

## Raman-spektroskopische Verfolgung der Biogaserzeugung aus Industrieklärschlamm

Dr.-Ing Clemens Minnich

S-PACT GmbH

### Einführung

Die Endlichkeit der fossilen Rohstoffquellen hat die Suche nach alternativen Primärenergien beschleunigt. Mittlerweile bemüht man sich verstärkt, Reststoffe möglichst effizient so umzuwandeln, dass sie als Energieträger oder Chemierohstoffe dienen können.

Industrieklärschlamm sah man bisher als ungeeignet für die anaerobe Vergärung an. Die Biogasanlage im Industriepark Höchst, eine der größten ihrer Art in Deutschland, nutzt nun ein innovatives Verfahren, um Industrieklärschlamm zusammen mit organischen Reststoffen aus Fermentationen, Lebensmittelabfällen oder anderem gärfähigen Material zu Biogas umzusetzen. Anders als in vielen anderen Anlagen wird kein essbares Pflanzenmaterial eingesetzt. Das Biogas wird mittels Kraft-Wärme-Kopplung in einem Blockheizkraftwerk in 4 MW elektrische und thermische Leistung umgesetzt. Seit 2011 wird es nach Aufreinigung auf die erforderliche Qualität als Bio-Methan in das Erdgasnetz des regionalen Versorgers eingespeist.

### Steuerung von Biogasanlagen

Häufige Änderungen der Rohstoffbasis im Fermenter erfordern eine kontinuierliche Bestimmung der Biogasqualität. Dies wird bisher durch die Kombination verschiedener Messtechniken gewährleistet.

Hauptkomponenten im Biogas aus anaerober Vergärung sind Methan  $\text{CH}_4$ , Kohlendioxid  $\text{CO}_2$ , Wasserdampf und Spuren von Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ).

Anders als klassische chemische Gassensoren kann die Raman-Spektroskopie im inline-Betrieb alle Komponenten zeitgleich bestimmen. Um eine hohe Signalintensität (Raman-Effizienz) zu erreichen, wird ein grüner Laser der Anregungswellenlänge 532 nm eingesetzt.



Abb. 1: Laboraufbau. Hervorhebung: 2L-Laborfermenter.

### Messungen

Zur Prozessoptimierung wurde die Fermentation in einer Laborapparatur nachgestellt (Abbildung 1). Der Aufbau besteht aus einem 2 L-Glasfermenter mit Rohstoffzufuhr und einem Automatisierungssystem zur Regelung der Prozessbedingungen.

Die Ramanspektren wurden mit einem Kaiser **RAMANRXN2™** Analysator gemessen, an den eine faseroptische AirHead™-Sonde speziell für den online-Einsatz in Prozessgasströmen angeschlossen wurde. Zum Anschluss des AirHead™ diente eine Flusszelle mit optimierter Innengeometrie, die über Rohranschlüsse mit dem Gasauslass des Reaktors verbunden war (Abbildung 2).

Dank der langsamen Reaktionsgeschwindigkeiten in Fermentationen ist eine Zeitauflösung im Minutenbereich bei weitem ausreichend, um diese Prozesse zu verfolgen. Hier wurden die Scans über 15 min akkumuliert, um die Signalstabilität zu gewährleisten.



Abb. 2: AirHead™-Ramansonde und Flusszelle.

### Modellierung

Zur quantitativen Konzentrationsbestimmung wurde ein Analysemodell mit der **Analysesoftware PEAXACT** erstellt. Da die interessierenden Komponenten in den Gasspektren separierte Peaks aufweisen, genügt eine Bandenintegration zur Gemischanalyse (Abbildung 3). Die Methankalibrierung erfolgte auf Basis von offline mittels GC bestimmter Konzentrationen im Abgasstrom.

## Analyse

Mit dem kalibrierten Analysemodell wurden die während der Fermentation inline gemessenen Spektren (Abbildung 4) analysiert.

Das vorhergesagte Konzentrationsprofil für Methan verdeutlicht, wie die Änderungen der Prozessparameter den Methanausstoß beeinflussen, beispielsweise durch Änderung der Rührgeschwindigkeit oder geänderte Rohstoffzufuhr (Abbildung 5).

## Diskussion

Auch wenn die Biogasferzeugung kein schneller und zeitkritischer Prozess ist, profitiert die Prozessverfolgung sichtlich vom Einsatz der Raman-Spektroskopie. Während offline-Gasanalysen eine fehleranfällige händische oder aufwändig automatisierte Probenahme und -aufbereitung erfordern, ist die Raman-Spektroskopie eine echte inline-Technik. Dynamische Prozessabschnitte wie das An- und Abfahren oder Parameteränderungen können direkt in Echtzeit verfolgt werden. Die Simultananalyse von Mehrkomponentengemischen kann darüber hinaus unter Ausschluss von Querempfindlichkeiten erfolgen.

## Danksagung

Das Anwendungsbeispiel entstammt der Masterarbeit von MSc. Johannes Rautenberg bei Prof. Thomas Bayer an der Provalid Hochschule für die Infraserb GmbH & Co. Höchst KG (Frankfurt). Support durch S\*PACT and Kaiser Optical Systems S.A.R.L. (Ecully / Frankreich).

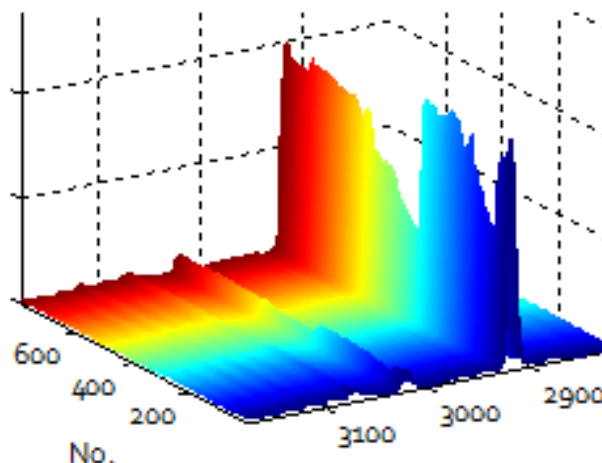


Abb. 3: Ramanspektrum einer typischen biogenen Gasmischung. Methansignal ( $2918\text{ cm}^{-1}$ ) ausgeblendet.

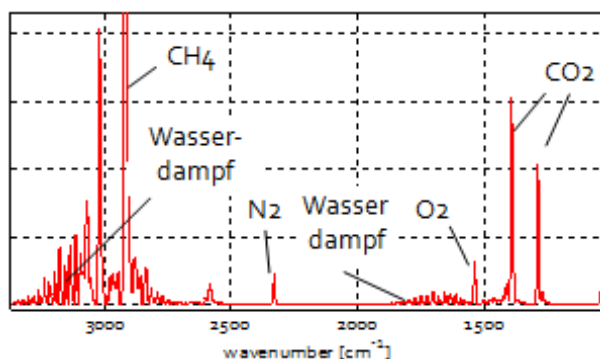


Abb. 4: Zeitaufgelöster Spektrenverlauf aus dem Biogasprozess (Methanbereich;  $> 3000\text{ cm}^{-1}$ : Wasserdampf).

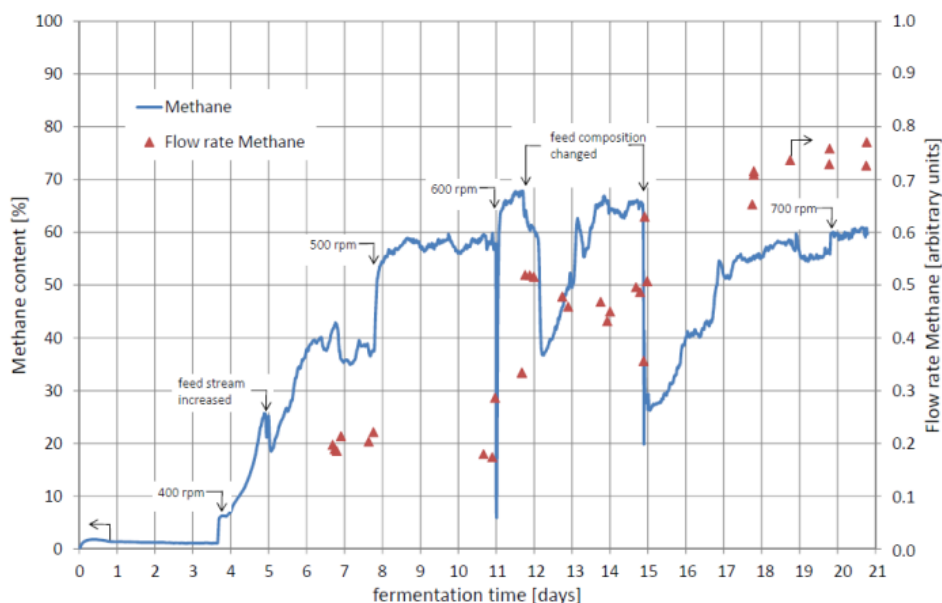


Abb. 5: Konzentrationsprofile und über GC bestimmte Flussraten des erzeugten Methan.