

Gelöstgas-Analytik in biogenen Medien

Matthias Schelter, Jens Zosel, Wolfram Oelßner, Ulrich Guth und Michael Mertig

Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg
Kurt-Schwabe-Straße 4
D-04720 Ziegra-Knobelsdorf

Zusammenfassung

In biogenen Medien gelöster Wasserstoff ist ein wichtiger Parameter für die Beurteilung der Prozessstabilität von Bioprozessen, beispielsweise bei der Biogasbildung. Bisher bekannte Gelöstwasserstoff-Sensoren weisen zwar eine hinreichend niedrige Nachweisgrenze auf, kommen aber in der Praxis wegen ihrer zu geringen Langzeitstabilität nicht zum Einsatz. In der vorliegenden Arbeit wird ein neuentwickeltes Messsystem für gelöste Gase in biogenen Medien vorgestellt, das sich durch hohe Selektivität und Sensitivität auszeichnet und einen langzeitstabilen und wartungsarmen Betrieb gewährleistet. Das Messprinzip beruht auf der Extraktion gelöster Bestandteile mit einem Trägergasstrom, der chromatographischen Trennung dieses Gasgemisches und der coulometrischen Detektion der oxidierbaren Bestandteile mit einer Hochtemperatur-Festelektrolytzelle.

1 Problemstellung

Die anaerobe Biogasproduktion aus Biomasse ist weltweit eine wichtige Quelle erneuerbarer Energie. Der Prozess der Umwandlung, der mit der Hydrolyse des Substrates beginnt und nach mehreren Zwischenschritten mit der Methanogenese endet [1], basiert auf dem komplexen Zusammenwirken einer Vielzahl unterschiedlicher Mikroben. Aus diesem Grund ist das Parameterfenster optimaler Prozessbedingungen relativ klein und muss sorgfältig kontrolliert werden. Der im flüssigen Gärmedium gelöste Wasserstoff ist ein Schlüsselparameter für die Prozessstabilität [2]. Für die sensorische Erfassung dieses Parameters erweisen sich die häufig verwendeten amperometrischen Sensoren wegen unzureichender Langzeitstabilität als ungeeignet. Biofilme, die sich aus zahlreichen Mikroorganismen innerhalb weniger Tage auf der Membran und den festen Oberflächen bilden, beeinträchtigen die Sensorik [3].

2 Lösungsansatz

Es wurde ein vergleichsweise besonders langzeitstabiles Messsystem entwickelt [4], das auf der membranfreien Extraktion kleiner Mengen gelöster Gase mit einem kontinuierlich fließenden Trägergas beruht. Nach der chromatographischen Trennung werden die Komponenten dieses Gasgemisches in einer Hochtemperatur-Festelektrolytzelle aus YSZ (mit Yttriumoxid stabilisiertes Zirkonoxid) detektiert. Die Zelle dient als coulometrischer Detektor, wobei Sauerstoff und oxidierbare Gase wie Wasserstoff und Methan mit durch den Festelektrolyten gepumpten Oxidionen titriert werden. Mit dieser Methode werden die Partialdrücke der extrahierten Bestandteile mit hoher Sensitivität kalibrierfrei und ohne Basisliniendrift erfasst. Das untere Detektionslimit liegt unter einem Vol.-ppm Wasserstoff.

3 Technische Realisierung

Das neu entwickelte Messsystem, dargestellt in Bild 1, besteht aus einer Extraktionseinheit, einem Gaschromatographen und einer YSZ-Zelle, die als coulometrischer Detektor eingesetzt wird. Ein sauerstofffreies Trägergas wird in der Extraktionseinheit mit 15 mL/min am flüssigen Biogasmedium vorbeigeführt, so dass es an der membranfreien Grenzfläche zum Gasdurchgang definierter Mengen gelöster Gase in das Trägergas kommt. Das so extrahierte Gasgemisch spült kontinuierlich die Probenschleife eines

Gaschromatographen. Eine Silicagel- und eine Molsiebsäule trennen die extrahierten Gasbestandteile bei 50 °C und einem Argon-Trägergasstrom von 20 mL/min in weniger als zehn Minuten. Die am Ausgang der Trennsäulen vorhandene coulometrische Detektionszelle wird bei 750 °C betrieben.

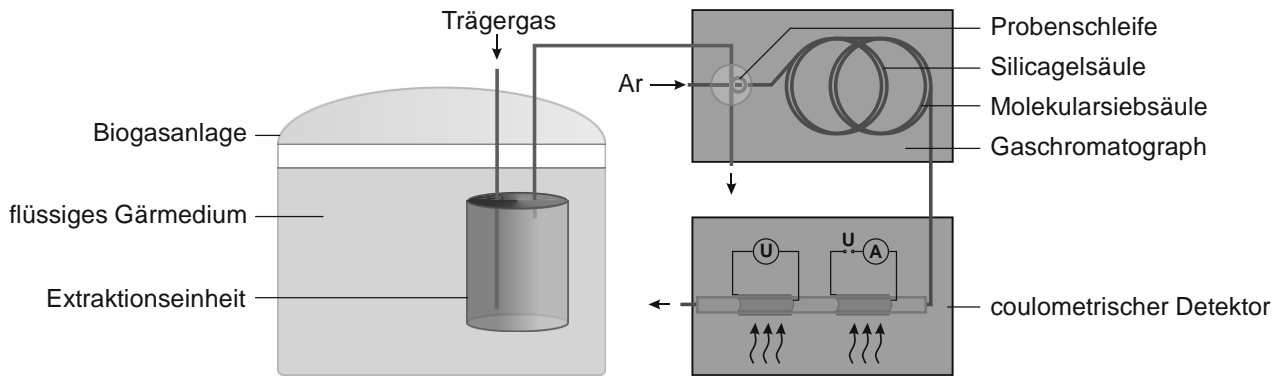


Bild 1 Schematische Darstellung des Messsystems zur Bestimmung gelöster Gase in Biogasmedien.

3 Ergebnisse

Die Messpunkte in Bild 2 zeigen ein lineares Ansprechverhalten des Messsystems auf Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff in Konzentrationsbereichen zwischen 1 und 100 Vol.-ppm. Die Datenpunkte stimmen gut mit dem nach dem FARADAY'schen Gesetz berechneten Ladungsmengen überein.

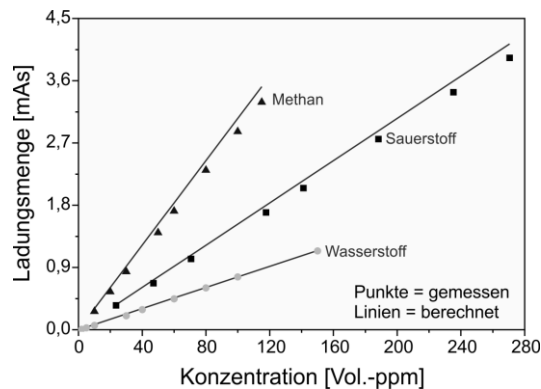


Bild 2 Ladungsmengen, die an den Elektroden der coulometrischen Detektionszelle umgesetzt wurden; Vergleich der Messwerte mit den nach dem FARADAY'schen Gesetz berechneten Ladungsmengen.

Das Messsystem wurde über zwei Tage in einem Modellmedium aus destilliertem Wasser mit darin gelösten kleinen Mengen an Wasserstoff und Methan untersucht. Die Konzentrationsverläufe, dargestellt in Bild 3, zeigen sowohl einen konstanten Transfer beider Gase in den Extraktionsgasstrom als auch eine befriedigende Langzeitstabilität der Messung.

Außerdem wurde das Messsystem im Labor auf die Sensitivität und die Temperaturabhängigkeit getestet und der Einfluss des Extraktionsgas-Volumenstromes bei unterschiedlichen Geometrien der Extraktionseinheit untersucht.

Eingesetzt in einer Biogas-Laboranlage lieferte das automatisierte Messsystem über vierzehn Tage Messwerte für gelösten Wasserstoff und Methan. Die Extraktionseinheit tauchte etwa fünf Zentimeter in das flüssige Gärmedium und wurde mit Stickstoff als Extraktionsgas gespült.

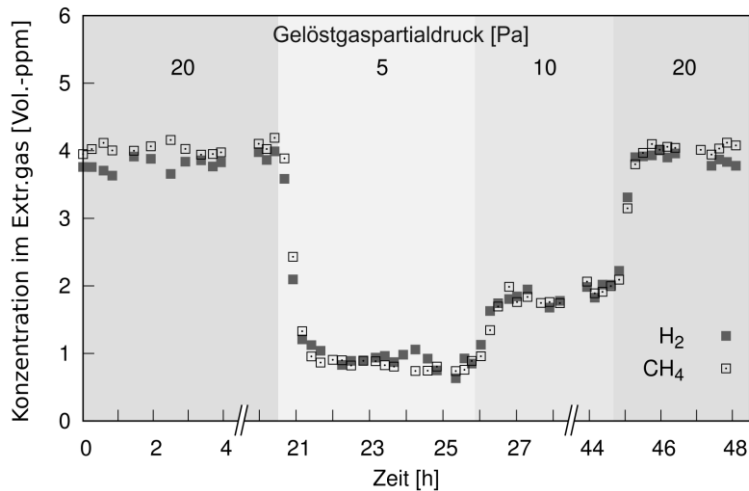


Bild 3 Konzentrationen von Wasserstoff und Methan gemessen über 48 Stunden im Extraktionsgas bei unterschiedlichen Gelöstgas-Partialdrücken in destilliertem Wasser (Werte im oben Bildbereich) bei 25 °C; Extraktionsgas: N₂ mit 2 mL/min.

Charakteristische Ergebnisse der Messkampagne sind in den Bildern 4 und 5 dargestellt. Der Verlauf des extrahierten Wasserstoffs wird in Bild 4 mit den gleichzeitig aufgezeichneten Wasserstoffkonzentrationen im Biogas verglichen. Die Grundkonzentration an gelöstem Wasserstoff nimmt mit steigenden Raumbelastungen zu. Dieser Effekt kann bei der Wasserstoffkonzentration im Biogas nicht beobachtet werden. Die Messung des gelösten Wasserstoffs ist demnach wesentlich sensitiver, weshalb dieser Parameter als Indikator für die Prozessstabilität des Gärprozesses zu bevorzugen ist. Die in Bild 5 dargestellte Vergrößerung eines Wasserstoffpeaks zeigt deutlich das rasche Ansprechen des Messsystems auf Änderungen der Konzentration des gelösten Wasserstoffs nach der Fütterung des Reaktors. Der Wasserstoffpeak im Biogas ist im Gegensatz dazu um etwa eine Stunde verschoben.

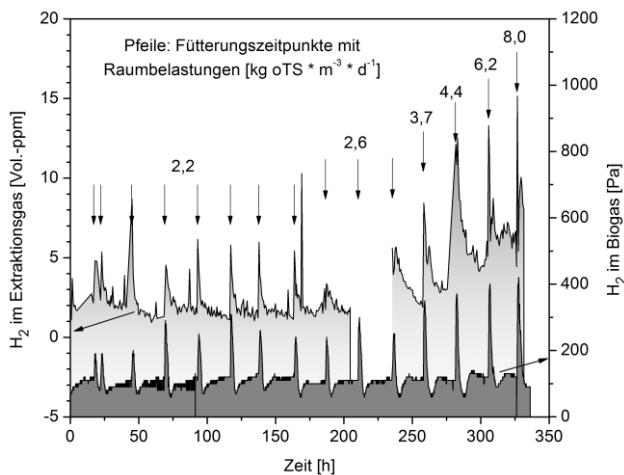


Bild 4 Ergebnisse der Wasserstoffmessungen im Gärmedium und im Biogas in einer Biogas-Laboranlage.

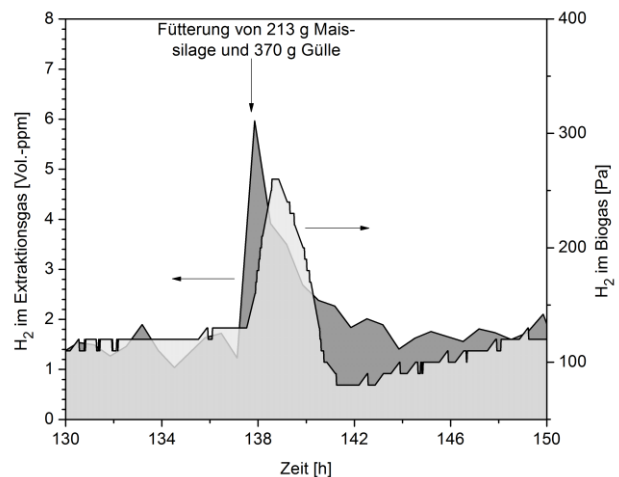


Bild 5 Details zu Bild 4 mit exaktem Fütterungszeitpunkt.

Das Messsystem wurde weiterhin in einer Biogas-Großanlage getestet, wobei die Extraktionseinheit durch einen seitlichen Stutzen in den Fermenter eingeführt wurde. Während der Messungen wurde der Fermenter mit Maissilage, Rinderfestmist und Gülle gefüttert. Alle Komponenten außer der Extraktionseinheit wurden in einem Container untergebracht, wie in Bild 6 dargestellt ist. Bei manueller Bedienung lieferte das Messsystem im Minutentakt ein Chromatogramm über fünfzig Stunden. Bild 7 zeigt die Verläufe der Konzentrationen von Methan und Wasserstoff im Extraktionsgas. Das Methanbildungspotential des Gärmediums variiert nahe der Extraktionseinheit über einen weiten Bereich. Demzufolge schwankt die gemessene Methankonzentration über mehrere Größenordnungen.

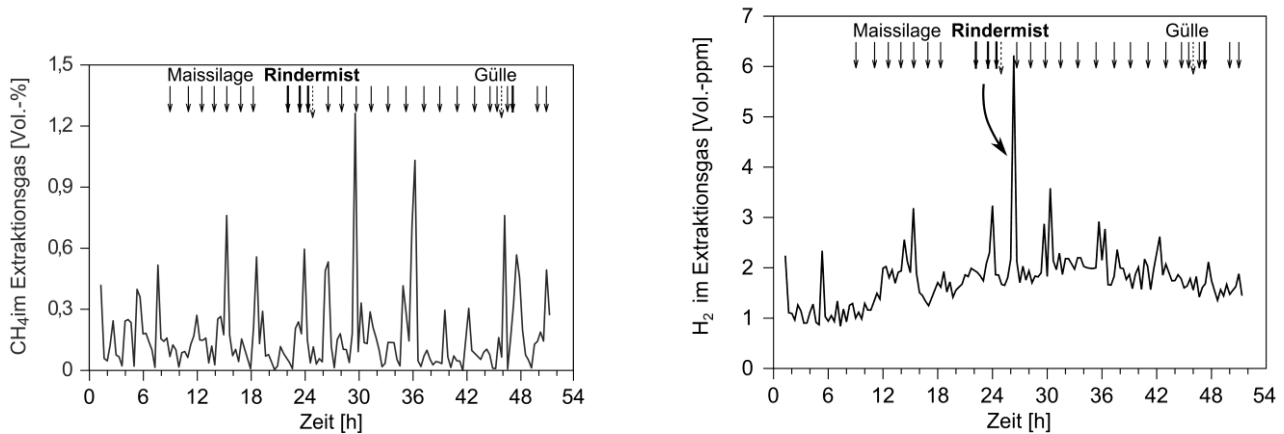


Bild 7 Ergebnisse der Gelöstgasmessungen in der Biogas-Großanlage; normale Pfeile: Fütterungen von Maissilage; fette Pfeile: Fütterungen von Rindermist; gestrichelte Pfeile: Fütterungen von Gülle.

Die Grundkonzentration an Wasserstoff im Extraktionsgas liegt bei ca. 1 bis 2,5 Vol.-ppm. Besonders nach dem Füttern von Rinderfestmist traten auch einzelne Peaks mit Konzentrationen von bis zu 6 Vol.-ppm auf. Im Biogas ist ein Wasserstoffanstieg zu diesen Zeitpunkten nicht zu verzeichnen, während dieser Effekt einige Monate zuvor beim Füttern größerer Mengen an Rinderfestmist beobachtet wurde. Das bestätigt die hohe Sensitivität des beschriebenen Gelöstgas-Messsystems und beweist erstmals die Möglichkeit der langzeitstabilen Messung von gelöstem Wasserstoff in Biogasanlagen.

4 Schlussfolgerung

Es wurde ein Messsystem zur Quantifizierung von kleinen Konzentrationen an gelösten Gasen in anaeroben biogenen Medien entwickelt, mit dem nach der Extraktion und chromatographischen Trennung die gelösten Bestandteile mittels coulometrischer Detektion gemessen werden. Untersuchungen unter realen Einsatzbedingungen beweisen die langzeitstabile Funktion des Messsystems mit hoher Sensitivität und Selektivität. Tests in einer Biogas-Laboranlage und einer Biogas-Großanlage zeigen eine zuverlässige Funktion und die ausreichend hohe Auflösung von gelöstem Wasserstoff mit hoher Selektivität.

Danksagung

Das dieser Arbeit zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz unter dem Förderkennzeichen 22009407 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Arbeit liegt bei den Autoren, die für die Förderung danken.

Literatur

- [1] D. Deublein, A. Steinhauser: Biogas from Waste and Renewable Resources. Weinheim: Wiley-VCH 2008.
- [2] K. Boe et al.; Water Research 44 (2010) 5973-5980.
- [3] J. Zosel, et al.; Chemie Ingenieur Technik 79 (2007), 1339.
- [4] M. Schelter; Masterarbeit; TU Dresden, 2011.