

## Einführung

Deponie / Abwasser / Biogas wird bei der Vergärung organischer Stoffe in Abwesenheit von Sauerstoff erzeugt und als alternative Quelle für Verbrennungsmotoren verwendet (Abbildung 1). Es wird aus landwirtschaftlichen Abfällen, Hausmüll, Pflanzen, Abwasser oder Schlamm sowie Grün- oder Lebensmittelabfällen hergestellt. Deponiegas, Biogas aus Klärschlamm oder sonstiges Biogas enthalten hauptsächlich Methan (CH<sub>4</sub>) und Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>). Aufgrund des Vorhandenseins von siliziumhaltigen Materialien im Abfall, die aus Quellen wie Waschmitteln, Haut- / Haarpflegeprodukten oder wasserfesten Materialien stammen, entstehen Siloxane. Siloxane enthalten Silizium (Si) -, Sauerstoff (O) - und Methylgruppen (CH<sub>3</sub>-) und werden sowohl in ihrer zyklischen als auch in ihrer linearen Molekülstruktur erzeugt. Typische Siloxane, die in Deponiegas/Biogas von Abwässern gefunden werden sind Hexamethyldisiloxan (L2) oder Decamethylcyclopentasiloxan (D5).

Sofern der Abfall Zitrusfrüchte (z.B. Orangen), Nadelbäume (z.B. Pinien), oder Kräuter (z.B. Rosemarie, Lorbeer, Thymian, Minze und Eukalyptus) enthält, werden während des Gährprozesses Terpene freigesetzt. Bekannte Terpenes sind z.B. Cymol, Limonen und Pinien.

## Technischer Hintergrund

Deponie-/Biogas aus Klärschlamm o.ä. können aufbereitet und in das Erdgasnetz eingeleitet oder als Brennstoff in Stromerzeugungsanlagen verbrannt werden. Probleme treten auf, wenn die Menge an Siloxanen im Gasstrom ein kritisches Niveau überschreitet. Während des Verbrennungsprozesses in den Motoren kann Silizium als SiO<sub>2</sub>-Sand ausfallen, der an den Innenflächen von Motoren und insbesondere beweglichen Teilen wie Ventilen und / oder Kolben haftet und diese beschädigt.

Daher muss die Konzentration von Siloxanen im Gas kontrolliert und unter einem Höchstwert gehalten werden. Die Gasqualitätskriterien wurden in EN 16723-1 & 2 mit einem Höchstgehalt für die Gesamtmenge an Silizium (Si) von 0,3-1 mg / m<sup>3</sup> festgelegt.

Neben den Siloxanen ist es ebenso wichtig, Terpene im Biogas zu vermeiden. Der Grund dafür ist, daß diese den Geruch von Odorierungsmitteln wie THT maskieren, die dem in Haushalten verwendeten Erdgas zugesetzt werden.



Abbildung 1: Biogasanlage schematisch

Um den optimalen Zeitpunkt für einen Filterwechsel zu ermitteln, ist das **GC-IMS-SILOX** ein geeignetes Messgerät, das im Online-Überwachungsmodus 24/7 den Gehalt an Siloxanen, „Total Si“ und Terpenen bestimmt. Dies ermöglicht es dem Benutzer, einen Anstieg der Substanzkonzentrationen sehr früh zu bemerken, und ist daher ein sehr nützliches Instrument, um Systemausfälle bei minimalen Kosten zu vermeiden.



### Vorteile des GC-IMS-SILOX zur präzisen vor-Ort Analyse von Siloxanen:

#### •Standard:

-ASTM D-8455 22

#### •Sensitivität:

-2-fache Trennung: GC sowie IMS

-Nachweisgrenze von Siloxanen: ~0,03 mg/m<sup>3</sup>

#### •Einfach zu bedienen:

-Manuelle Messungen mittels 'Ein-Klick' Menü

-Vollautomatisches on-line Monitoring (24/7)

-Automatischer Datentransfer

#### •Kurze Messzeit:

-Zwischen 20 und 60 Minuten

#### •Niedrige Betriebskosten:

-Benötigt lediglich Strom und Stickstoff (5.0)

#### • EU-Patent

-EP 2 798 343 B1

Bisher besteht die übliche Methode zur Überwachung der Siliziummenge darin, eine Gasprobe mit einem Probenbeutel zu nehmen und in einem entlegenen Labor unter Verwendung von Thermodesorption plus Gaschromatographie-Massenspektrometrie (TD GC-MS) gem. nach EN ISO 16017-1: 2000 analysieren zu lassen. Diese Labortests sind jedoch äußerst ineffizient, da die Betreiber unter einer erheblichen Informationsverzögerung hinsichtlich des Filterdurchbruchs und der Gasqualität leiden. Aufgrund der hohen Kosten für Filtermaterial sollten diese maximal genutzt werden. Entscheidungen bzgl. Filterwechsel müssen innerhalb von Stunden getroffen werden, um die Motoren zu schützen und die Anlage innerhalb des spezifizierten Bereichs hinsichtlich der Gasqualität zu betreiben.

Das **GC-IMS-SILOX** von G.A.S. (Abbildung 2) ermöglicht einen **einfachen** und **zuverlässigen** Test vor Ort, bei dem eine 24/7 online-Überwachung von Siloxanen bzw. „Total Si“ (Si) auch bei **niedrigsten Konzentrationen** gewährleistet wird. Ferner ermöglicht es die Überwachung der Terpenkonzentrationen.



Abbildung 2: GC-IMS-SILOX

### Konfiguration / Set-up

Mit dem GC-IMS-SILOX ist es möglich, Siloxane vor Ort zu testen (Abbildung 3), bei dem ein Bypass verwendet wird, der direkt mit der Gasleitung verbunden ist. Die Probe wird von einer integrierten Pumpe in das Instrument gesaugt und strömt durch ein 6-Wege-Ventil in die Probenschleife. Durch (automatisches) Schalten des Ventils befördert das Trägergas die Probe für die erste (Matrix-) Trennung in die chromatographische Säule, bevor es für die zweite Separation in das IMS geleitet wird (gleichzeitig eluierende Verbindungen werden so getrennt). Dieser Aufbau garantiert die genaue Bestimmung auch bei niedrigsten Konzentrationen. Die Gesamtlaufzeit für die Analyse ist substanzabhängig und dauert bis zu max. 60 Minuten (bei typischen Laufzeiten von 20 bis 40 Minuten).



Abbildung 3: GC-IMS-SILOX on-site in einer Deponiegasanlage

Das System wird mit Testgasen kalibriert, die von zertifizierten Permeationsröhrchen in einem Ofen erzeugt sowie durch ein zertifiziertes Testgas aus einer Flasche doppelt überprüft werden. Für höchste Genauigkeitsanforderungen verfügt das System ferner über eine integrierte und benutzerfreundliche Einpunkt-Kalibrierfunktion. Mit zertifiziertem Prüfgas kann der Kunde das System vor Ort nachkalibrieren. Terpene werden nicht kalibriert und in 'arbitrary units' (A.U.) angegeben. Die Testparameter des GC-IMS-SILOX sind in Tabelle 1 aufgeführt.

<b>Technologie</b>	<b>Gaschromatographie-Ionenbililitätsspektrometrie (GC-IMS)</b>
<b>Ionisierung</b>	<b>Tritium – Unter Freigrenze in EURATOM / US NRC-Lizenz</b>
<b>Betriebsgas</b>	<b>Stickstoff 5.0</b>
<b>Carrier-Gas</b>	<b>5 - 15 mL/min. (Flußrampe)</b>
<b>Drift-Gas</b>	<b>150 mL/min.</b>
<b>GC-Säule</b>	<b>MXT 5: (5% Diphenyl, 95 % dimethyl polysiloxane)</b> <b>30m x 0.32mm x 1.0µm</b>
<b>Säulentemperatur</b>	<b>80°C</b>
<b>IMS-Temperatur</b>	<b>65°C</b>
<b>Probenschleifen-Volumen</b>	<b>1000 µL</b>
<b>Pumpe</b>	<b>150 mL/min</b>

Tabelle 1: Konfiguration / Set-up

## Bedienung und Ergebnisse

Das GC-IMS-SILOX wird permanent mit Stickstoff (Qualität 5,0) gespült, der von einer Flasche oder einem Stickstoffgenerator geliefert wird, um seine Sauberkeit und damit seine Empfindlichkeit sicherzustellen. Alle Messergebnisse werden auf dem Touchscreen-Display angezeigt (Abbildung 4). Der ebenso verfügbare online Monitoring-Modus ermöglicht das Festlegen und automatische Auslösen von Messungen in benutzerdefinierten Intervallen. In der Regel wird „Total Si“ (Gesamtsilizium) als Ergebnis via Stromschleife oder MODBUS (TCP) zur Prozessüberwachung an einen Kontrollraum übertragen.

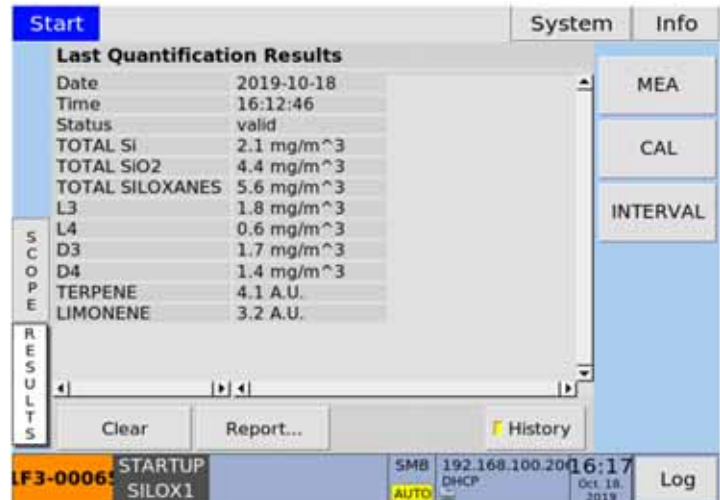


Abbildung 4: GC-IMS-SILOX Ergebnisanzeige. L2, L4, D4 und D5 werden angezeigt wie auch Ihre Gesamtsumme, Siliziumdioxid und Silizium gesamt. Terpen- und Limonenkonzentration werden in A.U. ausgegeben.

## Datenauswertung

Die einzelnen Siloxane zeigen eine charakteristische Retention und zusätzlich spezifische Driftzeiten in den IMS-Spektren (Abb.5). Das GC-IMS-SILOX gibt den Gehalt an einzelnen Siloxanen sowie den gemäß spezifischer Molmasse bestimmten Gehalt an Gesamtsilizium in der Gasprobe an. Im System hinterlegt ist eine Mehrpunktkalibrierung (Abb. 6), die eine genaue Umwandlung von IMS-Signalen aus definierten Bereichen im Chromatogramm in Siloxankonzentrationen gewährleistet. Auf Anfrage kann auch Limonen und die Summe an Terpenen in 'arbitrary units' (A.U.) bestimmt und 'reportet' werden (Abb.4). Abb.7 zeigt drei GC-IMS-Fingerabdrücke, von denen der erste links ein in N<sub>2</sub> verdünntes Testgasgemisch aus L2, L3, D4, L4 und D5 ist. Die als topografischer Plot dargestellten Substanz-„Fenster“ werden durch rote Rechtecke angezeigt. Neben dieser Laborprobe werden die Ergebnisse von echten Biogasproben gezeigt, die nach Gasreinigung, Siloxankondensation und Filtration mit Aktivkohle gemessen wurden. Dank der hohen Detektorempfindlichkeit können die restlichen Siloxane identifiziert und quantifiziert werden. Die beiden realen Proben wurden mit einem Unterschied von 10 Tagen und aus demselben organischen Abfall entnommen. Alle Signale von Siloxanen (rot markiert) und Terpenen (gelb markiert) sind von anderen flüchtigen Stoffen getrennt. Insbesondere der Anstieg von D4 zeigt, daß der Filter gesättigt und kurz vor seinem Durchbruch ist.

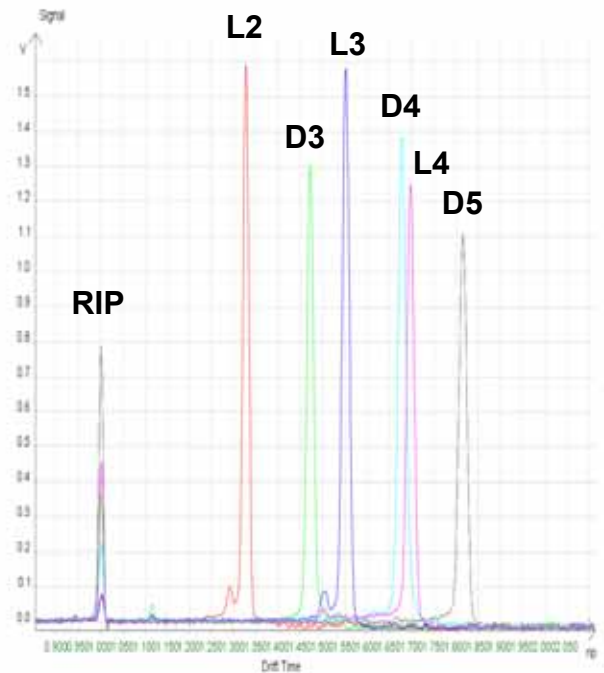


Abbildung 5: IMS-Spektren einzelner Siloxane

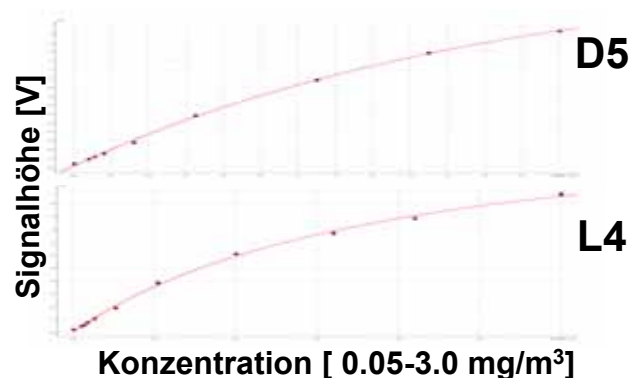


Abbildung 6: Durch den Einsatz von zertifizierten Permeationsröhrchen und -instrumenten werden definierte Gasverdünnungen erzeugt, mittels derer Mehrpunktkalibrierungen von z.B. D5, L4 erstellt werden.

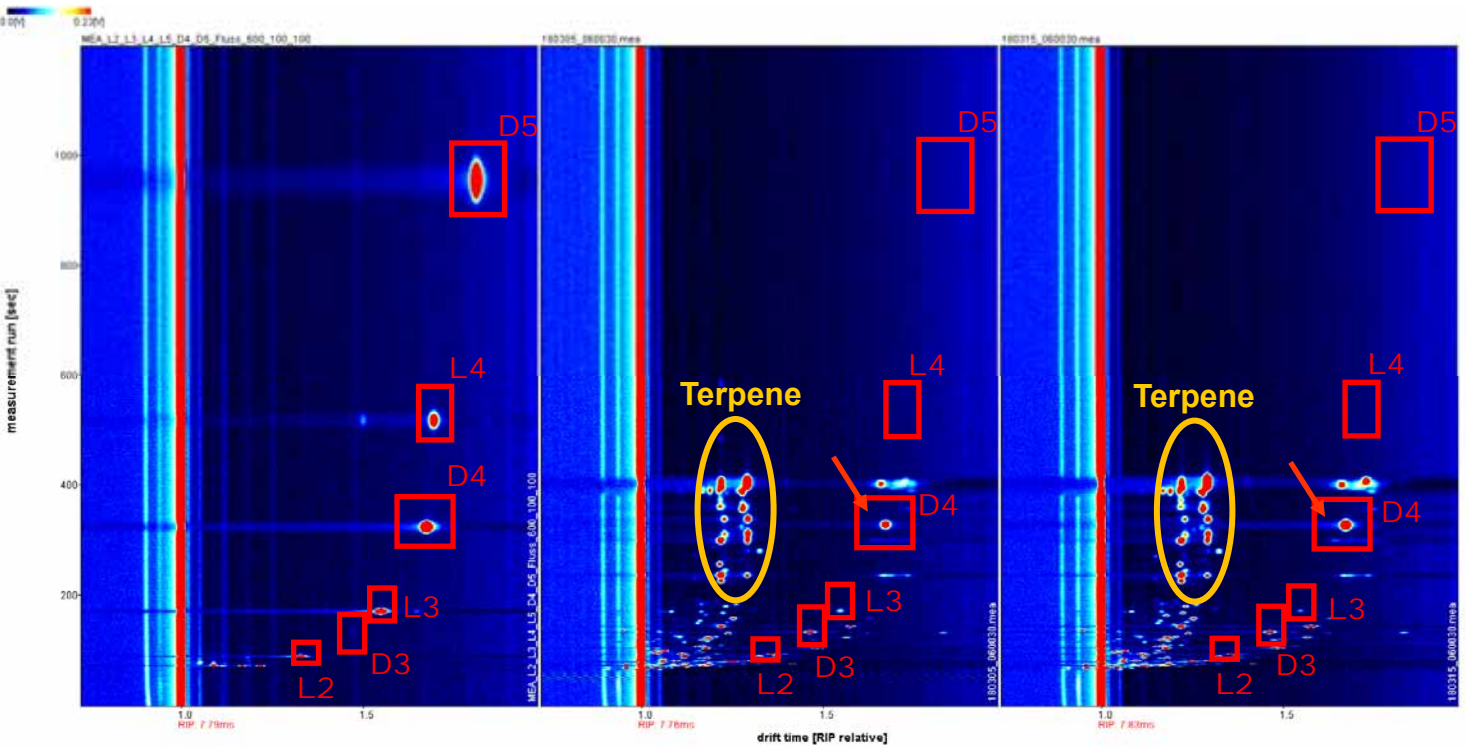


Abbildung 7: GC-IMS Chromatogramme in zertif. Kalibriergas (N<sub>2</sub>-Matrix) (links) und Deponiegasmessungen (mitte/rechts)

Die mittlere Probe zeigt das Chromatogramm, 10 Tage vor der rechten genommen. Die Konzentration von D4 ist von 0.1 mg/m<sup>3</sup> zu 0.8 mg/m<sup>3</sup> gestiegen. Ebenso sind weitere 'Marker' angestiegen und weisen auf den bevorstehenden Filterdurchbruch hin.

## Proficiency Test

Seit einigen Jahren wurden erhebliche Anstrengungen unternommen, um Messstandards für den Siloxangehalt in Biomethan und aufbereitetes Biogas zu entwickeln. Diese Bemühungen haben das holländische National Metrology Institute, VSL motiviert, Vergleichstests zu organisieren. VSL ist ein international maßgebendes Institut im Bereich der Messtechnik. Die Tests zielen darauf ab, die Ergebnisse von Laboratorien zu bewerten, die den Gehalt an Siloxanen in Biomethan und aufbereitetem Biogas bestimmen.

**Ringversuch 2019:** Der Test wurde gemäß ISO / IEC 17043 durchgeführt.

Ein Gasmischung, das die Siloxane L2, L3, D3, D4 und D5 enthielt, wurde hergestellt und mehrmals durch GC-FID analysiert. Die Konzentration für jedes einzelne Siloxan lag zwischen 0,4 und 3,0 ppm. Die Qualität der Ergebnisse der Laboratorien wurde anhand von Z-Scores bewertet. Definition: "Ein Z-Score ist die statistische Messung der Relation eines Scores zum Mittelwert einer Gruppe von Scores."

Insgesamt sieben Laboratorien haben an diesen Eignungstest teilgenommen, darunter G.A.S. mit dem GC-IMS-SILOX. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Z-Scores für jedes der 7 Laboratorien. Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass die von G.A.S. erzielten Resultate für alle untersuchten Siloxane zufriedenstellend sind.

Lab ID	L2	L3	D3	D4	D5
L001	0.13	-0.13	0.37	0.32	1.04
L002	-0.98	1.24	4.18	3.60	6.33
L003	3.46	1.96	0.86	-0.20	0.95
<b>G.A.S.</b>	-0.62	0.97	1.30	0.01	0.48
L005	-0.15	3.10	2.97	4.12	3.76
L006	0.56	0.84	7.15	0.03	-0.53
L007	0.16	3.47	3.21	6.77	2.44

$|Z| < 2$  Zufriedenstellende Ergebnisse  
 $2 < |Z| < 3$  Zweifelhafte Ergebnisse  
 $|Z| > 3$  Nicht zufriedenstellende Ergebnisse

Tabelle 2: Ringversuch Ergebnisse Z-scores je Teilnehmer bzgl. jedem Siloxan

## Zusammenfassung

- Das GC-IMS-SILOX ist ein Analysewerkzeug mit einer hervorragenden Selektivität und Empfindlichkeit von  $0,03 \text{ mg/m}^3$  (5 ppb) zur genauen Quantifizierung der einzelnen Siloxane L2, L3, L4, L5, D3, D4, D5 und D6 in Deponie-/Biogas von Klärschlamm (TMS und andere siliziumhaltige Verbindungen auf Anfrage).
- Kalibrierungen des Systems bezüglich des Gesamtsiliziumgehalts sind von  $0,1$  bis  $5 \text{ mg/m}^3$  verfügbar und decken damit den relevanten Bereich von  $0,3$  bis  $1,0 \text{ mg/m}^3$  ab (gemäß EN 16723-1 & 2). Auf Anfrage können andere Messbereiche implementiert werden.
- Limonen und andere Terpene werden in arbitrary units (A.U.) ausgegeben.
- Das System wird entweder manuell mit einem Ein-Klick-Menü bedient oder arbeitet vollautomatisch. Es ist robust und auch sonst geeignet, um direkt vor Ort installiert zu werden. Dies ermöglicht die kontinuierliche (24/7) Überwachung des Siloxangehalts innerhalb des Deponiegases bzw. Biogases aus Klärschlamm und ein Filterdurchbruch kann in einem sehr frühen Stadium mittels üblicher Protokolle angezeigt werden.
- Auf diese Weise kann die Lebensdauer der Stromerzeugungsaggregate verlängert und teure Investitionen wie auch Stillstandzeiten vermieden werden. Das Filtermaterial kann in seiner Gesamtheit genutzt und verfrühte Wechsel vermieden werden.

### Kontakt:

G.A.S. Gesellschaft fuer analytische Sensorsysteme mbH

Otto-Hahn-Str. 15, 44227 Dortmund

Tel.: 0231 9742 6550

Mail: [info@gas-dortmund.de](mailto:info@gas-dortmund.de)

Website: [www.gas-dortmund.de](http://www.gas-dortmund.de)

