



Groensnede

De ontwikkeling van alternatieve en regeneratieve bronnen voor de levering van hernieuwbare energie en recyclebare materialen wordt steeds belangrijker als gevolg van de snel toenemende klimaatverandering. De wereldwijd stijgende bevolkingsgroei en de noodzaak om het gebruik van fossiele brandstoffen te verminderen, leiden tot meer ontwikkelingsactiviteiten op het gebied van het gebruik van alternatieve grondstofbronnen. De vraag naar recyclebare materialen is veelzijdig. Een recyclebaar materiaal dat een sleutelpositie inneemt in de bio-economie is waterstof.

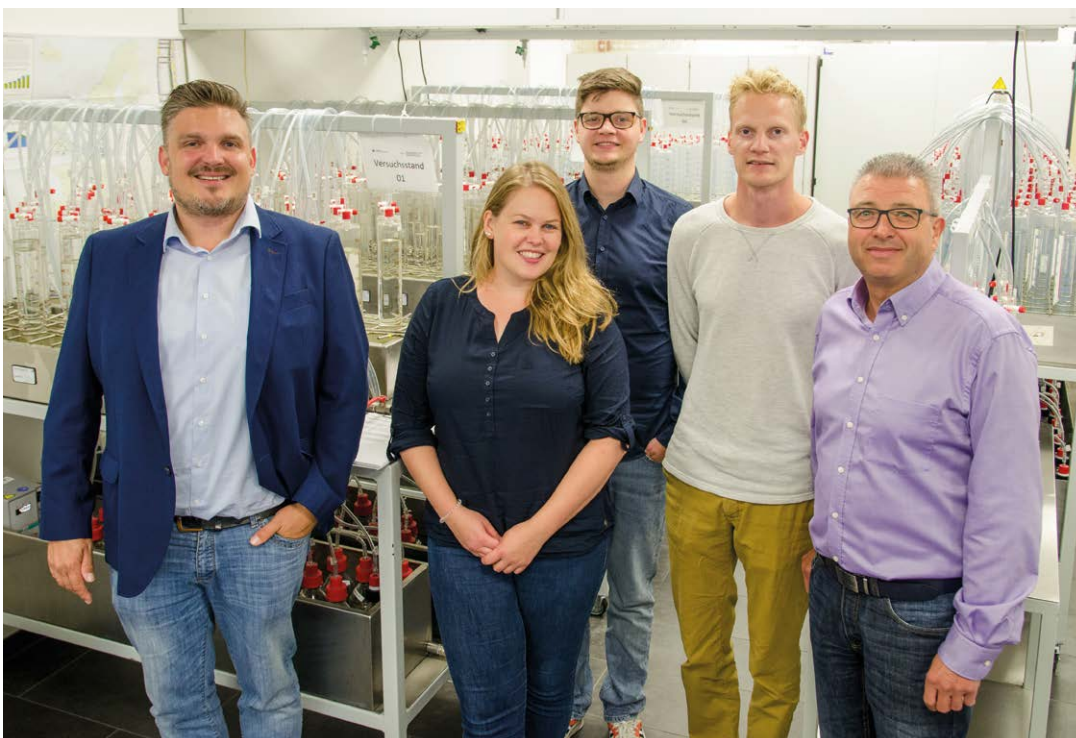
Het opzetten van een duurzame waterstofeconomie komt overeen met de Europese klimaatdoelstellingen, zowel in energetisch als op materieel opzicht. Met name de productie van biowaterstof wordt als veelbelovend beschouwd, aangezien de technologie veel CO₂ kan besparen in vergelijking met de conventionele waterstofproductie, bijvoorbeeld stoomreforming uit aardgas. Waterstof is een chemische grondstof die veel wordt gebruikt bij onder andere de productie van stikstofhoudende meststoffen, brandstofcellen en de productie van synthetische brandstoffen.

Het doel van het deelproject groensnede was de productie van groene waterstof uit restmateriaalstromen met een zeer goede CO₂-balans. De werkzaamheden werden uitgevoerd door **HoSt BV**, **WESLING GmbH** en het onderzoeksteam

van de **FH Münster** onder leiding van Prof. Dr.-Ing. Christof Wetter en Dr.-Ing. Elmar Brüggling. De projectleiding was in handen van Tobias Weide, afdeling Afvalwater- en Milieutechniek.

Mogelijke materiaaltoepassingen en het potentieel van verschillende restmateriaalstromen

Bij aanvang van het deelproject groensnede werden tal van rest- en afvalstromen alsmede mogelijke processen voor de winning van recyclebare materialen geïdentificeerd. Een mogelijk recyclebaar materiaal, dat bijvoorbeeld kan worden verkregen door de thermochemische voorbehandeling van lignocellulosehoudende reststoffen (zoals stro), is suiker, zoals sacharose, glucose, fructose, lactose, galactose of maltose. Naast het gebruik als zoetstof worden suikers ook gebruikt als grondstof bij de productie van smaakstoffen of in de chemische industrie. In het Duits-Nederlandse projectgebied zijn verschillende soorten stro, takken en bladeren geschikt als lignocellulosehoudend restmateriaal. Met name de expertise van WESLING GmbH op het gebied van de suikeranalyse van vergistingsproducten heeft een belangrijke bijdrage geleverd aan de toetsing van deze recyclingmogelijkheid. In de loop van het project bleek dit proces in principe mogelijk was maar gepaard ging met een zeer hoge energetische input en dit was



Afbeelding 1:
De projectpartners van links naar rechts: Dr.-Ing. Elmar Brüggling (FH Münster), Marion Schomaker (FH Münster), Tobias Weide (FH Münster), Gijs Olde Loohuis (HoSt BV), Carsten Lammers (WESLING GmbH)

daarom economisch niet haalbaar. Daarom zijn er alternatieve wegen voor het gebruik van materialen ontwikkeld. Eén van deze alternatieve wegen was de productie van waterstof door middel van anaerobe micro-organismen met behulp van biogene rest- en afvalwaterstromen. Dit proces staat bekend als donkere vergisting. Naast waterstof werden hier ook vluchtige organische zuren geproduceerd, die ofwel materieel en dus voor de productie van basischemicaliën kunnen worden gebruikt, ofwel zeer efficiënt in methaan kunnen worden omgezet in een later stadium van het biogasproces.

In het kader van het project zijn in totaal meer dan 40 afvalwater- en reststoffenstromen bepaald, gekarakteriseerd en geïnventariseerd. Op basis van de resultaten van deze inventarisatie zijn 12 van de meest energierijke afvalwaterstromen in een batchproces getest op hun geschiktheid voor de productie van waterstof. Verschillende procesparameters, zoals verschillende procestemperaturen, substraatconcentraties en entingsculturen werden onderzocht in een uitgebreid testprogramma met als doel het bepalen van de optimale operationele parameters. De batchproefopstelling en de procedure zijn weergegeven in afbeelding 2 en 3.

De evaluatie van de tests heeft de volgende resultaten opgeleverd:

- 6 van de 12 onderzochte organische reststoffen en afvalwatertypes zijn beter geschikt voor de productie van waterstof dan voor conventionele biogasproductie.
- Thermofiele omstandigheden (50 - 60 °C) leiden tot hogere waterstofopbrengsten dan de vergisting in het mesofiele temperatuurbereik (37 - 42 °C).
- Waterstofrendementen van 90 tot 160 L_N/kg ods (gemiddelde waarde) werden verkregen uit zetmeel- en suikerhoudend afvalwater.
- Maximale opbrengsten van 199 en 291 L_N/kg ods werden bereikt.
- Een maximale concentratie van 9,5-26 g/L vluchtige organische zuren werd bereikt.

De gedetailleerde uitwerking van deze resultaten is te vinden in de volgende publicatie:

Use of organic waste for biohydrogen production and volatile fatty acids via dark fermentation and further processing to methane



Afbeelding 2: Testinstallatie voor het onderzoek van het gaspotentieel met behulp van batchgistingstests

– Weide et al. – International Journal of Hydrogen Energy - July 2019

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.140>

Daarnaast is gebleken dat het substraat na de waterstofproductie bij uitstek geschikt is voor het biogasproces en voor de productie van methaan. Het Duits-Nederlandse projectconsortium koos daarom voor deze samenstelling voor de volgende testseries.

Continue biowaterstofproductie op semi-industriële schaal

De procescondities van donkere vergisting zijn vergelijkbaar met die van anaerobe vergisting in het biogasproces. In tegenstelling tot het biogasproces, dat uit vier processtappen bestaat, wordt voor de productie van biowaterstof het proces na de derde processtap stopgezet (afbeelding 4).

Dit wordt bereikt door thermische voorbehandeling van het entingsslib, aangezien methaanvormende bacteriën op deze manier grotendeels worden gedood. Bovendien wordt de

Feedstock

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



Processing

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



- Volatile organic acids
- Material use of dark fermentation digestate

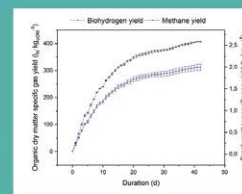


- Biogas yield
- Energetic use of dark fermentation digestate



Evaluation

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



Afbeelding 3: Procedure voor het uitvoeren van de serie batch-testen

pH-waarde van het proces tussen 5,0-5,5 gehouden (ter vergelijking: het biogasproces vindt plaats bij een pH = 7,0-8,0), waardoor de methaanvormende micro-organismen extra worden geremd.

Een andere uitdaging bij de procesregeling van donkere vergisting is volgens de huidige stand van de techniek de processtabiliteit te waarborgen en tegelijkertijd het verbruik van natriumhydroxide (NaOH) te verminderen. Natriumhydroxide wordt gebruikt om de pH-waarde op een constante waarde van ongeveer 5,0 tot 5,5 te houden. Binnen dit bereik kan het proces op een betrouwbare manier worden uitgevoerd.

Voor de tests werden 3 roertanks (Continuous stirred-tank reactor (CSTR) op een semi-industriële schaal ($V=23,5$ L) gebruikt (zie afbeelding 5). De reactoren werden met 3 verschillende soorten slib ingeënt (vergistingsproduct van een biogasinstallatie, vergist slib van een rioolwaterzuiveringsinstallatie en pelletslib van een industriële installatie met een anaërobie afvalwaterzuivering). Om methaanvormende bacteriën te elimineren werd het inentingsslib thermisch voorbehandeld ($t=2$ h, $\vartheta=80$ °C). Als feed werd gescheiden varkensmest gebruikt, die ook thermisch werd voorbehandeld en voor co-vergisting werd gemengd met een glucose-watermengsel. Afhankelijk van de pH-waarde werd de ruimtebelasting van de reactoren aangepast en werden verschillende verblijftijden onderzocht ($\tau=22; 15; 9$ d).

De resultaten van de testreeksen zijn weergegeven in afbeelding 6. Samenvattend kan het volgende worden vastgesteld:

- Alle drie soorten entingsslib waren geschikt voor de productie van biowaterstof door middel van donkere vergisting.
- Door gebruik te maken van gescheiden varkensmest (vloeibare fase) kon het proces op een stabiele manier worden

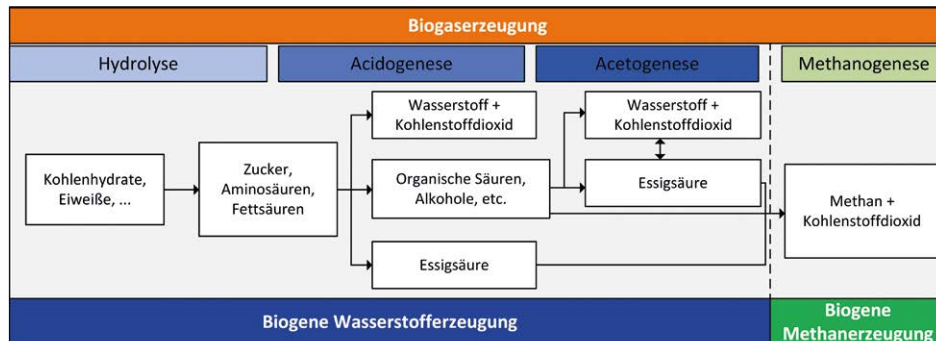
uitgevoerd zonder de pH-waarde te hoeven reguleren door natriumhydroxide toe te voegen.

- Er werd een waterstofvormingssnelheid van 0,30 tot 1,12 m³ H₂/(m³ reactor · d) en een maximaal waterstofgehalte van 35 vol.-% bereikt.
- Het optimale punt was bij een verblijftijd van 15 dagen.
- De meest efficiënte werking werd bereikt met het geënte slib van een gemeentelijke rioolwaterzuiveringsinstallatie en met een vergistingsproduct uit een biogasinstallatie.

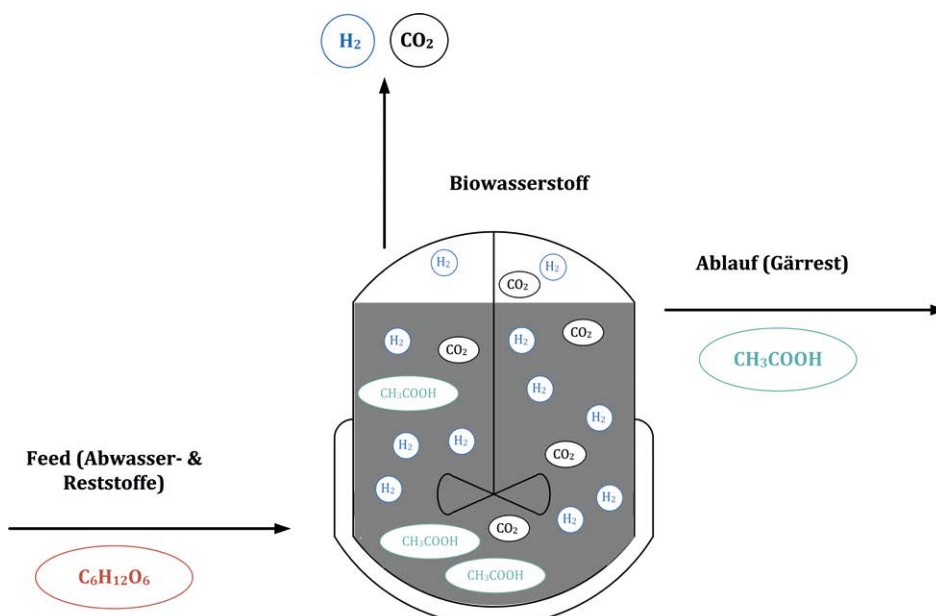
Een publicatie van de resultaten is gepland voor het einde van 2019 met de volgende titel:

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

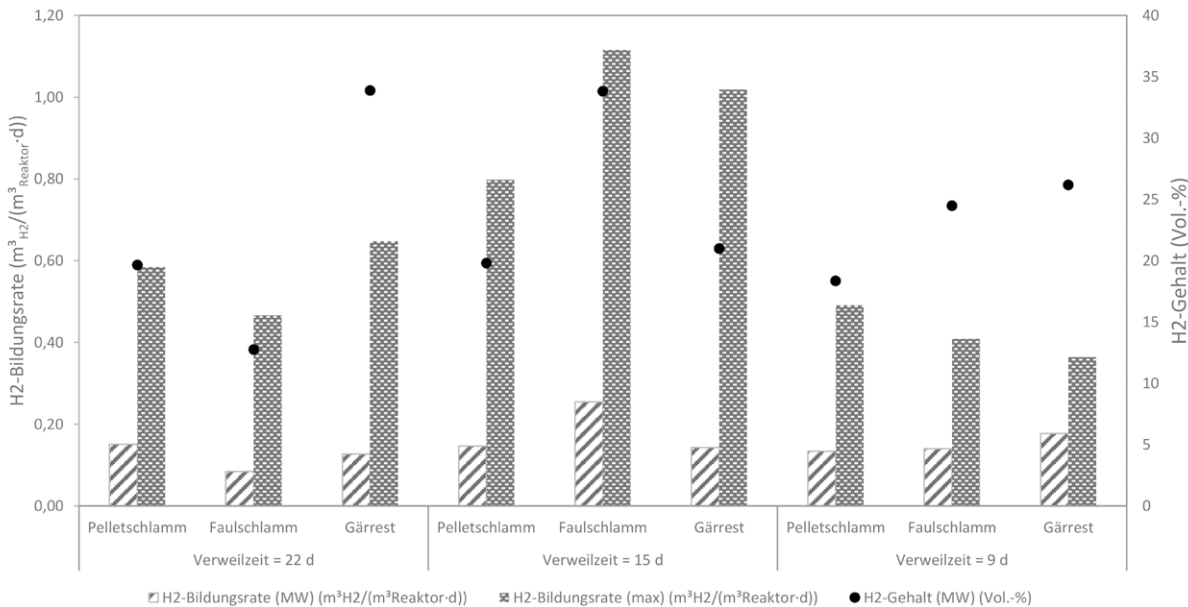
Door het afzien van natriumhydroxide en het gebruik van varkensmest kon het proces stabiel worden uitgevoerd, maar de efficiëntie van het proces was nog steeds lager in vergelijking met een proces dat met NaOH wordt uitgevoerd. Daarom moet, hoewel het gebruik van varkensmest leidt tot een besparing van NaOH, een pH-waarderegulering worden uitgevoerd voor een efficiënte en stabiele werking. Met de kennis van dit deelproject is een grote stap gezet in de richting van grootschalige toepassing van donkere vergisting voor de productie van waterstof. De pH-afhankelijke aanpassing van de ruimtebelasting met parallelle toevoeging van varkensmest om de buffercapaciteit te verhogen is in deze combinatie tot nu toe als een nieuwe oplossing beschouwd. Toch zullen toekomstige experimenten moeten uitwijzen in hoeverre het proces kan worden geoptimaliseerd met betrekking tot het maximaliseren van de waterstofop-



Afbeelding 4:
Schema van het biogasproces



Afbeelding 5:
Experimentele opzet van de continue waterstofftesten op semitechnische schaal



Afbeelding 4:
Vormingssnelheden
van waterstof en
waterstofgehaltes van
continue biowater-
stofexperimenten

brengt. Mogelijke oplossingen zijn bijvoorbeeld het gebruik van anaerobe hooglastsystemen, die een gecontroleerde retentie van biomassa mogelijk maken. Een andere mogelijkheid is het energetisch (methaanproductie) en materieel (vluchtige organische zuren) gebruik van het vergistingsresidu uit de donkere vergisting in een volgende processtap. Op basis van de kennis van groensnede is in april 2019 het door INTERREG VA gefinancierde BioTechH2-project van start gegaan.



Tobias Weide M.Sc., Autor, FH Münster

Het doel van dit project was om recyclebare materialen uit restmaterialen te halen. Het resultaat: groene waterstof die wordt geproduceerd met behulp van micro-organismen uit industrieel afvalwater dat suiker en zetmeel bevat. Waterstof is een belangrijke grondstof voor de productie van energie en voor de vervaardiging van tal van chemische producten. Het produceren van groene waterstof uit reststoffen die tot nu toe niet zijn gebruikt, helpt bij het verminderen van CO₂ en het recyclen van industriële reststoffen.

Groene Kaskade

Het Interreg project **Groene Kaskade** wil de kansen benutten voor het verder uitbouwen van de bio-economie in de Duits-Nederlandse grensregio door het beter gebruiken en verwaarden van alle input- en outputstromen die onderdeel uitmaken van de biogasketen.

Rond dit onderwerp werkt een consortium van ruim 20 partners samen aan elf innovatieve deelprojecten, gericht op het verbeteren van de waardeketen met een specifieke focus op een economische waardevollere benutting van de input- en outputstromen die onderdeel uitmaken van de biogasketen.

Groene Kaskade Contactgegevens

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

Website: www.gr-kaskade.eu

Twitter: @Groene_Kaskade

De nieuwsbrief redactie: info@gr-kaskade.eu

Het project **Groene Kaskade** wordt mogelijk gemaakt door het EU programma: Interreg Deutschland Nederland, en het ministerie van Economische Zaken; de provincies Fryslân, Groningen, Drenthe en Overijssel en de Duitse deelstaten Niedersachsen en Nordrhein-Westfalen



Ministerie van Economische Zaken
en Klimaat

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



Niedersächsisches Ministerium
für Bundes- und Europaangelegenheiten
und Regionale Entwicklung



provincie
groningen

provincie Drenthe

provincie fryslân
provincie fryslân

provincie Overijssel