

HERSTELLUNG VON WASSERSTOFF AUS BIOGENEN REST- UND ABFALLSTOFFEN

Eric FRANKE¹(*), Julien GÖTHEL⁴(**), Andreas HERRMANN², Thomas LANGE²,
Sophia Melzer-Thüm², Shreyas Rohit SRINIVAS¹, Jessica Schneider³, Uwe
PAHL⁴, Andreas RICHTER¹, Martin GRÄBNER¹

(*) Eric.Franke@iec.tu-freiberg.de, (**) Julien.Goethel@ambartec.de

1 Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, TU Bergakademie
Freiberg | Fuchsmühlenweg 9 D | 09599 Freiberg, Deutschland

2 DBI-Virtuhcon GmbH | Halsbrücker Str. 34 | 09599 Freiberg, Deutschland

3 MiVIA AG | Halsbrücker Str. 34 | 09599 Freiberg, Deutschland

4 AMBARtec AG | Erna-Berger-Straße 17 | 01097 Dresden, Deutschland

Kurzfassung:

Die fortschreitende Defossilierung und die gesetzliche Verpflichtung zur Phosphorrückgewinnung erfordern innovative Verfahren zur stofflichen Verwertung biogener Reststoffe. Jährlich fallen in Deutschland ca. 1,6 Mio. t Klärschlamm (TM) an, die ein erhebliches Potenzial für die dezentrale Wasserstoffwirtschaft bieten. Das Verbundprojekt „InnoTeam Bio2H₂“ entwickelt hierfür ein ganzheitliches Prozesskonzept, das die thermochemische Vergasung mit einer selektiven Phosphorabscheidung und einer reversiblen chemischen Wasserstoffspeicherung (HyCS[®]) koppelt. Ein Schwerpunkt der aktuellen Forschungsarbeiten liegt auf der thermodynamischen Prozessauslegung mittels FactSage[™]. Die Untersuchungen zeigen, dass eine signifikante Phosphormobilisierung aus der mineralischen Matrix durch carbothermische Reduktion erst bei Temperaturen oberhalb von 1.100 °C und stark reduzierender Atmosphäre ($\lambda < 0,1$) einsetzt. Unter diesen Bedingungen kann eine theoretische P-Freisetzungsrate von über 80 % in die Gasphase erreicht werden.

Zur Reinigung des phosphorbeladenen Synthesegases wird ein patentiertes nasschemisches Verfahren (DE 10 2023 125 795 A1) eingesetzt, welches durch Kupfer(II)-sulfat-Wäsche eine selektive Abscheidung als Kupferphosphid (Cu₃P) ermöglicht. Diese Reinigung ist essenziell, um eine Vergiftung der nachgeschalteten Eisen-Speichermedien zu verhindern und Phosphor als Wertstoff abzutrennen. Der anschließende HyCS[®]-Prozess ermöglicht durch Wasserdampf-Reoxidation die bedarfsgerechte Bereitstellung von hochreinem Wasserstoff (> 99,99 %). Der Beitrag präsentiert Zwischenergebnisse zur Prozessfensterdefinition und diskutiert den weiteren Forschungsbedarf.

Keywords: Thermochemische Konversion, Phosphorrückgewinnung, Wasserstoffspeicherung, KI-gestützte Gefügeanalyse, Strömungssimulation

1 Einleitung

Wasserstoff gilt nicht nur als sauberer Energieträger, sondern auch als essenzieller Grundstoff für die stoffliche Nutzung in der Industrie [1]. Parallel zur Etablierung einer Wasserstoffwirtschaft steht Deutschland vor der Herausforderung, eine nachhaltige Kreislaufwirtschaft für kritische Rohstoffe zu schaffen. Besonders die Rückgewinnung von Phosphor hat durch die Novellierung der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) eine hohe rechtliche und ökologische Relevanz erhalten [2]. Ab dem Jahr 2029 sind Klärschlammherzeuger zur Rückgewinnung von Phosphor verpflichtet, sofern der Gehalt im Schlamm 20 Gramm pro Kilogramm Trockenmasse übersteigt [2].

In Deutschland fallen jährlich rund 1,6 Mio. Tonnen Klärschlamm (Trockenmasse) an [3]. Während dieser bislang primär thermisch verwertet (verbrannt) wurde, wird er zunehmend als wertvolle Ressource begriffen, die sowohl einen organischen Kohlenstoffträger für die Synthesegaserzeugung als auch eine signifikante Phosphorquelle darstellt. Herkömmliche Entsorgungswege nutzen dieses energetische und stoffliche Potenzial jedoch oft nur unzureichend aus. Die Verbrennung führt zwar zu einer Volumenreduktion, erfordert jedoch nachgeschaltete, oft aufwendige chemische Prozesse zur Phosphorrückgewinnung aus der z.T. schwermetallbelasteten Asche.

Ein vielversprechender technologischer Ansatz zur gleichzeitigen energetischen und stofflichen Nutzung ist die thermochemische Konversion mittels Gasifizierung. Durch die kontrollierte Teiloxidation unter reduzierenden Bedingungen kann ein wasserstoff- und kohlenmonoxidreiches Synthesegas erzeugt werden [4]. Dieses Gas dient als Basis für vielfältige stoffliche und energetische Anwendungen. Ein wesentliches Hemmnis für die großskalige Implementierung dezentraler Gasifizierungsanlagen sind jedoch die effiziente Kopplung mit einer wirtschaftlichen Energiespeicherung sowie die prozessintegrierte Wertstoffabtrennung. Konventionelle Wasserstoffspeichertechnologien, wie die Hochdruck- oder Flüssigwasserstoffspeicherung, sind mit hohen energetischen Aufwänden und sicherheitstechnischen Anforderungen verbunden, was ihre dezentrale Anwendung erschwert.

Hier setzt das Verbundprojekt „InnoTeam Bio2H₂“ an. Ein wesentlicher Bestandteil des Vorhabens ist die Entwicklung und labortechnische Validierung eines ganzheitlichen Prozesskonzepts, das die Herstellung von Wasserstoff aus biogenen Reststoffen mit einer prozessintegrierten Phosphorrückgewinnung und einer innovativen chemischen Speicherung kombiniert. Das Konzept ist die Nutzung der reversiblen Eisenreduktion (HyCS[®]-Technologie), bei der das gereinigte Synthesegas zur Reduktion von Eisenoxid-Pellets genutzt wird, um Energie chemisch verlustfrei und sicher zu speichern.

Der vorliegende Beitrag beschreibt das Gesamtkonzept und vertieft insbesondere die thermodynamische Auslegung des Prozesses. Dabei wird aufgezeigt, wie durch die Definition spezifischer Prozessfenster die simultane Mobilisierung von Phosphor und die Erzeugung eines hochwertigen Synthesegases realisiert werden kann. Des Weiteren wird die Bedeutung der Gasreinheit für die Langzeitstabilität der eingesetzten Speichermedien sowie die Rolle flankierender Simulations- und KI-gestützter Analyseverfahren erläutert.

2 Gesamtkonzept

Das Kernkonzept verfolgt die Kombination verschiedener Verfahren der Herstellung, Speicherung und Nutzung von Wasserstoff als Langzeitspeicher. Im Gegensatz zu konventionellen Ansätzen, die organische Reststoffe wie Klärschlamm oder Gärrest als reines Abfallprodukt betrachten, werden diese Produkte hier als komplexer chemischer Energieträger und Rohstofflieferant definiert. Die in Abbildung 1 gezeigte Prozesskette lässt sich in die elementaren Schritte (i) Thermochemische Konversion, (ii) Gasreinigung und Phosphorabtrennung sowie (iii) Wasserstoffspeicherung unterteilen.

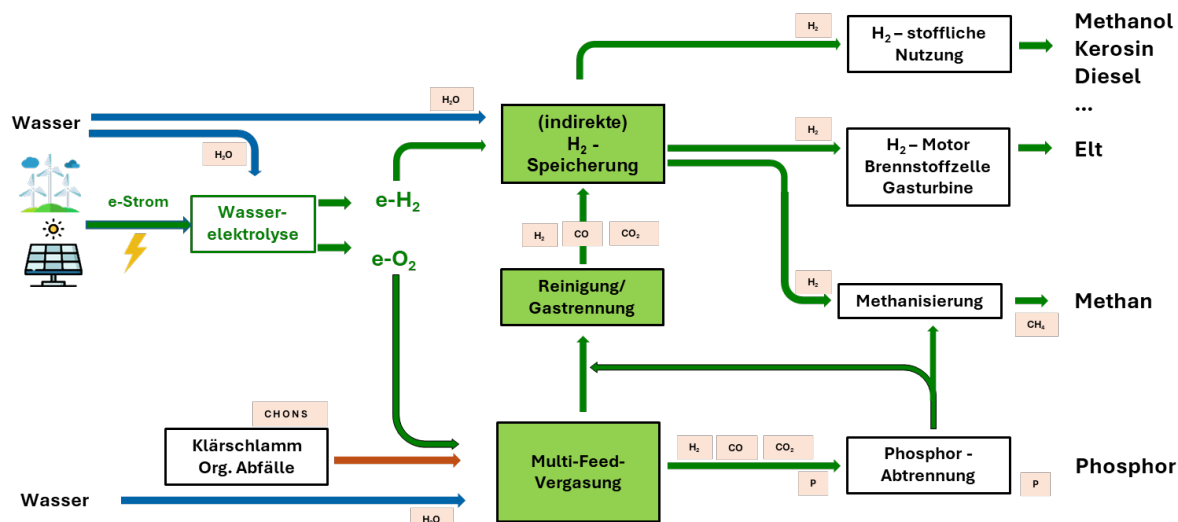


Abbildung 1: Schematische Prozessroute

2.1 Thermochemische Konversion

In diesem Schritt werden die Edukte bei Temperaturen zwischen 950 °C und 1100 °C unter Zugabe eines Vergasungsmittels (Wasserdampf oder CO₂) umgesetzt. Durch die vorherrschenden Bedingungen wird der im Einsatzstoff enthaltene Kohlenstoff zu CO statt CO₂ (wie bei der Klärschlammverbrennung) oxidiert. Aus dem Wasserstoff des Klärschlammes entsteht H₂ statt H₂O.

Die im Klärschlamm gebundenen anorganischen Phosphate werden thermochemisch durch den im Einsatzstoff enthaltenen Kohlenstoff reduziert. Untersuchungen belegen, dass unter diesen Bedingungen eine Mobilisierung des Phosphors in die Gasphase stattfindet [5], während Schwermetallkomponenten vorwiegend in der Asche verbleiben. Organische Schadstoffe wie Mikroplastik, Pathogene oder Medikamentenrückstände werden durch die hohen Temperaturen ebenfalls vollständig zerstört. Das dabei entstehende Rohgas ist somit ein Gemisch, dessen Hauptkomponenten Wasserstoff und Kohlenmonoxid die energetische Basis für die nachgeschaltete Speicherung bilden.

2.2 Gasreinigung und Phosphorabtrennung

Der zweite Schritt beschreibt die Kombination der Synthesegaserzeugung mit der Rohstoffraffination. Das phosphorhaltige Rohgas verlässt den Reaktor und wird unmittelbar

einer nasschemischen Reinigungsstufe zugeführt. Gemäß einem am IEC¹ entwickelten Verfahren [6] erfolgt die Abscheidung des Phosphors in einer Kupfer(II)-sulfat-Lösung.

Der gasförmige Phosphor reagiert beim Kontakt mit der Waschlösung zu festem Kupferphosphid (Cu_3P), welches als feiner Niederschlag ausfällt. Dieser Prozessschritt erfüllt zwei essentielle Funktionen. Zum einen wird der Phosphor in einer chemisch stabilen Form aus der Synthese entfernt und steht für die Weiterverarbeitung zu Phosphorsäure bereit. Zum anderen ist die restlose Entfernung von Phosphorverbindungen aus dem Gasstrom essentiell, um die Reaktivität der im nächsten Schritt eingesetzten Eisenmedien langfristig zu erhalten und eine Vergiftung der aktiven Oberflächen zu verhindern.

2.3 Wasserstoffspeicherung

Die nächste Stufe der Prozesskette überführt das energiereiche Synthesegas in eine transportfähige und lagerstabile Form. Hier kommt die HyCS[®]-Technologie zum Einsatz, die auf dem reversiblen Eisen-Dampf-Prozess basiert, welcher bei 600–900 °C abläuft. Das gereinigte Synthesegas wird durch einen Reaktor geleitet, der mit speziell entwickelten, porösen Eisenoxid-Pellets gefüllt ist.

In der Beladephase (Reduktion) entziehen H_2 und CO dem Eisenoxid den Sauerstoff, wodurch metallisches Eisen und Wasserdampf bzw. CO_2 entstehen und ein Großteil der Energie des Wasserstoffs chemisch in Form eines reduzierten Metalls (Eisen) indirekt gespeichert wird. Diese Methode bietet signifikante Vorteile gegenüber der konventionellen Druckgasspeicherung. Der Speicherprozess erfolgt drucklos, was die Sicherheitsanforderungen und den energetischen Aufwand für die Kompression minimiert. Zudem weist das System eine hohe volumetrische Speicherdichte auf.

Für die Ausspeicherung wird lediglich Wasserdampf über das reduzierte Eisen geleitet. In einer stark exothermen Reaktion oxidiert das Eisen zurück zu Eisenoxid, wobei hochreiner Wasserstoff (> 99,99 %) freigesetzt wird. Dieser Wasserstoff ist aufgrund seiner Reinheit unmittelbar brennstoffzellentauglich (PEM-Qualität). Durch diesen Kreislauf wird die im Klärschlamm gebundene Energie zeitlich und räumlich flexibel verfügbar gemacht, während das Eisen als regenerierbares Speichermedium dauerhaft im System verbleibt.

3 Technologische Umsetzung

Im Folgenden werden die spezifischen technologischen Herausforderungen und Forschungsansätze der Verbundpartner zur Realisierung dieser Prozesskette erläutert.

3.1 Thermodynamische Prozessauslegung und Betriebsfensterdefinition

Essentiell für die Kopplung von Wasserstofferzeugung und Phosphorrückgewinnung ist die präzise Definition eines thermochemischen Prozessfensters in dem die Phosphorfreisetzung möglich ist. Während konventionelle Gasifizierungsprozesse primär auf die Maximierung der Synthesegasausbeute bzw. des Wasserstoffgehalts optimiert werden, erfordert die simultane Mobilisierung von Phosphor aus der mineralischen Matrix des organischen Reststoffs wie Klärschlamm oder Gärresten eine Erweiterung der Zielparame-ter. Um die komplexen stofflichen Umwandlungsprozesse während der thermochemischen Konversion besser zu

verstehen, wurden systematische thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen durchgeführt. Ziel dieser Untersuchungen war es, die Mobilisierung von Phosphor in die Gasphase quantitativ in Abhängigkeit von den zentralen Vergasungsparametern zu erfassen. Als Modellsubstanz diente ein aluminiumgefällter Klärschlamm, dessen detaillierte chemische Zusammensetzung in Tabelle 1 aufgeführt ist. Die anorganischen Komponenten wurden mit der Methode der elektrothermischen Verdampfung mit induktiv gekoppeltem Plasma und optischer Emissionsspektroskopie (ETV-ICP OES) ermittelt.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung eines beispielhaften Klärschlammes (an - analysenfeucht, wf - wasserfrei)

Parameter	Einheit	Wert
<i>Brennstofftechnische Charakterisierung</i>		
Brennwert (wf)	kJ/kg	15919
Heizwert (wf)	kJ/kg	14761
<i>Immediatanalyse</i>		
Wassergehalt (an)	Masse-Prozent	11.11
Asche_{815 °C} (wf)	Masse-Prozent	25.84
Flüchtige (wf)	Masse-Prozent	60.88
C_{fix, 815 °C} (wf)	Masse-Prozent	13.28
<i>Elementaranalyse</i>		
C (wf)	Masse-Prozent	33.09
H_{org} (wf)	Masse-Prozent	4.72
N (wf)	Masse-Prozent	5.39
S (wf)	Masse-Prozent	0.45
O_{diff} (wf)	Masse-Prozent	19.51
<i>anorganische Komponenten (ETV-ICP-OES)</i>		
Al (wf)	Masse-Prozent	5.48
Ca (wf)	Masse-Prozent	5.40
Fe (wf)	Masse-Prozent	1.36
K (wf)	Masse-Prozent	0.62
Mg (wf)	Masse-Prozent	0.44
Na (wf)	Masse-Prozent	0.06
P (wf)	Masse-Prozent	2.33
Si (wf)	Masse-Prozent	2.47
Ti (wf)	Masse-Prozent	0.12
O_{Asche} (wf)	Masse-Prozent	7.60

Für die Modellierung wurde die Software FactSage™ (Version 8.4) unter Verwendung der Datenbanken FactPS und GTOX eingesetzt. In den Simulationen wurden das Luftverhältnis λ im Bereich von 0 bis 0,15 sowie die Zugabe von Wasserdampf variiert, um deren Einfluss auf die Phosphorspeziation zu bestimmen. Abbildung 2 zeigt die Entwicklung der Phosphorfreesetzung in die Gasphase. Die unterschiedlichen Grafiken zeigen verschiedene Luftverhältnisse λ . Für jedes Luftverhältnis ist ein Konturplot der Phosphorfreesetzung in Abhängigkeit der Gleichgewichtstemperatur (Ordinate) und des Wasserdampf-Brennstoff-Verhältnisses (Abszisse) dargestellt.

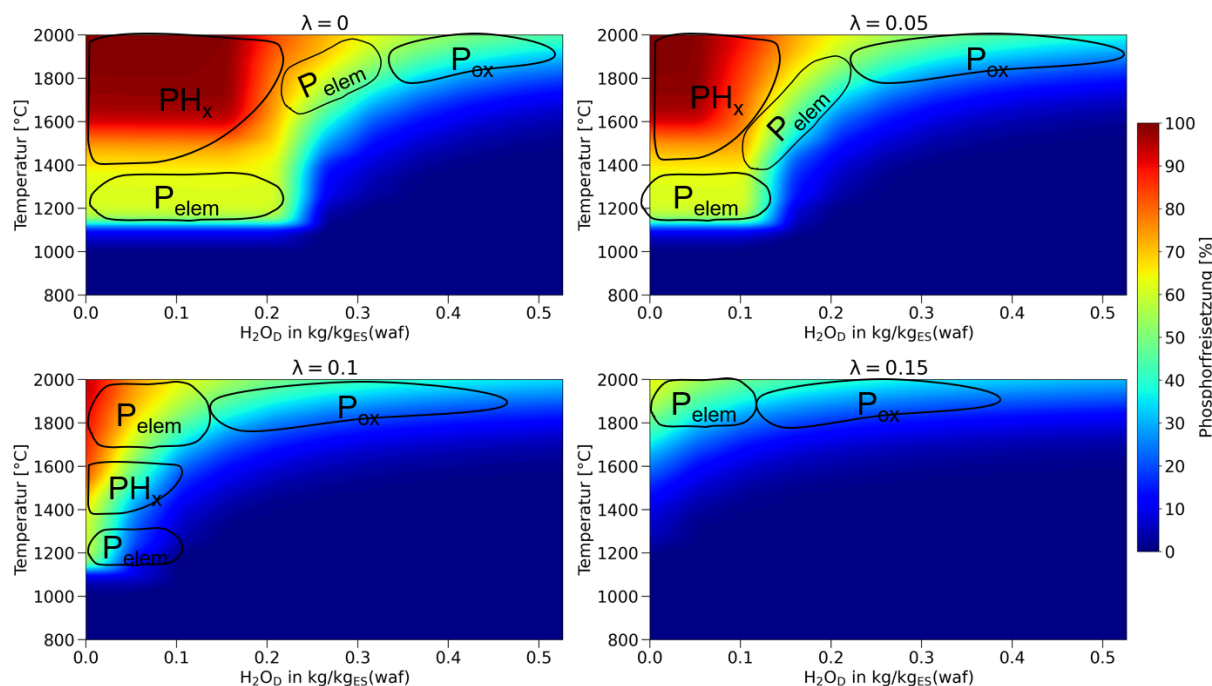


Abbildung 2: Phosphorfreisetzung in Abhängigkeit von Luftverhältnis (λ), Temperatur und Wasserdampfzugabe am Beispiel eines Klärschlammes.

Es wird deutlich, dass die Freisetzung von Phosphor kein linearer Prozess ist, sondern an scharfe thermodynamische Schwellenwerte gebunden ist. Bei „hohen“ λ -Werten verbleibt der Phosphor nahezu vollständig in der festen Phase. Er wird durch die mineralische Matrix des Klärschlammes stabilisiert. Erst bei einer Absenkung des Luftverhältnisses und dem Erreichen einer kritischen Temperatur von ca. 1100 °C setzt eine signifikante Freisetzung ein. Dieser Prozess basiert auf der carbothermischen Reduktion, bei der der im Klärschlamm enthaltene Kohlenstoff als festes Reduktionsmittel fungiert. Diese theoretische Vorhersage lässt sich auch mit experimentellen TG-MS-Untersuchungen bestätigen [5].

Wird der Wasserdampfanteil oder das Luftverhältnis und somit das Oxidationspotential der Reaktionsatmosphäre erhöht, so reagiert das System mit einer Verkleinerung des möglichen P-Freisetzungsbereichs (vgl. Abbildung 2). Beim Überschreiten eines kritischen Schwellenwerts bricht die Phosphorfreisetzung jedoch schlagartig ein. Dies lässt sich auf eine Konkurrenzreaktion zurückführen. Bei steigendem Oxidationspotential der Atmosphäre wird der verfügbare Kohlenstoff des Einsatzstoffs bevorzugt durch die heterogene Wassergasreaktion oder die Partialoxidation umgesetzt. Damit sinkt die chemische Aktivität des Kohlenstoffs unter das für die Reduktion der stabilen Al- oder Ca-Phosphate erforderliche Niveau, wodurch keine Phosphorfreisetzung mehr stattfindet [5,7].

Werden diese Ergebnisse aus einer übergeordneten Perspektive betrachtet, so wird der nachfolgend beschriebene Zielkonflikt deutlich. Während eine Wasserdampfzugabe die Wasserstoffausbeute durch die heterogene Wassergasreaktion begünstigt, hemmt eine zu hohe Dampfkonzentration die Phosphormobilisierung. Hieraus ergibt sich ein entscheidendes Optimierungsziel. Ein „gutes“ Synthesegas für die spätere Speicherung in der HyCS®-Anlage erfordert ein möglichst hohes H_2/CO -Verhältnis, was oft durch hohe Dampfströme erreicht wird. Die Maximierung der P-Freisetzung hingegen verlangt nach extremen Reduktionsbedingungen, die tendenziell bei geringeren Dampfströmen erreicht werden. Daher wurde ein optimiertes Betriebsfenster definiert, das einen Kompromiss darstellt.

Um die hier theoretisch hergeleiteten optimalen Betriebsbedingungen in einem realen Reaktor umzusetzen, bedarf es einer präzisen Steuerung der thermochemischen Konversion. Aus dem so erhaltenen, phosphorbeladenen Synthesegas wird im weiteren Prozessverlauf mittels eines patentierten nasschemischen Verfahrens [6] der Phosphor selektiv abgetrennt. Diese effektive Reinigung bildet die zwingende Voraussetzung für die anschließende Wasserstoffspeicherung mittels HyCS®-Technologie, da nur so eine langfristige Zyklenstabilität der Eisenmedien ohne Phosphorvergiftung gewährleistet werden kann.

3.2 Technische Realisierung der Vergasung

In den in Freiberg zur Verfügung stehenden Flugstrom-Technikumsanlagen wurden ca. 100 t Klärschlamm in hochwertige Synthesegase im Rahmen von ca. 35 Versuchskampagnen umgewandelt.

Die folgende Tabelle zeigt eine typische Rohgaszusammensetzung des entstehenden Synthesegases, welche sich nur wenig von der anderer biogener Einsatzstoffe unterscheidet.

Tabelle 2: Rohgaszusammensetzung trocken

Stoff	Einheit	Steinkohle	Ostelbische Kohle	Belastete Öle	Petrolkoks	Hausmüll	Klärschlamm	Biobrennstoff
H ₂	Vol.-%	27	31	45	22	29	32	27
CO	Vol.-%	64	55	48	65	49	49	50
CO ₂	Vol.-%	3	8	4	5	16	12	14
CH ₄	Vol.-%	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
N ₂	Vol.-%	0,46	0,20	0,1	1,3	0,36	0,28	0,12
COS	Vol.-%	0,04	0,02	0,01	0,16	0,02	0,02	< 0,1
HCN	mg/m ³	1,0	1,0	n.b.	n.b.	0,01	2,0	0,3
NH ₃	mg/m ³	0,4	0,24	n.b.	n.b.	0,25	0,3	0,4

Es zeigte sich, dass marktübliche Flugstrom-, Wirbelschicht- und Festbett-Vergasungstechnologien, die typischerweise mit Sauerstoff und Wasserdampf betrieben werden, nicht zur Phosphor-Rückgewinnung geeignet sind, da der hohe Sauerstoffpartialdruck die Phosphorfreisetzung in die Gasphase erheblich erschwert.

Daher wird ein Vergasungsverfahren benötigt, welches ohne bzw. nur mit wenig Sauerstoff betrieben werden kann. Geeignet ist das von der Professur für Energieverfahrenstechnik patentierte INCI-Verfahren [8], welches ein intern zirkulierendes Flugstromverfahren darstellt. Es konnte im Rahmen von ersten „Tast-Versuchen“ nachgewiesen werden, dass bei entsprechender Substitution des Sauerstoffs durch Einbringen elektrischer Energie über einen Plasmalichtbogen die Freisetzung des im Klärschlamm enthaltenen Phosphors in die Gasphase erhöht werden kann. Weitere Versuche sind noch im Jahre 2026 geplant.

Durch die gezielte Steuerung / Wahl der Vergasungsparameter gelingt die Erzeugung eines phosphorbeladenen Synthesegases. Nach der selektiven nasschemischen Reinigung (gemäß dem patentierten Verfahren [6]) liegt ein gereinigtes, wasserstoff- und kohlenmonoxidreiches

Gasgemisch vor, welches die energetische Grundlage für die Beladung der HyCS®-Speicher bildet.

3.3 Simulation der Reaktorströmung und Konversionszonen

Um das Freisetzungspotenzial von Phosphor aus Klärschlamm bei der thermischen Umwandlung in Flugstromvergasern besser zu verstehen, wurde der nachfolgend beschriebene Modellierungsansatz entwickelt. Dabei werden CFD- und thermodynamische Modelle miteinander kombiniert, um das Verhalten von Phosphor in einem industriellen Reaktor realitätsnah abzubilden – insbesondere unter den dort auftretenden starken Temperatur- und Sauerstoffpartialdruck-Gradienten.

Das CFD-Modell liefert detaillierte Informationen zu den lokalen Bedingungen im Reaktor, auf deren Basis das thermodynamische Modell das Phosphorfreisetzungspotenzial an unterschiedlichen Positionen berechnen kann. In Abbildung 3 sind die ausgewählten repräsentativen Punkte im Reaktor dargestellt, die für die thermodynamischen Berechnungen herangezogen wurden. Durch die Verknüpfung beider Ansätze lassen sich Bereiche im Reaktor identifizieren, in denen besonders günstige Bedingungen für die Freisetzung von Phosphor herrschen. So konnten wertvolle Einblicke in die maßgeblichen Prozessparameter gewonnen werden, die die Verflüchtigung von Phosphor begünstigen. Die Ergebnisse der thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen für diese Punkte sind in Abbildung 3 zusammengefasst und zeigen, wie stark die Phosphorfreisetzung von der lokalen Temperatur und dem Sauerstoffgehalt abhängt.

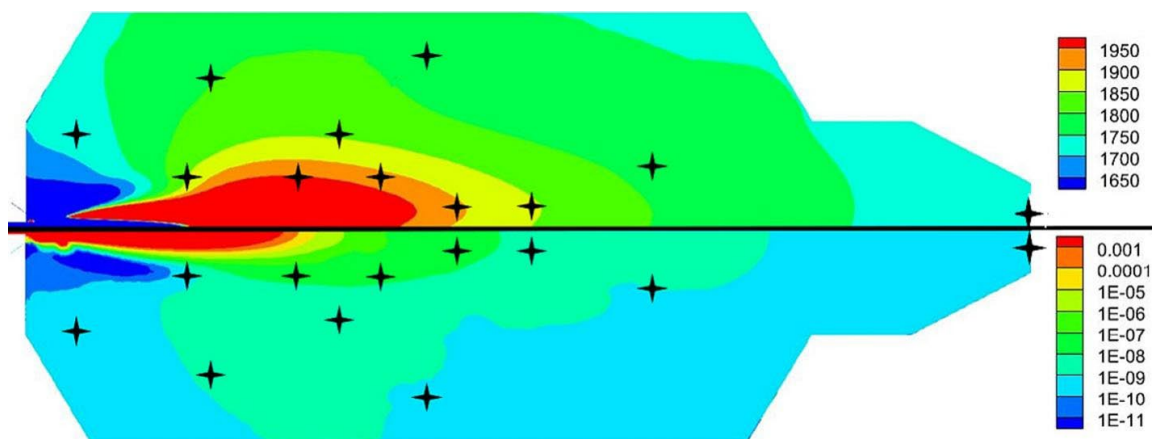


Abbildung 3 Oben: Temperaturverteilung zwischen 1650 und 1950 Kelvin, unten: Sauerstoffkonzentration mit Position repräsentativer Punkte für die thermochemischen Berechnungen. [11]

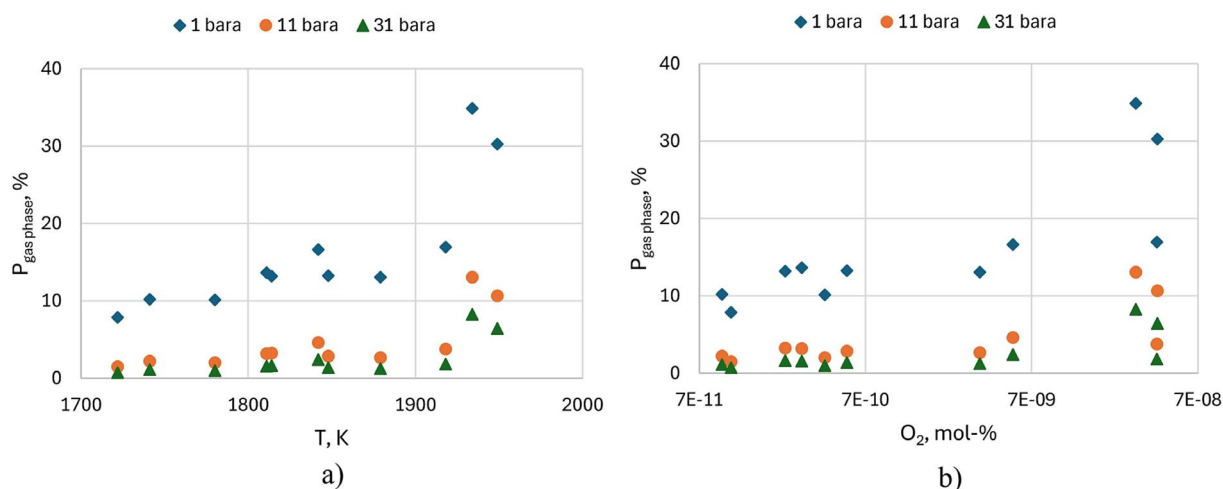


Abbildung 4 Berechnete Phosphorfreisetzung in die Gasphase an den repräsentativen Punkten (1 bara), aufgetragen gegen die entsprechende: a) Gastemperatur und b) molare Sauerstofffraktion und neu berechnet für 11 und 31 bara [9].

Mit diesem Ansatz lassen sich mathematische Zusammenhänge ableiten, die das Freisetzungspotenzial von Phosphor in Abhängigkeit von Temperatur und Partialdrücken beschreiben. Solche Funktionen bieten die Möglichkeit, Reaktordesigns und Betriebsparameter gezielt zu optimieren, um die Rückgewinnung von Phosphor zu verbessern. Darüber hinaus eröffnet die Methodik die Chance, verschiedene Brennstoffmischungen systematisch zu untersuchen und so die Entwicklung effizienter und nachhaltiger Vergasungsprozesse weiter voranzutreiben.

3.4 Materialentwicklung und -optimierung für den HyCS[®]-Speicherbetrieb

Der Einsatz von Eisen als multifunktionaler Reaktionspartner adressiert zwei zentrale Herausforderungen dezentraler Energiesysteme: die technisch anspruchsvolle und energetisch aufwändige Reinigung von Synthesegasen aus der Biomassevergasung sowie die verlustarme Speicherung von Wasserstoff in technisch relevanten Mengen. Im Gegensatz zu konventionellen Prozessketten ermöglicht der eisenbasierte Chemical-Looping-Ansatz eine weitreichende Verkürzung etablierter Prozessketten durch die funktionale Integration chemischer Energiespeicherung, heterogen-katalytischer Gasaufbereitung und stofflicher Trennung – einschließlich einer inhärenten CO_2 -Abscheidung – innerhalb eines einzelnen Reaktorsystems.

Im Zentrum der energetischen Nutzung steht hierbei die HyCS[®]-Technologie der Firma Ambartec AG, welche das vorgereinigte, phosphorfreie Synthesegas zur reversiblen Reduktion speziell entwickelter Eisenoxid-Pellets in einem drucklos betriebenen Festbettreaktor nutzt.

Die Auswahl von Eisen als Sauerstoffträgermaterial (oxygen carrier) basiert auf dessen kombinierten vorteilhaften Eigenschaften einer hohen reversibel nutzbaren Speicherdichte von Wasserstoffäquivalenten, der globalen Verfügbarkeit, den geringen Rohstoffkosten sowie der thermodynamischen und verfahrenstechnischen Eignung für schnelle, vielfach wiederholbare Redox-Zyklen [10]. Der zugrundeliegende Speichermechanismus ist die schrittweise Reduktion von Magnetit (Fe_3O_4) über Wüstit ($Fe_{(1-x)}O$) zu metallischem Eisen, wodurch Reduktionsäquivalente in der Festphase gespeichert werden [11].

Die Speicherung erfolgt somit nicht durch physikalische Adsorption oder Absorption von Wasserstoff, sondern über die chemische Reduktion des Metalloxids unter Wasserstoff- bzw. Kohlenmonoxidverbrauch. Die spätere Freisetzung des Wasserstoffs erfolgt durch Oxidation des metallischen Eisens mit Wasserdampf, wobei der Speicherzyklus geschlossen und der Sauerstoffträger regeneriert wird. Das System fungiert damit als reversibler chemischer Energiespeicher mit Wasserstoff als Arbeitsmittel und Eisen als zirkulierendem Energiespeichermedium.

Im Vergleich zu konventionellen gasförmigen Speichertechnologien werden Wasserstoff-Äquivalentdichten von über $100 \text{ kg H}_2/\text{m}^3$ (bzw. $3,3 \text{ kWh/L}$) erreicht, was einer spezifischen gravimetrischen Energiedichte von über $1,5 \text{ kWh/kg Eisen}$ entspricht. Diese hohen Energiedichten resultieren aus der direkten Nutzung der Fe-O-Bindungsenthalpie und übertreffen druckbasierte Speicher bei vergleichbarem Sicherheitsniveau deutlich. Das reduzierte Sauerstoffträgermaterial weist unter Umgebungsbedingungen eine hohe kinetische Stabilität auf, sodass weder kontinuierliche Energiezufuhr noch die sicherheitstechnisch anspruchsvollen Maßnahmen der Hochdruck- oder Kryospeicherung erforderlich sind.

Der zyklische Speicherbetrieb erfordert hinsichtlich wirtschaftlicher Umsetzungsgrade und akzeptabler Be- und Entladezeiten Temperaturen zwischen 600 und 900 °C und bringt eine wiederkehrende thermomechanische Belastung des Speichermaterials mit sich. Die wiederholten Phasenumwandlungen der Eisenoxide sind mit ausgeprägten Volumenänderungen des Eisen-Sauerstoff-Gitters sowie mit starken Konzentrationsgradienten diffundierender Spezies verbunden. Infolge des Kirkendall-Effekts bilden sich charakteristische Hohlraum- und Porenstrukturen, die kurzfristig zu einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche und damit zu erhöhten Reaktionsraten führen, langfristig jedoch die mechanische Stabilität der Partikel beeinträchtigen.

Fortschreitende Porenvergrößerung, Kornwachstum und thermisch aktivierte Sinterprozesse reduzieren sowohl die reaktive Oberfläche als auch die effektive Sauerstoffübertragungskapazität und verlangsamen die Reduktions- und Oxidationskinetik. Die Wirtschaftlichkeit des HyCS[®]-Speicherverfahrens hängt daher maßgeblich von der strukturellen Integrität der Eisen(oxid)-Pellets über eine hohe Anzahl von Belade- und Entladezyklen ab.

Zur gezielten Stabilisierung und kinetischen Optimierung der Sauerstoffträger werden Dotierungs- und Matrixstrategien verfolgt. Insbesondere Molybdän- und Cer-Zusätze wirken als effektive Promotoren, indem sie die Sauerstoffdiffusion beschleunigen, die Reduktionsfront homogenisieren und die strukturelle Degradation verzögern [12]. Zusätzlich führt die Inkorporation von Aluminiumoxid zur Ausbildung stabiler Spinellphasen (FeAl_2O_4), welche als mechanisch inerte Stützmatrix wirken und die Koaleszenz metallischer Eisenpartikel unter Hochtemperaturbedingungen unterdrücken [13].

Ein zentraler Forschungsschwerpunkt liegt daher auf der Entwicklung und Optimierung hochzyklenfester Eisen(oxid)-Pellets, die sowohl unter idealisierten Laborbedingungen als auch unter realitätsnahen Synthesegaszusammensetzungen (CO , CO_2 , H_2 , H_2O , Spurenkomponenten) stabile Redox-Eigenschaften aufweisen. Parallel hierzu werden systematische Untersuchungen zum reversiblen Eisen-Dampf-Prozess durchgeführt, um kinetische Parameter, Umsetzungsgrade, Temperaturfenster und Degradationsmechanismen quantitativ zu erfassen.

Neben der strukturellen Stabilität konnte auch die chemische Robustheit des Systems gegenüber typischen Synthesegaskontaminanten nachgewiesen werden.

Auch übernimmt das Eisenbett die Funktion eines regenerativen Katalysatorbettes für das thermochemische Cracken höhermolekularer Kohlenwasserstoffe, wodurch zusätzliche Reduktionsäquivalente bereitgestellt und schwankende Synthesegasqualitäten kompensiert werden können.

Schwefelwasserstoff, Chlorverbindungen und kohlenwasserstoffbasierte Teerfraktionen werden während der Reduktionsphase adsorbiert, katalytisch umgesetzt oder in der Festphase gebunden, wodurch eine partielle Heißgasreinigung erfolgt. Durch eine kinetisch kontrollierte Prozessführung lässt sich die Erzeugung von Wasserstoff mit Reinheiten von über 99,99 % selbst aus kontaminierten Gasströmen realisieren. Dieser Wasserstoff ist unmittelbar brennstoffzellentauglich (PEM-Qualität). In einem zusätzlichen Regenerationsschritt können abgeschiedene Verunreinigungen aus dem Sauerstoffträgermaterial entfernt werden [5,6].

Die Dampfoxidation des metallischen Eisens ermöglicht neben der Erzeugung hochreinen Wasserstoffs auch dessen direkte Bereitstellung unter moderatem bis erhöhtem Druck bei gleichzeitig hohem Temperaturniveau (typischerweise 600 – 800 °C). Dadurch entfallen energieintensive nachgeschaltete Verdichtungsschritte, und der heiße Druckwasserstoff kann unmittelbar für thermisch integrierte Folgeprozesse genutzt werden. Der Speicherbetrieb erfolgt dabei grundsätzlich drucklos, wodurch sicherheitstechnische Anforderungen reduziert und der Energiebedarf minimiert werden.

Aktuelle materialwissenschaftliche Arbeiten untersuchen zusätzlich die gezielte Erzeugung nanostrukturierter Gitterdefekte und Korngrenzen im Eisenoxid, um die Sauerstoffmobilität, die effektive Austauschfläche und die Oberflächenreaktivität weiter zu erhöhen. Auf diese Weise lassen sich hohe Reaktionsraten bereits bei moderateren Betriebstemperaturen realisieren, was die thermische Effizienz steigert und die Zyklenlebensdauer der Sauerstoffträger verlängert [16].

Die technische Umsetzung dieser Konzepte erfolgt bevorzugt in kompakten Festbettreaktoren nach dem Chemical-Looping-Prinzip. Exergetische Analysen zeigen, dass die bei der Oxidation freigesetzte Reaktionsenthalpie effizient zur internen Dampferzeugung und Vorwärmung der Einsatzströme genutzt werden kann, wodurch ein wesentlicher Beitrag zur autothermen Prozessführung geleistet wird [17].

Die eisenbasierte Redox-Speicherung fungiert damit als zentrales Bindeglied zwischen Biomassevergasung, phosphorspezifischer Gasreinigung und bedarfsgerechter Wasserstoffbereitstellung. Sie ermöglicht die zeitliche Entkopplung von Wasserstoffherzeugung und -nutzung, ersetzt energieintensive Gasreinigungs- und Speicherstufen und liefert hochreinen Wasserstoff unter erhöhtem Druck und auf hohem Temperaturniveau. Dadurch wird die im Klärschlamm gebundene Energie flexibel verfügbar gemacht, die Prozesskette signifikant verkürzt und die spezifischen Wasserstoffgestehungskosten reduziert [9].

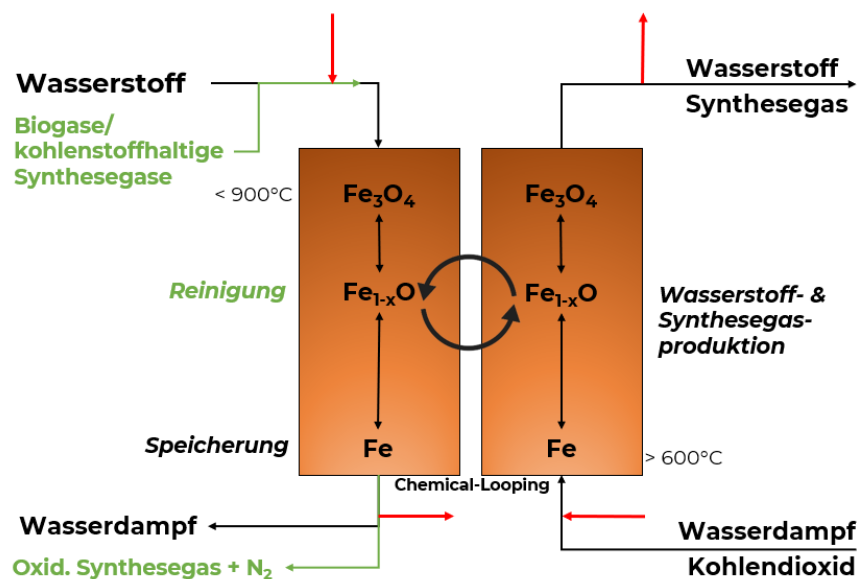


Abbildung 5: Darstellung des eisenbasierten Chemical-Looping-Prozesses zur integrierten Synthesegasreinigung, chemischen Energiespeicherung und Wasserstoff- und Synthesegasproduktion.

3.5 Entwicklung eines KI-gestützten metallographischen Analyseverfahrens

Zur objektiven Quantifizierung dieser zyklischen Materialdegradation wird ein KI(künstliche Intelligenz)-gestütztes metallographisches Analyseverfahren optimiert und gezielt an die Eisenpelletmatrix angepasst. Ziel ist es, einen schnellen und umfassenden Einblick in die Veränderungen des Materials infolge zyklischer Oxidations- und Reduktionsprozesse zu erhalten.

Bisher eingesetzte Methoden, wie Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop, liefern zwar sehr präzise Ergebnisse, sind jedoch aufgrund des hohen technischen Aufwands zeitintensiv und nur punktuell anwendbar. Übersichtsaufnahmen lassen sich deutlich schneller mit dem Lichtmikroskop erzeugen. Durch die Kombination dieser Aufnahmen mit einer speziell trainierten KI (UNET-Architektur) zur Erkennung der einzelnen Phasen innerhalb der Eisenpellets (z.B. Hämatit, Wüstit, Eisen) sowie der Poren kann eine objektive und automatisierte Analyse realisiert werden [19]. In diesem Abschnitt werden erste Ergebnisse der speziell auf Eisenpellets trainierten KI vorgestellt.

Für das Training der KI wurden aus Proben unterschiedlichster Materialzusammensetzungen und -zustände (Ausgangszustand, oxidiertes und reduziertes Zustand) insgesamt rund 500.000 Bilder erzeugt. Anschließend wurden Trainingsmasken anhand der Aufnahmen erstellt, indem die einzelnen Bestandteile sowie die Poren entsprechend gelabelt wurden (siehe folgende Abbildung 6).

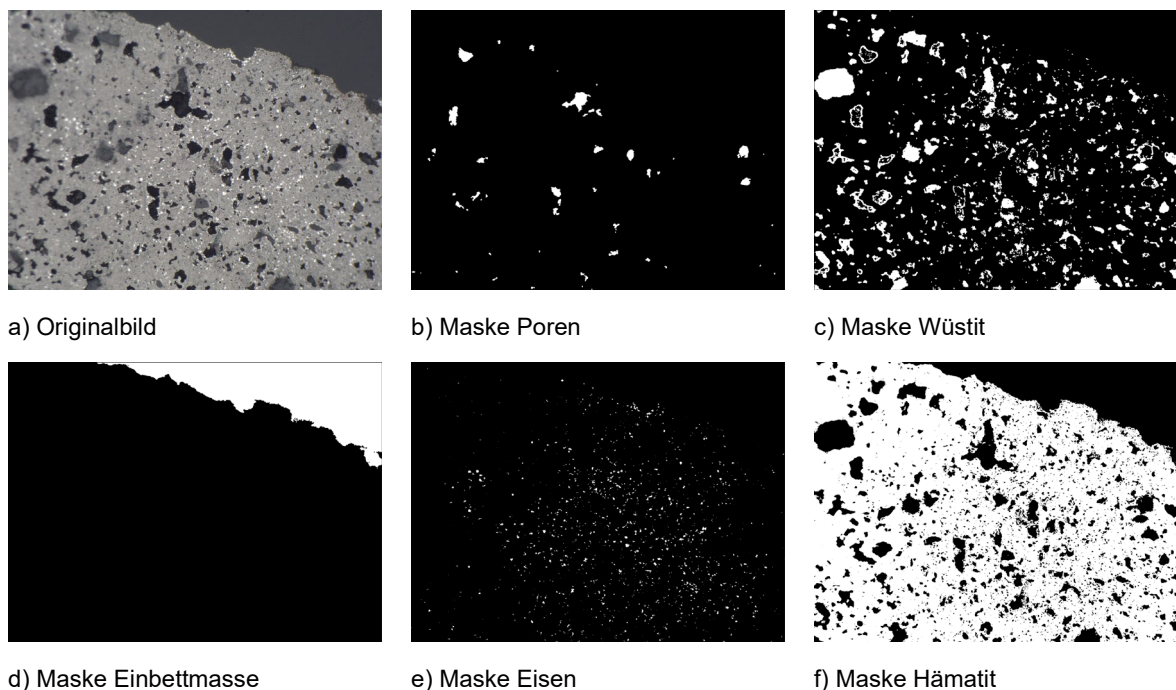


Abbildung 6: Masken der Bestandteile und Poren als Grundlage für das KI-Training

Zur Überprüfung der Funktionalität des Systems wurden ausgewählte Proben erneut mit der KI ausgewertet. Dabei erfolgte eine prozentuale Quantifizierung der einzelnen Phasen und Poren. Als Vergleich wurden Proben unterschiedlicher Grundmaterialzusammensetzung (CH10A_A-02, CH20A_A-02, CH30A_A-02, CH50A_A-01) analysiert. Zusätzlich wurden für die Probe CH20A der Ausgangszustand sowie der oxidierte und reduzierte Zustand untersucht.

Wie in Abbildung 7 dargestellt, weist in allen untersuchten Proben Hämatit mit Anteilen zwischen 70 und 79 % den höchsten Phasenanteil auf. Wüstit stellt mit 20 bis 29 % den zweitgrößten Anteil dar. Ein wesentlicher Unterschied zeigt sich im Porenanteil, der bei den Proben CH20A_A-02 und CH50A_A-01 bei etwa 2 % liegt. Diese Verteilung erscheint im Kontext der vorangegangenen Untersuchungen plausibel.

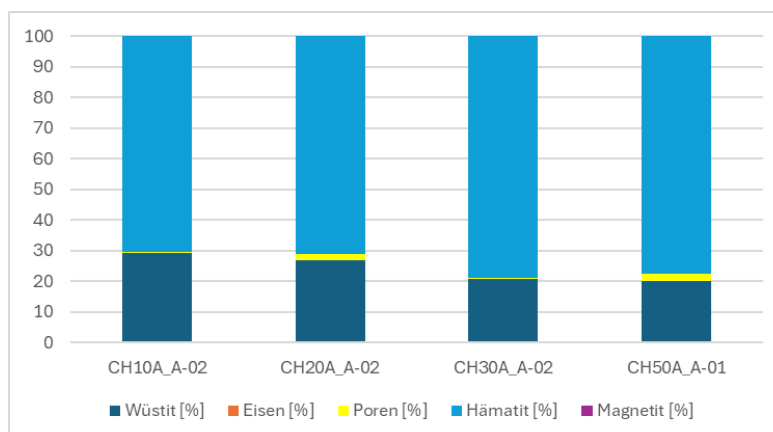


Abbildung 7: Vergleich verschiedener Zusammensetzung der Eisenpelletsmatrix.

Die in Abbildung 8 dargestellten Unterschiede zwischen Ausgangszustand, oxidiertem und reduziertem Zustand verdeutlichen die materialbedingten Veränderungen infolge der jeweiligen Behandlung. In der reduzierten Probe (CH20A_R-01) liegt aufgrund des

Reduktionsvorgangs ein deutlich erhöhter Anteil an gediegenem Eisen von etwa 72 % vor. Im oxidierten Zustand hingegen tritt Magnetit mit einem Anteil von rund 20 % auf.

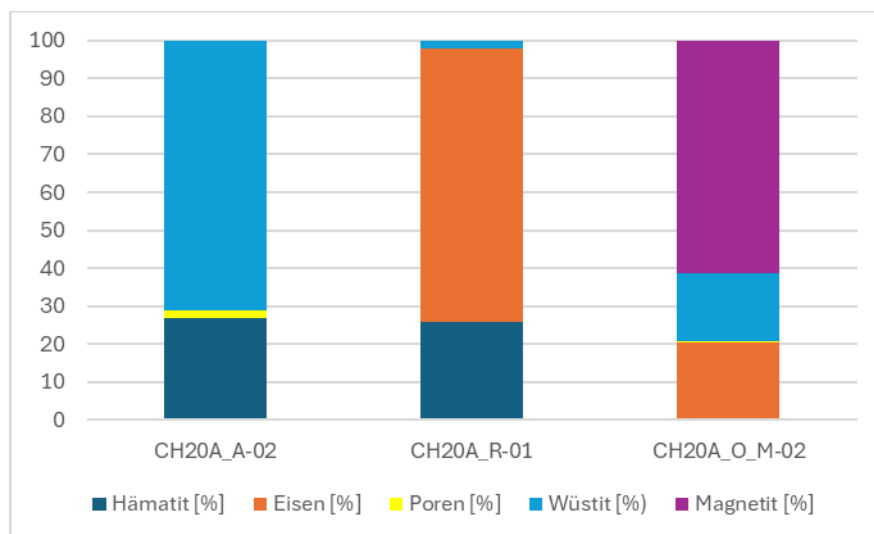


Abbildung 8: Vergleich Ausgangszustand, oxidierten und reduzierten Zustand.

Die vorgestellte KI-gestützte Analyse ermöglicht somit umfassende Untersuchungen im Rahmen der Qualitätsbewertung. Neben der quantitativen Erfassung der Materialveränderung in Abhängigkeit von der Zyklenanzahl können erstmals auch kontinuierliche Phasenverläufe vom Rand bis in das Zentrum der Eisenpellets systematisch analysiert werden.

Die somit potenziell möglichen detaillierten Einblicke in das Mikrogefüge vervollständigen die technische Analyse und bilden die Grundlage für die abschließende energetische Gesamtbewertung des Prozesses sowie Rückschlüsse auf die ortsabhängige Reaktionskinetik im Pellet selbst.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die bisherigen Arbeiten verdeutlichen das synergetische Potenzial der Kopplung von thermochemischer Konversion, selektiver Rohstoffreinigung und chemischer Energiespeicherung. Es zeigt sich jedoch, dass die Komplexität der Prozesskette, insbesondere aufgrund der verschiedenen Anforderungen einer hohen Synthesegasqualität sowie einer effektiven Phosphorfreisetzung, einen erheblichen Forschungs- und Validierungsbedarf aufweist.

Im Rahmen der durchgeführten Arbeiten konnte die thermodynamische Grundlage für die angestrebte simultane Wasserstoff- und Phosphorgewinnung präzisiert werden. Die Identifikation des Prozessfensters (Temperatur $> 1100\text{ °C}$, $\lambda < 0,1$) für die carbothermische Reduktion markiert einen wichtigen Meilenstein. Das patentierte Abscheidungsverfahren bietet hierfür den notwendigen prozesstechnischen Hebel, um den mobilisierten Phosphor als Kupferphosphid selektiv abzuscheiden. Dies sichert nicht nur einen wertvollen Sekundärrohstoff, sondern fungiert als essenzieller Komponentenschutz für die nachgeschaltete HyCS[®]-Speichertechnologie.

Diese Bedingungen sind mit herkömmlichen Vergasungsverfahren nicht zu erreichen. Daher wird derzeit getestet, ob durch die Substitution von Sauerstoff durch Plasmaeinkopplung Phosphor in die Gasphase überführt werden kann. Erste Tastversuche waren erfolgreich.

Die Realisierung der reversiblen indirekten Wasserstoffspeicherung mittels HyCS®-Technologie unter realen Synthesegasbedingungen stellt eine weitere zentrale Säule des Projekts dar. Der aktuelle Forschungsbedarf konzentriert sich hierbei auf die Verifizierung der Reaktionskinetik und Zyklenfestigkeit der Eisenoxid-Pellets innerhalb der spezifischen Gasmatrix der Klärschlammvergasung. Ziel ist es, die theoretischen Speicherdichten auch über eine hohe Anzahl an Beladezyklen stabil zu halten.

Flankiert wird diese Materialentwicklung durch die KI-gestützte metallographische Analytik. Hier gilt es, die entwickelten Algorithmen zur automatisierten Gefügeanalyse auf die real auftretenden Degradationserscheinungen zu trainieren. Die objektive Quantifizierung von Sinterprozessen und Porenveränderungen bildet die Voraussetzung, um die Standzeiten der Speichermedien präzise vorherzusagen und die Pellet-Zusammensetzung iterativ zu optimieren.

Ein wesentlicher Meilenstein der kommenden Projektphase ist die Untersuchung der Übertragbarkeit der bisherigen Ergebnisse auf ein breiteres Spektrum biogener Reststoffe. Ein besonderer Forschungsschwerpunkt wird hierbei auf Gärresten aus Biogasanlagen liegen. Aufgrund der im Vergleich zum Klärschlamm abweichenden Mineralphasenzusammensetzung der Gärreste (insbesondere höhere Gehalte an Alkali- und Erdalkalimetallen) muss theoretisch untersucht werden, wie sich diese auf die Verschlackungsneigung und das P-Freisetzungsverhalten auswirken. Die praktische Erprobung im Labormaßstab soll zeigen, inwieweit das definierte Prozessfenster angepasst werden muss, um eine robuste Betriebsführung bei wechselnden Feedstock-Qualitäten zu gewährleisten. Dieser Forschungsbedarf ist essentiell, um die Resilienz des Bio2H₂-Konzepts zu erhöhen und die wissenschaftliche Basis für eine spätere Skalierung in den Pilotmaßstab zu schaffen.

Danksagung

Die Autoren danken dem Freistaat Sachsen und der Europäischen Union für die Unterstützung des Vorhabens „Herstellung und Speicherung von Wasserstoff aus biogenen Rest- und Abfallstoffen“ (Kurztitel: InnoTeam Bio2H₂) sowie dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die Unterstützung des Vorhabens „Herstellung von synthetischem Methan und Phosphor aus Klärschlamm, Gärresten und weiteren anderweitig nicht nutzbaren biogenen Rest- und Abfallstoffen“ (KS-Meth) mit dem Förderkennzeichen 03DPS1065A/B.



Kofinanziert von der
Europäischen Union



Diese Maßnahme wird mitfinanziert durch
Steuermittel auf der Grundlage des vom
Sächsischen Landtag beschlossenen Haushaltes.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Forschung, Technologie
und Raumfahrt

Referenzen

- [1] Fortschreibung der Nationalen Wasserstoffstrategie, Bundesministerium für Wirtschaft und Klima (BMWK), 2023.
https://www.bundeswirtschaftsministerium.de/Redaktion/DE/Publikationen/Energie/die-nationale-wasserstoffstrategie.pdf?__blob=publicationFile&v=11 (accessed January 26, 2026).
- [2] Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung: AbfKlärV, 2017.
- [3] Online, https://www.destatis.de/DE/Presse/Pressemitteilungen/2023/12/PD23_485_32214.html#:~:text=sgesamt%20wurden%20im%20Jahr%202022,in%20den%20vergangenen%20Jahren%20stetig (accessed November 22, 2025).
- [4] M. Gräbner, *Industrial Coal Gasification Technologies Covering Baseline and High-Ash Coal*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2014. <http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-epflicht-1073292>.
- [5] E. Franke, S. Shalnev, J. Jahn, T. Pietschner, M. Gräbner, Experimental investigations of thermochemical phosphorus release behavior from sewage sludge under inert and reducing conditions, *J. Clean. Prod.* (2025) 144687. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2025.144687>.
- [6] E. Franke, S. Shalnev, S. Krzack, R. Schimpke, J. Kleeberg, M. Gräbner, Verfahren zur Gewinnung von Phosphor aus phosphorhaltigen organischen Abfallstoffen: Offenlegungsschrift, DE102023125795A1, 2025.
- [7] E. Franke, S. Shalnev, F. Küster, M. Gräbner, Kinetic study into the phosphorus release and carbon conversion behavior of sewage sludge coke during gasification, *Chem. Eng. J. Adv.* 23 (2025) 100826. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2025.100826>.
- [8] B. Meyer, P. Seifert, S. Krzack, S. Ogriseck, H. Rauchfuß, M. Rieger, Method and device for the entrained-flow gasification of solid fuels under pressure, WO 2008/095977 A1, 2008.
- [9] J. Scherer, T. Ginsberg, C. Wolfersdorf, A. Richter, A study of the phosphorus release potential of sewage sludge in entrained flow gasification, *Fuel* 403 (2026) 136975. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.136975>.
- [10] J. Göthel, K.J. Burkman, O. Volkova, Review and Evaluation of Ceramic-Stabilized Iron Oxides for Use as Energy Storage Based on Iron-Steam Process, *Steel Res. Int.* 96 (2025) 2400265. <https://doi.org/10.1002/srin.202400265>.
- [11] V. Hacker, R. Fankhauser, G. Faleschini, H. Fuchs, K. Friedrich, M. Muhr, K. Kordes, Hydrogen production by steam-iron process, *J. Power Sources* 86 (2000) 531–535. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00458-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00458-9).
- [12] E. Lorente, J.A. Peña, J. Herguido, Separation and storage of hydrogen by steam-iron process: Effect of added metals upon hydrogen release and solid stability, *J. Power Sources* 192 (2009) 224–229. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.116>.
- [13] C. Schmid, *Entwicklung und Charakterisierung von Sauerstoffträgern für den Steam-Iron-Prozess*, Dissertation, TU Graz, 2012.
- [14] G. Voitic, *Produktion von reinem komprimiertem Wasserstoff mittels Chemical Looping Verfahren*, Dissertation, TU Graz, 2016.
- [15] S. Nestl, G. Voitic, R. Zacharias, S. Bock, V. Hacker, High-Purity Hydrogen Production with the Reformer Steam Iron Cycle, *Energy Technol.* 6 (2018) 563–569. <https://doi.org/10.1002/ente.201700576>.
- [16] Y. Niu, Z. Chi, M. Li, Advancements in biomass gasification research utilizing iron-based oxygen carriers in chemical looping: A review, *Mater. Rep. Energy* 4 (2024) 100282. <https://doi.org/10.1016/j.matre.2024.100282>.
- [17] S. Nestl, G. Voitic, M. Lammer, B. Marius, J. Wagner, V. Hacker, The production of pure pressurised hydrogen by the reformer-steam iron process in a fixed bed reactor system, *J. Power Sources* 280 (2015) 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.052>.
- [18] H. Zhao, X. Tian, J. Ma, M. Su, B. Wang, D. Mei, Development of tailor-made oxygen carriers and reactors for chemical looping processes at Huazhong University of Science & Technology, *Int. J. Greenh. Gas Control* 93 (2020) 102898. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2019.102898>.
- [19] J. Schneider, R. Rostami, M. Corcoran, G. Korpala, Integration of Artificial Intelligence into Metallography: Area-wide Analysis of Microstructural Components of a Jominy Sample, *HTM J. Heat Treat. Mater.* 79 (2024) 3–14. <https://doi.org/10.1515/htm-2023-0032>.