

Ein neues Verfahren zur hochempfindlichen Messung von gelöstem Wasserstoff

**E. Janesch¹, J. Zosel², R.R. Retamal Marín², A. Lemoine¹, P. Haider³, P. Neubauer¹,
M. Mertig^{1,4}, S. Junne^{2,5}**

¹Bioprocess Engineering, Institute of Biotechnology, Technische Universität Berlin, D

²Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik Meinsberg e.V., D

³FWE GmbH, Marktredwitz, D

⁴Physikalische Chemie, Technische Universität Dresden, D

⁵Section for Bioscience and Engineering, Aalborg University Esbjerg, DK

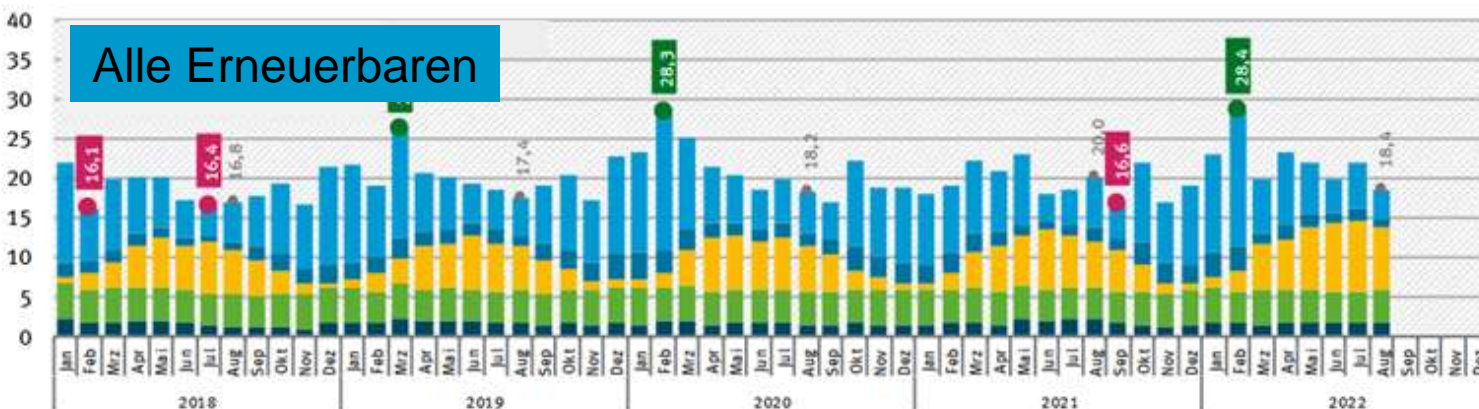
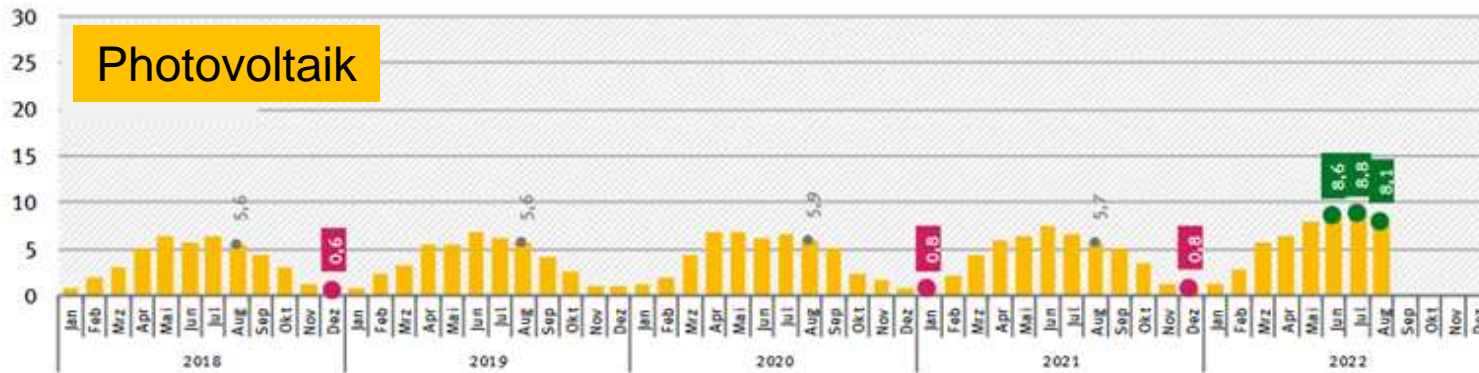


**TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DRESDEN**



Motivation

Terrawatt-hours

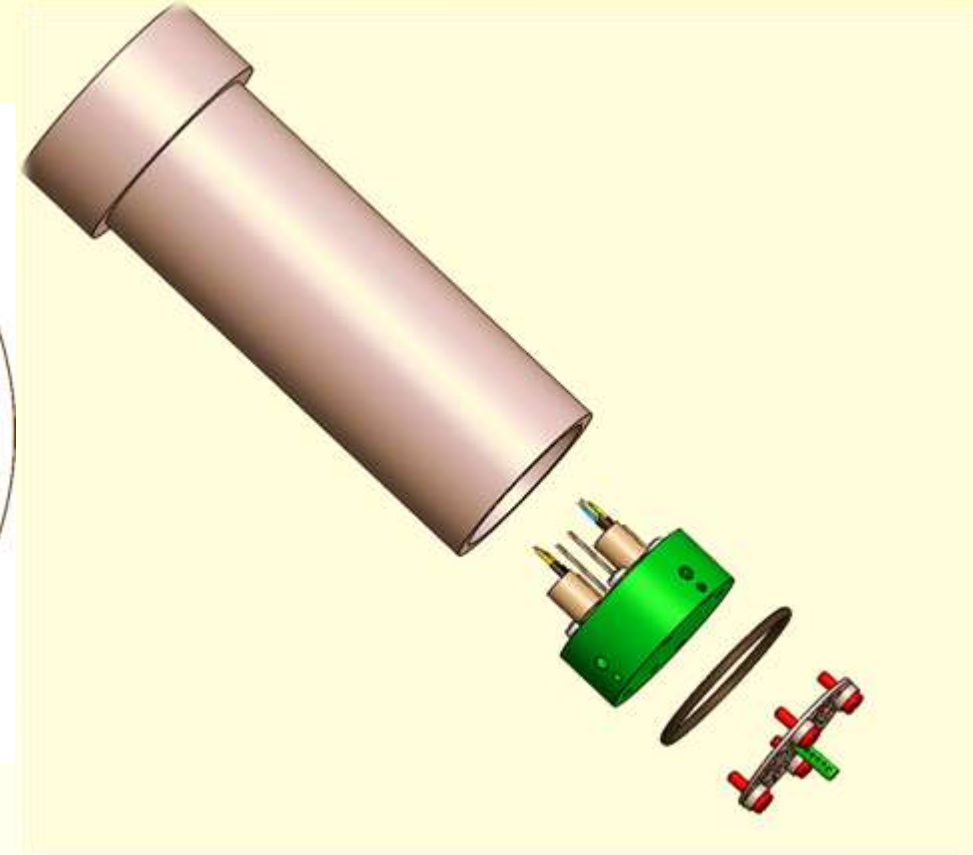
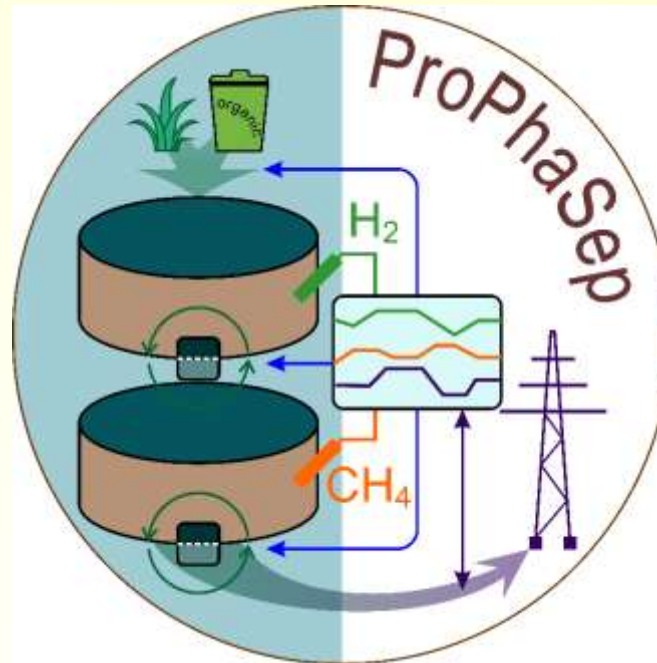


- Fluktuierende Bereitstellung von Elektroenergie (EE) durch Sonne, Wind und Wasser
- Kompensation und Speicherung, um den EE-Bedarf zu decken
- Zunehmende ökonomische Attraktivität einer flexibleren bedarfsgeführten Biogasproduktion

Jahresverlauf der Einspeisung von Elektroenergie aus erneuerbaren Quellen

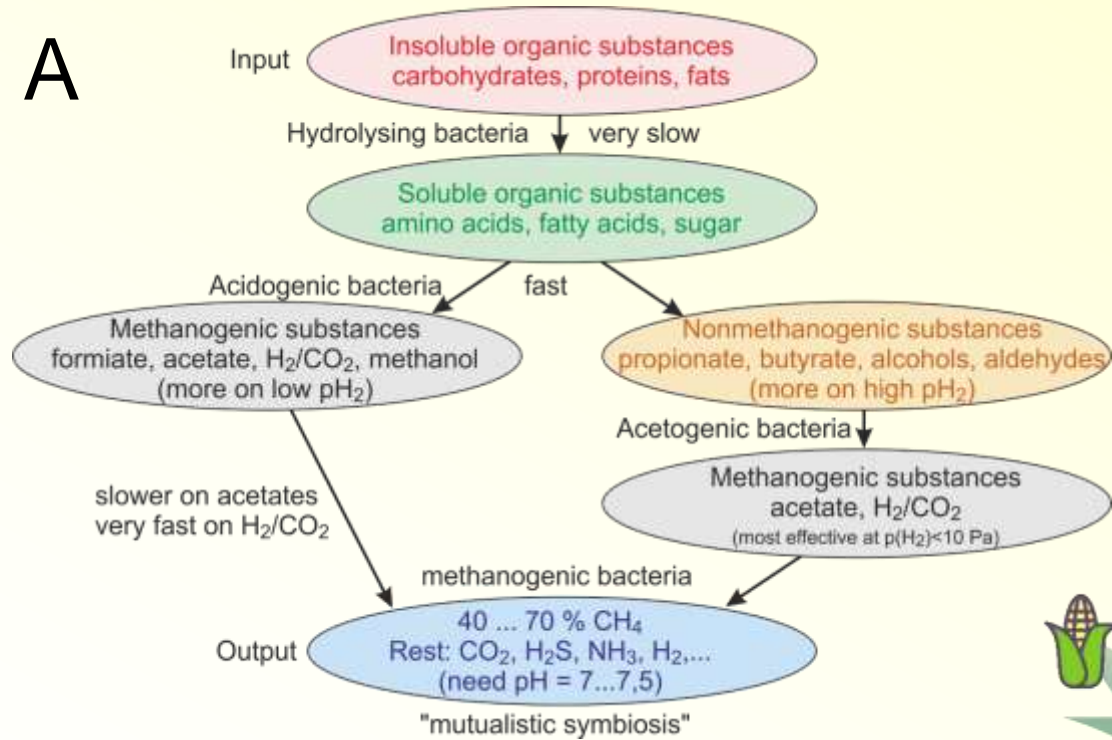
Gliederung

- Motivation
- Gelöster Wasserstoff (dH_2)
- Sensorkonzept
- Kalibrierung
- Messungen in Biogasmedien
- Zusammenfassung und Ausblick



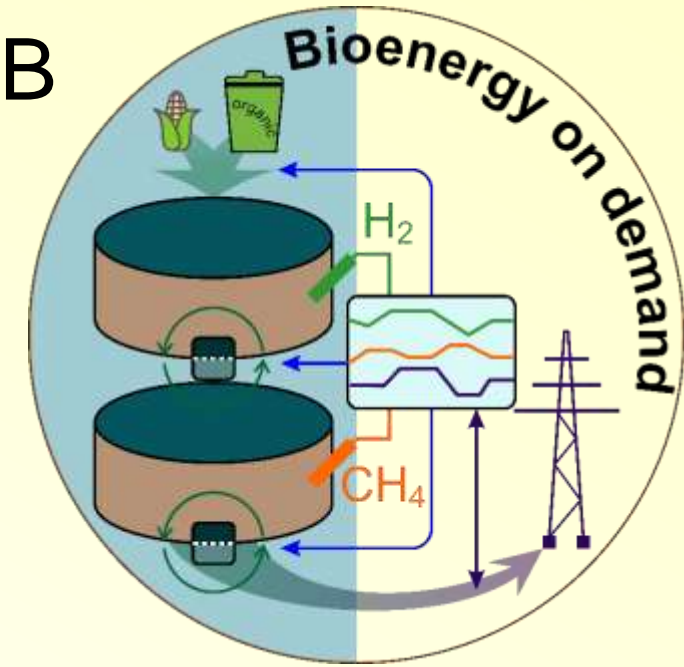
Motivation

A



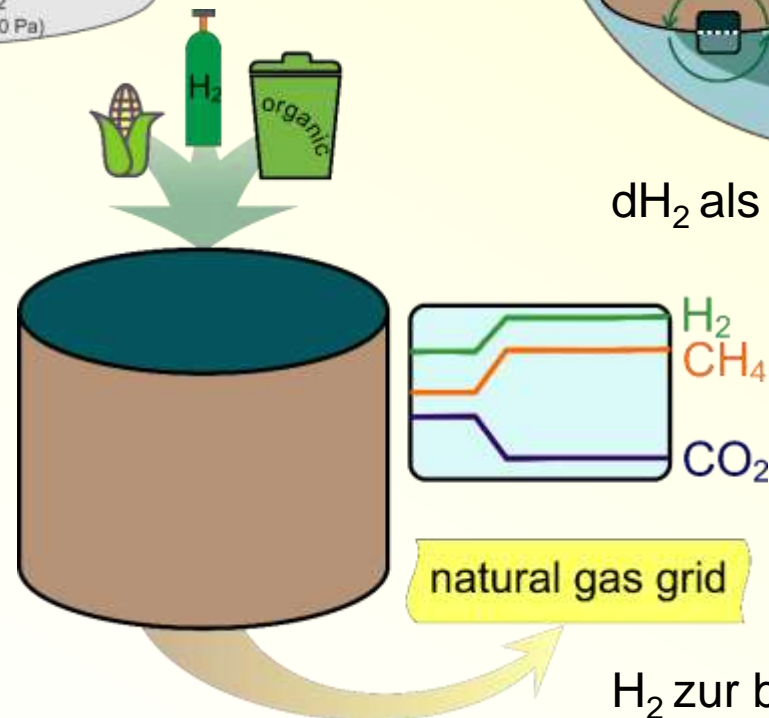
dH₂ als Intermediat

B



dH₂ als Regelparameter

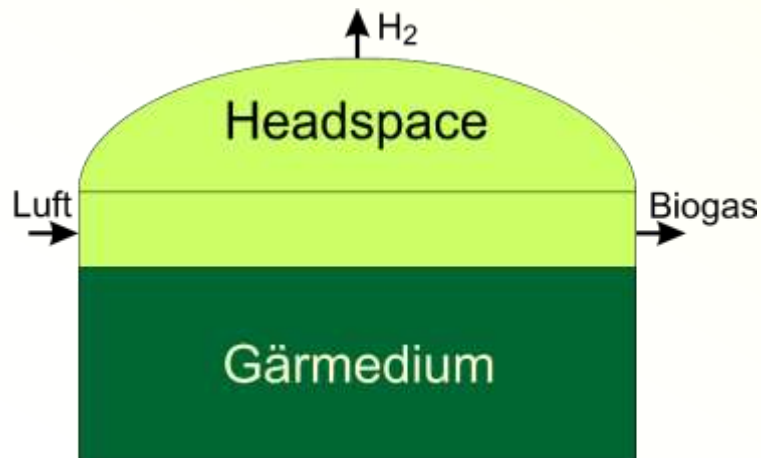
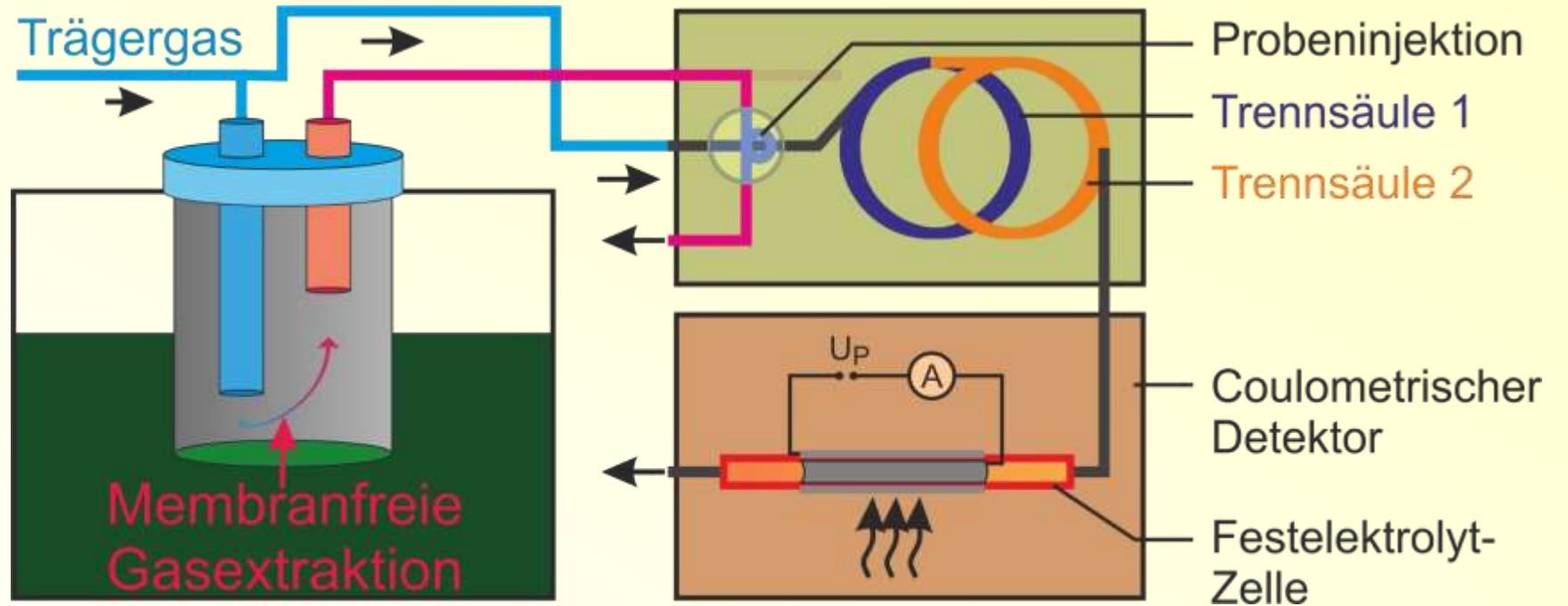
C



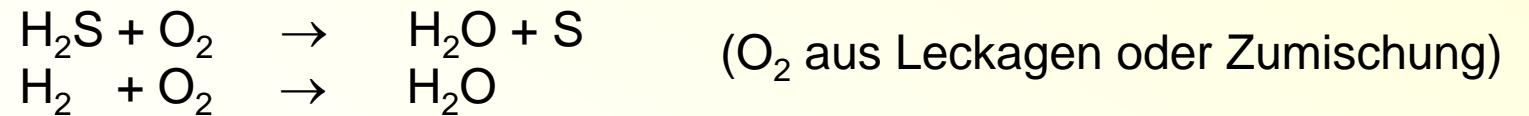
natural gas grid

H₂ zur biologischen Methanbildung

Monitoring von dH₂

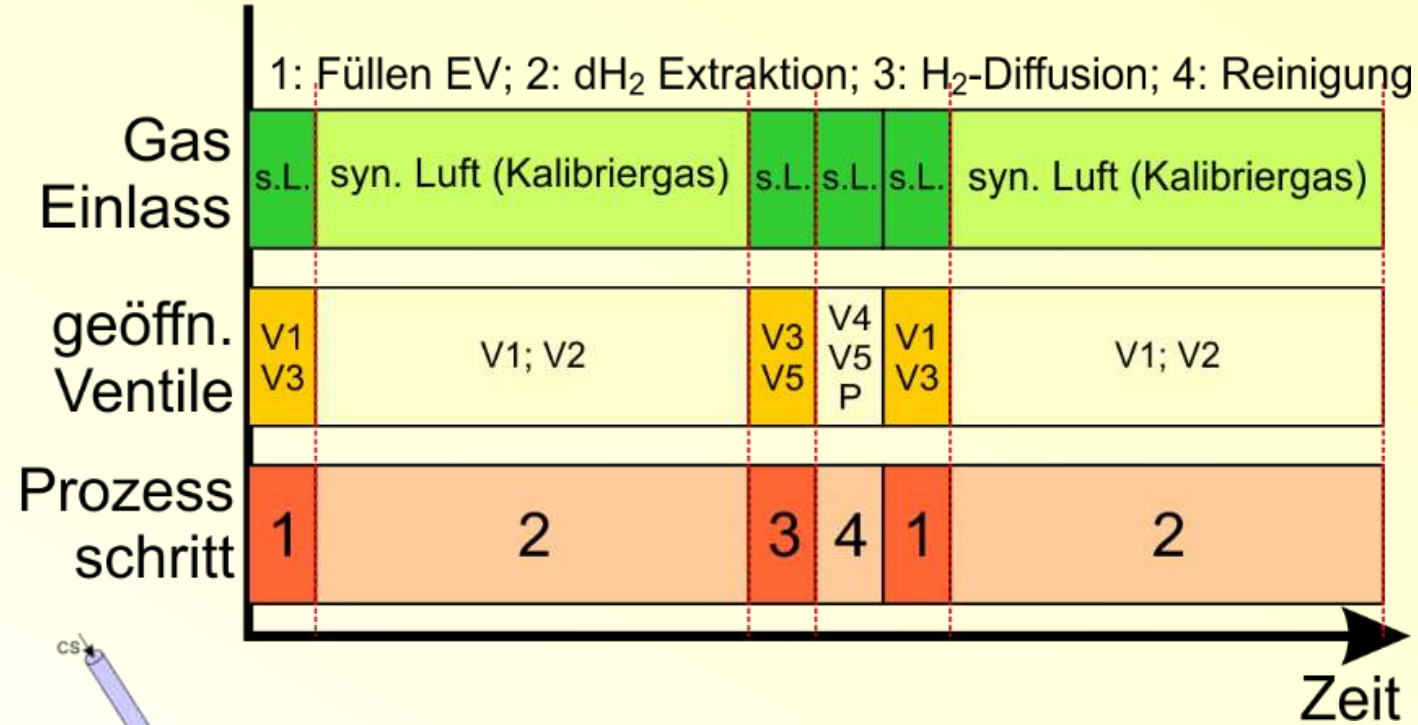
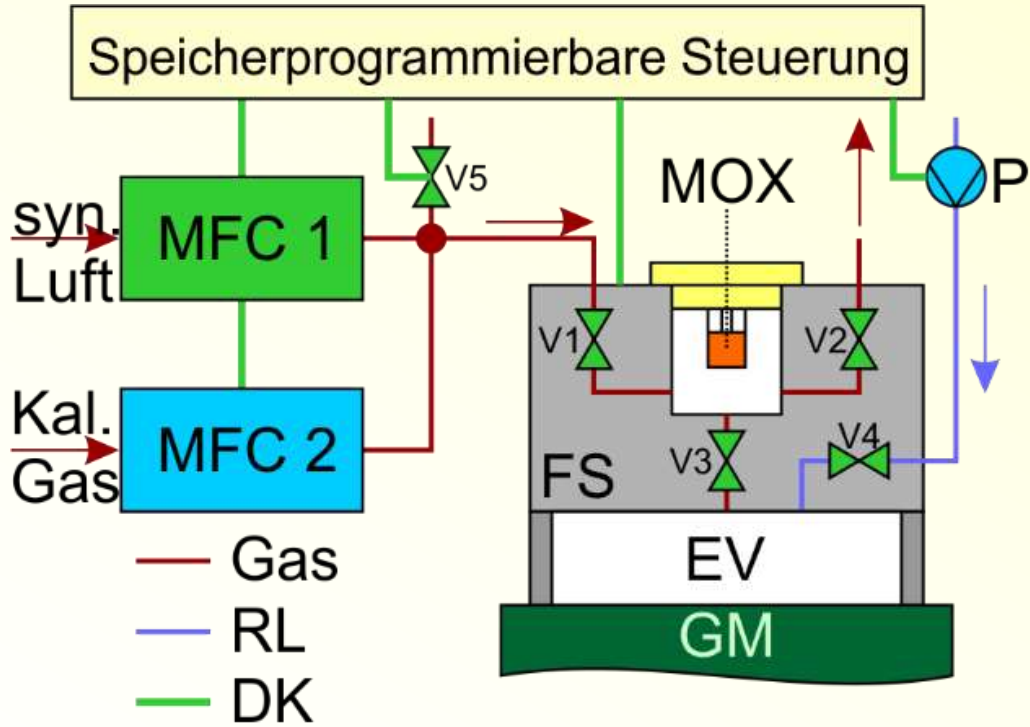


Mikrobielle Oxidation von H₂S und H₂ im Headspace:

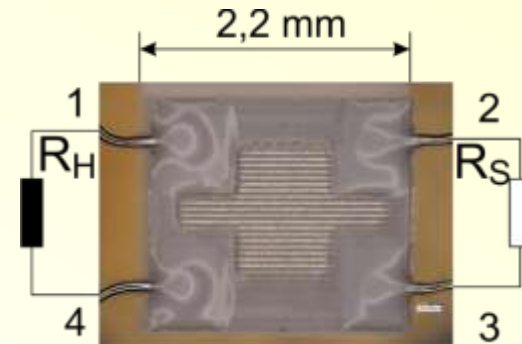
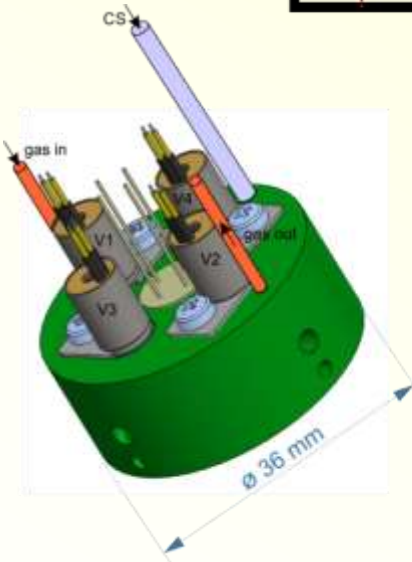


- Oxidation startet bereits bei Spurenkonzentrationen von H₂S / H₂
- Partialdrücke differieren >10fach zwischen Gärmedium und Biogas

Sensorkonzept

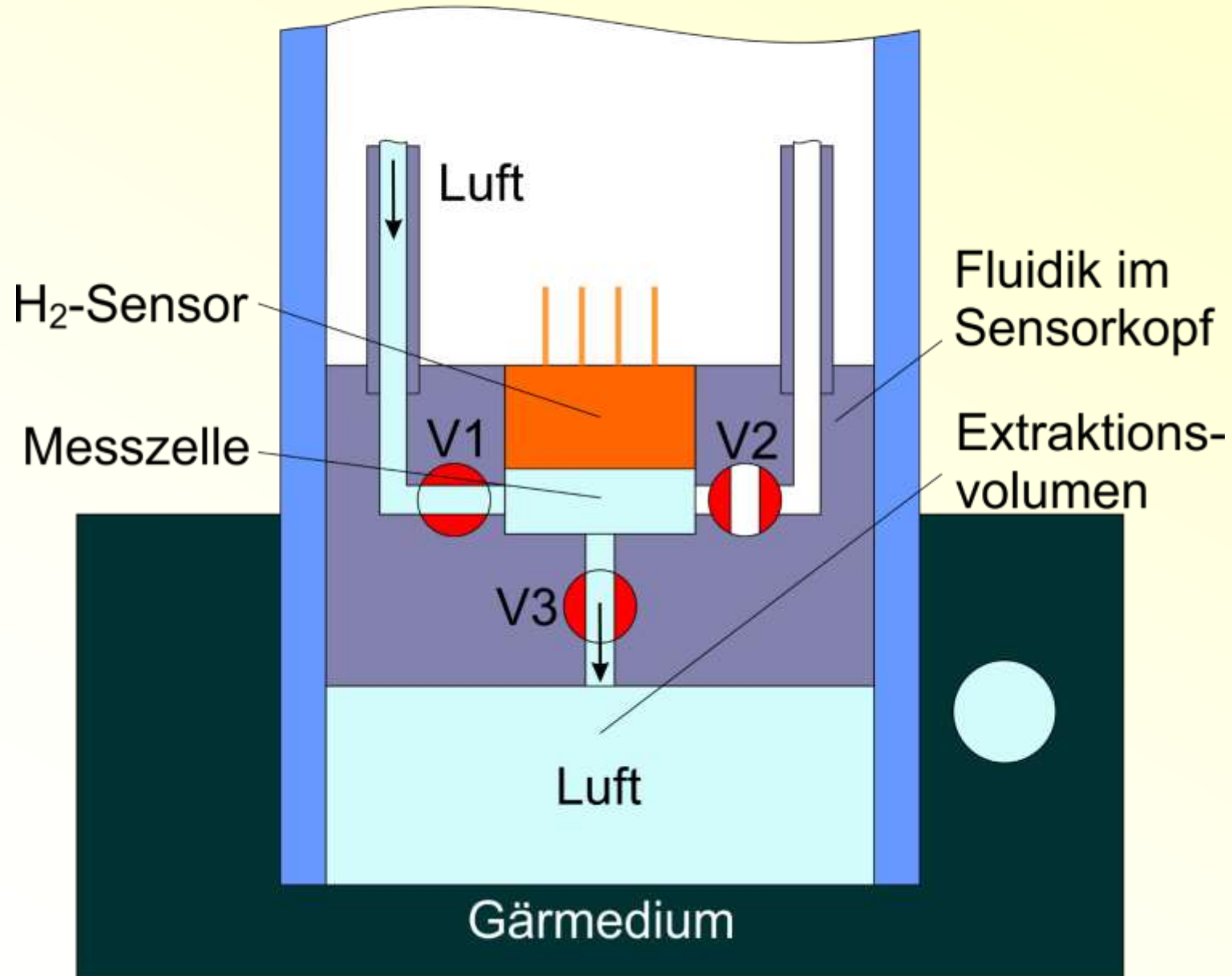


EV = Extraktionsvolumen, DK = Datenkabel,
 GM = Gärmedium, FS = Fluidik im Sensorkopf,
 MFC = Massflow-Controller,
 MOX = Metalloxid-Gassensor, P = Pumpe
 RL = Reinigungslösung,
 Vx = Mikromagnetventile



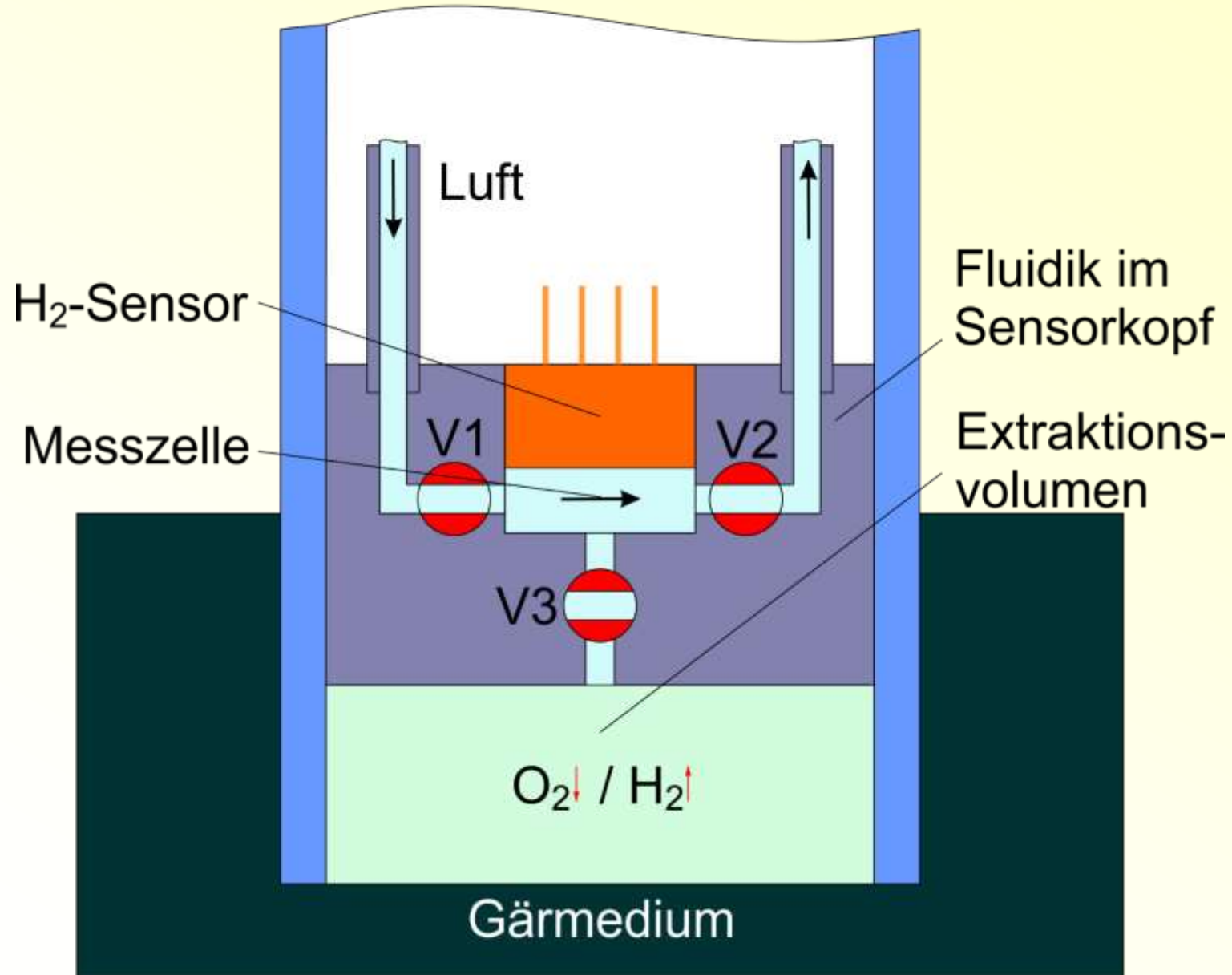
Messzyklus

Schritt 1: Befüllung
ca. 2 min



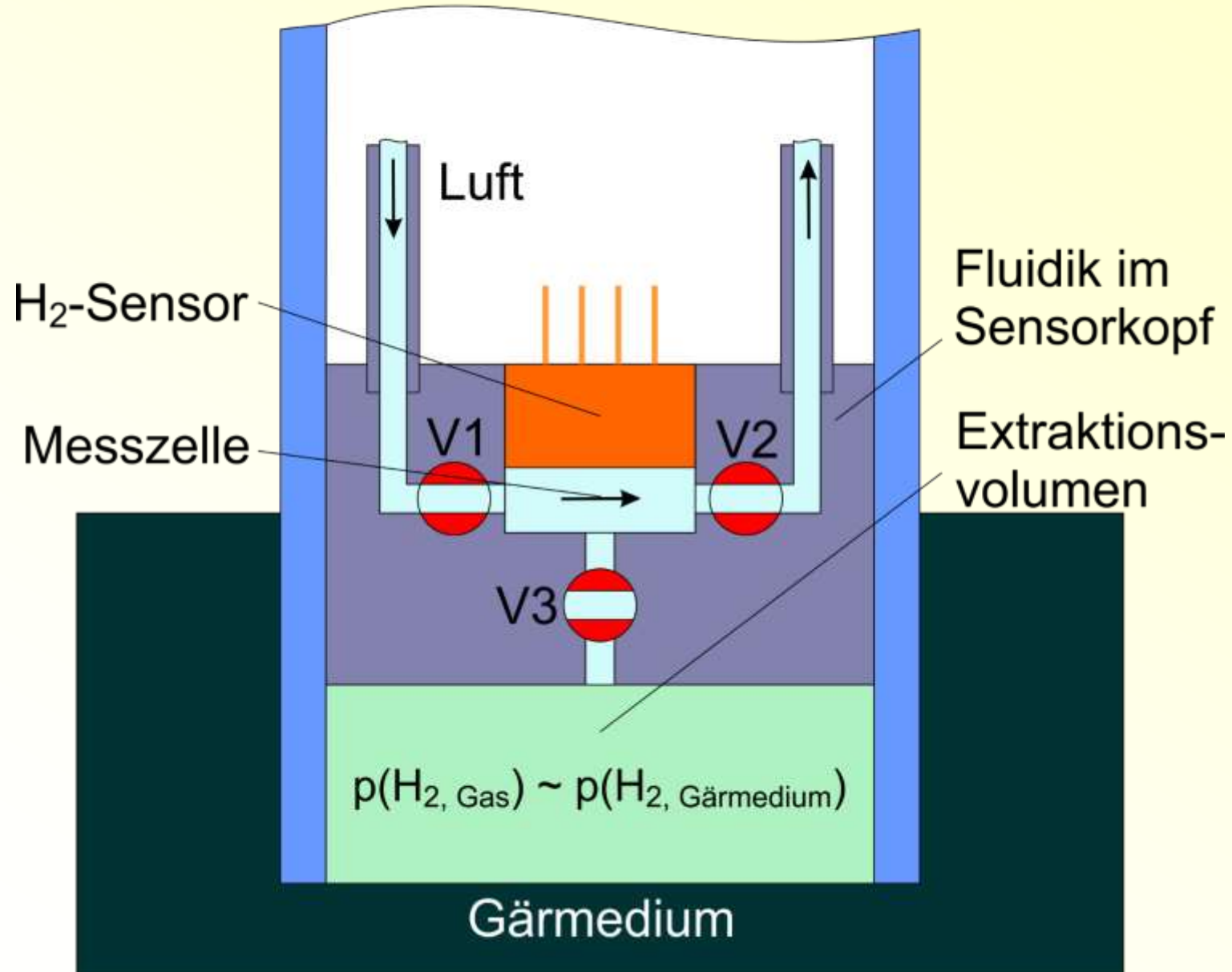
Messzyklus

Schritt 2: Extraktion H_2
ca. 1 h



Messzyklus

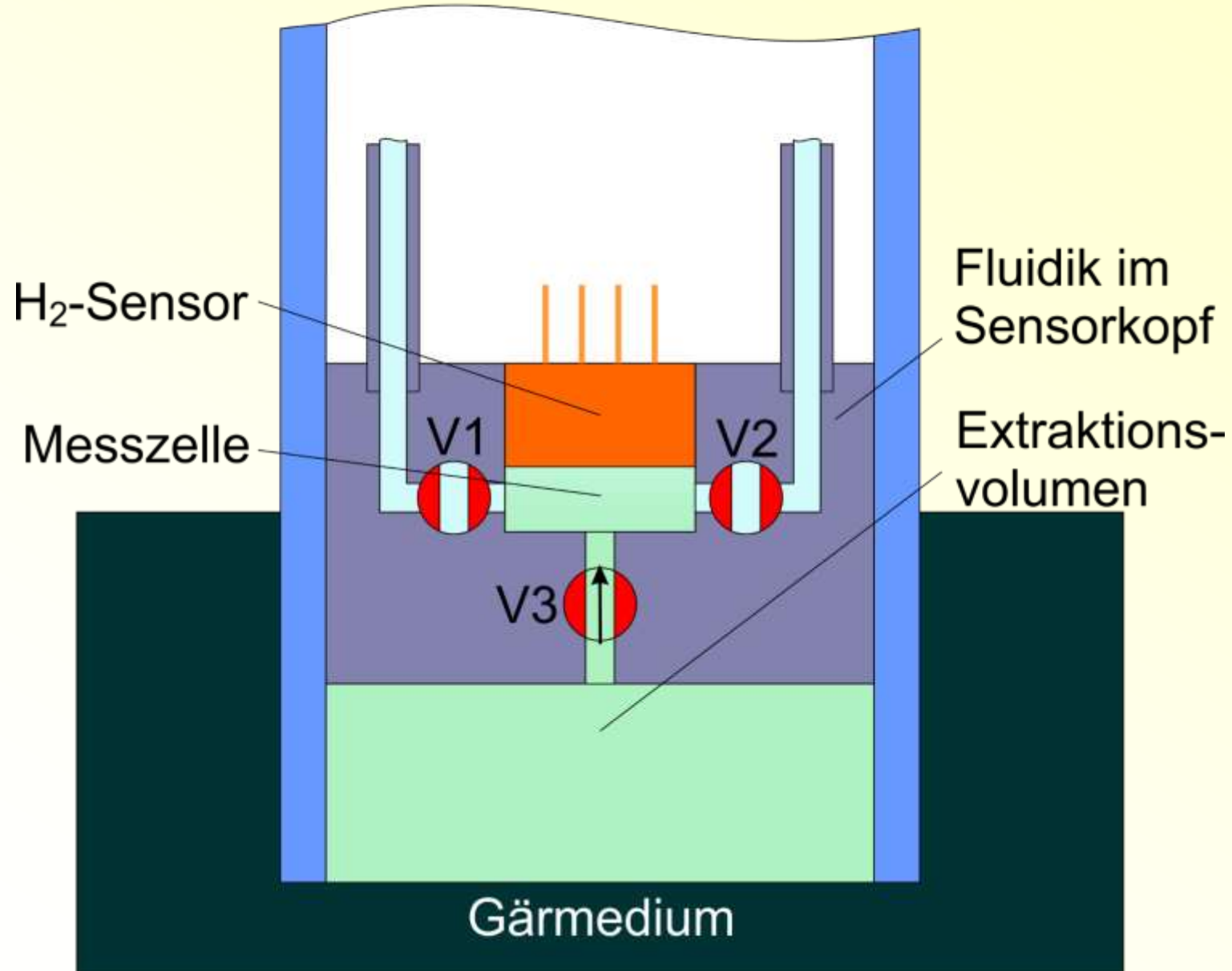
Schritt 2: Extraktion H_2
Ende



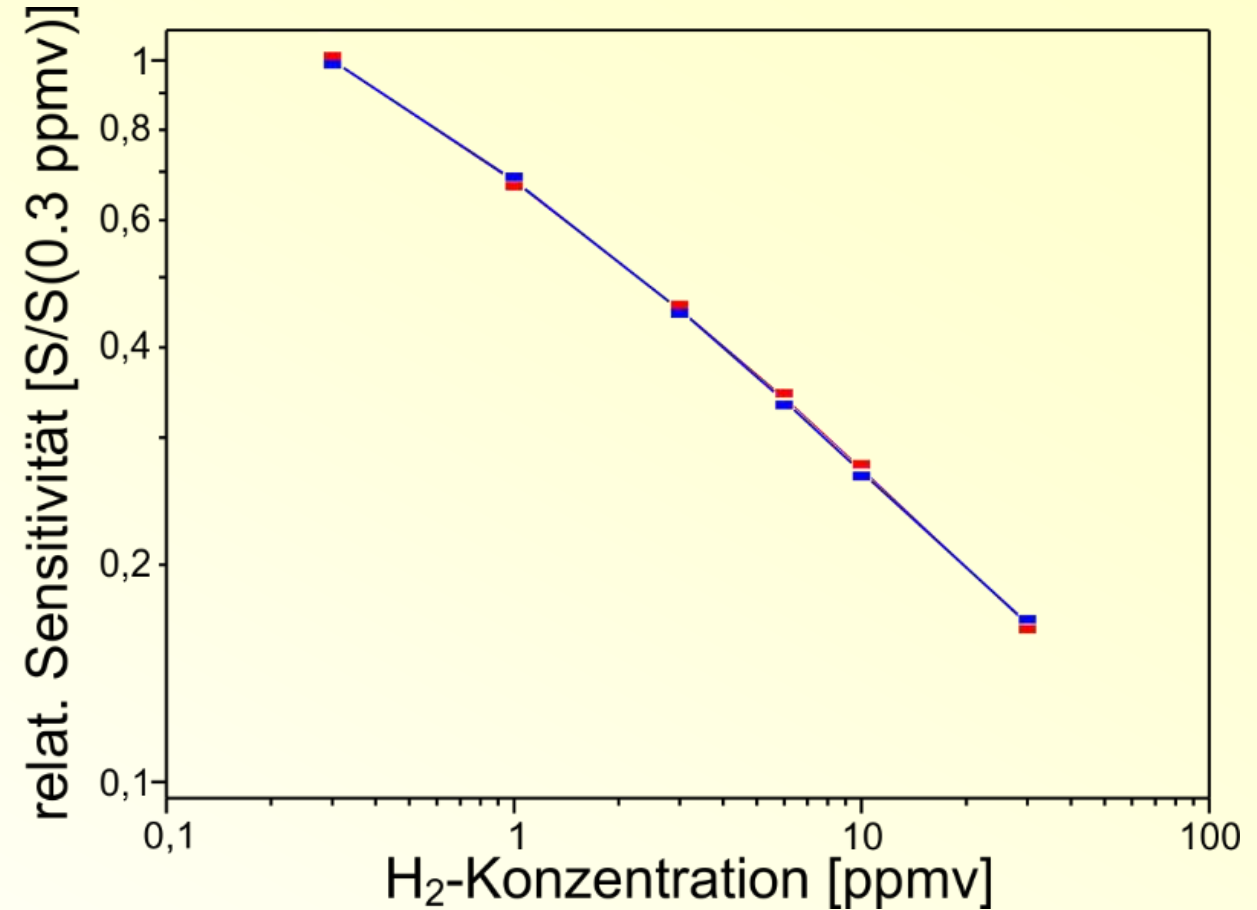
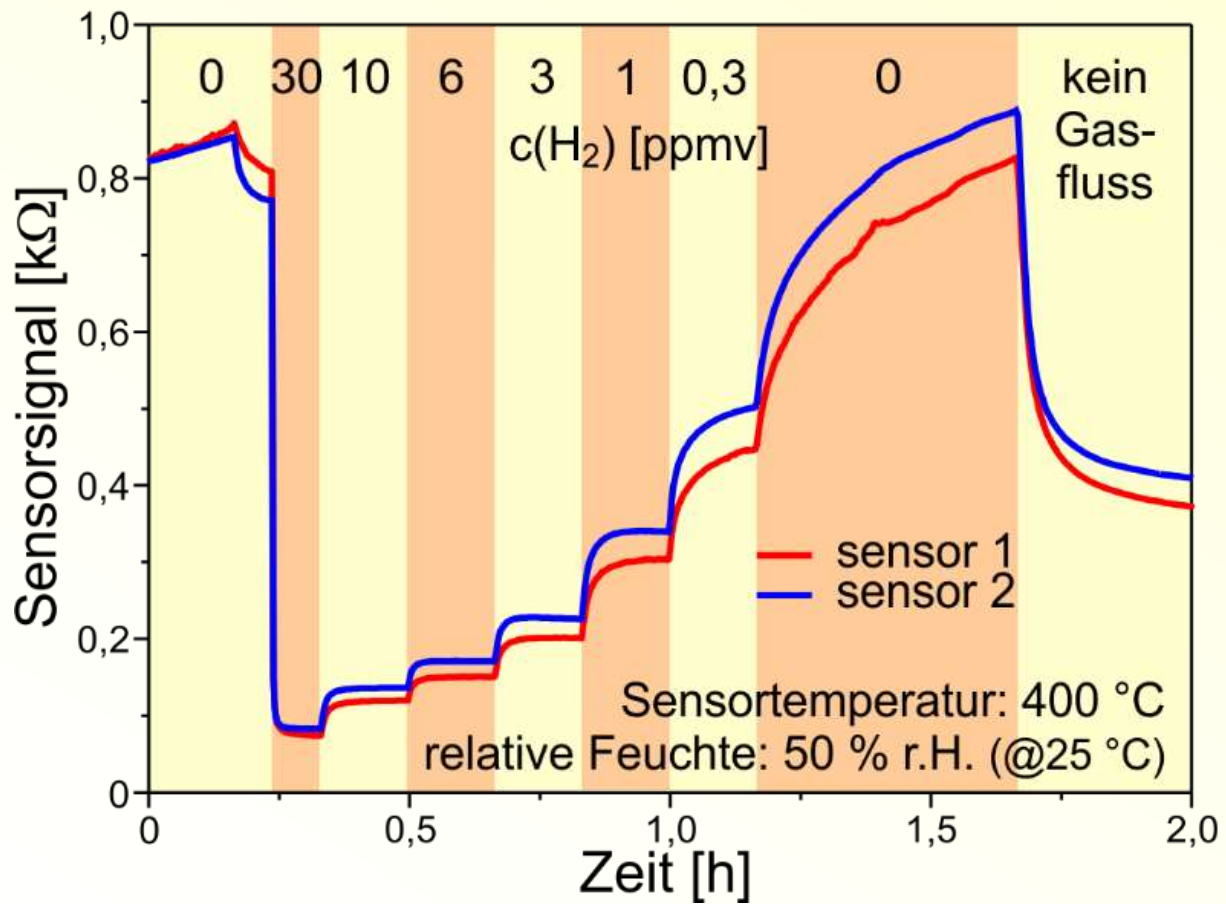
Messzyklus

Schritt 3: H₂-Diffusion

30 ... 60 Sekunden



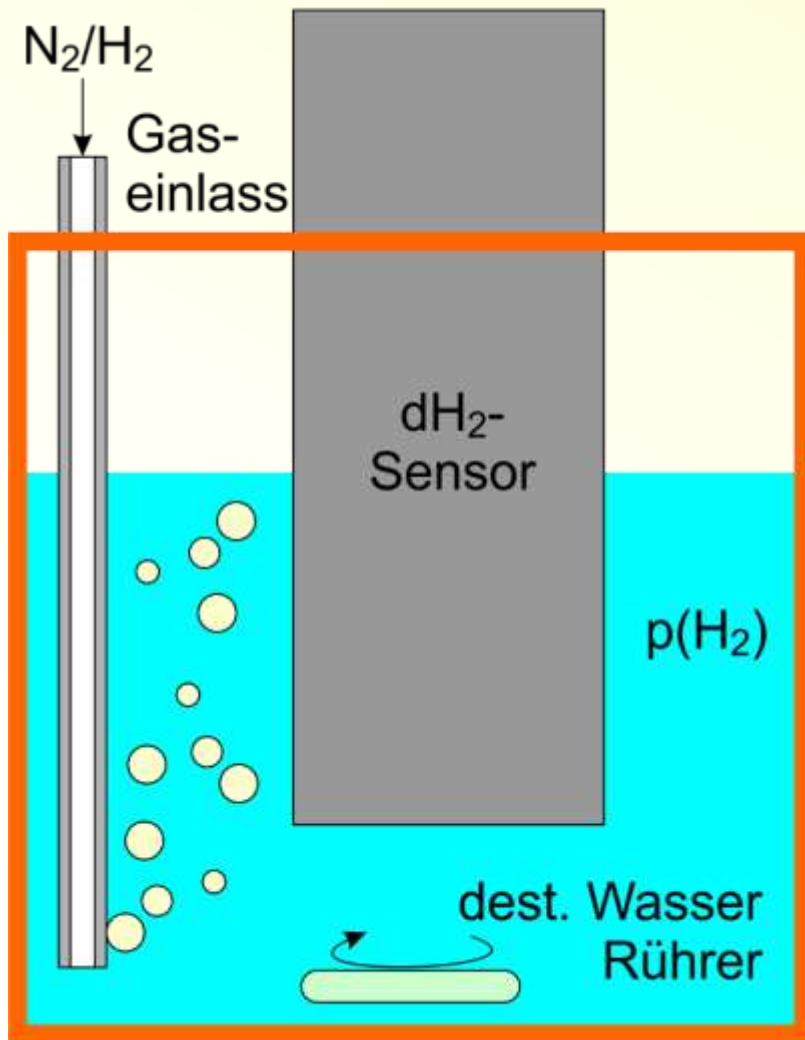
Sensorsignal



Ansprechverhalten zweier Metalloxid-Gassensoren in $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Luft}$ -Gemischen

Hohe Sensitivitat auf H_2 -Spurengaskonzentrationen

Laborkalibrierung



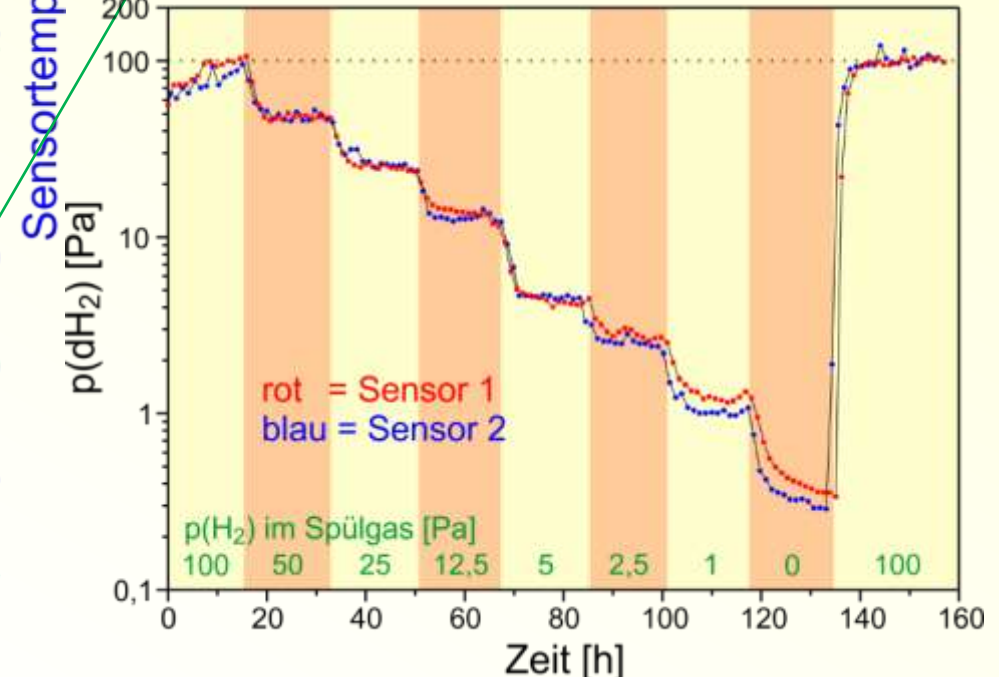
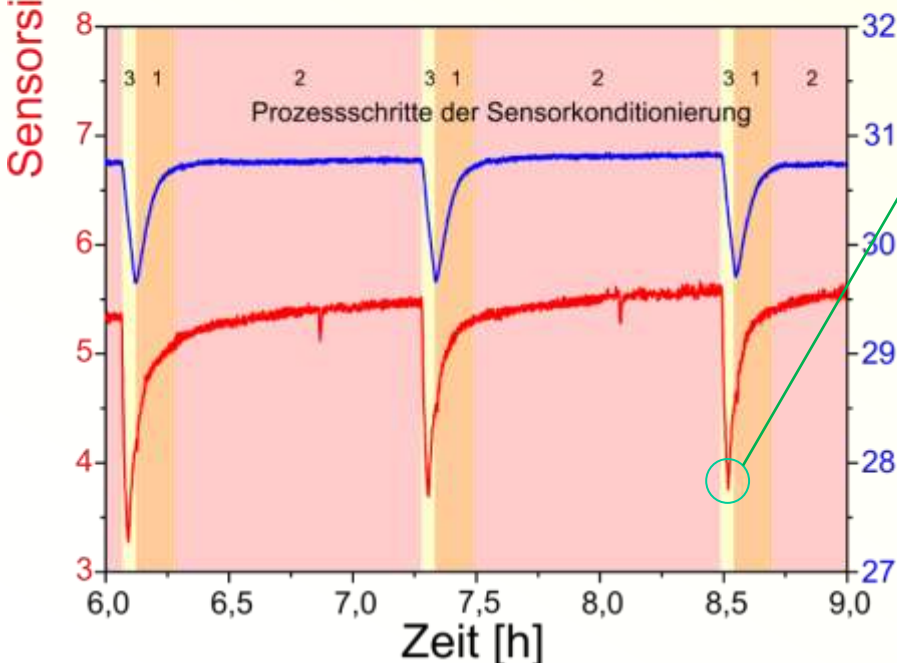
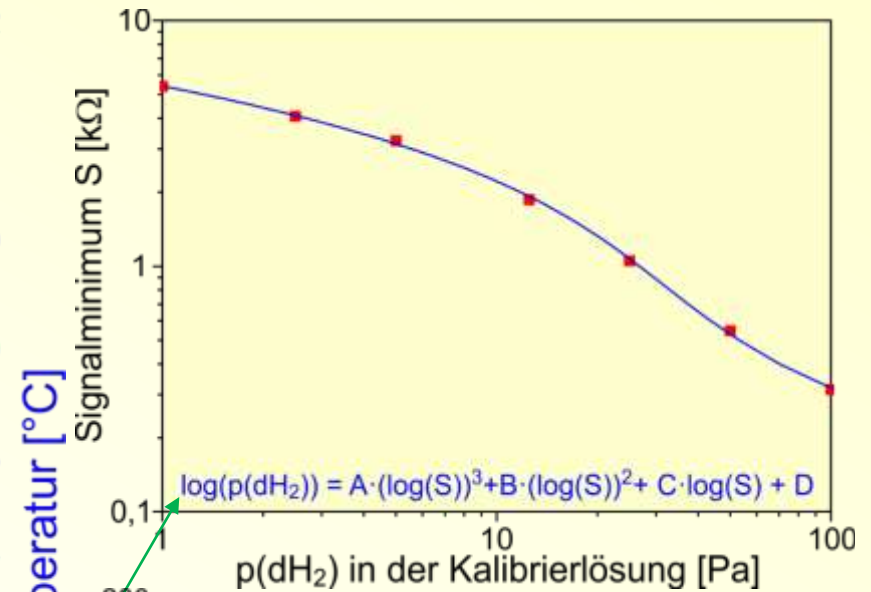
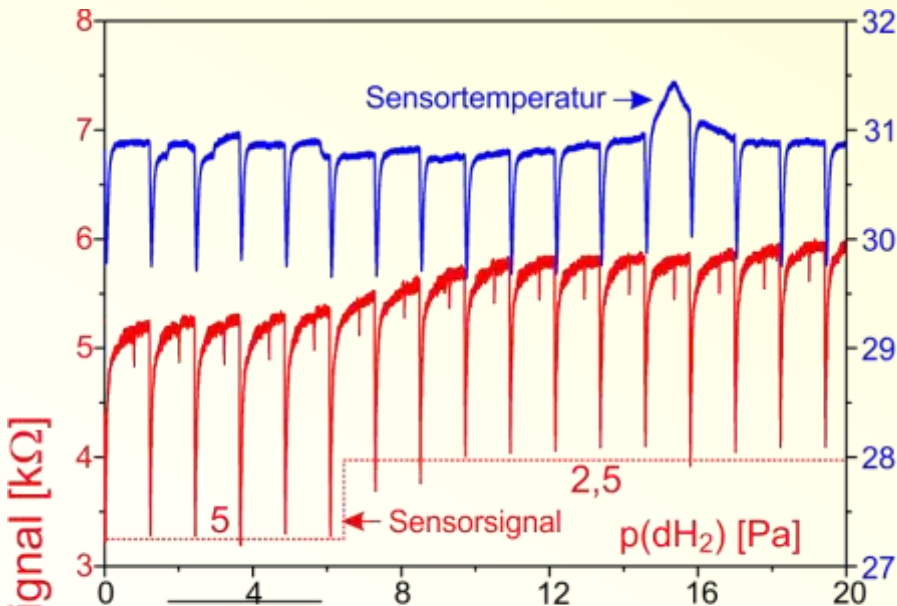
Thermostatiertes Gefäß



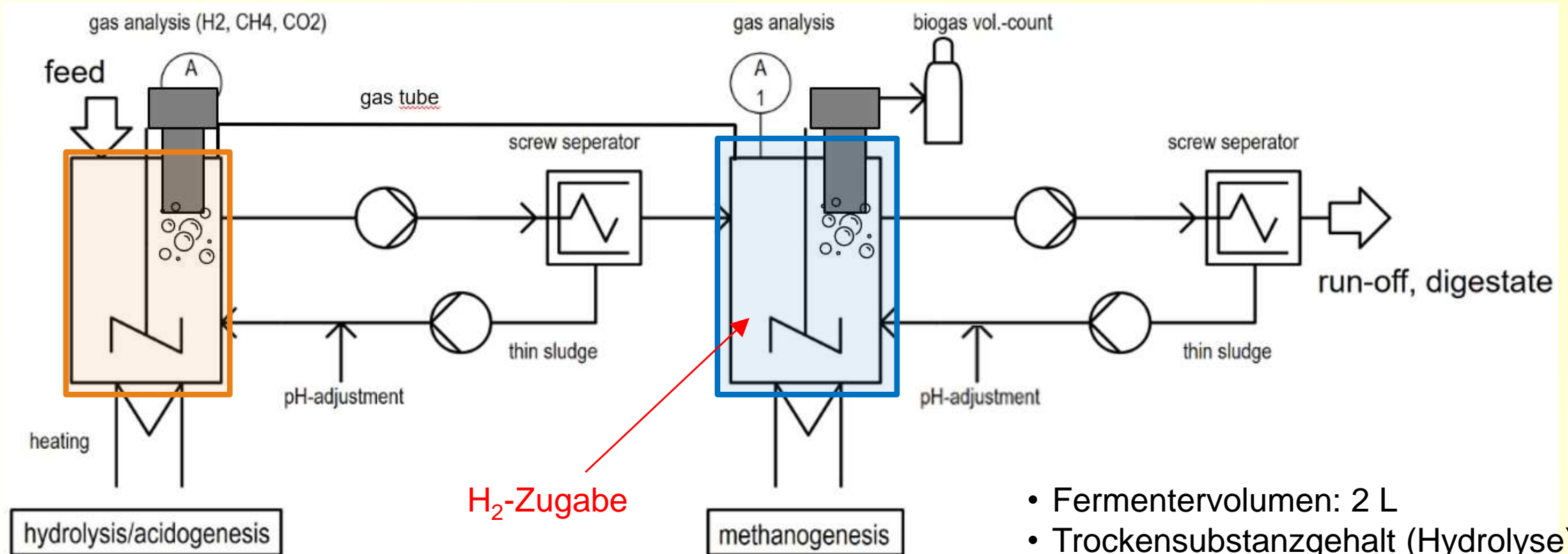
- Volumenstrom: 20 sccm
- Rührer: 300 rpm
- p(dH₂): 0 ... 100 Pa
- Zeit pro Konz.: 35 h
- Temperatur: 25 °C

Laborkalibrierung

- Geringes Rauschen
- Ansprechzeit ≈ 4 h
- Hohe Reproduzierbarkeit

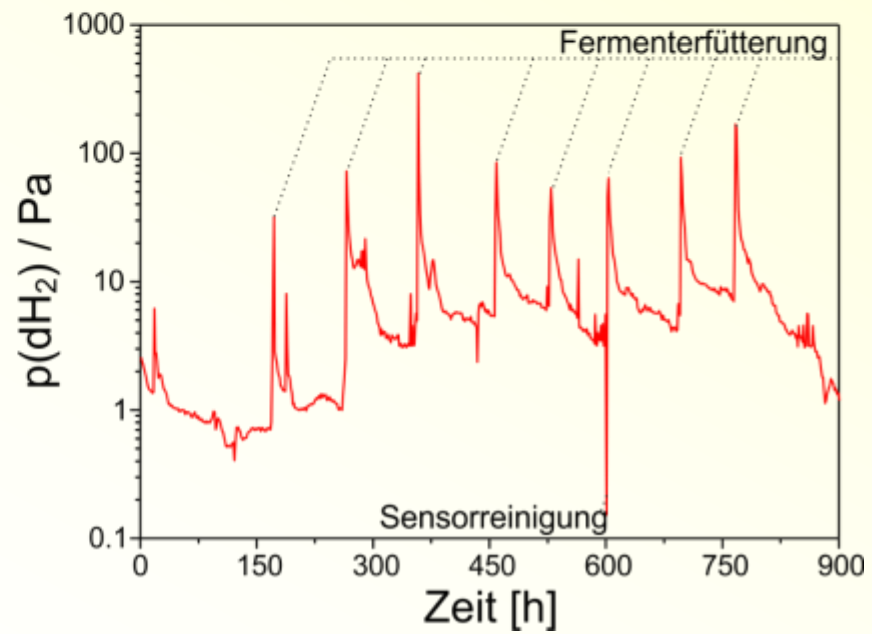
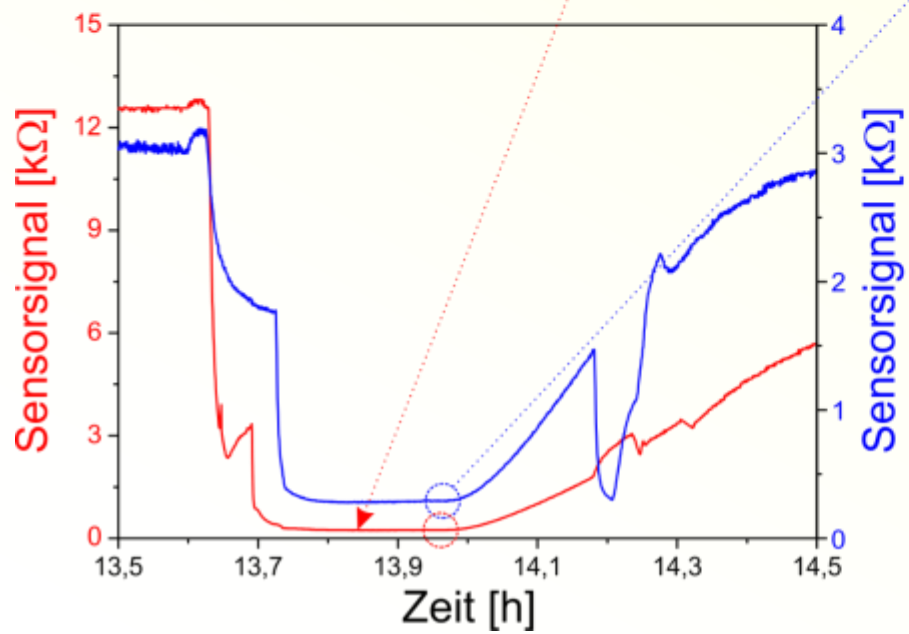
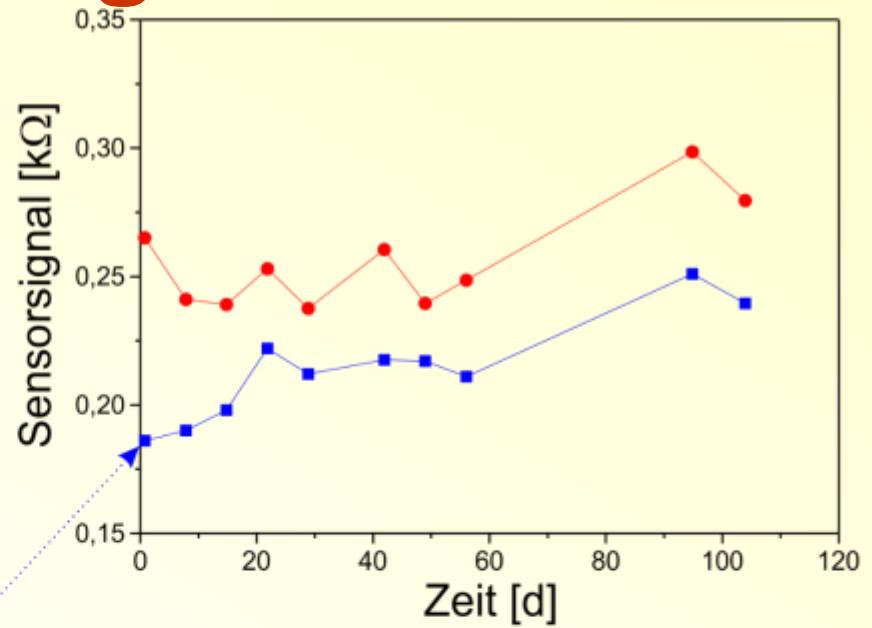
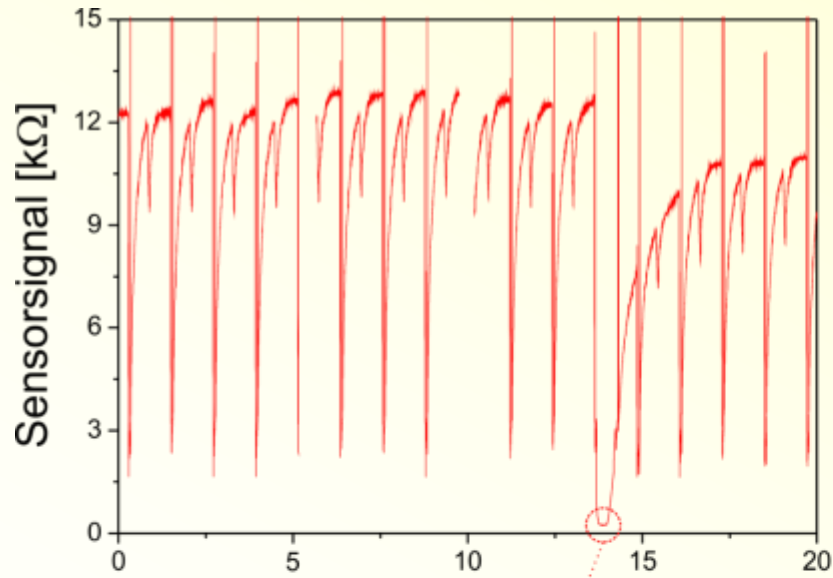


Test in Biogas-Laborfermentern



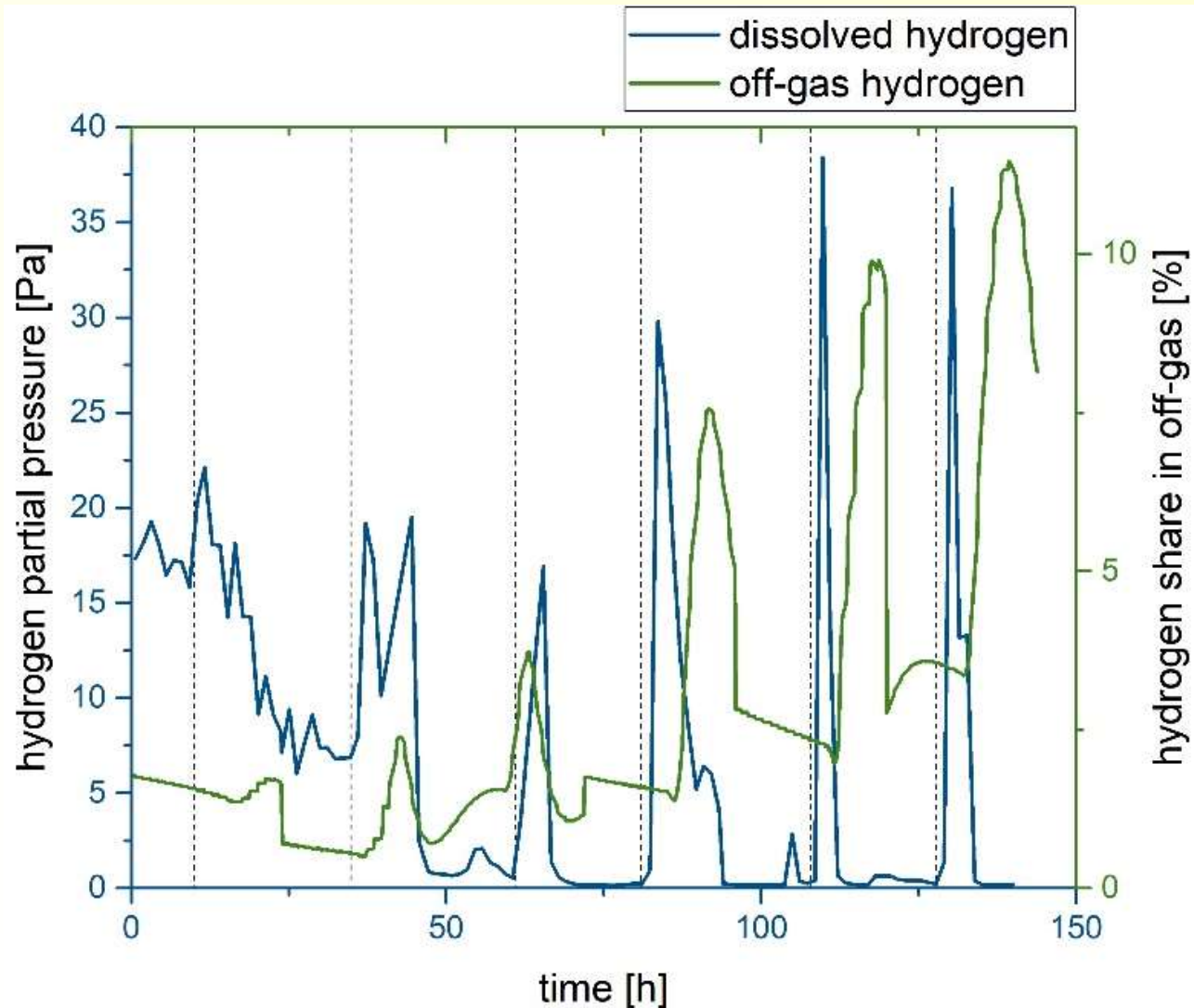
- Fermentervolumen: 2 L
- Trockensubstanzgehalt (Hydrolyse): 7 %
- Maissilage/Strohmist(50/50m)
- Verweilzeit: 14 d (each)
- Fütterung/Gärrest: 2 × 300 ml/week
- Rückführung von Dünnschlamm = Fütterungsvolumen
- Mesophile Bedingungen (~37 °C)
- Organische Zufuhr: 1,4 g/(L d)

Fermentermessungen und Inlinekalibrierung



- Angemessene Reproduzierbarkeit
- Geringe Sensordrift
- Hohe Signaldynamik
- Breiter Messbereich

H₂-Einleitung in den Fermenter



- Schnelles Ansprechen des Gelöstgassensors
- Zuverlässiges Monitoring der H₂ – Verfügbarkeit für die CO₂-Reduktion und von H₂ im Biogas

Punktlinien: Wasserstoffzugabe zur Methanogenese mit 0,5 ... 1 ml/min für 1...3 h

Zusammenfassung

- Neues Sensorkonzept für dH_2 -Messungen in Biogas-Fermentern
- Hohe Sensitivität, Selektivität und Stabilität
- Schnelles Ansprechen auf Konzentrationsänderungen
- Hohe Zuverlässigkeit durch automatische Kalibrierung im Betrieb
- Vergleichsweise niedrige Investitionskosten durch Metalloxid-Gassensoren und speicherprogrammierbare Steuerung

Ausblick

Weiterentwicklung von:

- Prozessintegration
- Sensorsteuerung
- Reinigungseffizienz und -dokumentation
- Sensorelektronik
- Kostenreduktion

Danksagung

Das diesem Vortrag zugrundeliegende Vorhaben "ProPhaSep" wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für *Wirtschaft und Klimaschutz* im Programm "Energetische Biomassenutzung" unter dem Förderkennzeichen 03EI5409 gefördert.

Die Verantwortung für den Inhalt dieses Vortrages liegt bei den Autoren.
Die Autoren danken weiterhin der UST Umweltsensortechnik GmbH, Geschwenda, für die Unterstützung bei der Applikation von Metalloxid-Gassensoren.



Das Kurt-Schwabe-Institut Meinsberg wird mitfinanziert durch Steuermittel auf der Grundlage des vom Sächsischen Landtag beschlossenen Haushaltes.