Neues Gerät zur Online-Überwachung des FOS/TAC-Wertes ermöglicht repräsentative Probenentnahme

Ein neu entwickeltes Probennahmegerät reduziert Probennahme- und Messfehler. Mit ihm kann eine höhere Datendichte erzeugt werden. Die Online-Überwachung ermöglicht einen sichereren Betrieb bei bedarfsgerechter Fütterung. Biologische Störungen werden schnell erkannt.

Von M. Sc. Camilo Wilches, B. Eng. Maik Vaske, Prof. Dr. Kilian Hartmann und Prof. Dr. Michael Nelles

Die Flexibilisierung von Biogasanlagen ist derzeit eine der größten Herausforderungen, die es zu bewältigen gilt, um eine vollständige Integration von Biogasanlagen in das Energieversorgungssystem der Zukunft gewährleisten zu können. Abgesehen von der Zunahme der installierten elektrischen Leistung und der Gasspeicherkapazität kann die flexible Erzeugung durch bedarfsgerechte Fütterung optimiert werden, um bei Bedarf Biogas bereitzustellen.

Die bedarfsgerechte Fütterung erfordert eine intensivere Kontrolle des biologischen Systems. Aufgrund von Schwankungen im Fütterungsplan können Prozessungleichgewichte erzeugt werden, die rechtzeitig erkannt werden müssen, um so große Störungen und einen möglichen wirtschaftlichen Verlust zu vermeiden.

Heutige Probennahmen nicht repräsentativ für ganzen Behälter

Die verfügbaren Geräte zur Überwachung des biologischen Prozesses konzentrieren sich auf analytische Messungen. Bei der Probenahme wird davon ausgegangen, dass die Probe den gesamten Behälter repräsentiert, ohne dass ein angemessenes Stichprobenverfahren genutzt wird. Eine repräsentative Probenahme ist jedoch erforderlich, da Gärrückstände aus einer Mischung verschiedener Substrate wie Energiepflanzen, Dung oder organischen Abfällen in verschiedenen Fermentationsstadien charakterisiert werden (Substratheterogenität, SH).

Außerdem sind optimale Mischungsbedingungen in der Praxis schwer zu erreichen, da die Rührleistung auf der visuellen Überwachung der Fermentationsoberfläche beruht und es keine Informationen über die darunterliegenden Schichten gibt. Mit geeigneten Verfahren können Sedimentationsmuster in Fermenten bestimmt werden. Dabei zeigt sich, dass eine höhere Konzentration an Essigsäure in der Nähe der Substratzufuhr besteht, die mit der Entfernung abnimmt und eine ungleichmäßige Verteilung der Teilchengröße aufweist. Diese Ergebnisse zeigen, dass im Fermenter ein gewisser Grad an räumlicher Segregation vorliegt (Verteilungsheterogenität, VH).

Substrat- und Verteilungsheterogenität im Substrat verzerren das Ergebnis der Probenahme. Durch Stichproben erzeugte Fehler

Physikalischer Aufbau der drei Ventile zur Definition des Probenentnahmevolumens entsprechend dem eingeschlossenen Luftvolumen.

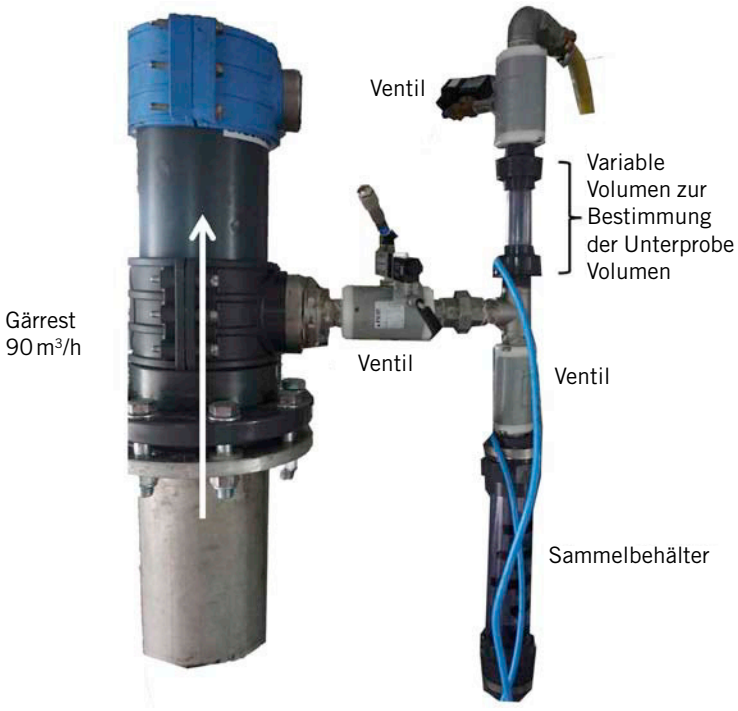
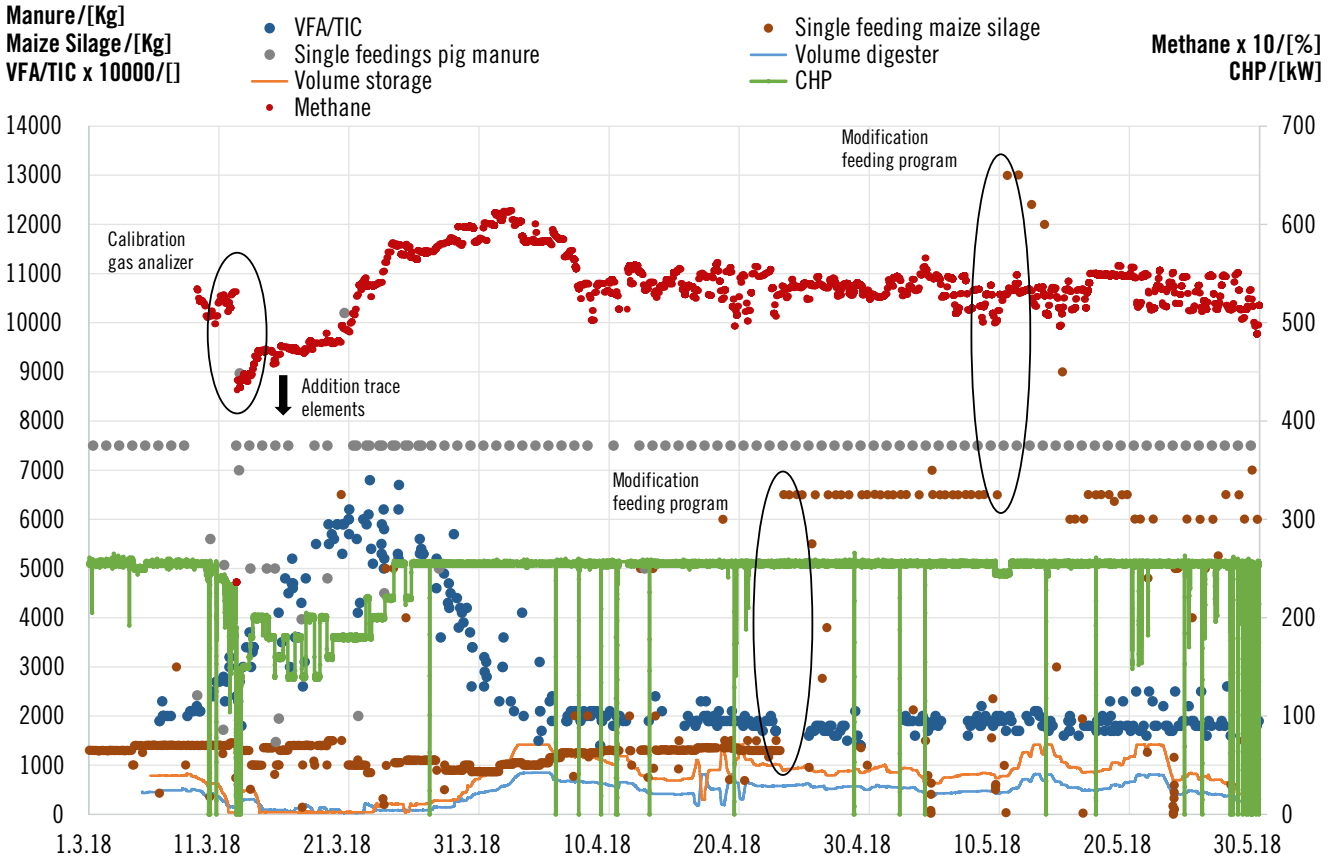


Abbildung 1: Drei Monate Online-Überwachung. Zwei Fütterungsveränderungen können identifiziert werden. Von 1.300 kg fast alle zwei Stunden bis 6.500 kg alle zwölf Stunden und später einmal täglich 13.000 kg. Beide Veränderungen hatten keinen negativen Einfluss auf den biologischen Prozess



können 100 Mal größer sein als Fehler bei der Analyse der Probe. Die Theorie der Probennahme „Theory of Sampling" (TOS) definiert ein korrektes Probenentnahmeverfahren wie folgt: Jeder Teil des Loses muss die gleiche Wahrscheinlichkeit ungleich null haben, um in der Stichprobe zu landen, während Elemente, die dem Los fremd sind, eine Wahrscheinlichkeit von null haben müssen, um in der Probe zu landen.

Probe: milliardstel Teil des Fermentervolumens

Aufgrund dieser Definition ist es offensichtlich, dass die traditionelle Praxis der Entnahme einer Probe aus einem Ventil an der Wand des Fermenters diese Wahrscheinlichkeitsbedingungen nicht erfüllt. Bei einer durchschnittlichen Biogasanlage entspricht das Volumen einer Probe dem milliardstel Teil des Fermentervolumens. Kleinste Fehler bei der Probenahme führen daher zu nicht repräsentativen Ergebnissen.

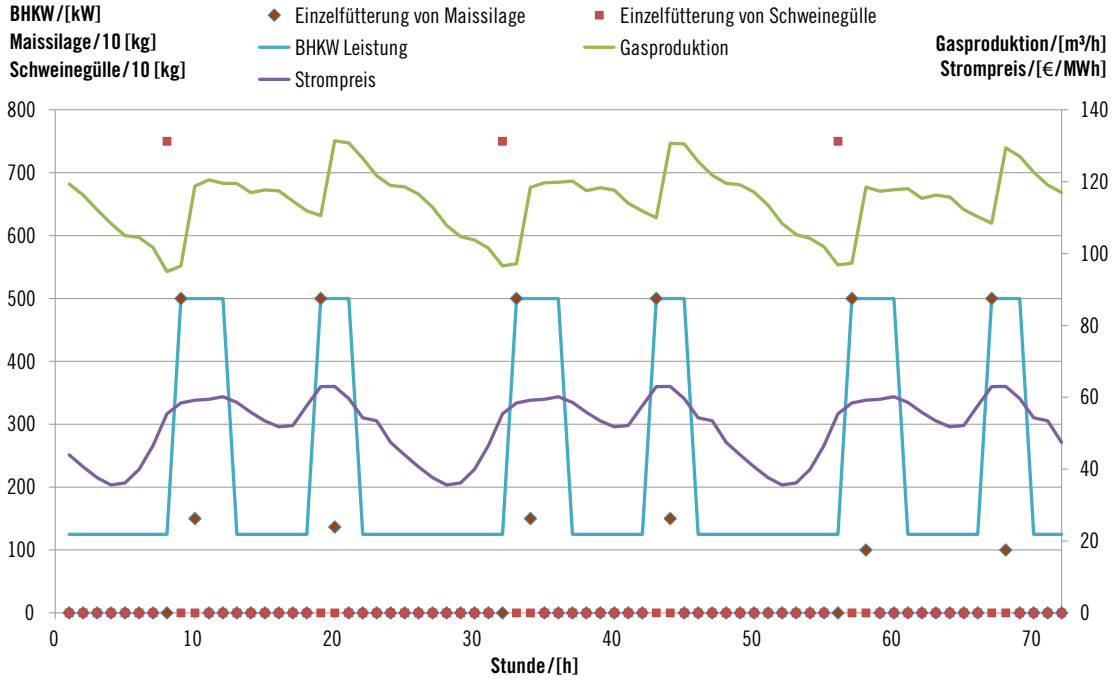
Die titrimetrische Bestimmung des FOS/TAC-Verhältnisses wurde ausgewählt, um die Stabilität des Systems zu quantifizieren, sie wird aufgrund ihrer Einfachheit, der geringen Kosten und Robustheit am häufigsten in Biogasanlagen verwendet. Das Hauptproblem dieser Methode besteht darin, dass die Ergebnisse von der Probenentnahme-Methode und der Probenvorbereitung abhängen.

Die Proben sollen vor der Analyse zentrifugiert werden, was in den meisten Anlagen jedoch keine gängige Praxis ist. Stattdessen werden die Proben einfach gefiltert, ohne eine Mindestpartikelgröße zu definieren. Dies und Unterschiede in der Probenentnahmepraxis führen zu Proben mit einer hohen Heterogenität, wodurch die Ergebnisse nicht reproduzierbar sind. Derzeit gibt es kein kommerzielles Produkt für die Online-Messung einer anaeroben Vergärung, das über ein repräsentatives Probenentnahmeverfahren verfügt.

Neu entwickeltes Probennahmegerät

Ein Probennahmegerät wurde an einer landwirtschaftlichen Biogasanlage entwickelt und implementiert. Das Gerät, siehe Bild auf Seite 70, sammelt automatisch eine repräsentative Probe des Fermenterinhalts gemäß den Richtlinien der TOS. Jede Probe besteht aus vielen Unterproben mit dem gleichen Volumen, die während eines Pumpvorganges entnommen werden. Sobald die Unterproben gesammelt wurden, werden sie gemischt, um die Heterogenität zu verringern. ▶

Abbildung 2: Bedarfsgerechte Fütterung um den Strompreis anzupassen



Die Probe wird dann auf eine Partikelgröße kleiner 0,1 Millimeter gefiltert und in eine Messzelle überführt, wo sie mit destilliertem Wasser vermischt wird. In diesem Fall wurde ein automatischer Titrator verwendet, um das FOS/TAC-Verhältnis zu bestimmen. Die Probe kann jedoch an ein beliebiges Messgerät wie NIRS, Raman, Redox oder ein anderes Verfahren gesendet werden. Wenn die Analyse abgeschlossen ist, reinigt sich das System automatisch und lagert die Elektrode in einer KCL-Lösung (3 Mol pro Liter), um sie für die nächste Titration aufzubewahren. Das System ist seit etwa zwei Jahren in Betrieb und dient zur Überprüfung der Stabilität des biologischen Prozesses unter verschiedenen Fütterungsprogrammen.

Messungen an der Praxisanlage

Das Probennahmegerät wurde während eines zweijährigen Zeitraums auf einer Biogasanlage getestet. In der zweijährigen Überwachungszeit dieser Arbeit trat nur eine Störung des biologischen Prozesses auf. Daten aus drei Monaten Online-Überwachung sind in Abbildung 1 auf Seite 71 dargestell. Diese Zeitspanne wurde ausgewählt, weil sie die Prozessstörung, die Erholungsphase und den Wechsel von einer konstanten Fütterung zu einer bedarfsabhängigen Fütterung umfasst. Durch die Online-Analyse können die Auswirkungen

Sie suchen einen verlässlichen Partner für die
FLEXIBILISIERUNG
IHRER BIOGASANLAGE?

SILOXA
Rausholen, was drin ist.

Dann sollten wir unbedingt ins Gespräch kommen!
Als kompetenter Anbieter haben wir die passende Lösung für Sie.
Seit über 20 Jahren bieten wir innovative und effiziente Systeme zur Reinigung, Trocknung, Kühlung und Verdichtung von Gasen – individuell von uns geplant, hergestellt und installiert.

SILOXA ENGINEERING AG Tel: 0201 9999 5727 vertrieb@siloxa.com www.siloxa.com

der Fütterung auf die Biologie in Echtzeit verfolgt werden.

Wie in Abbildung 1 zu sehen ist, weist die Anlage vom 09.03.2018 bis 09.04.2018 ein Prozessungleichgewicht auf, das wahrscheinlich durch einen Spurenelementmangel und nicht durch eine zu diesem Zeitpunkt Änderung der Fütterung erzeugt wird. Der erste Anstieg des FOS/TAC wurde zunächst wegen des charakteristischen stabilen Betriebs der Anlage und des üblichen Methangehalts von 53 Prozent ignoriert. Nach einer Kalibrierung der Gasanalyse betrug der Wert 43 Prozent, was die Störung des biologischen Prozesses bestätigte. Es war eine Zugabe von Spurenelementen und eine Reduzierung der Fütterung erforderlich, um das System wiederherzustellen.

Externe Laborergebnisse bestätigten das Ergebnis des Online-Monitorings, wodurch eine hohe Datendichte zur Überprüfung der Prozessentwicklung ermöglicht wird. Die Erholung des Systems kann seit dem 09.04.2018 beobachtet werden, da der FOS/TAC-Wert ab hier konstant bleibt. Die Identifikation eines stabilen Systems ist von hoher Bedeutung, um die Fütterung bei Bedarf in der Anlage erneut anzuwenden.

Das Fütterungsprogramm wurde am 23.04.2018 von einer Fütterung im 2-Stunden-Rhythmus auf eine Fütterung im 12-Stunden-Rhythmus geändert. Diese Modifikation basierte auf der Erkenntnis, dass die meisten dynamischen Änderungen der Gasausbeute in den ersten 12 Stunden erkannt wurden. Das Ziel der Änderung ist, die Biogasproduktion an die beiden Stromkostenspitzen anzupassen, die in den durchschnittlichen jährlichen Strompreisen der Day-Ahead-Auktion der EPEX SPOT SE2 enthalten sind, siehe Abbildung 2.

Am 11.05.2018 wurde die Anlage auf eine Fütterung am Tag umgestellt, um eine weitere Optimierung der Erlöse zu erzielen. Durch den Test konnte ein biologisch stabiler Betrieb nachgewiesen werden. Die diskontinuierliche Gasproduktion konnte von der Anlagentechnik (Speicher, Motor) nicht genutzt werden, sodass der Test nach vier Tagen beendet wurde.

Fazit: Das entwickelte Probennahmegerät ermöglicht eine Online-Überwachung. Die Proben werden in einem repräsentativen Verfahren gewonnen und automatisch verarbeitet. Diese repräsentative Beprobung erlaubt einen tieferen Einblick in die biologische Stabilität des Prozesses als die übliche Probenahme. Biologische Störungen, die aufgrund von Probenahmefehlern keiner Ursache zugeordnet werden konnten, können nun wesentlich genauer analysiert werden. Mögliche vom Bediener erzeugte Messfehler werden vermieden und eine höhere Datendichte ist möglich. Die Online-Überwachung ermöglicht einen sichereren Betrieb bei einer bedarfsgerechten Fütterung. Biologische Störungen werden sofort erkannt, Korrekturmaßnahmen können ohne Verzögerung eingeleitet werden, Produktionsausfälle werden minimiert. Die Ergebnisse stehen unmittelbar nach der Messung zur Verfügung und ermöglichen eine schnellere Reaktionszeit, ohne die vom Labor benötigten zwei bis drei Tage warten zu müssen. Die Probenentnahmeeinheit kann auch von Anlagen verwendet werden, die mit organischen Abfällen arbeiten, bei denen die Variation der Eigenschaften des Ausgangsmaterials Prozessinstabilitäten erzeugen kann. ◄

Autoren

M. Sc. Camilo Wilches
camilo.wilches@bwe-energie.de

B. Eng. Maik Vaske
maik.vaske@bwe-energie.de
bwe Energiesysteme GmbH & Co. KG
Zeppelinring 12-16
26169 Friesoythe
0 44 91/93 800 10

Prof. Dr. Kilian Hartmann
Hochschule Aschaffenburg
Fakultät Ingenieurwissenschaften
Würzburger Str. 45 · 63743 Aschaffenburg
0 60 21/42 06-933
kilian.hartmann@h-ab.de

Prof. Dr. mont. Michael Nelles
Universität Rostock
Agrar- und Umweltwissenschaftliche Fakultät
Justus-v.-Liebig-Weg 6 · 18059 Rostock
03 81/498-3400
michael.nelles@uni-rostock.de

Nutzen Sie den Biogas-Boom

In akkordierter Zusammenarbeit unterstützen wir Sie:

→ Gestaltung des rechtlichen Rahmens:
von der Firmengründung bis zum Genehmigungsverfahren
→ Erstellung von Finanzierungskonzepten
→ Beantragung von Investitionszuschüssen
→ Verhandlungen mit französischen Banken und Investoren
→ Bei Markteintritt und -erschließung
→ Deutsch-französische Steuerberatung

Ihr Kontakt zu uns:
biogas@sterr-koelln.com

RECHTSANWÄLTE
WIRTSCHAFTSPRÜFER
STEUERBERATER
UNTERNEHMENSBERATER

BERLIN
PARIS
FREIBURG
STRASBOURG

STERR-KÖLLN & PARTNER