroorganismen konsumiert oder hergestellt werden, als auch akkumulieren und zur Hemmung des Prozesses führen.

Die Proben für VFA (volatile fatty acids – flüchtige Fettsäuren) Analyse wurden aus dem Ausflusstanks gesammelt und danach nach DIN 38 409 – H 21 durchgeführt (DIN 38 409, 1999).

#### **3.7.2.3. FOS/TAC**

Die FOS/TAC – Bestimmung ist ein von den Standardprotokollen für Biogasanlagen adaptierter Titrationstest (Nordmann-Methode) zur Bestimmung des Quotienten aus Säurekonzentration und Pufferkapazität im Gärsubstanz. FOS/TAC Verhältnis wird als Leitwert zur Beurteilung des fermentativen Prozesses eingesetzt, gibt Hinweise zum Fermentationsprozess und zur Anlagenstabilität

Der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Verbrauch bis pH 5 spiegelt das Puffervermögen des Carbonatpuffersystems (TAC – Wert) als Kalkreserve wieder. Zwischen pH 5,0 und pH 4,4 werden die Protonen von den organischen Säuren (FOS – Wert) aufgenommen.

FOS/TAC-Wert wurde mit dem Automatische Titriereinheit TIM 854 Fa. Hach Lange GmbH bestimmt (Voss, 2011).

#### **3.7.2.4. Chemischer Sauerstoffbedarf**

Der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB oder COD – chemical oxygen demand) dient als Beschreibungsfaktor für die Bestimmung der Belastung von Gärsubstanz mit organischen Stoffen. CSB kann nicht nur bioabbaubare, sondern auch nicht bioabbaubare organische Stoffe messen und auch einige anorganische Stoffe. (Kim, 1989)

CSB wird durch Oxidation organischer Stoffe durch Sieden einer Mischung aus Kaliumdichromat und Schwefelsäure und durch Bestimmung der Menge an Dichromat, die während der Oxidation reduziert wird, gemessen. Um COD zu bestimmen verwendet man die Norme von DIN 38 404 H4 1- 2 (DIN 38404-4, 1976).

### 3.7.2.5. Ammonium

Obwohl Ammoniak ein essentieller Nährstoff für das Bakterienwachstum ist, kann es die Methanogenese und Acidogenese während des anaeroben Vergärungsprozesses hemmen, wenn es in hohen Konzentrationen verfügbar ist. Daher wird Ammoniak als potenzieller Inhibitor während der anaeroben Vergärung angesehen, insbesondere wenn es um komplexe Arten von Substraten wie Gülle oder die organische Fraktion von Lebensmittelabfälle geht. Ammoniak entsteht durch biologischen Abbau stickstoffhaltiger Stoffe. Ammoniumion ( $\text{NH}_4^+$ ) und freies Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) sind die beiden Hauptformen von anorganischem Ammoniakstickstoff. Beide Formen können direkt und indirekt eine Hemmung in einem anaeroben Verdauungssystem bewirken.

Aus diesem Grund ist es sehr wichtig die regelmäßige Messung des Ammoniumwertes durchzuführen, damit die Biogasproduktionsprozesse nicht unterbrochen werden (Orhan Yenigün, 2013).

### 3.7.2.6. Alkalinität

Alkalinität ist erforderlich, um den pH-Wert innerhalb der Methanbildung auf dem gewünschten Bereich (6.8 – 7.8) in der Fermentation von Gärsubstraten zu halten, um eine Akkumulation von flüchtigen Fettsäuren zu vermeiden. (Shujun Chen, 2015)

Der hohe Alkalinitätsanteil vermeidet das Säurebindungsvermögen von Gärgemisch in Bioreaktor. Das Enthalten von Carbonaten wirkt basisch an der Alkalinität, bzw. Pufferkapazität (ISO/FDIS 24252, 2021).

### 3.7.3. Analyse der Feststoffphase

Der Wirkungsgrad der biologischen Abbaubarkeit  $\text{TS}_{\text{Abnahme}}$  kann man durch das Trocknen von Gärresten während 24 Stunden bei 105 °C bestimmen. Die Masse, welche verdampft wurde, entspricht den Massen von Wasser. Um die Werte zu ermitteln muss man  $\text{TS}$  Masse von reinem Substrat und die Masse der Reste nach der Vergärung vergleichen.

$$\text{TS}_{\text{Abnahme}} = \text{TS}_{\text{Substrat}} / \text{TS}_{\text{Gärrest}}$$

Das gleiche Verfahren lässt sich für „oTS“ anzuwenden, das bedeutet, dass die Feststoffe die schon getrocknet wurden, in Offen in einem Zeitraum von: 20 Minuten, 30 Minuten und 5 Stunden bei 200 °C, 300 °C und 550 °C erhitzt werden. Die Masse, die verbrannt wurde und die, die übrig geblieben ist, sind organischer Feststoffanteil und Asche. Die Gärrest Werte lassen sich mit oTS des Substrates vergleichen. In dem Fall handelt es sich um oTS<sub>Abnahme</sub>.

$$\text{oTS}_{\text{Abnahme}} = \text{oTS}_{\text{Substrat}} / \text{oTS}_{\text{Gärrest}}$$

### 3.8. Biogas Kalkulationen

Wenn die Werte von produzierter Gasmenge und Gaskomposition schon erfasst sind, dann kann man Methan oder Wasserstoff aus dem Biogas bestimmen. Man führt folgende Begriffe oder Parameter ein: Gasproduktionsrate und spezifische Gasproduktion.

Da bei den Bioreaktoren es ein höherer Druck und Temperatur sind, muss die Gasproduktion zur Normbedingung abgerechnet werden.

$$\text{Norm. Gasproduktion} = \frac{\text{Gasproduktion} \times t_0 \times (p_1 - p_w)}{p_0 \times (t_1 + t_0)}$$

Mit:

$t_0$  = Norm. Temperatur = 273,15 °K

$p_0$  = Norm. Druck = 1013 mbar

$t_1$  = Temperatur der Umgebung in °K

$p_1$  = Druck der Umgebung in mbar

$p_w$  = Druck der Wassersäule in mbar

Tägliche Gasproduktion ist die Produktion des Gases pro Tag. Dieser Wert ist durchschnittlich und wird durch die gesamte Gasproduktion und Anzahl der Tage des Prozesses bestimmt.

$$\text{Gasproduktionsrate} = \frac{\text{gesamte Gasproduktion}}{\text{Anzahl der Tage}}$$

Um Wasserstoff- oder Methanproduktionsrate zu bestimmen muss man die Biogasproduktion auf H<sub>2</sub>- CH<sub>4</sub>-Konzentration multiplizieren. Aber da Wasserstoff und Methan Reaktoren vor dem Betrieb mit Stickstoff gespült werden, muss man die Konzentration des Stickstoffs vernachlässigen. In Reaktor wird nur Biogas produziert, bzw. H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> und nur diese Gase dürfen bei der Kalkulation berücksichtigt werden. Deswegen geht es um die Gaskorrektur, indem man die Gaschromatographie auf diese drei Gase bezieht.

$$\text{H}_2 \text{ Konz.korrigiert} = \frac{\text{H}_2 \text{ Konz}}{\text{H}_2 \text{ Konz} + \text{CO}_2 \text{ Konz} + \text{CH}_4 \text{ Konz}} \times 100\%$$

Und erst danach, wenn man die korrigierte Werte der Konzentration berechnet, kann man von der Gasproduktionsrate die Wasserstoff- oder Methanproduktionsrate bestimmen.

$$\text{Wasserstoffproduktionsrate} = \text{Gasproduktionsrate} \times \text{H}_2 \text{ Konz.korrigiert}$$

Das gleiche Prinzip gilt für Methanproduktion und -konzentration.

## 4. Ergebnisse der Untersuchungen zur Biogas Produktion im Batchbetrieb

### 4.1. BHP und BMP Ergebnisse

In Folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Wasserstoff- und Methanfermentation bei Batch Experimenten dargestellt.

#### 4.1.1. *Saccharina latissima*

Die uns vorliegenden Grafiken mit dem Titel spezifische Wasserstoffproduktion bei der *Saccharina latissima* stellt die Wasserstoffproduktion mit Makroalgen der unterschiedlichen Vorbehandlungen dar: ohne Vorbehandlung, Zermahlen durch die Ballmühle, Laugen und Enzymen Vorbehandlung. Die Gasangaben sind in Normmilliliter pro 1 g von getrocknetem Substratsubstanz dargestellt. Die Hauptaussage der Grafik kann man folgendermaßen formulieren: für Biowasserstoffherstellung mit *Saccharina latissima* ist es am effektivsten Enzyme Vorbehandlung, dann folgt Laugen Vorbehandlung und die Ballmühle Zermahlen mit 58,0 Nml H<sub>2</sub>/g VS, 45 Nml H<sub>2</sub>/g VS und 16,1 Nml H<sub>2</sub>/g VS entsprechend. Obwohl die

Ballmühle Vorbehandlung effektiver, als nicht vorbehandeltes Substrat von *Saccharina latissima* ist, ist der Unterschied fast nicht merkbar und nämlich nur 0,1 Nml H<sub>2</sub>/g VS mehr.

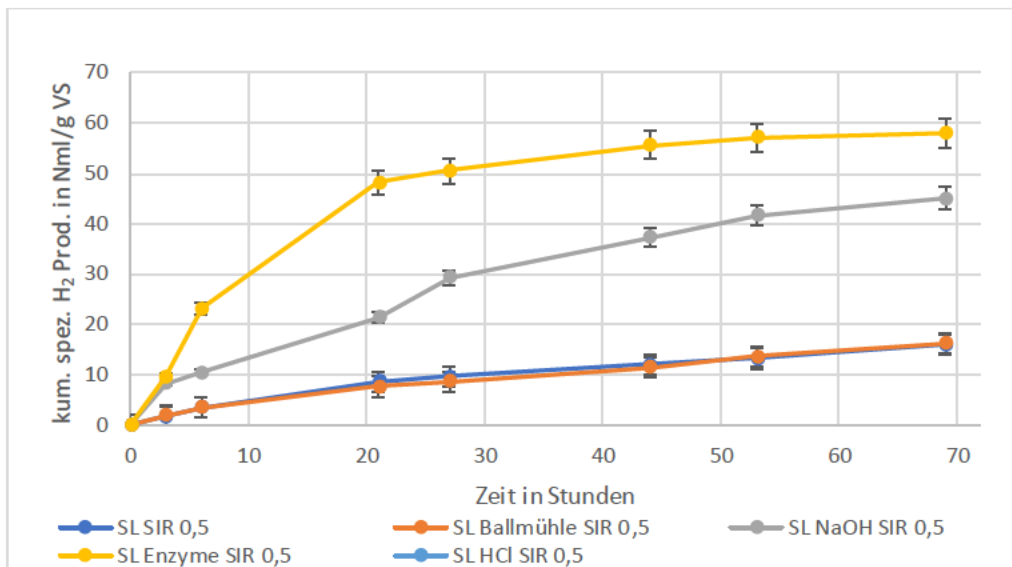


Abbildung 29: Kumulative spezifische Wasserstoffproduktion bei *Saccharina latissima*

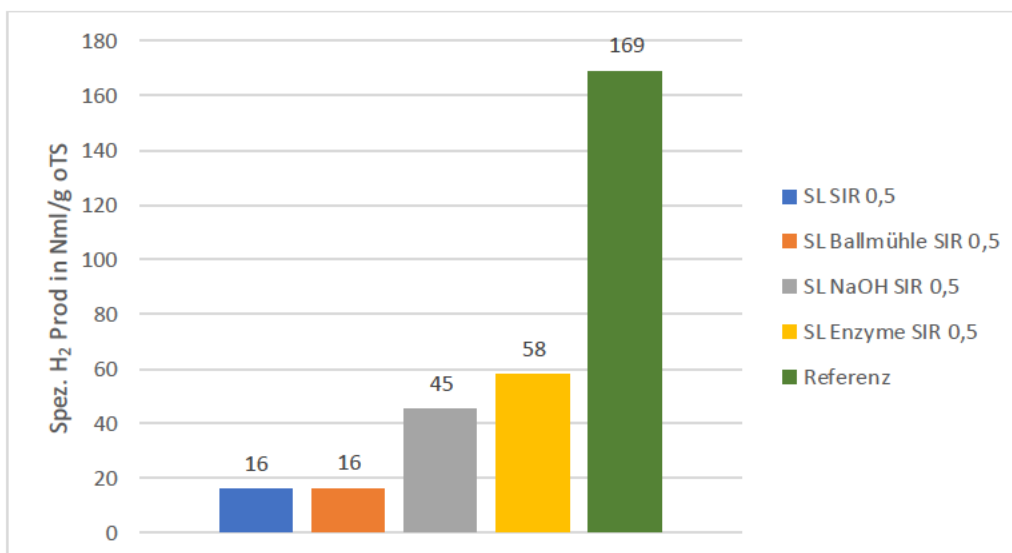


Abbildung 30: Spezifische Wasserstoffproduktion bei *Saccharina latissima*

Die Grafiken dem Titel spezifische Net. Methanproduktion bei *Saccharina latissima* stellen die Gasproduktion Daten bei H<sub>2</sub>-Reaktor Ausfluss als Substrat dar. Die Daten bei Methanproduktion übereinstimmen die Ergebnisse bei Wasserstoffproduktion, und nämlich die höchste CH<sub>4</sub> Produktion ist bei Enzyme Vorbehandlung, dann folgt NaOH Vorbehandlung und am Ende sind ohne Vorbehandlung und Ballmühle Zermahlen mit 61,6 Nml CH<sub>4</sub>/g oTS, 534 Nml CH<sub>4</sub>/g VS, 256 Nml CH<sub>4</sub>/g VS und 238 Nml CH<sub>4</sub>/g VS entsprechend.

Für die weitere Verwendung von *Saccharina latissima* Substrat bei der Wasserstoff- und Methanbildung ist es sinnvoll die Enzyme Vorbehandlung anzuwenden, da dieses Verfahren die Gasproduktion bis zu dreifach vergrößern kann. Und die Laugenvorbehandlung kann auch effektiv sein, aber bei der Anwendung ist die Gasproduktion nur doppelt so groß, wie ohne Vorbehandlungen.



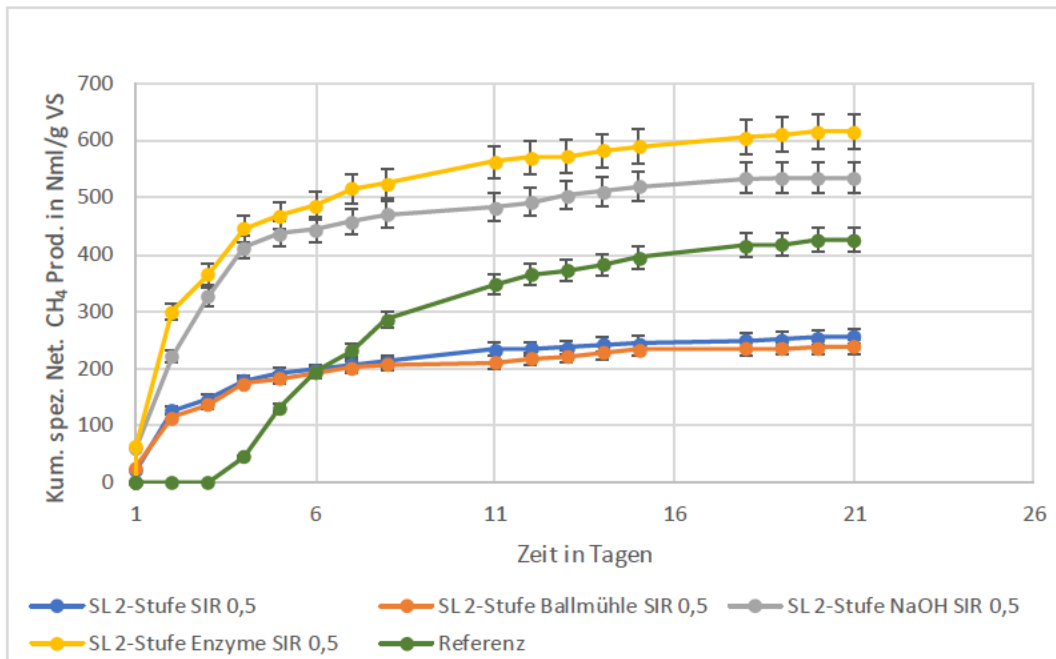


Abbildung 31: Kumulative spezifische Netto Methanproduktion bei *Saccharina latissima*

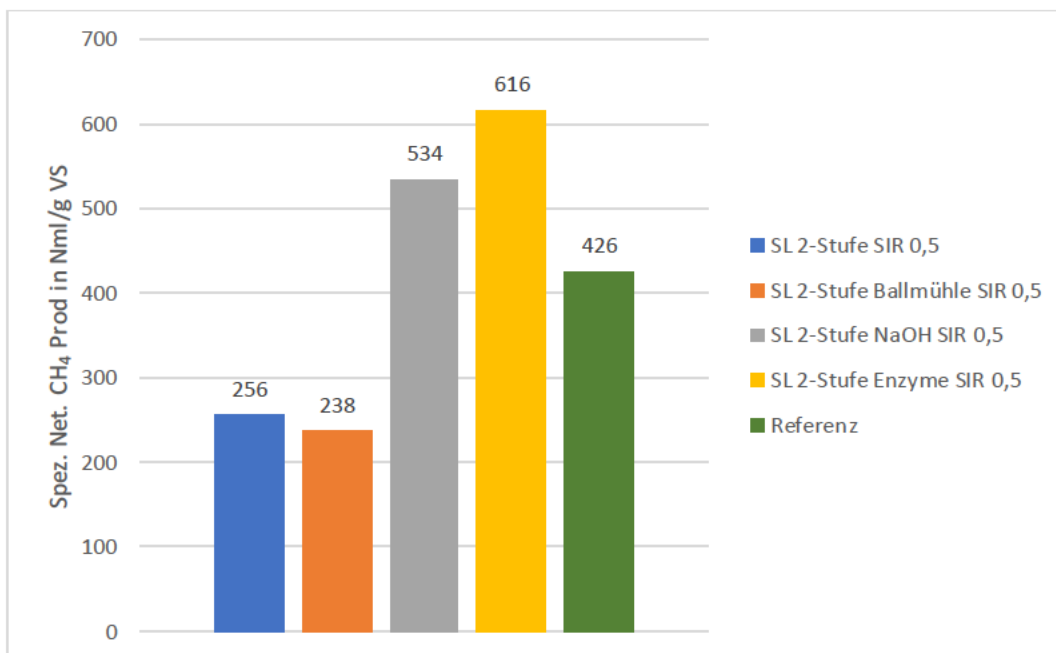


Abbildung 32: Spezifische Netto Methanproduktion bei *Saccharina latissima*

#### 4.1.2. Fungi

Die Grafiken Spezifische Wasserstoffproduktion bei Fungi zeigen, dass die Gasproduktion bei Batch Experimente mit Fungi bis zu 103,6 Nml H<sub>2</sub>/g VS führen können. Das ist schon relativ viel in Vergleich zu *Saccharina latissima*, da dieses Substrat ohne Vorbehandlungen so ein hohes Niveau von spezifischer Wasserstoffproduktion hat. Das ist fast 80 Nml H<sub>2</sub>/g VS mehr als beim nicht vorbehandelten Substrat von *Saccharina latissima* und 40 Nml H<sub>2</sub>/g VS mehr als bei der Enzyme Vorbehandlung. Das kann bedeuten, dass die Wasserstoffherstellung mit Fungi Substrat schon weniger Aufwand für die Gasproduktion braucht und mehr wirtschaftlicher günstig für die Industrie sein kann.

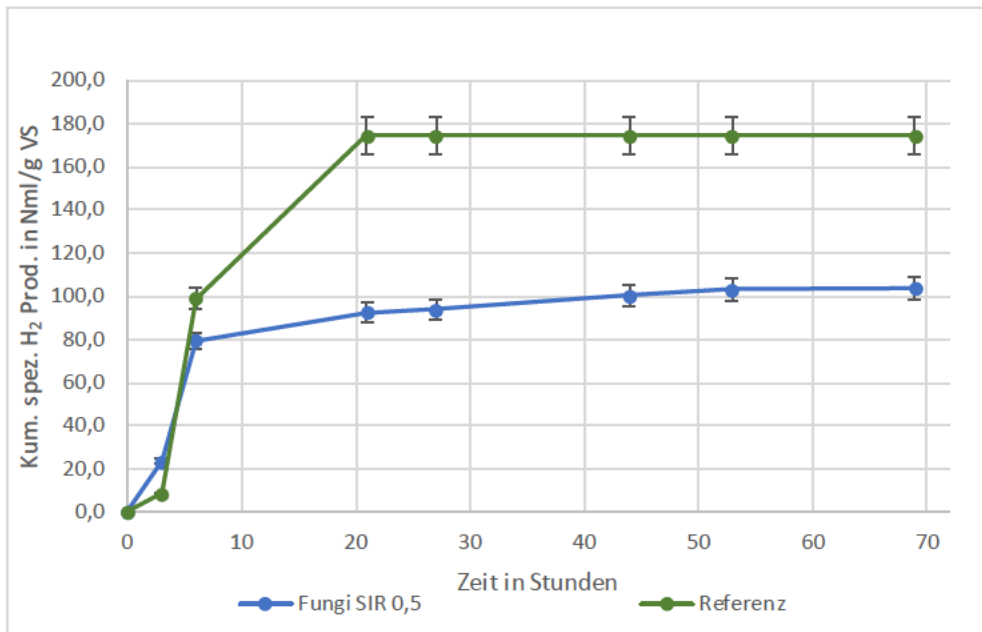


Abbildung 33: Kumulative spezifische Wasserstoffproduktion bei Fungi

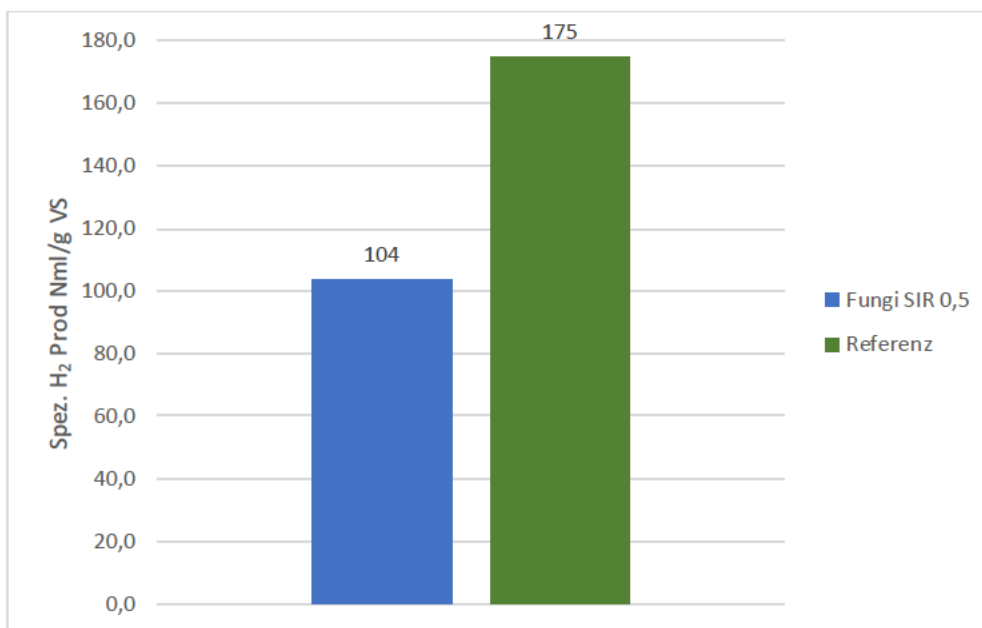


Abbildung 34: Spezifische Wasserstoffproduktion bei Fungi

Die Methangasproduktion mit Fungi Substrat ist an den Grafiken spezifische Netto Methanproduktion bei Fungi illustriert. Hier ist es klar zu sehen, dass die Verwendung von H<sub>2</sub>-Reaktor Ausfluss vielmehr effektiver als frische Substratzufuhr ist. Der Unterschied bei Methangasproduktion zwischen 1. und 2.- Stufe ist knapp 350 Nml CH<sub>4</sub>/g VS, und ist 342,9 Nml CH<sub>4</sub>/g VS und 694,0 Nml CH<sub>4</sub>/g VS entsprechend. Es übereinstimmt die Theorie, dass Gasproduktion aus Wasserstoff-Reaktor effektiver und mehr wertvoller Substrat ist, als die frischen und unvorbehandelten Substraten. Diese Daten können für weitere Vergärungsexperimente genutzt um die ein- und zweistufige Fermentation zu erforschen. Obwohl die Wasserstoffproduktion bei Fungi Substrat deutlich höher als bei *Saccharina latissima* und ihrer Vorbehandlungen ist, ist die Methangasproduktion bei der 2. Stufe genauso

groß, wie bei der Enzyme Vorbehandlung. Es bedeutet, dass das 2-stufige Prozess wirtschaftlich effektiver als *Saccharina latissima* Substraten ist.

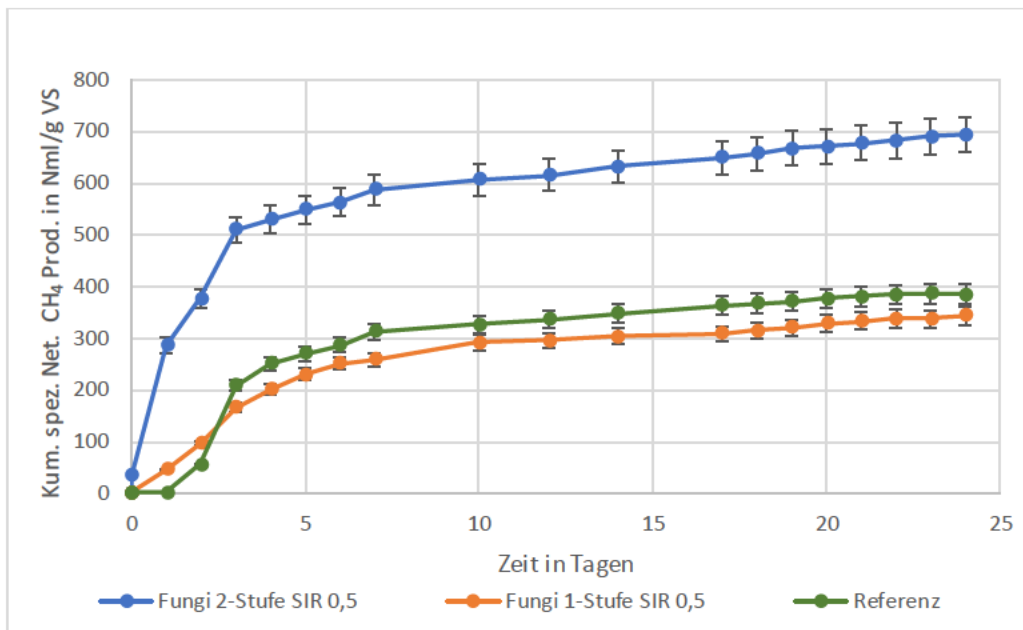


Abbildung 35: Kumulative spezifische Netto Methanproduktion bei Fungi

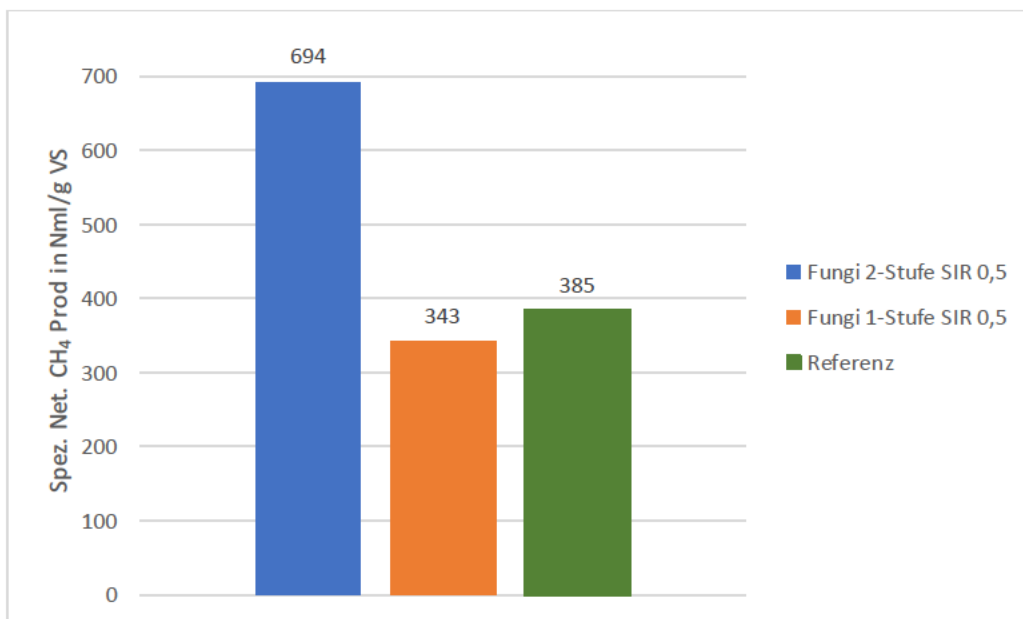


Abbildung 36: Spezifische Netto Methanproduktion bei Fungi

#### 4.1.3. Co-Substrat von *Saccharina latissima* und Fungi

Die Abbildungen spezifische Wasserstoffproduktion bei Co-Substrat präsentieren die Wasserstoffproduktion bei der Co-Substrat mit *Saccharina latissima* und Fungi. Die spezifische H<sub>2</sub>-Produktion beträgt 76,0 Nml H<sub>2</sub>/g VS. Diese Gasproduktion liegt zwischen unvorbehandelte *Saccharina latissima* und Fungi und nämlich 16,0 Nml H<sub>2</sub>/g VS und 103,6 Nml H<sub>2</sub>/g VS entsprechend. Das bedeutet, dass die Co-Fermentation bei dem Co-Substrat nicht so effektiv, wie pure Fermentation von einzelнем Fungi Substrat, aber effektiver, als reine *Saccharina latissima* ist.

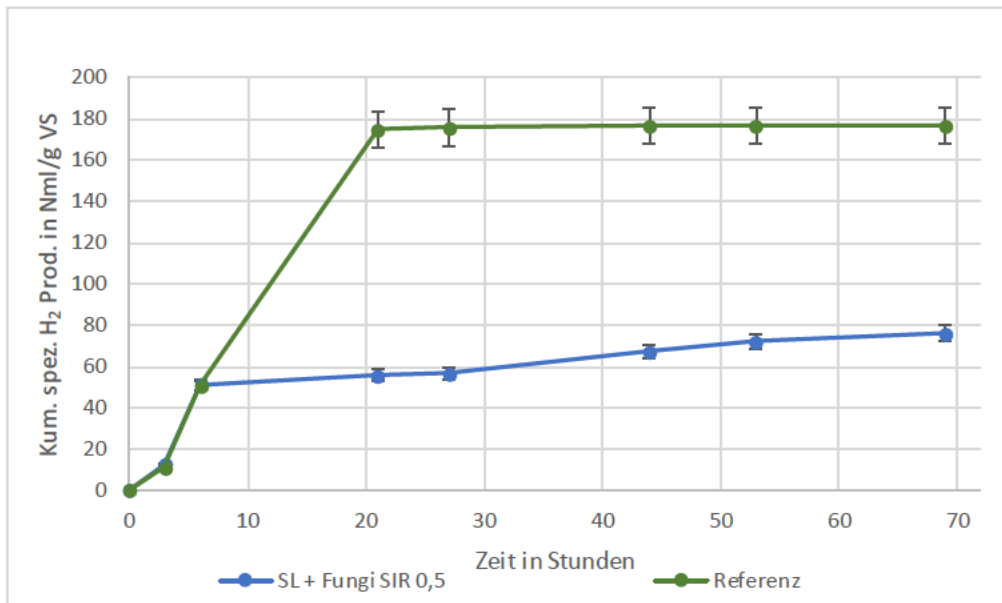


Abbildung 37: Kumulative spezifische Wasserstoffproduktion bei Co-Substrat von *Saccharina latissima* und Fungi

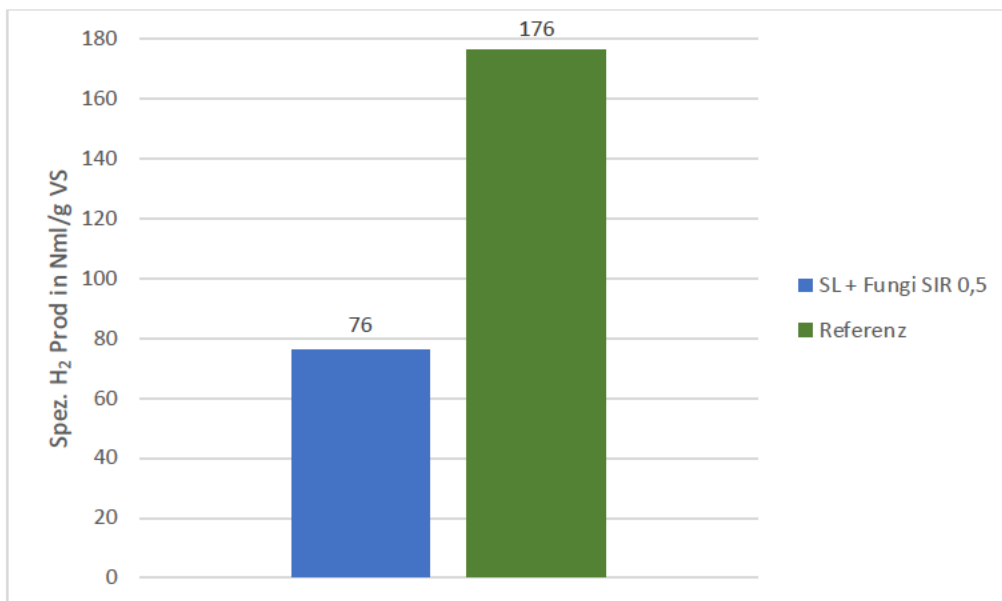


Abbildung 38: Spezifische Wasserstoffproduktion bei Co-Substrat von *Saccharina latissima* und Fungi

Die Abbildungen spezifische Net. Methanproduktion bei Co-Substrat präsentieren die Vergärungsprozess von Co-Substrat von *Saccharina latissima* und Fungi bei der ein- und zweistufiger Fermentation. Die Ergebnisse bei der 1. und zweite Stufe sind 321,4 Nml CH<sub>4</sub>/g VS und 382,9 Nml CH<sub>4</sub>/g VS entsprechend. Diese Untersuchung hat wieder demonstriert, dass die zweistufige Fermentation von Substraten aus dem H<sub>2</sub>-Vergärungsprozess effektiver ist, als die einstufige Fermentation, und der Unterschied ist um 60 Nml CH<sub>4</sub>/g VS. Bei der Auswertung des Ergebnisses lässt es sich beobachten, dass die 2-stufige Co-Fermentation von *Saccharina latissima* und Fungi weniger effektiv als Fermentation von Fungi und effektiver, als von der von *Saccharina latissima* ist, und liegt entsprechend zwischen 694,0 Nml CH<sub>4</sub>/g VS und 256,0 Nml CH<sub>4</sub>/g VS.

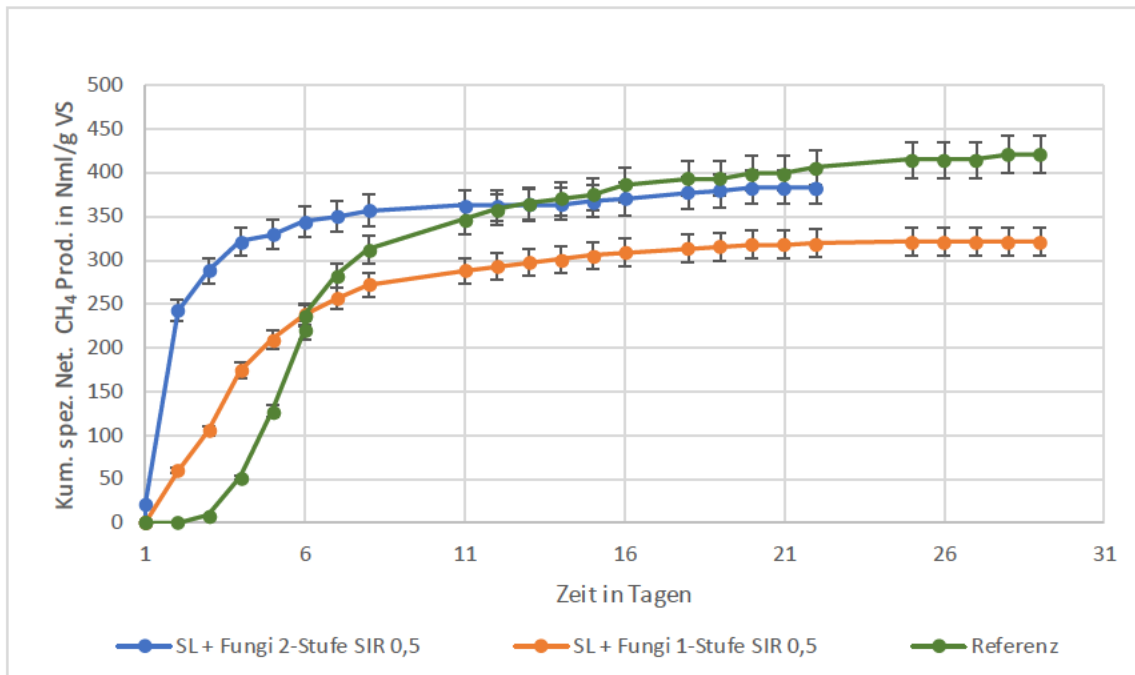


Abbildung 39: Kumulative spezifische Netto Methanproduktion bei Co-Substrat von *Saccharina latissima* und Fungi

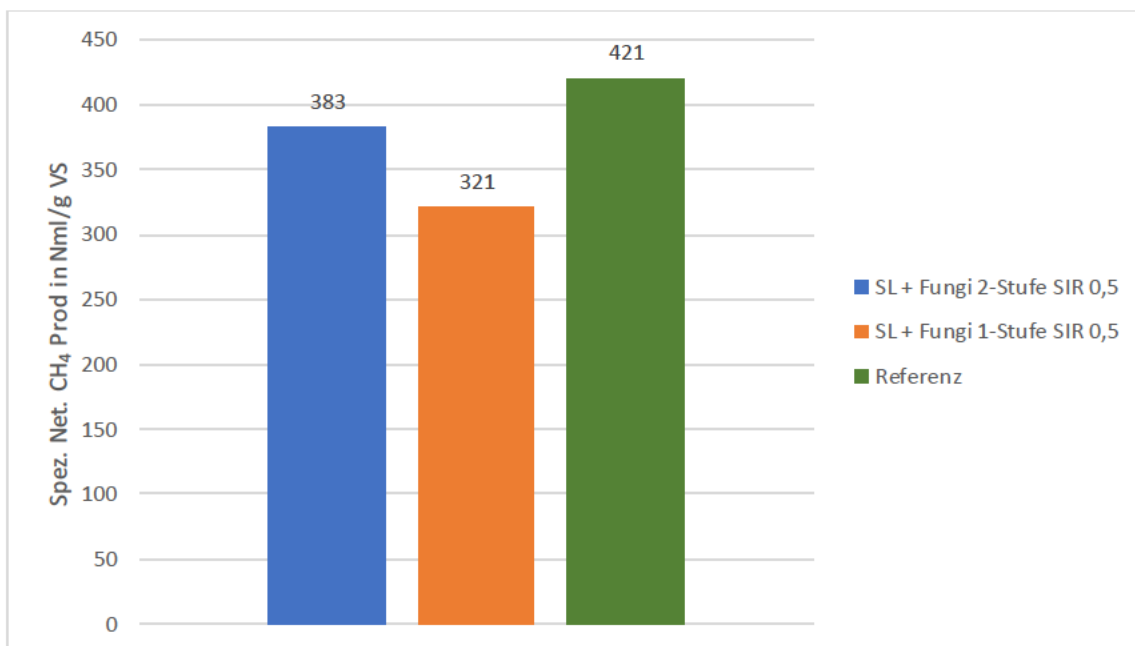


Abbildung 40: Spezifische Netto Methanproduktion bei Co-Substrat von *Saccharina latissima* und Fungi

#### 4.1.4. Lebensmittelabfälle

Die Grafiken spezifische Wasserstoffproduktion bei Lebensmittelabfällen stellen die H<sub>2</sub>-Produktion bei den Lebensmittelabfällen Daten bei verschiedenen SIR dar. Bei der Grafik lässt es sich beobachten, dass die spezifische Wasserstoffproduktion bei SIR 0,25 – 0,5 – 1,0 fast ähnlich ist, aber die Gasdaten bei der SIR 2,0 schon bedeutend niedrig sind. Die Wasserstoffproduktion ist 103,6 Nml H<sub>2</sub>/g VS, 120,4 Nml H<sub>2</sub>/g VS, 111,3 Nml H<sub>2</sub>/g VS und 70,3 Nml H<sub>2</sub>/g VS entsprechend. Optimale SIR für Wasserstofffermentation ist 0,5 und da die Methanfermentation mit höheren SIR nicht effektiv ist, wurden für 2-stufige Vergärung nur

SIR 0,25 und 0,5 verwendet. Die Wasserstofffermentation mit Lebensmittelabfällen ist schon effektiver als H<sub>2</sub>-Bildung bei Fungi. Wenn diese Tendenz auch bei der Methanbildung bestätigt wird, dann wird dieses Substrat wertvoller als alle andere.

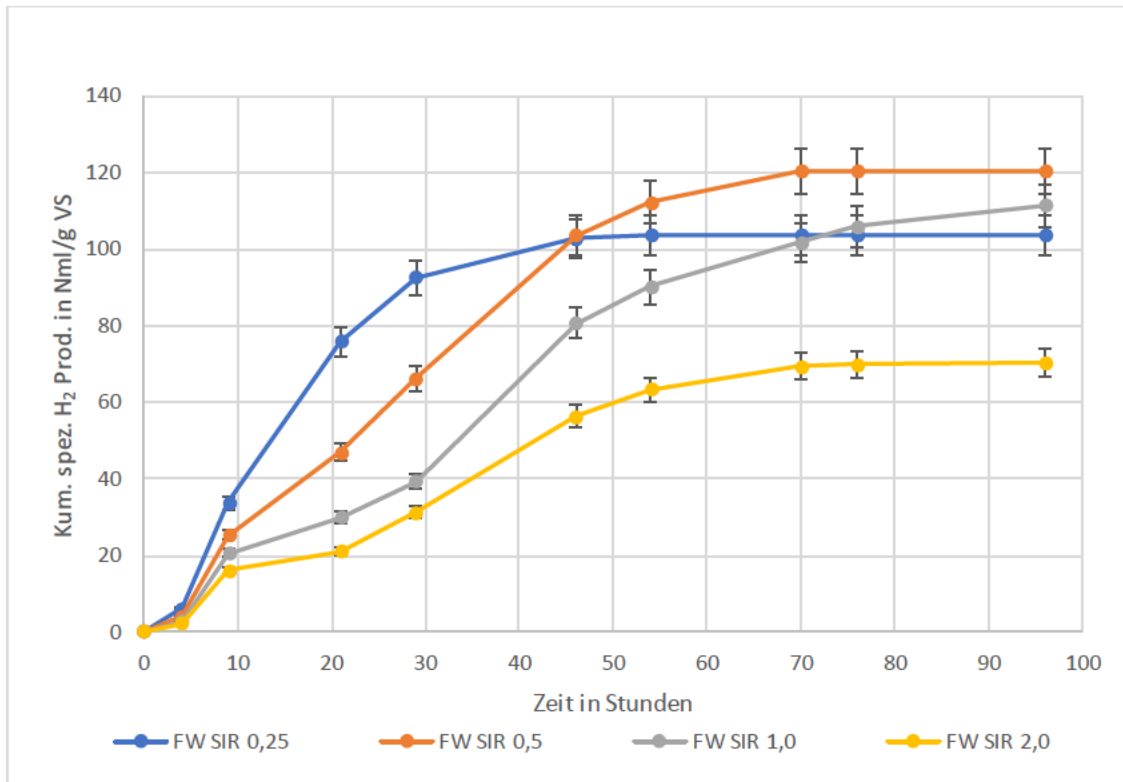


Abbildung 41: Kumulative spezifische Wasserstoffproduktion bei Lebensmittelabfällen

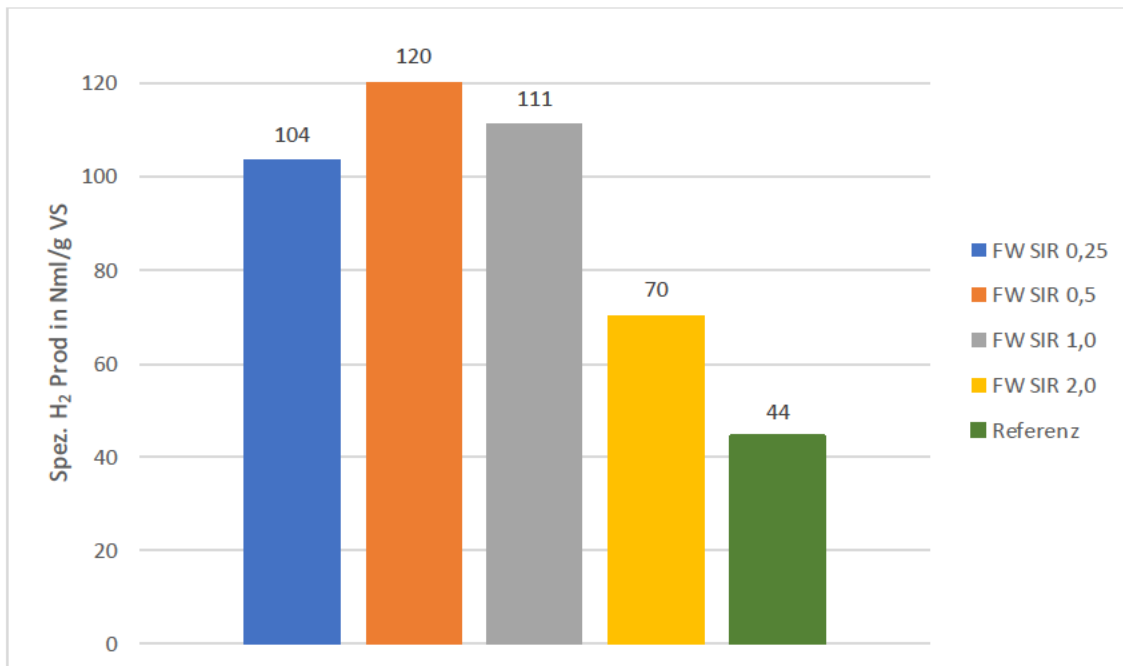


Abbildung 42: Spezifische Wasserstoffproduktion bei Lebensmittelabfällen

Die Abbildungen mit dem Titel spezifische Netto Methanproduktion bei Lebensmittelabfällen demonstrieren die CH<sub>4</sub>-Produktion bei der ein- und zwei-stufige Fermentation von Lebensmittelabfällen mit verschiedenen SIR. Obwohl die CH<sub>4</sub>-Produktion bei der 2. Stufe höher bei niedriger SIR ist, ist die CH<sub>4</sub>-Produktion bei der 1. Stufe umgekehrt. Und nämlich ist die Produktion bei der 2. Stufe bei SIR 0,25 und 0,5 – 683,0 Nml CH<sub>4</sub>/g VS und 548,2 Nml CH<sub>4</sub>/g VS entsprechend. Bei der 1. Stufe und SIR 0,25 und 0,5 ist die Methanherstellung 478,0 Nml CH<sub>4</sub>/g VS und 521,7 Nml CH<sub>4</sub>/g VS entsprechend. In diesen BHP und BMP Experimenten hat es die Tatsache von der erhöhten Produktivität der 2. Stufe wieder bestätigt, und nämlich ist die Methanbildung um 30% höher bei der Verwendung als Substrat den Ausfluss des H<sub>2</sub>-Reaktors.

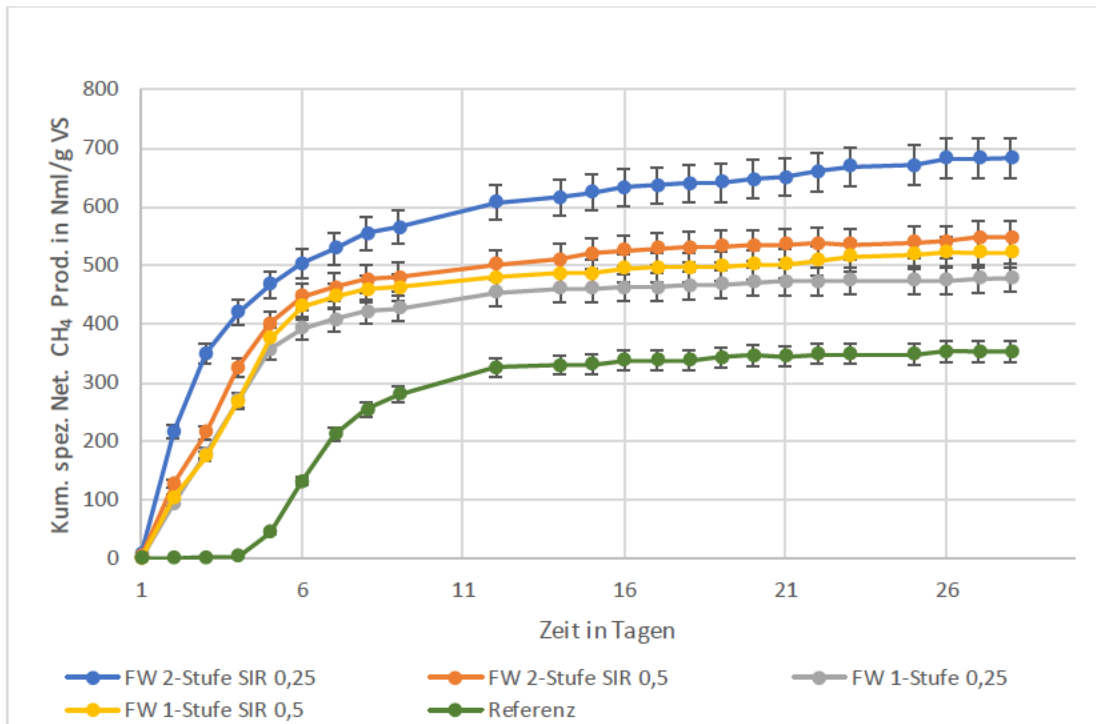


Abbildung 43: Kumulative spezifische Netto Methanproduktion bei Lebensmittelabfällen

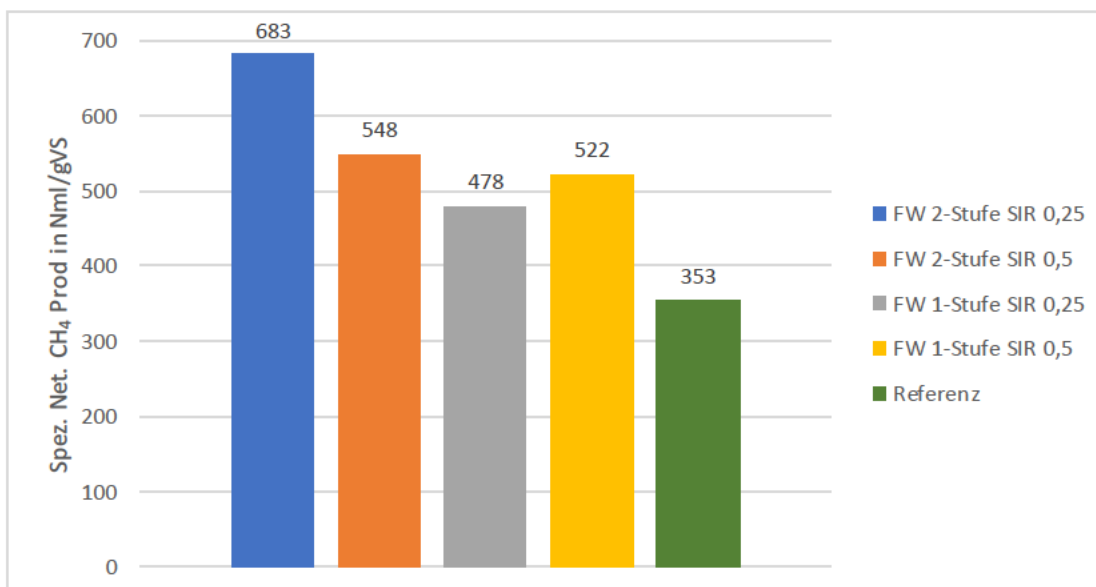


Abbildung 44: Spezifische Netto Methanproduktion bei Lebensmittelabfällen

#### 4.2. Zusammensetzung der Ergebnisse

Wenn man die Abbildung Übersicht der Potentialanalyse verschiedener Substrate zur Produktion von Biowasserstoff betrachtet, kann man die Hauptaussage der Abbildung folgendermaßen formulieren: die Referenz Substrat und nämlich Glucose ist niedere Saccharide und deswegen hat sie eine sehr hohe Wasserstoffproduktion, aber die Verwendung von reinen Sacchariden ist sehr kostenintensiv und deswegen muss man andere Gärsubstrate verwenden. Der Spitzenreiter bei der H<sub>2</sub>-Erzeugung stehen die Lebensmittelabfälle, auf dem zweiten Platz steht Fungi Substrat, danach folgt der Co-Substrat und ganz am Ende sind die *Saccharina latissima* und ihre Vorbehandlungen.

Bei der Abbildung Übersicht der Potentialanalyse verschiedener Substrate zur Produktion von Biomethan sind schon die Methanproduktion Daten dargestellt und demonstrieren die Gasproduktion mit verschiedenen Substraten, SIR und Vorbehandlungen. Die Angaben bei der Methanbildung entsprechen die Ergebnisse bei der Wasserstoffproduktion. Aber die wichtigste Tatsache ist, dass die Gasproduktion bei der 2-stufigen Fermentation bedeutend höher ist, als die bei der 1-stufigen. Das bedeutet, dass wirtschaftlich ist es sinnvoller die Gärreste von H<sub>2</sub>-Reaktoren wiederverwenden, indem man sie als Gärsubstrat für Methan Reaktoren verwendet.

Wenn man die Werte aus der Tabelle Beispiele für die H<sub>2</sub>- und CH<sub>4</sub>-Produktion aus FW durch 2-stufige Fermentation betrachtet, dann sieht man, dass die Wasserstoff- und Methanproduktion je nach der Studie unterscheidet, obwohl das Verfahren und die Bedingungen fast gleich sind. Es liegt daran, dass man in bei der Forschung verschiedene Lebensmittelabfälle oder Modulssubstrate gehabt hat. Das bedeutet, dass es eine entscheidende Rolle für Biogasproduktion spielt, was für ein Substrat man für die Fermentation verwendet, das am effektivsten die Energie des Abfalls in Wasserstoff und Methan umwandeln lässt.

Das Schlüsselfaktor von erhöhte Gasproduktion bei kombinierter Fermentation muss man bei kontinuierlicher Fermentation anzuwenden, indem man die Gasproduktion bei der Methanreaktor mit purem Substrat und Gärsubstanz aus dem kontinuierlichen H<sub>2</sub>-Reaktor vergleicht und wenn es praktisch bestätigt wird, dann muss dieses Verfahren auch bei den großen Betrieben verwendet werden.

Nach der Datenauswertung von BHP und BMP wurde die Entscheidung getroffen als Substrat für kontinuierliche Fermentation von Wasserstoff und Methan die Lebensmittelabfälle zu verwenden, aus der Grund, dass dieses Substrat hohen Potential bei der Wasserstoff- und Methanproduktion gezeigt hat.

Wenn man auch das von anderer Seite betrachtet, ist die marine Biomasse, bzw. *Saccharina latissima* und Fungi, auch ein Abfall, aber die Züchtung des Abfalls, Sammlung und Vorbehandlung kann nicht überall gelangen. Es liegt daran, dass die Biogasanlage, welche das Substrat verwenden, müssen in der Nähe von Wasser (z.B. an der Küste, Meer, See) liegen, oder eigene Algenfarm haben, damit die Biogasanlage mit genug Substrat versorgt wird. Und wenn man mehr Energie aus den Algen oder Co-Substraten erzeugen will, dann sollen diese auch mit Enzymen, Säure oder Lauge zusätzlich vorbehandelt werden. Das bedeutet für die Wirtschaft zusätzliche Kosten, was diese Methode nicht so kostengünstig macht.

In Vergleich dazu sind die Bioabfälle von Lebensmittel überall verfügbar: in jeder Stadt und auch in kleinen Dörfern, was dieses Substrat ganz attraktiv für Biogas Industrie macht. Man braucht auf jeden Fall Logistik für die Sammlung, Lieferung und Vorbehandlung organisieren. Aber da die Lebensmittelabfälle auch ohne zusätzliche Vorbehandlung eine hohe Wasserstoff



und Methan Ausbeute haben, macht es Sinn sie als primär Substrat für den Biogas Bereich zu betrachten.

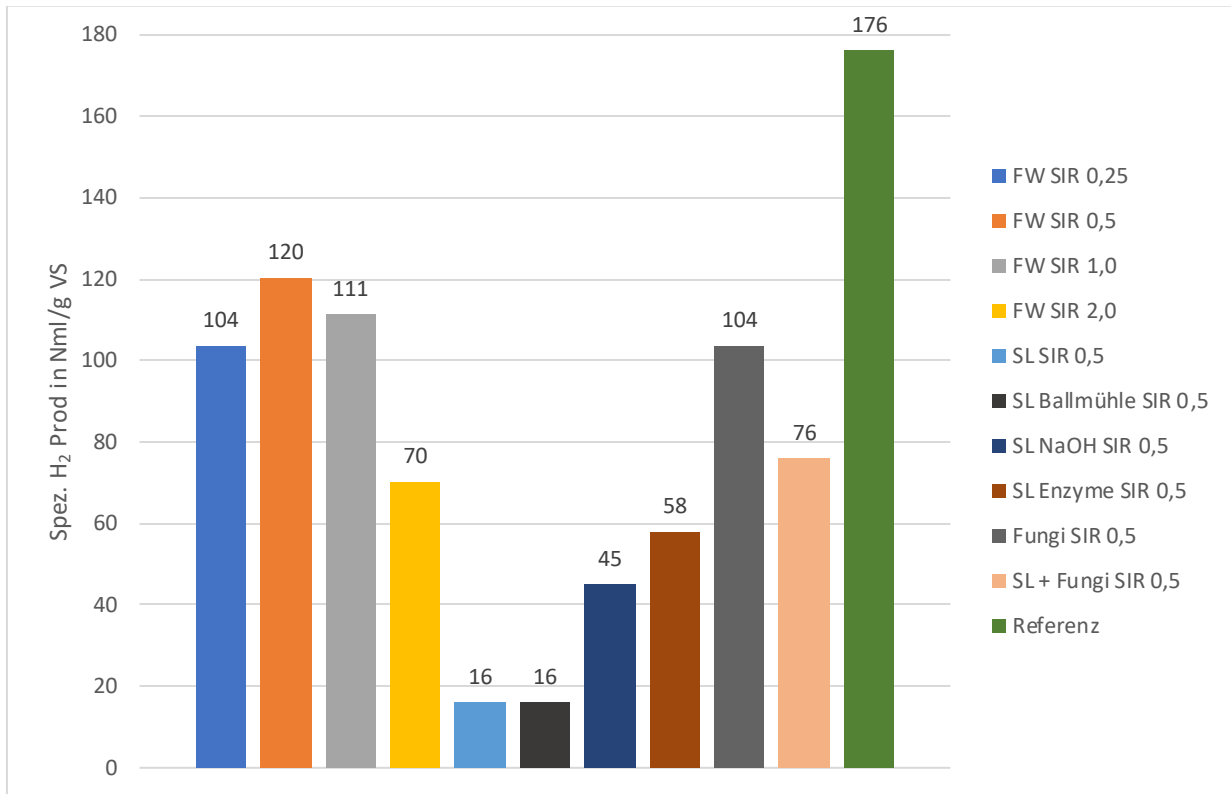


Abbildung 45: Übersicht der Potentialanalyse verschiedener Substrate zur Produktion von Biowasserstoff

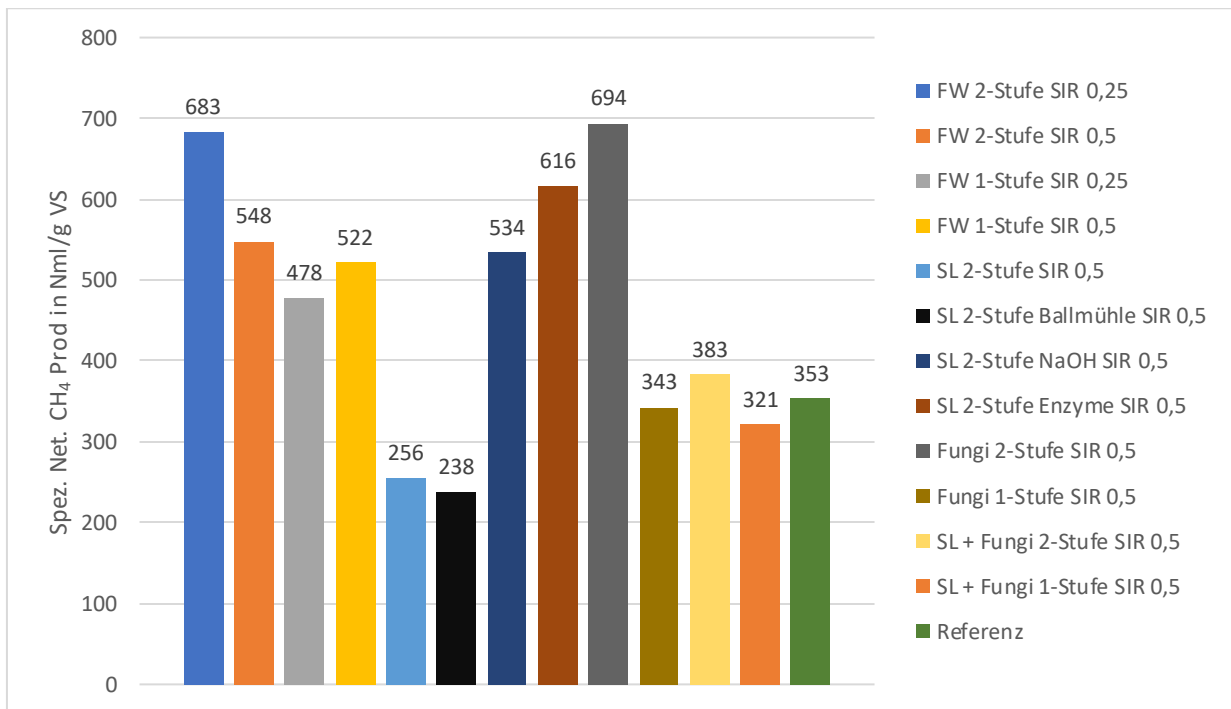


Abbildung 46: Übersicht der Potentialanalyse verschiedener Substrate zur Produktion von Biomethan

## 5. Ergebnisse der Untersuchungen zur kontinuierlichen H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>-Produktion

In nächsten Kapiteln werden kontinuierliche Experimente mit Lebensmittelabfällen als Substrat beschrieben und die Ergebnisse ausgewertet.

### 5.1. Datenanalyse der kontinuierlichen H<sub>2</sub>-Fermentation mit Lebensmittel-abfällen

Während des kontinuierlichen Experimentes mit Wasserstoffproduktion mit Lebensmittelabfällen als Substrat wurden folgende Daten erfasst. Die Abbildung Biogas- und Wasserstoffproduktionsrate in H<sub>2</sub>-Reaktor und Tabelle Wasserstofffermentation Daten stellen die Wasserstoffproduktionsdaten für beide Phasen der Vergärung dar. In erster Phase wurde für H<sub>2</sub> CSTR Reaktor organische Beladungsrate (OLR – eng.) von 5 g VS<sub>Substrat</sub>/l<sub>Reaktor</sub>/Tag verwendet und sie hat von 1. – 27. Tag gedauert. Danach startete die zweite Phase mit der organischen Beladungsrate von 10 g VS<sub>Substrat</sub>/l<sub>Reaktor</sub>/Tag mit der Zeitdauer von 28. – 54. Tag. Die Gasproduktion wurde mit den Linien und die Wasserstoff Konzentration mit ohne Linien angezeigt. Die Schwankungen bei der Gasproduktion kann man mit unregelmäßiger Fermentation erklären, welche ab und zu höher oder niedriger wird, aber liegt durchschnittlich in einem Bereich.

Auf der Abbildung Biogas- und Wasserstoffproduktionsrate in H<sub>2</sub>-Reaktor lässt es sich beobachten, dass die zweite Phase mit OLR 10 bedeutend höhere Biogas- und Wasserstoffproduktion hat. Und die Tabelle 5: Wasserstofffermentation Daten zeigt einen genauen Unterschied dazwischen. Die Biogasproduktionsrate (Biogasproduktion pro Tag) ist fast 4-mal von 1946,7 Nml/d bis 8411,2 Nml/d gestiegen. Aber die Wasserstoffproduktionsrate bei der 1. und 2. Phase hat sich nur 2,5-fach erhöht, von 2152,4 Nml H<sub>2</sub>/d bis 5302,5 Nml H<sub>2</sub>/d entsprechend

Die Erhöhung bei der Gasproduktionsrate ist sehr wichtig bei fermentativen Prozessen, aber noch wichtiger ist es sie mit der Masse den zugeführten Substraten vergleichen. Es handelt sich um die spezifische Wasserstoffausbeute (SWA). SWA ist das Verhältnis zwischen tägliche Gasproduktion und täglichen Substratzufuhr. Die SWA bei der 1. und 2. Phase haben bedeutenden Unterschied: bei der 2. Phase (OLR 10) ist die SWA um fast 20 Nml H<sub>2</sub>/g VS höher als bei der 1. Phase (OLR 5) und die SWA-Daten sind 77,3 Nml H<sub>2</sub>/g VS und 95,2 Nml H<sub>2</sub>/g VS entsprechend.

Die durchschnittliche Wasserstoffkonzentration bei der 2. Phase ist 58,8 % und bei der 1. Phase ist sie 8% weniger, bzw. 50,6 %.

Das pH-Wert wurde laut der Abbildung pH-Wert nach der Fermentation nicht so bedeutend gesunken oder gestiegen. Das pH-Wert von Ausfluss ist niedriger als bei eingestelltem Vergärungsprozessen (pH 5,5), es liegt daran, dass Substrat von Lebensmittelabfällen sehr sauer ist und ohne pH-Regelung wird es ständig versauern.

Bei der Fermentation von Wasserstoff ist es wichtig die TS- und oTS-Werte (Abb. TS- und oTS Werte nach der Fermentation, Tab. Durchschnittliche TS- und oTS-Werte nach der Fermentation) nach Vergärung zu analysieren. Es geht um Gewichtvergleich zwischen zugeführten und ausgeführten Substraten. Bei der ersten Phase ist die TS-Abbau des Substrates 32,6 % und bei der zweiten Phase 22,3 %. Aber die oTS-Werte sind nicht wesentlich unterschiedlich und liegen in Bereich von 22,31 % und 26,77 % entsprechend. Obwohl die TS-Abbau bei der OLR-5 höher als bei OLR-10 ist, ist die oTS-Abbau bei der OLR-10 größer als bei OLR-5. Es liegt wahrscheinlich daran, dass die Spurelemente nur nach 20 Tagen des Experimentes zugeführt wurden und sie zählten nicht als organische Masse, was TS- und oTS-

Werte bedeutend beeinflussen können. Der Wert von TS-Abbau während 17 – 24 Tagen war gleich 0, da in der Zeit die Störung bei der Wasserstoff Fermentation stattgefunden hat.

In der Tabelle Durchschnittliche pH-Werte bei H<sub>2</sub>- und CH<sub>4</sub>-Fermentation kann man die durchschnittliche pH-Werte nach der Fermentation beobachten. Die Werte in Wasserstoff Fermentationsreaktor liegen in den ersten und zweiten Phasen in dem Bereich von 5,2 und 5,6 entsprechend.

Bei der Abbildung CSB Konzentration nach der Fermentation kann man die Konzentration von CSB in Reaktoren beobachten. Bei Wasserstoffausfluss kann man gut merken, dass mit der Erhöhung der OLR steigt auch die chemische Sauerstoff Bedarf. Man kann auch eine große Schwankung sehen, welche man mit der Prozessstörung erklären kann. Die gleiche Tendenz kann man auch bei der Gasproduktion beobachten zwischen 15. und 25. Tagen.

Bei der Alkalinität Entwicklung (Abb. Alkalinität Konzentration nach der Fermentation) kann man nichts Besonderes beobachten, da dieser Wert steigt entsprechend zu OLR.

Was Ammonium (Abb. Ammonium Konzentration nach der Fermentation) angeht, da sind die Werte am Anfang des Experimentes und am Ende ähnlich niedrig, außer Periode zwischen 10. bis 30. Tagen. Es liegt daran, dass in der Zeit der Wasserstoff Reaktor wurde mit Minerallösung gefüttert. Nach ungefähr 25. Tag wurde NH<sub>4</sub>Cl von der Minerallösung entfernt und danach kann man bedeutendes Sinken von Ammonium Wert beobachten.

Auf der Abbildung VFA nach der H<sub>2</sub>-Fermentation und Tabelle Durchschnittliche VFA für H<sub>2</sub>-Fermentation sind die VFA-Werte und auch durchschnittliche VFA-Werte für beide OLR für Wasserstoff Reaktor dargestellt. Die Fettsäure mit höchster Konzentration (für OLR 10) sind: Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Hexansäure mit 3122,3 mg/l, 2593 mg/l, 649 mg/l und 460 mg/l entsprechend. Die Werte von Milchsäure, Ameisensäure sind ganz niedrig: 42,8 mg/l und 23,8 mg/l entsprechend. Die anderen Säuren wurden gar nicht erkannt. Die VFA Konzentrationen sind fast genauso wie in anderen Forschungen (Iannelli, 2019), (Dalal E. Algapani W. Q., 2018), (Sachin Paudel, Effect of volumetric organic loading rate (OLR) on H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> production by two-stage anaerobic co-digestion of food waste and brown water, 2017). Da hat man auch Anwesenheit von Milch- und Propionsäuren mit hoher Konzentration beobachtet. Das hängt wahrscheinlich von der Quelle des Substrates, bzw. Modulsubstrates von Lebensmittelabfällen.

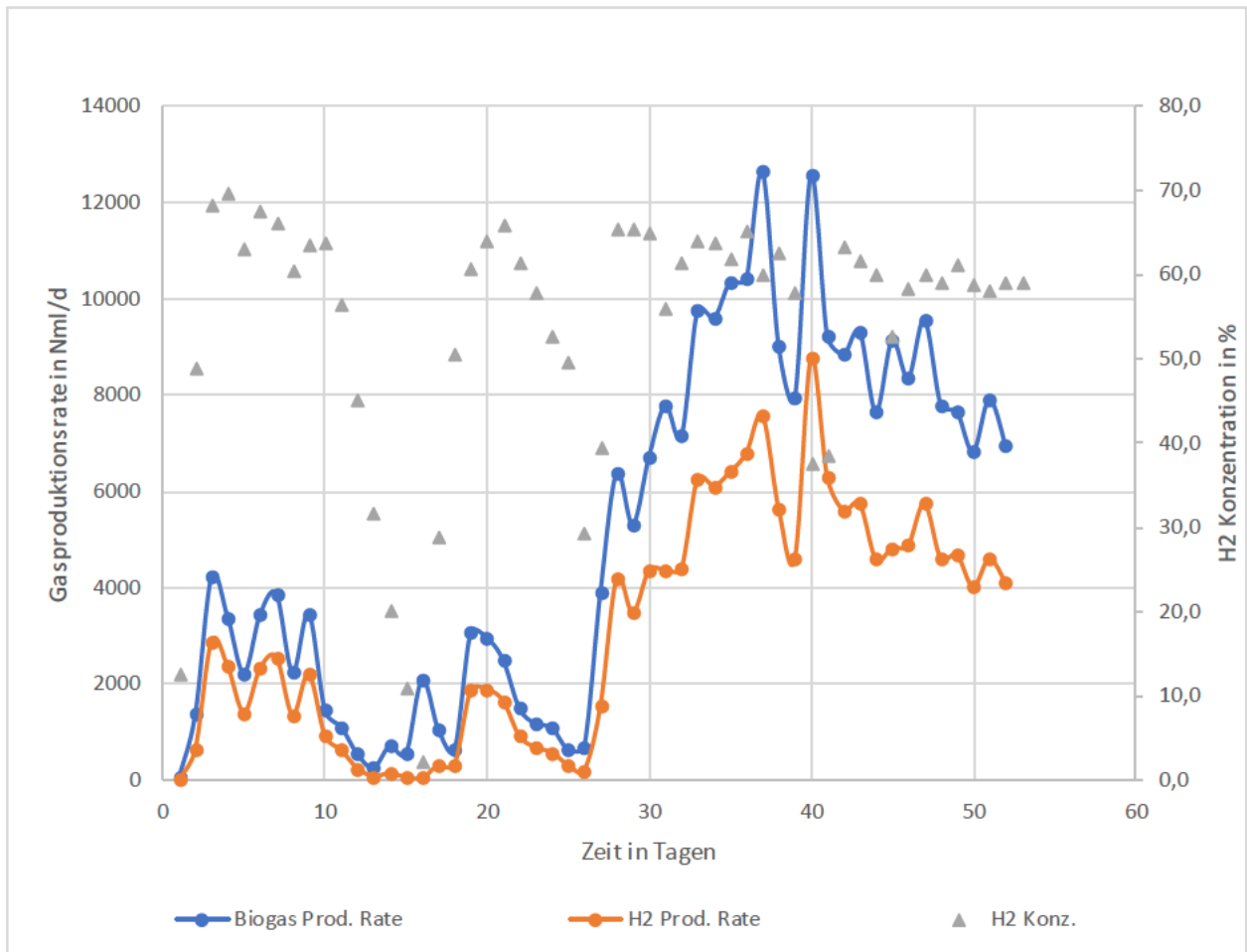


Abbildung 47: Biogas- und Wasserstoffproduktionsrate in H<sub>2</sub>-Reaktor

Tabelle 7: Wasserstofffermentation Daten

<b>OLR in g VS/l/d</b>	5	10
<b>Biogas Prod. Rate in Nml/d</b>	1946,6	8411,2
<b>H<sub>2</sub> Prod. Rate in Nml/d</b>	2152,4	5302,5
<b>H<sub>2</sub> Konzentration in %</b>	50,6	58,8
<b>SWA in Nml/g VS</b>	77,3	95,2

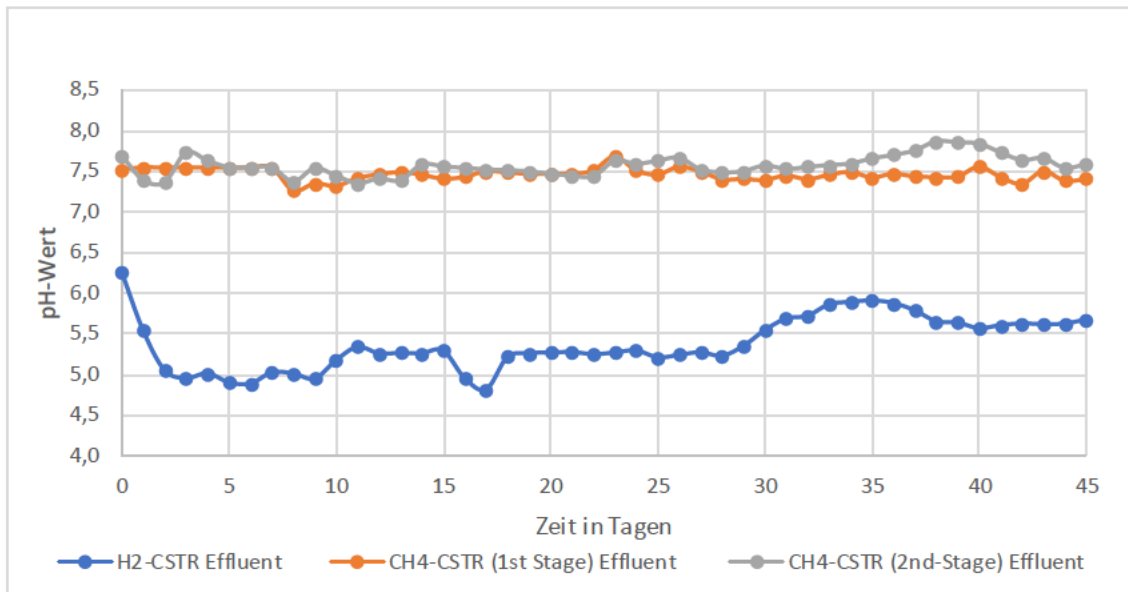


Abbildung 48: pH-Wert nach der Fermentation

Tabelle 8: Durchschnittliche pH-Werte bei H<sub>2</sub>- und CH<sub>4</sub>-Fermentation

	OLR 5 (H <sub>2</sub> ) / 0,785 (CH <sub>4</sub> )	OLR 10 (H <sub>2</sub> ) / 1,57 (CH <sub>4</sub> )
<b>H<sub>2</sub>-Reaktor</b>	5,2	5,6
<b>1-stufiger CH<sub>4</sub>-Reaktor</b>	7,5	7,4
<b>2-stufiger CH<sub>4</sub>-Reaktor</b>	7,5	7,6

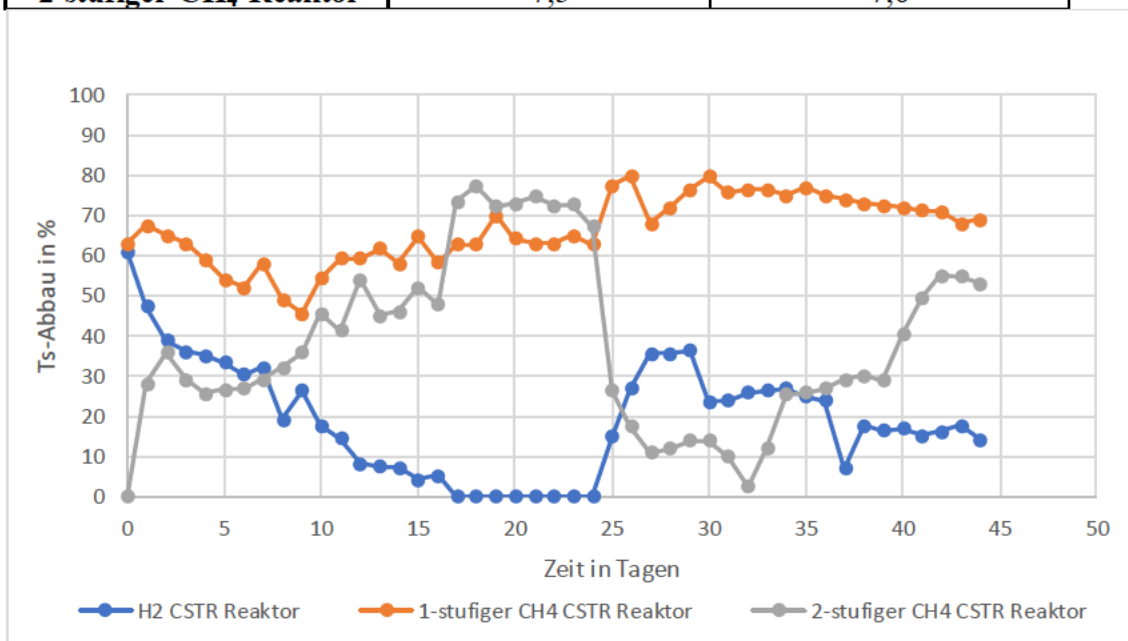


Abbildung 49: TS-Wert nach der Fermentation

Tabelle 9: Durchschnittliche TS- und oTS-Werte nach der Fermentation

	Durchschn. TS-Abbau			Durchschn. oTS-Abbau		
	H <sub>2</sub> -Reaktor	Einstufiger CH <sub>4</sub> -Reaktor	Zweistufiger CH <sub>4</sub> -Reaktor	H <sub>2</sub> -Reaktor	Einstufiger CH <sub>4</sub> -Reaktor	Zweistufiger CH <sub>4</sub> -Reaktor
<b>OLR 5 / 0,785</b>	32,6	57,5	29,7	22,3	30,4	19,1
<b>OLR 10 / 1,57</b>	22,3	73,9	26,9	26,7	22,3	26,8

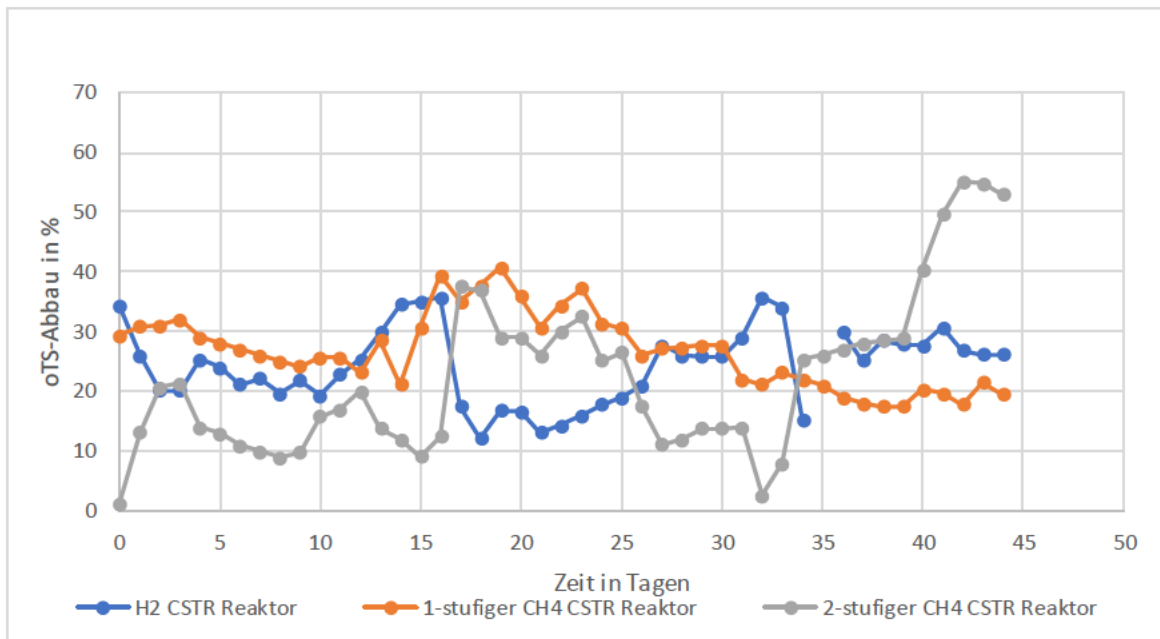


Abbildung 50: oTS-Wert nach der Fermentation

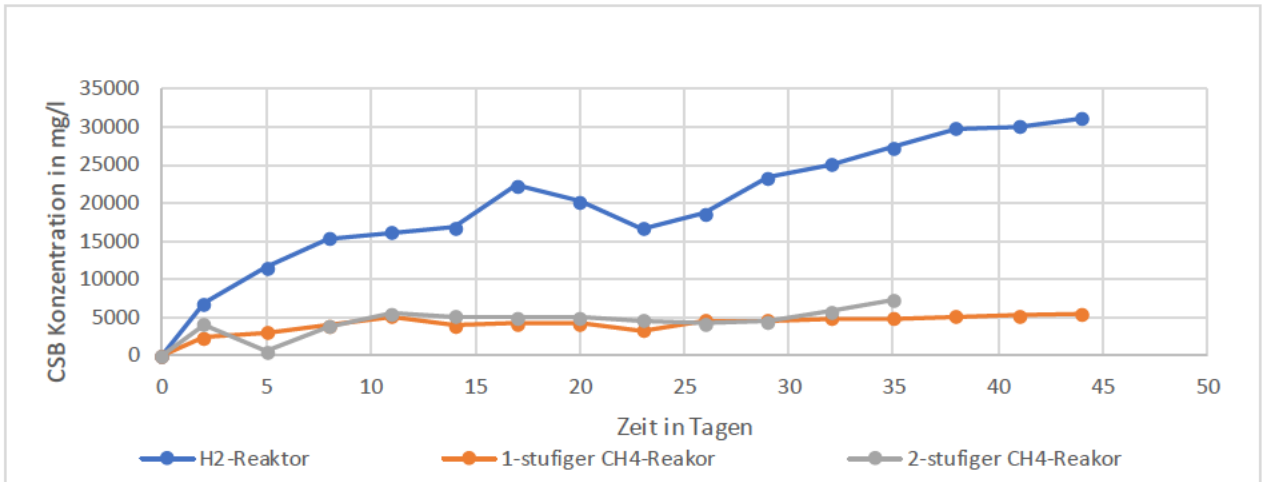


Abbildung 51: CSB Konzentration nach der Fermentation

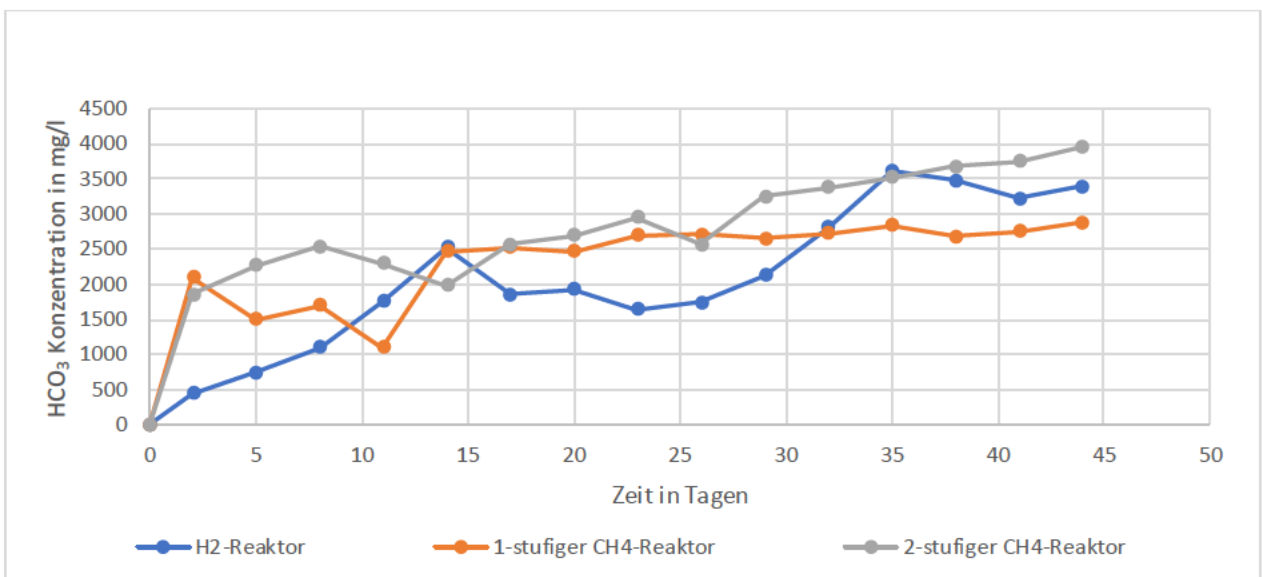


Abbildung 52: Alkalinität Konzentration nach der Fermentation

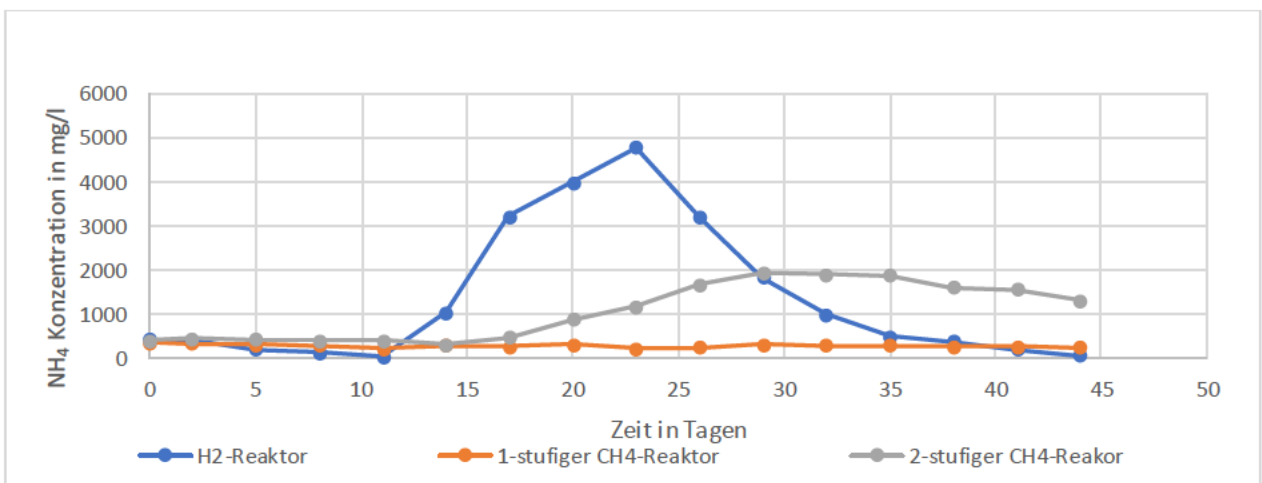


Abbildung 53: Ammonium Konzentration nach der Fermentation

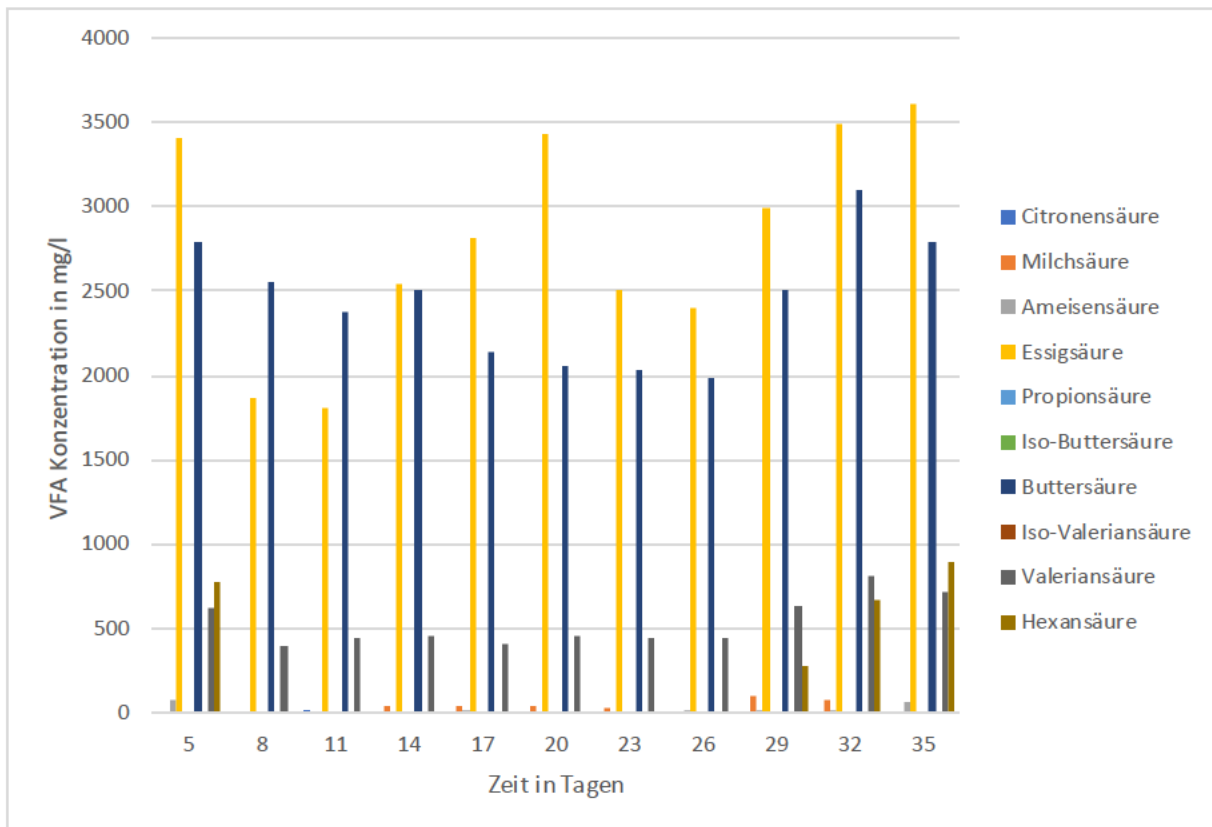


Abbildung 54: VFA nach der H<sub>2</sub>-Fermentation

Tabelle 10: Durchschnittliche VFA für H<sub>2</sub>-Fermentation

OLR	5 g VS/l/d	10 g VS/l/d
<b>Zitronensäure in mg/l</b>	1,4	0,0
<b>Milchsäure in mg/l</b>	20,7	42,8
<b>Ameisensäure in mg/l</b>	11,7	23,8
<b>Essigsäure in mg/l</b>	2622,4	3122,3
<b>Propionsäure in mg/l</b>	0,0	0,0
<b>Iso-Buttersäure in mg/l</b>	0,0	0,0
<b>Buttersäure in mg/l</b>	2348,6	2593,0
<b>Iso-Valeriansäure in mg/l</b>	0,0	0,0
<b>Valeriansäure in mg/l</b>	458,3	649,0
<b>Hexansäure in mg/l</b>	110,3	460,0

## 5.2. Datenanalyse der kontinuierlichen CH<sub>4</sub>-Fermentation mit Lebensmittelbfällen

Beide Reaktoren für Methanproduktion haben gleiche Einstellungen gehabt und genauso wie bei dem Wasserstoff Reaktor wurden 2 Phasen der Fermentation untersucht. Bei erster und zweiter Phase wurde OLR 0,785 g VS/l/d und OLR 1,57 g VS/l/d entsprechend eingestellt. Die Gasproduktionsrate kann man an der Abbildung Methanproduktionsrate und Methankonzentration in CH<sub>4</sub>-Reaktor und Tabelle Methanfermentation Daten 1-stufiger CH<sub>4</sub>-Reaktor und Methanfermentation Daten 2-stufiger CH<sub>4</sub>-Reaktor beobachten. Es lässt sich beobachten,



dass die Methanproduktion bei der 2-stufiger Reaktor bisschen langsamer gestartet hat. Diese Tendenz kann man auch bei dem Phasenübergang beobachten.

Bei der ersten Phase (OLR 0,785) hat der 2-stufiger Reaktor einen großen Vorteil über den 1-stufigen Reaktor mit frischem Substrat. Obwohl die Biogasproduktionsrate bei dem 2-stufigen Reaktor niedriger, als bei 1-stufigem ist (1284,6 Nml/d und 1380,6 Nml/d entsprechend), ist die Methankonzentration bei dem 2-stufigen Reaktor fast um 10% höher (63,9% und 72,0% entsprechend).

Diese 10% spielen eine große Rolle bei der Methanproduktionsrate und nämlich ist sie bei 1- und 2-stufigen Reaktoren 874,4 Nml/d und 966,7 Nml/d entsprechend. Folglich lässt es sich berechnen, dass bei gleicher Beladungsrate ist die spezifische Methanausbeute (SMA) bei dem 2-stufigen Reaktor höher als bei dem 1-stufigen: 203,6 Nml/g VS und 184,1 Nml/g VS entsprechend.

Wenn man die nächste Phase der Fermentation betrachtet, dann erstens hat der 2-stufiger CH<sub>4</sub> Reaktor kein Vorteil über den 1-stufigen. Und zweitens ist die Gasproduktionsrate von beiden Reaktoren allgemein niedriger als bei der ersten Phase. Die SMA von 1- und 2-stufigen Reaktoren sind bedeutend niedriger und sind 178,8 Nml/g VS und 157,8 Nml/g VS.

Bei dem 1-stufigen CH<sub>4</sub> Reaktor liegt die TS- und oTS-Abbau Werte (Tab. Durchschnittliche TS- und oTS-Werte nach der Fermentation, Abbildungen TS- und oTS-Werte nach der Fermentation) bei 57,5 % (TS) und 30,4 % (oTS), 73,9 % (TS) und 22,3 % (oTS) bei der 1. und 2. Phase entsprechend. Bei dem 2-stufigen Reaktor sind diese Werte bedeutend niedriger, aber das kann man mit der Hydrolyse Abbau erklären, da im H<sub>2</sub>-Reaktor der große Teil des Substrates abgebaut wurde. Die TS- und oTS-Werte liegen bei den ersten und zweiten Phasen im Bereich von 29,7 % (TS) und 19,1 % (oTS), 26,9 % (TS) und 26,8 % (oTS) entsprechend. Da CH<sub>4</sub>-Reaktor unmittelbar mit H<sub>2</sub>-Reaktor verbunden sind, gibt es bei der TS-Abbau so eine große Schwankung wegen der Störung bei der H<sub>2</sub>-Fermentation.

Bei den Methanreaktoren liegt es bei beiden Reaktoren das pH-Wert in der ersten Phase bei 7,5, aber in der 2. Phase sind die Werte bei 1-stufigem Reaktor um 0,1 gesunken und bei 2-stufigem um 0,1 gestiegen (Tab. Durchschnittliche pH-Werte bei H<sub>2</sub>- und CH<sub>4</sub>-Fermentation und Abb. pH-Wert nach der Fermentation).

Die FOS/TAC Werte liegen im gleichen Bereich von 0,1 bis 0,2 bei beiden CH<sub>4</sub>-Reaktoren (Abb. FOS/TAC Verhältnis in CH<sub>4</sub>-Reaktoren). Aber bei 2-stufigem Reaktor kann man die Steigerung nach dem 40. Tag beobachten, was eine Unstabilität des Prozesses bedeuten kann.

Auf der Abbildung CSB Konzentration nach der Fermentation wurde die chemische Wasserstoff Bedarf Konzentrationen von beiden Methanreaktoren angezeigt. Die Werte von beiden Reaktoren liegen fast in gleichem Bereich, bzw. 5000 mg/l. Es gibt paar Schwankungen, aber durchschnittlich liegen die Werte auf diesem Niveau.

Die Werte von Alkalinität nach der Fermentation liegen bis zu 25. Tag durchschnittlich in gleichem Bereich, und nämlich: 2500 – 3000 mg/l. Aber danach kann man bedeutende Steigerung von der Alkalinität beim 2-stufigen Reaktor bis zu 4000 mg/l. Das erklärt, warum der pH-Wert von kombinierten Biogasproduktion so hoch in Vergleich zu 1-stufigen Reaktor ist.

Bei der Abbildung mit Ammonium Konzentration kann man folgendes beobachten: die NH<sub>4</sub>-Konzentration ist bei beiden Reaktoren bis zu 10. Tag ganz ähnlich, bzw. 500 mg/l. Aber da

die Ammoniumkonzentration bei dem Wasserstoff-Reaktor gestiegen hat, hat es auch die  $\text{NH}_4$ -Konzentration bei dem 2-stufigen  $\text{CH}_4$ -Reaktor beeinflusst. Diese Tatsache hat wahrscheinlich die Gasproduktion beim 2-stufigen Methanreaktor negativ beeinflusst, deswegen wurde dabei weniger Methan erzeugt (Tabelle Methanfermentation Daten 2-stufiger  $\text{CH}_4$ -Reaktor).

Was VFA bei den Methanreaktoren angeht, wurden fast keine Daten durch die VFA Analyse bestimmt. Es liegt wahrscheinlich daran, dass die Werte zu niedrig waren. Aber in Literatur gab es eine hohe Konzentration von enthaltenden Fettsäuren.

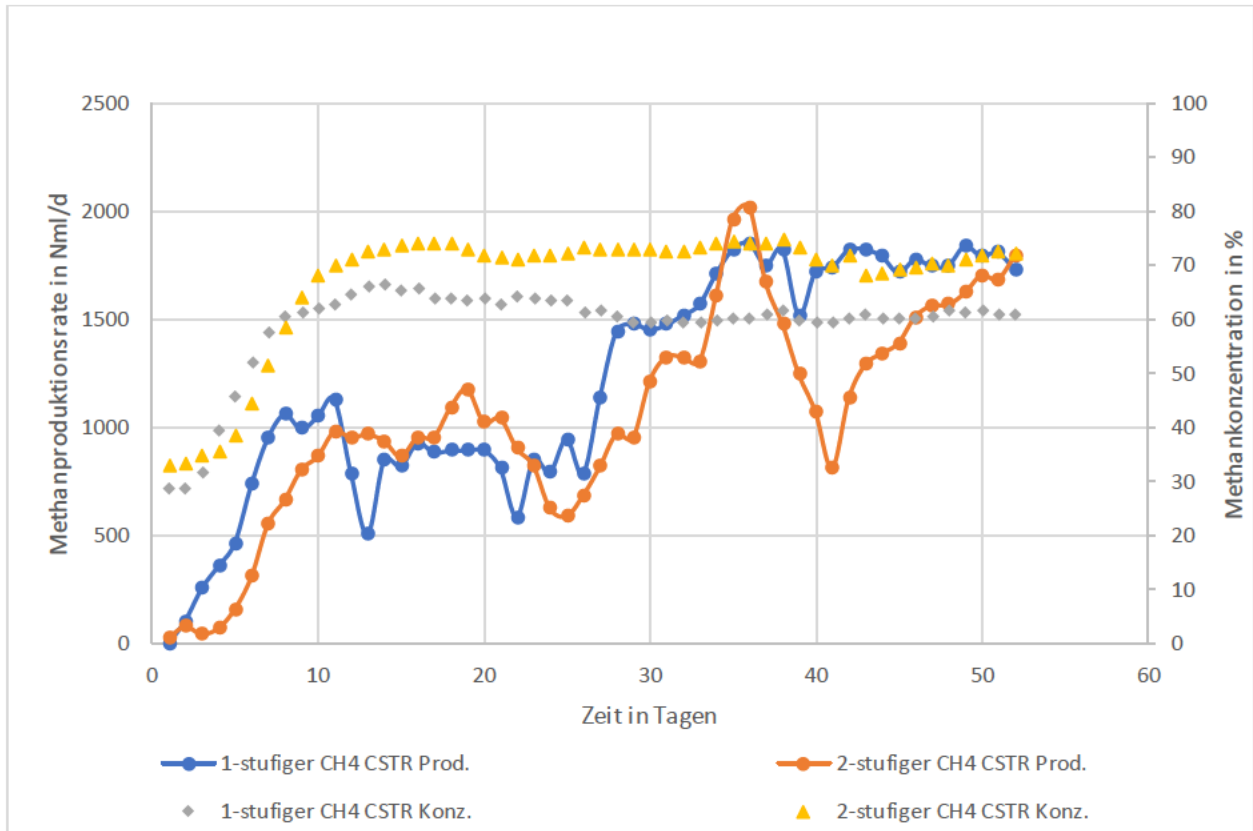


Abbildung 55: Methanproduktionsrate und Methankonzentration in  $\text{CH}_4$ -Reaktor

Tabelle 11: Methanfermentation Daten 1-stufiger  $\text{CH}_4$ -Reaktor

	OLR 0,785 g VS/l/d	OLR 1,57 g VS/l/d
<b>Biogas Prod. Rate in Nml/d</b>	1380,6	2817,7
<b><math>\text{CH}_4</math> Prod. Rate in Nml/d</b>	874,4	1698,6
<b><math>\text{CH}_4</math> Konzentration in %</b>	63,9	60,3
<b>SMA in Nml/g VS</b>	184,1	178,8

Tabelle 12: Methanfermentation Daten 2-stufiger  $\text{CH}_4$ -Reaktor

	OLR 0,785 g VS/l/d	OLR 1,57 g VS/l/d
<b>Biogas Prod. Rate in Nml/d</b>	1284,6	2055,4
<b><math>\text{CH}_4</math> Prod. Rate in Nml/d</b>	966,7	1498,9
<b><math>\text{CH}_4</math> Konzentration in %</b>	72,0	72,0
<b>SMA in Nml/g VS</b>	203,6	157,8

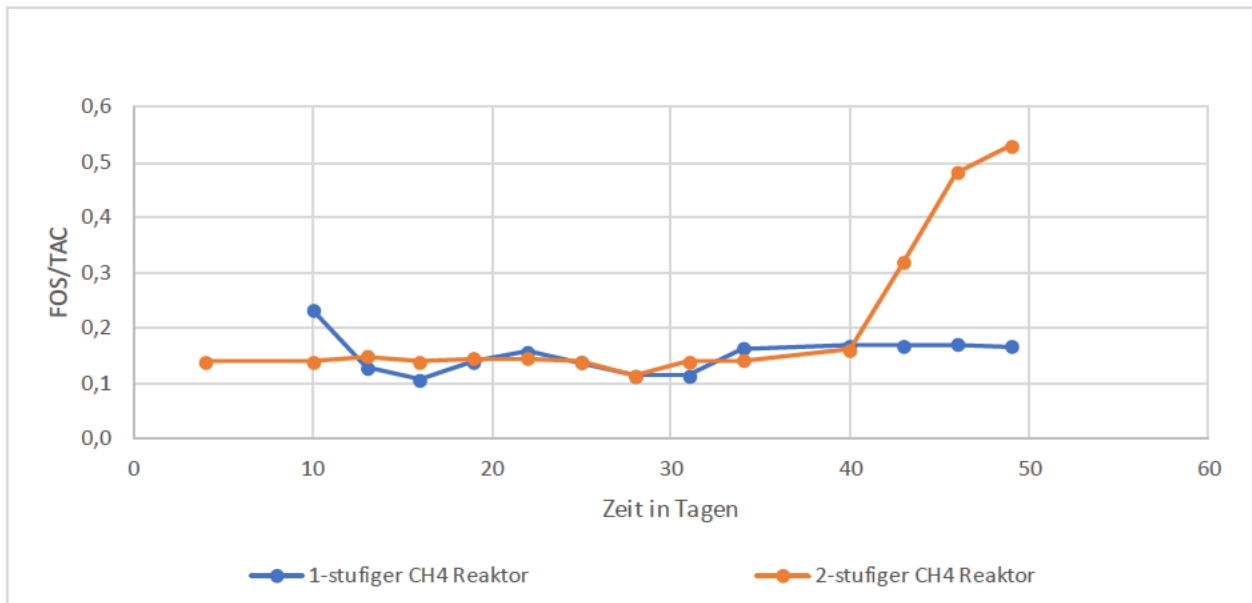


Abbildung 56: FOS/TAC Verhältnis in CH<sub>4</sub>-Reaktoren

### 5.3. Schlussfolgerung zu 1- und 2-stufiger Wasserstoff und Methanproduktion

Durch diese Forschung von Biowasserstoff- und Biomethanpotential wurde folgende Schlussfolgerungen erstellt:

- Die maximale Wasserstoffausbeute wurde bei der Beladungsrate von 10 g<sub>Substrat</sub>/l<sub>Reaktor</sub>/Tag, Verweilzeit von 3 Tagen, Arbeitsvolumen von 5,5 Liter, pH-Wert von 5,5 und Temperatur 55,5 °C erreicht. Spezifische Wasserstoffausbeute war 95,2 Nml H<sub>2</sub>/g VS und die tägliche Wasserstoffproduktionsrate in der Menge von 5302,5 Nml H<sub>2</sub>/Tag. OLR 5 g<sub>Substrat</sub>/l<sub>Reaktor</sub>/Tag war weniger effektiv.
- Die maximale Methanausbeute wurde bei der Beladungsrate von 0,785 g<sub>Substrat</sub>/l<sub>Reaktor</sub>/Tag, Verweilzeit von 20 Tagen, Arbeitsvolumen von 6,0 Liter, pH-Wert von 7,4 - 7,6 und Temperatur 37,7 °C erreicht. 2-Stufiger CH<sub>4</sub> Reaktor mit dem Wasserstoffreaktor Ausfluss war effektiver als einstufiger CH<sub>4</sub> Reaktor. Die maximale Methanausbeute bei 1- und 2-stufigen waren 184,1 Nml CH<sub>4</sub>/g VS und 203,6 Nml/g VS entsprechend. Die tägliche Methanproduktionsrate war 874,4 Nml CH<sub>4</sub>/Tag und 966,7 Nml CH<sub>4</sub>/Tag entsprechend. OLR von 1,57 g<sub>Substrat</sub>/l<sub>Reaktor</sub>/Tag für beide Reaktortypen war weniger effektiv.
- Bei Wasserstoffreaktor kann man folgende Tendenz beobachten: je höher die Beladungsrate wird, desto höher wird die Wasserstoffausbeute. Aber bei Methanreaktoren ist die Situation verkehrt: die erhöhte Beladungsrate verursacht die Verringerung der Methanausbeute.
- Das Potential von fermentativen Biowasserstoff- und Biomethanproduktion aus Lebensmittelabfällen muss noch weitergeforscht werden. Und wenn optimale Parameter für die Biogasproduktion herausgefunden werden, muss das Testsystem für die Prozessstabilität getestet werden, indem die fermentative H<sub>2</sub>- und CH<sub>4</sub>-Produktion stabil Gas produzieren wird.

## **6. Wirtschaftlichkeit von kombinierter und einstufiger Biogas Produktion**

Um die Wirtschaftlichkeit von den kombinierten Wasserstoff- und Methananlagen zu bewerten, wurde zwei Modellanlagen für Biogas-anlage mit der Wasserstoff- und Methanstufe und nur Methanstufe berechnet. Das Ziel der Wirtschaftlichkeitsanalyse ist den Unterschied zwischen beiden Varianten von der Biogasanlage zu vergleichen und das effektivste Weg für Energiegewinn zu forschen. Als die Modellanlage wurde die Dissertation (Rechtenbach, 2009) genommen, weil die Reaktoreinstellungen in der Arbeit fast ähnlich zu unseren Werten sind. Die Einstellungen der Modellanlage wurden modifiziert (HRT von 2 bis 3 vergrößert und folglich auch Reaktorvolumen von 250 m<sup>3</sup> bis 375 m<sup>3</sup>) und sind in der Tabelle Energieaustrag und -gewinn einer Modellanlage zur kombinierten H<sub>2</sub>- und CH<sub>4</sub>-Produktion dargestellt.

Als Modellanlage wurde eine Biogasanlage mit 375 m<sup>3</sup> Wasserstoffstufe und 2500 m<sup>3</sup> Methanstufe ausgewählt. Unterschied zwischen Reaktorvolumen ist so groß, da die Verweilzeit von H<sub>2</sub>-Stufe kürzer ist, als die von der Methanstufe. In mit solchen Volumen wird Methanstufe genug mit dem Substrat, bzw. H<sub>2</sub>-Reaktor Ausfluss gefüttert mit der geforschten und eingestellten Verweilzeit.

Die Werte des Wirkungsgrades für Brennstoffzelle sind 65 % und für BHKW für elektrische und thermische Energie 35 % und 50 % entsprechend. Das bedeutet, dass die Bruttoenergie des Gases kann nur begrenzt in elektrische oder thermische Energie umgewandelt werden.

Für die Berechnung der Wirtschaftlichkeit spielt eine große Rolle wieviel Energie für die Heizung des Reaktors und des Zulaufes gebraucht wird. Das bedeutet, dass man von der produzierten Energie den Energiebedarf für die Anlage subtrahieren soll, so ergibt sich die Nettoenergie von Biogasanlage.

Es besteht kein Zweifel daran, dass bei der kombinierten Biogasproduktion Energiebedarf von der Anlage höher, als bei einstufiger Methananlage ist, aber die Hauptsache des Vergleichs von beiden Modellanlagen ist, herauszufinden ob der tägliche/jährliche Nettoenergiegewinn von kombinierter Anlage höher oder niedriger ist.

Die Hauptaussage des Vergleichs kann man folgendermaßen formulieren: die kombinierte Modellanlage hat täglichen Energiegewinn 1397 kWh/d, was um 38,7 % höher als bei der einstufigen Methananlage (856 kWh/d) ist.

Tabelle 13: Energieaustausch und -gewinn einer Modellanlage zur kombinierten H<sub>2</sub>- und CH<sub>4</sub>-Produktion

Parameter	Einheit	Modellanlage zur H <sub>2</sub> - und CH <sub>4</sub> -Produktion	Modellanlage zur CH <sub>4</sub> -Produktion
<b>H<sub>2</sub>-Stufe</b>			
Verweilzeit	d	3	-
OLR	g VS/l/d	10	-
Reaktorvolumen	m <sup>3</sup>	375	-
Spezifische H <sub>2</sub> -Produktion	NI/kg VS	95	-
Tägliche H <sub>2</sub> -Produktion	NI H <sub>2</sub> /d	362	-
Heizwert H <sub>2</sub>	kWh/NI	3	-
Bruttoenergie aus H <sub>2</sub>	kWh/d	1085	-
Wirkungsgrad Brennstoffzelle	%	65,0	-
elektr. Energie aus H <sub>2</sub>	kWh <sub>el</sub> /d	705	-
<b>CH<sub>4</sub>-Stufe</b>			
Verweilzeit	d	20	20
OLR	g VS/l/d	1	1
Reaktorvolumen	m <sup>3</sup>	2500	2500
Spezifische CH <sub>4</sub> - Produktion	NI/kg VS	204	184
Tägliche CH <sub>4</sub> -Produktion	NI/d	403	364
Heizwert CH <sub>4</sub>	kWh/Nm <sup>3</sup>	10	10
Bruttoenergie aus CH <sub>4</sub>	kWh/d	4028	3643
elektr. Wirkungsgrad BHKW	%	35	35
therm. Wirkungsgrad BHKW	%	50	50
elektr. Energie aus CH <sub>4</sub>	kWh <sub>el</sub> /d	1410	1275
therm. Energie aus CH <sub>4</sub>	kWh <sub>therm</sub> /d	2014	1822
Bruttoenergie gesamt	kWh/d	5113	3643
davon elektr. Energie	kWh <sub>el</sub> /d	2115	1275
davon therm. Energie	kWh <sub>therm</sub> /d	2014	1822
therm. Energiebedarf der Anlage	kWh <sub>therm</sub> /d	3716	2787
Netto kWh/d	kWh/d	1397	856
kWh/a	kWh/a	509729	312562
davon Strom	kWh <sub>el</sub> /a	261087	128702
davon Wärme	kWh <sub>therm</sub> /a	248642	183860

Auf der Abbildung Verfahrenstechnische Fließschema einer zweistufigen Biogasanlage zur H<sub>2</sub>- und CH<sub>4</sub>-Produktion ist ein Fließschema der kombinierten Wasserstoff- und Methananlage dargestellt. In dem Prinzip ist das ein vergrößerte Laboranlage, welche in der Arbeit geforscht wurde. Die Abbildung stellt ganz grob die echte Biogasanlage dar, da in der Wirklichkeit ist der Prozess und Verfahrenstechnik mehrmals komplizierter.

Der Wasserstoff Reaktor wird mit den Lebensmittelabfällen aus der Substratvorlage gefüttert. Um die pH-Regelung zu erfolgen werden die Säure- und Laugenzufuhr eingeplant. Der produzierte Wasserstoff soll durch die CO<sub>2</sub>-Ab- oder Adsorptionsanlage und Entschwefelungsanlage in die Brennstoffzelle geleitet werden. Die Wasserstoffenergie wird durch Brennstoffzelle in elektrischen Strom umgewandelt werden.

Als nächste Stufe wird der H<sub>2</sub>-Reaktor Ausfluss als Substrat für die Methanfermentation benutzt. Das Biogas des Methanreaktors wird genauso wie Wasserstoffgas gereinigt und in BHKW geleitet. Da wird Methanenergie in thermische und elektrische Energie umgewandelt. Das BHKW dient dafür nicht nur thermische und elektrische Energie für Verbraucher/Stromnetz umzuwandeln, sondern auch dafür die produzierte Energie für eigene Bedürfnisse der Biogasanlage zu leisten.

Nach der Methanphase wird Reaktorausfluss in Gärrückstandslager gesammelt. Danach wird der Gärrest entwässert und als Dünger für Landwirtschaft genutzt.

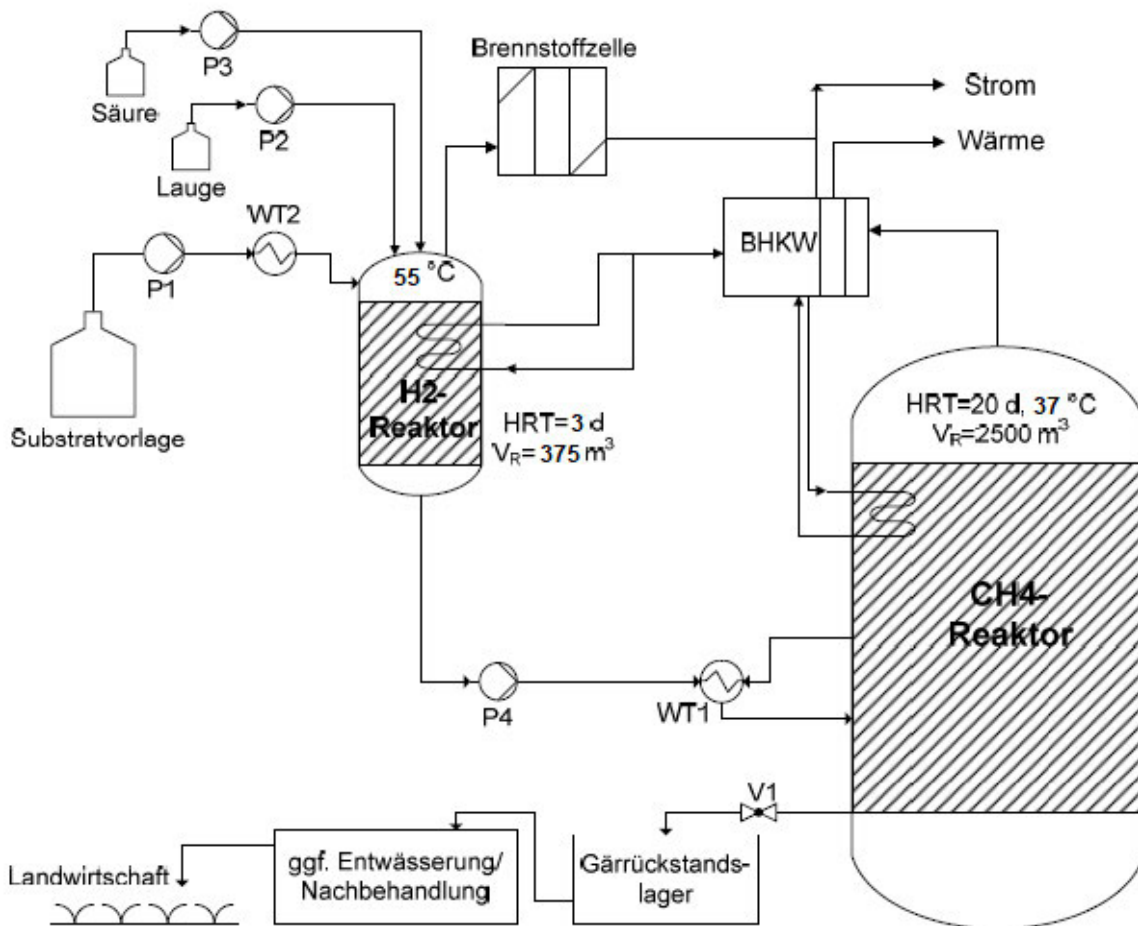


Abbildung 57: Verfahrenstechnische Fließschema einer zweistufigen Biogasanlage zur H<sub>2</sub>- und CH<sub>4</sub>-Produktion (R., 2009)

## 7. Schlussfolgerung und Zusammenfassung der Arbeit

In dieser Arbeit wurde Biogas, bzw. Wasserstoff- und Methanproduktion aus bioabbaubaren Reststoffen studiert. Dabei wurden Wasserstoff und Methan Potentialtests mit verschiedenen Substraten und ihren Vorbehandlungen untersucht und analysiert.

Für die kontinuierliche fermentative Wasserstoff- und Methanproduktion wurden Lebensmittelabfälle als Substrat ausgewählt, weil sie die höchste spezifische Gasproduktion zeigten, 120,4 Nml H<sub>2</sub>/g VS und 683,0 Nml CH<sub>4</sub>/g VS entsprechend. Andere Substrate, wie Fungi, *Saccharina latissima* (und verschiedene Vorbehandlungen) und Co-Substrat von Fungi & *Saccharina latissima* zeigten niedrigere Gasproduktion sowohl bei der BHP, als auch bei BMP Tests. Aus diesen wurden diese Substrate nicht weitergeforscht.

Bei den kontinuierlichen Tests wurde herausgefunden und mit der Literatur bestätigt, dass es eine Tendenz bei H<sub>2</sub>- und CH<sub>4</sub>-Reaktoren beobachten lässt: je höher die Beladungsrate ist, umso mehr wird die Wasserstoffproduktion. Bei dem Methan Reaktor ist die Situation verkehrt und dabei kann man folgendes beobachten: je höher die Beladungsrate ist, desto weniger ist die Methanproduktion.

Die maximale Gasausbeute bei der Wasserstoff Reaktor wurde bei der OLR = 10 g VS/l/d beobachtet (95,2 Nml H<sub>2</sub>/g VS) und auch die tägliche Wasserstoffproduktion war 5302,5 Nml H<sub>2</sub>/d oder 5,3 NI/d. Die Werte welche in dieser Forschung erfasst wurden, liegen durchschnittlich in der Mitte von den Werten, welche man in anderen Forschungen gesammelt hat (Tab. 12). Wahrscheinlich sind die Werte aus Literatur niedriger, da diese H<sub>2</sub>-Fermentation unter mesophilen Temperaturen (37 °C) durchgeführt wurden. Aber hypothetisch werden die Werte von Lebensmittelabfällen bei der OLR 15 g VS/l/d höher, als man schon erzeugt hat.

Tabelle 14: Wasserstoff Fermentation Daten Vergleich

<b>H<sub>2</sub>-Reaktor</b>					
<b>OLR</b>	<b>HRT</b>	<b>pH-Wert</b>	<b>Temperatur</b>	<b>SWA</b>	<b>Referenz</b>
g VS/l/d	d	-	°C	Nml H <sub>2</sub> /g VS	
14,2	3	5,5	37	44,8	(F. Baldi, 2019)
16,3	5	5,5	55	104,5	(Dalal E., 2017)
17,7	2	5,5	37	68,5	(Sachin P., 2016)
10	3	5,5	55	95,2	diese Studie

Die maximale Gasausbeute bei der Methan Reaktor wurde bei dem kombinierten CH<sub>4</sub>-Reaktor mit der OLR = 0,785 g VS/l/d beobachtet und zwar 203,6 Nml CH<sub>4</sub>/g VS. Der Wert ist fast um 10% höher als bei den gleichen Einstellungen bei dem 1-stufigen CH<sub>4</sub>-Reaktor (184,1 Nml CH<sub>4</sub>/g VS). Bei der täglichen Gasproduktion hat kombinierter CH<sub>4</sub>-Reaktor Vorteil über den 1-stufigen, die Werte sind 1284,6 Nml CH<sub>4</sub>/d und 1380,6 Nml CH<sub>4</sub>/d entsprechend. Die Werte in dieser Studie sind relativ niedrig zu meisten anderen Forschungen (Tab. Methan Fermentation Daten Vergleich). Es liegt wahrscheinlich daran, dass das Substrat für Methanbildung nicht so gut, wie für Wasserstoffproduktion, geeignet ist.

Tabelle 15: Methan Fermentation Daten Vergleich

<b>CH<sub>4</sub>-Rekator</b>					
<b>OLR</b>	<b>HRT</b>	<b>pH-Wert</b>	<b>Temperatur</b>	<b>SMA</b>	<b>Referenz</b>
g VS/l/d	d	-	°C	Nml CH <sub>4</sub> /g VS	
2,5	17	7,5	37	453	(F. Baldi, 2019)
2,9	20	8	37	519	(Dalal E., 2017)
1,24	20	7,5	37	225	(Sachin P., 2016)
0,785	20	7,5	37	203,6	diese Studie

Nach der Simulation der Modellanlage hat es gezeigt, dass die kombinierte Variante von H<sub>2</sub>- und CH<sub>4</sub>-Produktion fast um 40% mehr Energiegewinn haben wird in Vergleich zu 1-stufigen Methanreaktor, was solche Biogasanlagen wirtschaftlich günstig macht.

Als Fazit der Arbeit kann folgendes sagen: obwohl die Forschung des Potentials des Lebensmittelabfalles noch nicht abgeschlossen ist, kann man es als konkurrenzfähiges Substrat für Biogasanalgen betrachten. Weil sich aus Lebensmittelabfällen erhebliche Mengen Energie gewinnen lassen, wird weniger Raps, Mais und andere nachwachsende Kulturen benötigt und so die Teller/Tank Diskussion gelöst werden kann.



## Literaturverzeichnis

- Erhalten von EMCEL. (2019). Ingenieurbüro für Brennstoffzelle, Wasserstofftechnologie und Elektromobilität: <https://emcel.com/de/wasserstoffspeicherung/> abgerufen
- B.E.Levin. (2009). Nutrient Sensing: Carbohydrates. *Encyclopedia of Neuroscience*.
- Beckmann, G. (1991). Wasserstoff als Energieträger --. *Nachr. Chem. Tech. Lab*.
- Briesen, H. (2014). Untersuchungen zum anaeroben Abbauprozess. *Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt*.
- Cheng J, Z. (2011). Cogeneration of hydrogen and methane from *Arthrospira maxima* biomass with bacteria domestication and enzymatic hydrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Dalal E. Algapani, W. Q. (2017). Long-term bio-H<sub>2</sub> and bio-CH<sub>4</sub> production from food waste in a continuous two-stage system: Energy efficiency and conversion pathways. *Bioresource Technology*.
- Dalal E. Algapani, W. Q. (2018). Long-term bio-H<sub>2</sub> and bio-CH<sub>4</sub> production from food waste in a continuous two-stage system: Energy efficiency and conversion pathways. *Bioresource Technology*.
- Dawei Liu, D. L. (2006). Hydrogen and methane production from household solid waste in the two-stage fermentation process. *Water Research*.
- DIN 38 409. (kein Datum).
- DIN 38 409. (1999). Beuth.
- DIN 38404-4. (1976). Beuth.
- DIN 38404-5. (2009). Beuth.
- F. Baldi, I. P. (2019). Comparison of single-stage and two-stage anaerobic co-digestion of food waste and activated sludge for hydrogen and methane production. *Renewable Energy*.
- F. Baldia, I. P. (2019). Comparison of single-stage and two-stage anaerobic co-digestion of food waste and activated sludge for hydrogen and methane production. *Renewable Energy*.
- Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR),. (2007). Messen, Steuern, Regeln bei der Biogaserzeugung. *Gülzower Fachgespräche*.
- Fatima ezzahra Chakik, M. K. (2017). Effect of operating parameters on hydrogen production by electrolysis of water. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Geitmann, S. (2002). *Wasserstoff und Brennstoffzellen*. Berlin: Hydrogeit Verlag.
- Gruber, W. (2004). *Anaerobe Gärung*. Von Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen: <https://www.landwirtschaftskammer.de/landwirtschaft/technik/energie/biogas/grundlagen/gaerprozess.htm> abgerufen
- Hallenbeck, P. C. (2009). Fermentative hydrogen production: Principles, progress, and prognosis. *International Journal of Hydrogen Energy*.

- Hydrogen Production: Biomass-Derived Liquid Reforming.* (kein Datum). Von energy.gov: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-biomass-derived-liquid-reforming> abgerufen
- Iannelli, F. B. (2019). Comparison of single-stage and two-stage anaerobic co-digestion of food waste and activated sludge for hydrogen and methane production. *Renewable Energy*.
- Irini Angelidaki, G. L. (2012). Integrated biogas upgrading and hydrogen utilization in an anaerobic reactor containing enriched hydrogenotrophic methanogenic culture. *Biotechnol Bioeng*.
- Isabelle Ays, D. E. (2016). Flüssiges Methan als alternativer Energieträger für mobile Arbeitsmaschinen. *Fachtagung Hybride und energieeffiziente Antriebe für mobile Arbeitsmaschinen*.
- ISO/FDIS 24252. (2021). Beuth.
- Julián Carrillo-Reyes. (2020). Standardized protocol for determination of biohydrogen potential. *MethodsX*.
- Kim, B. R. (1989). Effect of Ammonia on COD Analysis . *Journal (Water Pollution Control Federation)* .
- Lebensmittelabfälle verursachen 4 Prozent der deutschen Treibhausgasemissionen.* (2015). Von Umwelt Bundesamt: <https://www.umweltbundesamt.de/presse/pressemitteilungen/lebensmittelabfaelle-verursachen-4-prozent-der> abgerufen
- Liangchen Yue, J. C.-Y. (2020). Improving fermentative methane production of glycerol trioleate and food waste pretreated with ozone through two-stage dark hydrogen fermentation and anaerobic digestion. *Energy Conversion and Management*.
- Lin Y, W. S. (2013). Hydrogen-methane production from pulp & paper sludge and food waste by mesophilic/thermophilic anaerobic co-digestion. *Int J Hydrogen Energy*.
- Lin Y, W. S. (2013). Hydrogen-methane production from pulp & paper sludge and food waste by mesophilic/thermophilic anaerobic co-digestion. *Int J Hydrogen Energy*.
- Liu X, L. R. (2013). Hydrogen and methane production by co-digestion of waste activated sludge and food waste in the two-stage fermentation process: substrate conversion and energy yield. *Bioresour Technology*.
- Liu X, L. R. (2013). Hydrogen and methane production by co-digestion of waste activated sludge and food waste in the two-stage fermentation process: substrate conversion and energy yield. *Bioresource Technology*.
- Marc A. Rosen, S. K.-F. (2016). The prospects for hydrogen as an energy carrier: an overview of hydrogen energy and hydrogen energy systems. *Energy, Ecology and Environment* .
- Nathao C, S. U. (2013). Production of hydrogen and methane by one and two stage fermentation of food waste. *Int J Hydrogen Energy*.
- Nathao C, S. U. (2013). Production of hydrogen and methane by one and two stage fermentation of food waste. *Int J Hydrogen Energy*.

- Nielsen, F. (2018). *Grundschemata des Power-to-Gas-Prinzips*. Von Krieg & Fischer Ingenieure GmbH: <https://www.kriegfischer.de/power-to-gas> abgerufen
- Orhan Yenigün, B. D. (2013). Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review. *Process Biochemistry*.
- Paschotta, R. (2010). *Methan*. Von RP-Energie-Lexikon: <https://www.energielexikon.info/methan.html> abgerufen
- R., D. (2009). Fermentative Erzeugung von Biowasserstoff aus biogenen Roh- und Reststoffen. *Hamburger Berichte 34. Abfallwirtschaft*.
- Rafieenia R, G. F. (2017). Effect of aerobic pre-treatment on hydrogen and. *Waste Manage.*
- Rafieenia R, G. F. (2017). Effect of aerobic pre-treatment on hydrogen and methane production in a two-stage anaerobic digestion process using food waste with different compositions. *Waste Management*.
- Raming, S. (kein Datum). *Die vier Phasen des Vergärungsprozesses*. Von Raming Biogas GmbH: <https://raming-biogas.de/2-5-die-vier-phasen-des-vergaerungsprozesse/> abgerufen
- Rechtenbach, D. (2009). Fermentative Erzeugung von Biowasserstoff aus biogenen Rest- und Rohstoffen. *Hamburger Berichte 34*.
- Rongbin Zhang, C. H. (2018). Hydrogen Production from Methanol Steam Reforming over TiO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub> Pillared Clay Supported Au Catalysts. *Applied Sciences*.
- Rüdiger Höche, J. W. (2012). Biogas — Ein Beitrag zum Umbau der Energieerzeugung. *Die Zukunft aktiv gestalten II*.
- Saccharina latissima* (Zuckertang / Kombu). (2021). Von Seaweed Solutions: <https://seaweedsolutions.com/de/zuckertang-kombu-saccharina-latissima> abgerufen
- Sachin Paudel, Y. K.-S. (2016). Effect of volumetric organic loading rate (OLR) on H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> production by two-stage anaerobic co-digestion of food waste and brown water. *Waste Management*.
- Sachin Paudel, Y. K.-S. (2016). Effect of volumetric organic loading rate (OLR) on H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> production by two-stage anaerobic co-digestion of food waste and brown water. *Waste Management*.
- Sachin Paudel, Y. K.-S. (2016). Effect of volumetric organic loading rate (OLR) on H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> production by two-stage anaerobic co-digestion of food waste and brown water. *Waste Management*.
- Sachin Paudel, Y. K.-S. (2017). Effect of volumetric organic loading rate (OLR) on H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> production by two-stage anaerobic co-digestion of food waste and brown water. *Waste Management*.
- Shujun Chen, J. Z. (2015). Effects of alkalinity sources on the stability of anaerobic digestion from food waste. *Waste Manag Res.*
- Sicherheit von Wasserstoff*. (2022). Von TÜV SÜD: <https://www.tuvsud.com/de-de> abgerufen

- Suhr, F. (2019). Von Statista: <https://de.statista.com/infografik/16512/anteil-der-erneuerbaren-energien-an-der-nettostromerzeugung-in-deutschland/> abgerufen
- Verein Deutscher Ingenieure. (2016). *Vergärung organischer Stoffe*. Düsseldorf: Verein Deutscher Ingenieure e.V.,
- Voss, E. H.-H. (2011). *FOS/TAC Herleitung, Methodik, Anwendung und Aussagekraft*. VDI-Gesellschaft Energie und Umwelt; Verein Deutscher Ingenieure .
- Wasserstoff-Brennstoffzelle: Funktion & Arten*. (kein Datum). Von TÜV NORD: <https://www.tuev-nord.de/de/unternehmen/energie/wasserstoff/wasserstoff-brennstoffzelle/> abgerufen
- Xia A, C. J. (2013). Comparison in dark hydrogen fermentation followed by photo hydrogen fermentation and methanogenesis between protein and carbohydrate compositions in *Nannochloropsis oceanica* biomass. *Bioresource Technology*.
- Xia A, C. J. (2013). Improvement of the energy conversion efficiency of *Chlorella pyrenoidosa* biomass by a three-stage process comprising dark fermentation, photofermentation, and methanogenesis. *Bioresource Technology*.
- Yang Z, G. R. (2011). Hydrogen and methane production from lipid-extracted microalgal biomass residues. *International Journal of Hydrogen Energy*.