

**LASOS Lasertechnik GmbH &
Leibniz Institut für Photonische Technologien (IPHT)
in Jena**

**Effizienzsteigerung und Umweltschutz beim Betrieb von Biogasanlagen mittels
miniaturisierter Multigas-Sensorik (BioSens)**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 32364/01 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dr. Marco Koschorreck, Max Dorn (M.Sc.), Dr. Gabler (LASOS)
Dr. Frosch (IPHT)

Dezember 2016

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	32364/01	Referat	21	Fördersumme	124.000€
----	-----------------	---------	-----------	-------------	-----------------

Antragstitel Effizienzsteigerung und Umweltschutz beim Betrieb von Biogasanlagen mittels miniaturisierter Multigas-Sensorik

Stichworte Raman-Gassensor, Multigas-Sensorik

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
12 (+3) Monate	26.06.2015	30.09.2016	1

Abschlussbericht

Bewilligungsempfänger	LASOS Lasertechnik GmbH Herrn Dr. Jürgen Meyer Franz-Loewen-Str. 2 07745 Jena	Tel 03641 2944 100 Fax
		Projektleitung Dr. Marco Koschorreck
		Bearbeiter Dr. Marco Koschorreck Maximilian Dorn (M.Sc.)

Kooperationspartner Leibniz Institut für Photonische Technologien (IPHT)
Dr. Torsten Frosch
Albert-Einstein-Strasse 9
07745 Jena

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Für eine effiziente Regelung von Biogasanlagen sowie der Gewährleistung der Arbeitssicherheit und des Umweltschutzes soll ein neuartiger miniaturisierter Multigas-Sensor für die quantitative Paralleldetektion ausbeuterelevanter Prozessgase entwickelt und an Biogasanlagen im Labormaßstab getestet werden. Durch geschickten Aufbau des optischen Resonators kann mit diesem kleinen Raman-Gasgerät die gleiche Leistungsfähigkeit erzielt werden, die sonst nur mit einem viel größeren und leistungsstärkeren Laseraufbau erreicht wird. Dadurch sind energieeffiziente, kompakte und damit auch transportable Systeme möglich. Solch ein neuartiger Multigas-Sensor ist noch nicht kommerziell erhältlich.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

LASOS und IPHT werden in enger Abstimmung die Methodik für die Raman-spektroskopische Multigasanalyse an Biogasanlagen konzipieren und einen miniaturisierten, robusten und leistungsstarken Multigas-Sensor entwickeln. Das Vorhaben ist in mehrere Abschnitte gegliedert. Im Abschnitt 1 wird die Entwicklung eines passgenauen optischen Resonators mit passiver Resonanzüberhöhung durch LASOS angestrebt. Dieser Resonator stellt die Kernkomponente des Raman-Gassensors dar. Parallel hierzu wird das IPHT mithilfe der ausgezeichneten Kompetenz auf dem Gebiet der Raman-Multigassensorik und der Ausstattung an verschiedenen Labor-Systemen die Raman-spektroskopische Analyse von Biogasgemischen vornehmen, sowie die notwendigen Nachweisgrenzen und passenden Parameter für den Raman-Gassensor ableiten. Hierauf aufbauend kann LASOS den optischen Resonator verfeinern und es können die spektroskopischen Randparameter für einen miniaturisierten, robusten Gassensor für den Feldeinsatz festgelegt werden. Nach erfolgreichem Abschluss des ersten Abschnitts soll in einer zweiten Phase ein miniaturisierter, robuster Gassensor für den Feldeinsatz integriert werden und für den realen Einsatz an Biogasanlagen angepasst und getestet werden.

Die Vielseitigkeit des Sensors für die Erfassung vieler Gase, führt zu Einsparungen bei der Kalibration, die sonst für eine Kombination mehrerer Gassensoren notwendig wäre. Dieses Vorhaben kann somit einen Modellcharakter für den breiten Einsatz an Biogasanlagen aufweisen und besitzt überdies eine Übertragbarkeit auf andere Einsatzgebiete in der Landwirtschaft und der Umweltmesstechnik. Neben einer besseren Ressourcennutzung werden hiermit auch wesentliche Beiträge zur Vermeidung toxischer Gase (Arbeitssicherheit) und klimaschädlicher Gase (Umweltschutz) geleistet.

Ergebnisse und Diskussion

LASOS und IPHT haben in enger Abstimmung die Methodik für eine neuartige, effiziente Multigasanalyse an Biogasanlagen entwickelt, die auf der Raman-Spektroskopie beruht. In Phase 1 wurde die Entwicklung eines passgenauen optischen Resonators mit passiver Resonanzüberhöhung durch LASOS erzielt. Dieser Resonator stellt die Kernkomponente des Raman-Gassensors dar. Parallel hierzu wurde am IPHT eine Raman-spektroskopische Analyse von Biogasmischungen vorgenommen.

Die Aufgabe der LASOS im Rahmen des Projektes BioSens war es, einen kompakten optischen Resonator mit passiver Resonatorüberhöhung zu realisieren, der es erlaubt, Ramanspektroskopie an Gasen mit maximaler Effizienz bei minimalen technischem Aufwand, durchzuführen. Zu diesem Zweck wurden folgende Schritte unternommen. Als erstes wurden die theoretischen Grundlagen für die passive Stabilisierung einer Laserdiode auf einen optischen Resonator studiert und notwendige Simulationsroutinen programmiert. Die numerischen Simulationswerkzeuge wurden gegen ein - in der Literatur vorgestelltes Modellsystem - verglichen und daran kalibriert. Im Anschluss wurden die notwendigen optischen Komponenten – konkret die ultra-hochreflektierenden Spiegel – so gewählt und spezifiziert, dass eine optimale Leistungsüberhöhung im Resonator erreicht wird. Nach der Fertigung der hoch-reflektierenden Spiegel bei einem Optikhersteller, wurden diese mit der sogenannten ‚cavity ring-down‘ Technik auf Ihre Verluste hin vermessen. Dabei konnten Reflexionsgrade bis zu 99,9987% gemessen werden. Dies ist ein extrem hoher Wert und kann nur von wenigen Optikherstellern auf der Welt realisiert werden. Im Anschluss wurden alle Komponenten zu einem Entwicklungsmuster zusammengefügt. An diesem wurde eine resonatorinterne Leistung von mehr als 100W gemessen. Dieser Wert ist ein sehr guter Ausgangspunkt für die weitere Entwicklung. Nach diesen grundlegenden Versuchen wurde das Entwicklungsmuster in einer Form weiterentwickelt, die es erlaubt eine serienhafte Lösung zu realisieren. Dazu wurden die notwendigen Justagefreiheitsgrade ermittelt. Als Ausgangspunkt wurde das optische System mit seinen möglichen Unzulänglichkeiten simuliert, um die kritischen Parameter zu isolieren. Als Ergebnis des Projektes liegt ein kompakter Aufbau als Demonstrator vor, der es erlaubt die Eigenschaften der Lichtquelle auf Basis einer passiv-stabilisierten Laserdiode auf einen Überhöhungsresonator zu charakterisieren.

Am IPHT wurden umfangreiche Analysen zur Anwendbarkeit der Raman-Spektroskopie für die Biogasanalyse durchgeführt. Es erfolgte eine Charakterisierung der wichtigen biogenen Gase einer Biogasanlage (CH₄, CO₂, O₂, H₂, H₂S, N₂) an verschiedenen Laborsetups. Im nächsten Schritt wurde eine komplette Labor-Biogasanlage (LBGA) zur Analyse des entstehenden Biogasmischungen und für die Optimierung des Fermentationsprozesses mithilfe der Inline-Multigasanalytik konzipiert. Weiterhin erfolgte eine genaue Simulation der Multigasgemische einer Biogasanlage und die Durchführung einer Raman-spektroskopischen Multikomponentenanalyse. Hierbei wurde ein präzises Nachstellen der realen Gaszusammensetzungen einer Biogasanlage für die Sensorkalibration erzielt.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Präsentationen auf Tagungen

Raman spectroscopic gas sensing

Applied Industrial Optics (AIO), OSA Conference, Heidelberg, Germany, 2016

Eingeladener Vortrag, Torsten Frosch;

Fiber and cavity enhanced Raman spectroscopic sensing of gases and pharmaceuticals

Analytica Conference, Munich, Germany, 2016

Eingeladener Vortrag, Torsten Frosch;

Fiber enhanced Raman multi-gas spectroscopy

SCIX 2015, The Great Scientific Exchange, Providence, Rhode Island, United States, 2015

Eingeladener Vortrag, Torsten Frosch;

Enhanced Raman spectroscopy – a novel technique for versatile environmental gas analysis

15th EuCheMs International Conference on Chemistry and the Environment, Leipzig, 2015

Eingeladener Vortrag, Torsten Frosch;

Highly sensitive Raman gas spectroscopy

18th EuroAnalysis, the European Conference on Analytical Chemistry, Bordeaux, France, 2015

Eingeladener Vortrag, Torsten Frosch;

Fiber and cavity enhanced Raman spectroscopic analysis of breath and environmental gases
8th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS), Wien, 2015
Vortrag, Torsten Frosch;

Fazit

Nach dem erfolgreichen Abschluss von Projektphase 1 könnte in einer Phase 2 ein miniaturisierter, robuster Gassensor für den Feldeinsatz entwickelt und für den realen Einsatz an Biogasanlagen angepasst und getestet werden. Somit könnte eine schnelle Inline-Multigas-Sensorik zur parallelen Detektion von CH₄, CO₂, O₂, H₂, H₂S, N₂ zur Verfügung stehen, die eine effiziente Anlagensteuerung und Produktanalyse ermöglicht sowie zur Vermeidung einer Freisetzung umweltschädlicher Gase beiträgt.

Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • <http://www.dbu.de>

Inhaltsverzeichnis

Projektkennblatt	2
1 Zusammenfassung	8
2 Einleitung.....	9
3 Grundprinzip eines Resonator basierten Raman-Gassensors.....	12
3.1 Linearer Aufbau	12
4 Numerische Simulationen	13
4.1 Vergleich mit Resultaten aus Veröffentlichung von King & Pitarro	14
4.2 Resultate des Linearen Aufbaus.....	15
5 Entwicklungsmuster einer Raman-Gassensors Lichtquelle.....	16
5.1 Vorbetrachtungen - Kurzzeitdynamik	16
5.1.1 Linearer Aufbau	17
5.1.2 Vermessung hochreflektierender Spiegel	19
5.1.3 V-Aufbau	21
5.2 Realisierung des Entwicklungsmusters.....	23
5.2.1 Charakterisierung der optischen Komponenten	23
5.2.2 Messung der Resonatorüberhöhung.....	24
6 Eingrenzung der zur Justage nötigen Freiheitsgrade	29
6.1 Simulation der opto-mechanischen Toleranzen	29
6.1.1 Theorie	29
6.1.2 Simulation der opto-mechanischen Toleranzen	31
7 Konstruktionen eines kompakten Aufbaus	35
7.1 Der Raman Gas Sensor.....	35
7.2 Konstruktion für das Führen der GRIN-Linsenfassung.....	36
7.3 Vorrichtung für das vertikale Halten des Raman-Gassensors	36
7.4 Einsammeloptik für das Raman gestreute Licht	37
7.4.1 Geometrische Betrachtungen	38
7.4.2 Spektrale Anforderungen für das Linsensystem.....	39
7.4.3 Überlegungen für das Spektrometer	39
8 Raman-spektroskopische Analyse der auftretenden biogenen Gase einer Biogasanlage 41	
9 Konzeption einer Labor-Biogasanlage (LBGA)	44
9.1 Wichtige Prozessparameter einer Biogasanlage.....	44
9.2 Wichtige Prozessparameter einer Laborbiogasanlage	44

9.3	Aufbau und Funktionsbeschreibung.....	45
10	Simulation der Multigasgemische einer Biogasanlage.....	47
10.1	Zeitliches Ansprechverhalten der Raman-Gassensorik bei Multigas-gemischen....	47
10.2	Simulation: Anfahren eines Bioreaktors	52
11	Fazit	56
12	Literaturverzeichnis	58

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schematischer Aufbau der passiven Laserstabilisierung mittels eines linearen Aufbaus.	13
Abbildung 2:	Simulierter Aufbau aus King&Pitarro	15
Abbildung 3:	Vergleich Simulationen von King&Pitarro (links) und in dieser Arbeit (rechts) .	15
Abbildung 4:	Resultate der Simulationen für Laserdiode mit 8° Divergenzwinkel	16
Abbildung 5:	Resultate der Simulationen für Laserdiode mit 22° Divergenzwinkel	16
Abbildung 6:	Schematische Darstellung des CRD Messplatzes.....	17
Abbildung 7:	Rayleighstreuung der umlaufenden Resonatormode. Die zirkulierende Leistung ist ungefähr 1W! (Die Farben wurden nicht nachbearbeitet!!!).....	19
Abbildung 8:	Zeitlicher Verlauf der Resonatorleistung für einen Spiegel aus der Charge WO25752.	20
Abbildung 9:	Zeitlicher Verlauf der Resonatorleistung für einen Spiegel aus der Charge WO29129. Die Einkoppelte Leistung ist viel höher als bei den alten Spiegeln.	20
Abbildung 10:	Schematische Abbildung des V-Aufbaus aus der Originalveröffentlichung von Dahmani et al.....	21
Abbildung 11:	Laboraufbau zur CRD Messung in V-Form mit einem Brewster Fenster im Resonator.	21
Abbildung 12:	Direkter Vergleich der Resonatorverluste. Links: ohne Brewster-Fenster (BF); Mitte: mit einem Azeton-gereinigtem BF; Rechts: mit einem von Optics Balzers "beschichtungsfertig"-gewaschenem BF.	22
Abbildung 13:	Finaler Laboraufbau mit den super HR Spiegeln. Die rot-lila Linie ist die Rayleigh-Streuung der resonator-internen Laserstrahlung (die Farben sind nicht korrigiert).	23
Abbildung 14:	Cavity ring down Messung der super-HR Spiegel.....	23
Abbildung 15:	Links: Simulation der Leistungsüberhöhung für die slow-axis mit einer Divergenz von 8°. Rechts: Schnitte durch 2D Graph bei konstantem Abstand Laserdiode - GRIN Linse.	24
Abbildung 16:	: Links: Simulation der Leistungsüberhöhung für die fast-axis mit einer Divergenz von 22°. Rechts: Schnitte durch 2D Graph bei konstantem Abstand Laserdiode - GRIN Linse.	24
Abbildung 17:	Faktor der Leistungsüberhöhung als Funktion des Abstands GRIN-Linse - PBC Spiegel (x) und Laserdiode - GRIN Linse (y) für die beiden Divergenzwinkel der slow- (links) und der fast-axis (rechts).	25
Abbildung 18:	Gemessene Leistungsüberhöhung als Funktion des Abstandes GRIN Linse - Spiegel. Für Jeden Messpunkt wurde die Justage optimiert.....	26
Abbildung 19:	Spektrum der Raman-Lichtquelle ohne spektraler Filterung.	26

Abbildung 20: Transmission/OD Spektrum vom Hersteller beigestellt.....	27
Abbildung 21: Spektrum der Raman-Lichtquelle bei Verwendung eines 1nm breiten Transmissionsfilter.....	27
Abbildung 22: Transmission/OD Spektrum vom Hersteller beigestellt.....	28
Abbildung 23: Spektrum der Raman-Lichtquelle bei Verwendung eines 0,3nm breiten Transmissionsfilter.....	28
Abbildung 24: Messung der Leistungsstabilität	29
Abbildung 25: Schema für ein versetztes ABCD-System	30
Abbildung 26: Normalisiert Leistungsüberhöhung als Funktion der Winkelverkippen in mrad	31
Abbildung 27: Normalisiert Leistungsüberhöhung als Funktion der Laterale Verschiebungen in μm der GRIN-linse	32
Abbildung 28: axialer Versatz der GRINlinse beim Laboraufbau.....	32
Abbildung 29: experimentell ermittelter axialer Versatz der GRINlinse bei $d_{2\text{cav}} \approx 90\text{mm}$..	33
Abbildung 30: Normalisiert Leistungsüberhöhung als Funktion der Winkelverkippen für Entwicklungsmuster	33
Abbildung 31: Normalisiert Leistungsüberhöhung als Funktion der lateralen Verschiebungen des Entwicklungsmusters	34
Abbildung 32: axialer Versatz der GRINlinse beim Entwicklungsmuster	34
Abbildung 33: Schnitt des Aufbaus der Lichtquelle für den Raman-Gassensor.....	35
Abbildung 34: Links: Greifer für GRIN-Linse, Recht: Greifer bei Justage der GRIN Linse vor Lasodiode.....	36
Abbildung 35: Demonstrator der Lichtquelle für erste Labortests.....	37
Abbildung 36: Kugelabschnitt eines Kugelkörpers	38
Abbildung 37: Detektionseffizienzen, Links: als Funktion der Detektorbreite, Rechts: als Funktion des Detektorabstandes (Details siehe Text).....	39
Abbildung 38: Simulation zur Optimierung der Einkoppellinsen in ein Spektrometer.....	40
Abbildung 39: Darstellung der Raman-Spektren von Stickstoff	41
Abbildung 40: Darstellung der Raman-Spektren von Sauerstoff	41
Abbildung 41: Darstellung der Raman-Spektren von Kohlendioxid	42
Abbildung 42: Darstellung der Raman-Spektren von Methan.....	42
Abbildung 43: Darstellung der Raman-Spektren für einzelne biogene Gase	43
Abbildung 44: Konzeption einer Laborbiogasanlage	45
Abbildung 45: Messgrößen und Sensoren der Laborbiogasanlage	47
Abbildung 46: Abgebildet sind die Konzentrationen der einzelnen Gase im synthetischen Biogasgemisch. Es ist zu erkennen, dass alle Gase sehr gut simultan zu quantifizieren waren. Die eingestellten Konzentrationsänderungen sind als deutliche Stufen im Raman- Spektrum	48
Abbildung 47: Genauerer Ausschnitt einer Änderung der Gaskonzentrationen eines synthetischen Biogasgemisches.....	49
Abbildung 48: Darstellung der Raman-Spektren der Konzentrationsänderungen des synthetischen Biogasgemisches.....	50
Abbildung 49: Konzentrationswerte der Biogasgemische (Abb. 41)	50
Abbildung 50: Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Raman-Spektren der Konzentrationsänderungen des synthetischen Biogasgemisches.....	51

Abbildung 51: Spektrale Analyse der Biogas-Simulation mit steigender Methankonzentration. Jede Konzentrationsstufe wurde für eine Minute gehalten mit einer maximalen Schrittweite von 1%.....	51
Abbildung 52: Biogassimulation (Simulation eines typischen Konzentrationsverlaufs während eines Biogas Fermentationsprozesses)	53
Abbildung 53: Konzentrationsverlauf von N ₂ während eines simulierten Biogas Fermentationsprozesses)	54
Abbildung 54: Konzentrationsverlauf von CO ₂ während eines simulierten Biogas Fermentationsprozesses.....	54
Abbildung 55: Raman-spektroskopische Analyse von entstandenem Methan in einem Biogasprozess in der konzipierten Laborbiogasanlage	55

Begriffs- und Abkürzungsverzeichnis

BHKW	Blockheizkraftwerk
BF	Brewster Fenster
BRD	Bundesrepublik Deutschland
CRD	Cavity Ring Down
EEG	Erneuerbare-Energien-Gesetz
GRIN	Gradienten-Index-Linsen
IC	Intra Cavity
IPHT	Leibniz-Institut für Photonische Technologien
LASOS	LASOS Lasertechnik GmbH
LBGA	Laborbiogasanlage

1 Zusammenfassung

LASOS und IPHT haben in enger Abstimmung die Methodik für eine neuartige, effiziente Multigasanalyse an Biogasanlagen entwickelt, die auf der Raman-Spektroskopie beruht. In Phase 1 wurde die Entwicklung eines passgenauen optischen Resonators mit passiver Resonanzüberhöhung durch LASOS erzielt. Dieser Resonator stellt die Kernkomponente des Raman-Gassensors dar. Parallel hierzu wurde am IPHT eine Raman-spektroskopische Analyse von Biogasgemischen vorgenommen.

Die Aufgabe der LASOS im Rahmen des Projektes BioSens war es, einen kompakten optischen Resonator mit passiver Resonatorüberhöhung zu realisieren, der es erlaubt, Raman-Spektroskopie an Gasen mit maximaler Effizienz bei minimalen technischem Aufwand, durchzuführen. Zu diesem Zweck wurden folgende Schritte unternommen. Als erstes wurden die theoretischen Grundlagen für die passive Stabilisierung einer Laserdiode auf einen optischen Resonator studiert und notwendige Simulationsroutinen programmiert. Die numerischen Simulationswerkzeuge wurden gegen ein - in der Literatur vorgestelltes Modellsystem - verglichen und daran kalibriert. Im Anschluss wurden die notwendigen optischen Komponenten – konkret die ultra-hochreflektierenden Spiegel – so gewählt und spezifiziert, dass eine optimale Leistungsüberhöhung im Resonator erreicht wird. Nach der Fertigung der hoch-reflektierenden Spiegel bei einem Optikhersteller, wurden diese mit der

sogenannten ‚cavity ring-down‘ Technik auf Ihre Verluste hin vermessen. Dabei konnten Reflexionsgrade bis zu 99,9987% gemessen werden. Dies ist ein extrem hoher Wert und kann nur von wenigen Optikerherstellern auf der Welt realisiert werden. Im Anschluss wurden alle Komponenten zu einem Entwicklungsmuster zusammengefügt. An diesem wurde eine resonatorinterne Leistung von mehr als 100W gemessen. Dieser Wert ist ein sehr guter Ausgangspunkt für die weitere Entwicklung. Nach diesen grundlegenden Versuchen wurde das Entwicklungsmuster in einer Form weiterentwickelt, die es erlaubt eine serienhafte Lösung zu realisieren. Dazu wurden die notwendigen Justagefreiheitsgrade ermittelt. Als Ausgangspunkt wurde das optische System mit seinen möglichen Unzulänglichkeiten simuliert, um die kritischen Parameter zu isolieren. Als Ergebnis liegt ein kompakter Aufbau als Demonstrator vor, der es erlaubt die Eigenschaften der Lichtquelle, auf Basis einer passiv-stabilisierten Laseriode, auf einen Überhöhungsresonator zu charakterisieren.

Am IPHT wurden umfangreiche Analysen zur Anwendbarkeit der Raman-Spektroskopie für die Biogasanalyse durchgeführt. Es erfolgte eine Charakterisierung der wichtigen biogenen Gase einer Biogasanlage (CH₄, CO₂, O₂, H₂, H₂S, N₂) an verschiedenen Laborsetups. Im nächsten Schritt wurde eine komplette Labor-Biogasanlage (LBGA) zur Analyse des entstehenden Biogasgemisches und für die Optimierung des Fermentationsprozesses mithilfe der Inline-Multigasanalytik konzipiert. Weiterhin erfolgte eine genaue Simulation der Multigasgemische einer Biogasanlage und die Durchführung einer Raman-spektroskopischen Multikomponentenanalyse. Hierbei wurde ein präzises Nachstellen der realen Gaszusammensetzungen einer Biogasanlage für die Sensorkalibration erzielt.

Nach dem erfolgreichen Abschluss von Projektphase 1 könnte in einer Phase 2 ein miniaturisierter, robuster Gassensor für den Feldeinsatz entwickelt und für den realen Einsatz an Biogasanlagen angepasst und getestet werden. Somit könnte eine schnelle Inline-Multigas-Sensorik zur parallelen Detektion von CH₄, CO₂, O₂, H₂, H₂S, N₂ zur Verfügung stehen, die eine effiziente Anlagensteuerung und Produktanalyse ermöglicht sowie zur Vermeidung einer Freisetzung umweltschädlicher Gase beiträgt.

2 Einleitung

Die Erzeugung und wirtschaftliche Verwertung von Biogas stellen einen wesentlichen Beitrag zur verstärkten Nutzung erneuerbarer Energien dar (in der BRD entspricht die Biogasproduktion in 2014 ca. 20% der Erdgasimporte aus Russland, mit einem Potenzial auf 50%). Für die effiziente Anlagensteuerung, Produktanalyse und zur Vermeidung einer Freisetzung umweltschädlicher Gase, ist die schnelle Inline-Multigas-Sensorik zur parallelen Detektion von CH₄, CO₂, O₂, H₂, H₂S, N₂, etc. erforderlich.

Tabelle 1: Biogas besteht aus einem komplexen Gasgemisch (1 Vol% = 10.000 ppm)

Bestandteil	Konzentration
Methan (CH ₄)	50 bis 75 Vol%
Kohlendioxid (CO ₂)	25 bis 45 Vol%

Wasserdampf (H ₂ O)	2 (bei 20°C) bis 7 Vol% (bei 40°C)
Schwefelwasserstoff (H ₂ S)	20 bis 20.000 ppm
Stickstoff (N ₂)	< 2 Vol%
Sauerstoff (O ₂)	< 2 Vol%
Wasserstoff (H ₂)	<1 Vol%
Ammoniak (NH ₃)	Spuren
Kohlenmonoxid (CO)	Spuren

Eine wesentliche Aufgabe für die Gassensorik besteht in der schnellen Inline-Produktanalyse und Regelung des Fermentationsvorganges [1] und somit des Methan- und Energiegehalts des Biogases. Nach der Einbringung der Biogasrohstoffe (Energiepflanzen wie Mais, Roggen, Rüben, usw.; Gülle, Mist, Bioabfall, etc.) steigt der Methangehalt im Fermenter zunächst schnell an und fällt nach Fortschreiten der Fermentation wieder ab. Mithilfe einer Inline-Gasanalyse, die die benannten Gase parallel detektiert, werden Schwankungen des Biogasenergiegehaltes durch die Regelung frischer Rohstoffzufuhr im Rhythmus weniger Stunden ausgeglichen und somit eine gleichbleibende hohe Biogasqualität gewährleistet. Je nach Art und Zusammensetzung der eingesetzten Rohstoffe schwankt die Methanausbeute zwischen 50 und 70%. Bei hohen Methangehalten kann diese „Überfütterung“ zum Absinken des pH-Wertes im Fermenter und damit zu einem „Umkippen“ der Ökologie mit einem kompletten Stopp des Fermentationsprozesses führen. Das daraufhin notwendige Entleeren und Neuanfahren der Biogasanlage verursacht Arbeitsausfälle von bis zu zehn Wochen. Um dies zu vermeiden, ist eine schnelle und sichere Inline-Gasanalyse und Prozessregelung Voraussetzung.

Schon während des Startprozesses der Fermentation sind darüber hinaus im Fermenter die Konzentrationen von Sauerstoff und Stickstoff zu messen. Die genau dosierte Zufuhr von Sauerstoff reduziert mittels oxidierender Mikroorganismen den Gehalt an Schwefelwasserstoff im Fermenter. Andererseits dürfen wiederum keine zu großen Mengen Sauerstoff in den Fermenter gelangen, um den anoxischen Fermentationsprozess nicht zu stören oder diesen sogar zum Erliegen zu bringen. Schwefelwasserstoff tritt vor allem durch die Umsetzung tierischer Rohstoffe (Gülle) auf. Die Reduzierung des H₂S-Gehalts ist sehr wichtig, da dieses Gas bei höheren Konzentrationen durch seine korrosiven Eigenschaften Gasturbinen und Gasmotoren zerstört. Außerdem ist ein Monitoring der H₂S-Konzentration aus Sicherheitsgründen notwendig, da dieses bereits bei Konzentrationen im Promillebereich zur Atemlähmung und sogar zum Tod führen kann. Neben Gründen der Prozessoptimierung der Biogasgewinnung selbst ist wegen des Klima- und Umweltschutzes sowie der Anlagen- und Arbeitsplatzsicherheit eine gasesmesstechnische Überwachung der Umgebung der Biogasanlage erforderlich. Zu überwachende Gase sind hier neben H₂S, die giftigen Gase CO und NH₃ sowie das Treibhausgas CH₄. Darüber hinaus können bisher an Biogasanlagen keine N₂-Messungen durchgeführt werden, da passende Sensorlösungen fehlen. Eine genaue Quantifizierung der N₂ Konzentrationen würde jedoch eine wesentlich stabilere totale Gasbilanzierung ermöglichen und somit zur Prozessstabilität und besseren Substratverwertung beitragen. Insgesamt besteht für die effiziente Regelung einer

Biogasanlage als auch für die Gewährleistung von Arbeitssicherheit und Umweltschutz die Notwendigkeit die komplexe Multigaszusammensetzung (bestehend aus u.a. CH₄, CO₂, O₂, H₂, H₂S, N₂, CO, NH₃) schnell, parallel und kontinuierlich in einem großen Dynamikbereich quantitativ zu analysieren.

Zurzeit können diese wichtigen Forderungen nur unbefriedigend oder nicht erfüllt werden, da keine parallel detektierende Inline-Gasmesstechnik verfügbar ist. Realisierter Stand der Technik ist die Kombination einer Vielzahl einzelner Gassensoren. Diese herkömmliche Kombinationstechnik leidet unter unterschiedlichen Sensorcharakteristika (Kalibrations- und Wartungseigenschaften, Querempfindlichkeiten, Sättigungsverhalten und möglicher Sensorvergiftung). Konventionell werden der Methan- und Kohlendioxidgehalt des Biogases mittels NDIR-Absorption-Messtechnik bestimmt. Der ebenfalls praktizierte Einsatz von Wärmeleitfähigkeitsdetektoren hat sich als unzureichend herausgestellt, da die Wärmeleitfähigkeit von z.B. CO₂/CH₄-Gemischen keine quantitative Zuordnung zu Konzentrationsverhältnissen zulässt und zusätzlich durch starke Querempfindlichkeiten beim Auftreten weiterer Gase (bspw. Sauerstoff) noch stärker verfälschte Messergebnisse liefert. Weiterhin verwendete Sensoren auf Basis der Absorptions-Messtechnik sind prinzipiell nicht für die Quantifizierung der wichtigen Gase Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff geeignet. Die genaue Dosierung von Sauerstoff (Oxidation von H₂S beim Anfahren) und dessen Abwesenheit (anoxische Fermentationsprozesse) kann zwar mittels paramagnetischer Sensoren erfolgen, diese sind allerdings durch ihren Aufbau aus beweglichen Teilen sehr stoßempfindlich und daher wenig praxistauglich. Eine Alternative für die O₂-Sensorik stellen elektrochemische Sensoren dar, die jedoch durch die schnell auftretende Verarmung an Elektrolyten nicht zur kontinuierlichen Gasanalyse geeignet sind. Insbesondere beim Vorhandensein von H₂S weisen elektrochemische Sensoren Messabweichung von bis zu 50% auf bzw. werden bei H₂S-Konzentrationspitzen irreversibel zerstört. Die weiteren wichtigen Gase H₂, N₂, CO und NH₃ werden zurzeit an Biogasanlagen gar nicht erfasst.

Die Zielstellungen des Vorhabens sind die Entwicklung und Testung eines robusten, energieeffizienten, miniaturisierten Multigas-Sensors für die Regelung von Biogasanlagen und somit einer effizienteren Nutzung regenerativer Rohstoffe. Eine Erhöhung und bessere Regelung des Methangehalts von Biogasanlagen kann zu einer deutlichen Kosteneinsparung führen. Durch Reduzierung des H₂S-Gehalts können längere Laufzeiten des Blockheizkraftwerks erzielt werden. Ein derartiger Multigas-Sensor ist innovativ, zurzeit nicht kommerziell erhältlich und wird somit bisher nicht an Biogasanlagen eingesetzt. Die Vielseitigkeit des Sensors für die Erfassung vieler Gase, führt zu Einsparungen bei der Kalibration, die sonst für eine Kombination mehrerer Gassensoren notwendig wäre. Dieses Vorhaben kann somit einen Modellcharakter für den breiten Einsatz an Biogasanlagen aufweisen und besitzt überdies eine Übertragbarkeit auf andere Einsatzgebiete in der Landwirtschaft und der Umweltmesstechnik. Neben einer besseren Ressourcennutzung werden hiermit auch wesentliche Beiträge zur Vermeidung toxischer Gase (Arbeitssicherheit) und klimaschädlicher Gase (Umweltschutz) geleistet.

Hauptteil

3 Grundprinzip eines Resonator basierten Raman-Gassensors

Das Grundprinzip des Raman-Gassensors beruht auf der Nutzung der Leistungsüberhöhung in einem optischen Resonator mit hoher Güte. Bei diesem wird eine Lichtquelle in einen Resonator eingekoppelt und die vielfache Überlagerung der umlaufenden Lichtwellen führt zu einer sehr großen zirkulierenden Leistung, die bis zu 10000-20000 mal der eingekoppelten Lichtleistung entspricht. Dieses starke Lichtsignal kann benutzt werden um als Anregungsquelle für die Ramanstreuung an Gasmolekülen zu dienen.

Die Herausforderungen bei der Realisierung eines Resonatoraufbaus mit sehr hoher Güte ist die Einkopplung von genügend Licht in den Resonator. Dies kann nur mit resonantem Licht erfolgen. D.h. Licht welches genau die Wellenlänge bzw. Frequenz der Resonatoreigenmoden trifft, wird in ausreichender Menge eingekoppelt. Andere spektrale Komponenten des Lichtes werden reflektiert und können somit nicht zur zirkulierenden Leistung im Resonator beitragen. Es gibt zwei Möglichkeiten um dieses Problem zu lösen. In der ersten stabilisiert man den Resonator auf die Lichtquelle, d.h. den Laser. Diese Möglichkeit ist nur sehr begrenzt anwendbar, da man schnelle Änderungen der Laserfrequenz nur sehr bedingt mit einer Längenänderung des Resonators ausgleichen kann. Die intrinsische Trägheit eines mechanischen Aufbaus unterbindet Geschwindigkeiten schneller als einige wenige kHz. Die zweite Möglichkeit ist eine Stabilisierung der Lichtquelle auf den Resonator. Auch hier gibt es wieder verschiedene Möglichkeiten diese umzusetzen. Die von uns gewählte ist eine passive Stabilisierung der Laserwellenlänge auf den Resonator. Dabei wird sichergestellt, dass Licht welches die richtige Frequenz hat, d.h., in den Resonator eingekoppelt werden kann, wieder in die Laserdiode zurückgekoppelt wird und dort ein optisches Feedback erzeugt. Wir werden dabei zwei verschiedenen Varianten dieser passiven Stabilisierungstechnik studieren. Zum einen ein linearer Aufbau und zum anderen ein V-förmiger Aufbau.

3.1 Linearer Aufbau

Der lineare Aufbau besteht aus einer Laserdiode, die über eine Linse auf einen Resonator gekoppelt wird. Die passive Stabilisierung in dem linearen Aufbau beruht auf der Interferenz der Resonatormode, die zur Laserdiode (zurück-)propagiert und dem direkten Reflex am Spiegel M1. Um eine optimale Stabilisierung zwischen Resonator und Laserdiode zu erreichen, muss man die Abstände d_1 und d_2 so wählen, dass der Beitrag der Resonatormode überwiegt. Um zusätzliche Abbildungsoptik zu vermeiden, muss die Linse in erster Näherung so gewählt werden, dass eine optimale Modenanpassung auf den Resonator erfolgen kann. Die Frage der Modenanpassung ist sehr zentral und wird im Abschnitt „Numerische Simulationen“ noch näher betrachtet. Um einen möglichst kompakten Aufbau zu realisieren, verwenden wir eine GRIN Linse.

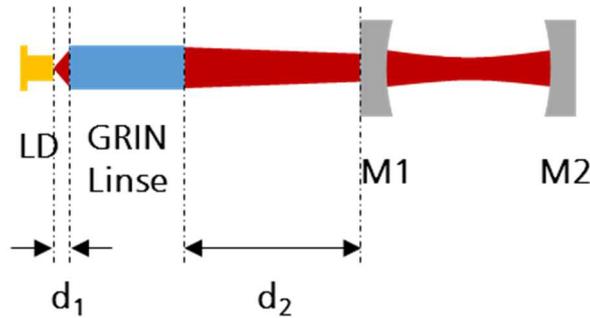


Abbildung 1: Schematischer Aufbau der passiven Laserstabilisierung mittels eines linearen Aufbaus.

4 Numerische Simulationen

Wir simulieren die Strahleigenschaften des Aufbaus mit Hilfe der Matrixoptik. Diese erlaubt es uns die Strahleigenschaften von jedem Punkt auf der optischen Achse zu jedem beliebigen anderen Punkt auf der optischen Achse zu bestimmen. Dabei besitzt jedes optische Element eine charakteristische 2x2 Matrix, die i. A. ABCD Matrix genannt wird. Mehr Details finden sich z.B. in [5]. Die für die Strahlenoptik entwickelte Methode kann auch auf Gausstrahlen angewendet werden. Für diese gilt, dass sich der komplexe Strahlparameter wie folgt transformiert

$$q_{out} = \frac{q_{in}A + B}{q_{in}C + D}$$

Der komplexe Strahlparameter q ist wie folgt mit den Parametern eines Gausstrahls verknüpft.

$$\frac{1}{q(z)} = \frac{1}{R(z)} - i \frac{\lambda}{\pi w(z)}$$

Wobei im Fokus, also bei minimaler Strahltaile gilt

$$q_0 = i \frac{\pi w_0^2}{\lambda}$$

Mit dem Waist $w(z)$ und dem Krümmungsradius $R(z)$ kann man das elektrische Feld eines Gausstrahls angeben, was wie folgt definiert ist

$$U(\varrho, z) = A_0 \frac{w_0}{w(z)} \exp \left[-\frac{\varrho^2}{w(z)^2} - ikz - i \frac{k(\varrho^2 + z^2)}{2R(z)} + i\zeta(z) \right]$$

wobei die Gouy Phase durch $\zeta(z) = \arctan\left(\frac{z}{z_R}\right)$ und die Rayleigh-Länge durch $z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}$ gegeben ist.

Um die passive Stabilisierung zu charakterisieren nutzen wir folgendes aus. Erstens, wir

kennen die Eigenschaften des Laserstrahls der die Laserdiode verlässt. Zweitens, wir kennen die Eigenschaften der resonanten Mode des Resonators.

Laserdioden werden mittels der Angabe des Divergenzwinkels θ des emittierten Lichtes spezifiziert. Aus diesem kann man über die Beziehung

$$w = \frac{\lambda}{\pi \theta}$$

die Strahltaile bestimmen.

Die Eigenmode eines symmetrischen konfokalen optischen Resonators kann man direkt durch die minimale Strahltaile angeben.

$$w_{res} = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{d(2R - d)}}$$

wobei der Abstand der Spiegel d und der Krümmungsradius R der Spiegel eingeht.

Aus diesen beiden Informationen errechnen wir den Strahlenverlauf

1. aus der Resonatormitte in Richtung Laserdiode
2. von der Laserdiode in den Resonator
3. von der Laserdiode in Richtung Resonator, aber mit einem reflektierten Strahl an am Einkoppelspiegel M1 zurück zur Laserdiode

und ermitteln den q-Parameter am Ort der Diode und im Zentrum des Resonators.

Für eine quantitative Abschätzung der Kopplung der Laserdiode in den optischen Resonator und umgekehrt das Resonatorlichts in die Laserdiode (positives Feedback) kann man das Überlappintegral zwischen zwei elektrischen Feldern benutzen. Dieses ist wie folgt definiert.

$$\eta_{12}(z) = \frac{|\int_{\varrho} U_1(\varrho, z) U_2(\varrho, z)^* d\varrho|^2}{\int_{\varrho} |U_1(\varrho, z)|^2 d\varrho \int_{\varrho} |U_2(\varrho, z)|^2 d\varrho}$$

4.1 Vergleich mit Resultaten aus Veröffentlichung von King & Pitarro

Die Idee der passiven Kopplung eines Diodenlasers an einen optischen Resonator nach [6] wurde von King und Pitarro [7] aufgegriffen. Modelhaft haben die Autoren ein Testaufbau realisiert und simuliert, in dem man die Überlagerung des direkten Rückreflexes vom ersten Spiegel und der Resonatormode auf einer CCD beobachten kann.

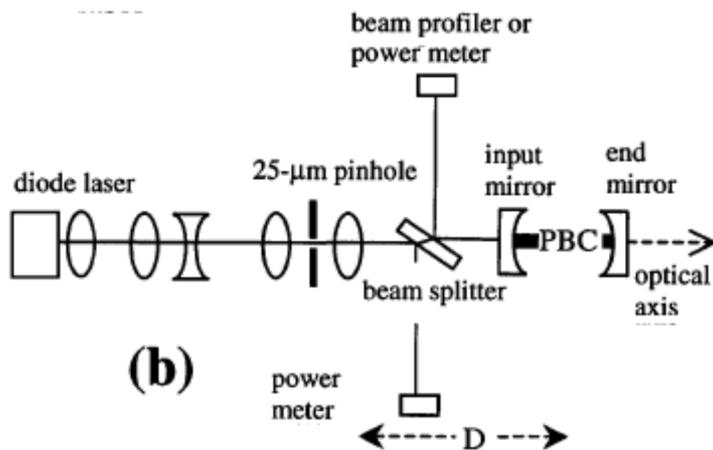


Abbildung 2: Simulierter Aufbau aus King&Pitarro

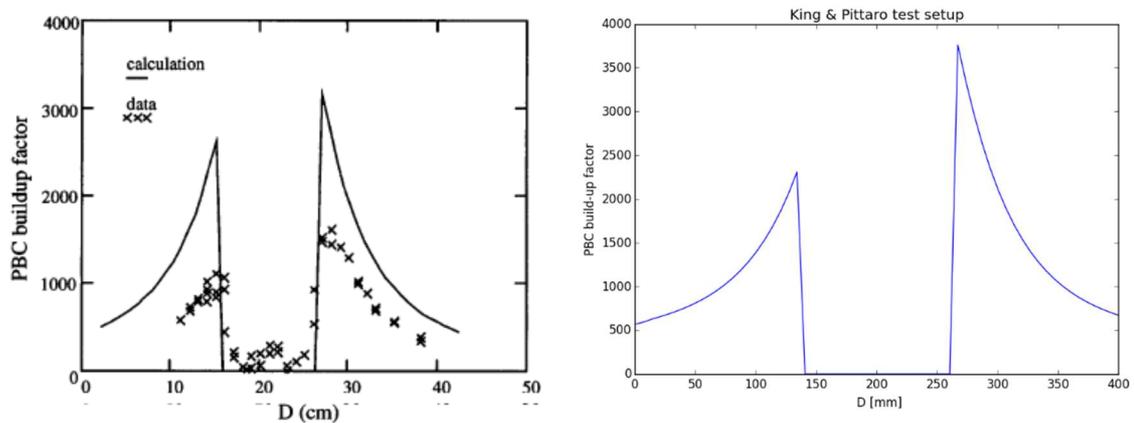


Abbildung 3: Vergleich Simulationen von King&Pitarro (links) und in dieser Arbeit (rechts)

- der Aufbau von King&Pitarro wurde simuliert indem das Pinhole als Ausgangspunkt angenommen wurde
- als Kriterium für die passive Stabilisierung des Laserdiode wurde angenommen, dass das Überlappintegral zwischen der Mode der Laserdiode und dem Interferenzsignal aus direktem Reflex und Resonatormode dem Überlappintegral der Laserdiode mit dem direkten Rückreflex alleine überwiegt
- unsere Simulation reproduziert die Ergebnisse von K&P

4.2 Resultate des Linearen Aufbaus

Wir wenden unsere Simulationsroutinen auf den Fall eines linearen Aufbaus, wie oben beschrieben an. Dabei wird der Verstärkungsfaktor als Funktion der beiden relevanten Abstände, d.h., Laserdiode – GRIN Linse und GRIN Linse – Resonator, berechnet. Daraus kann man ableiten in welchem Bereich die Überhöhung ein Maximum erreicht.

Divergenzwinkel 8°

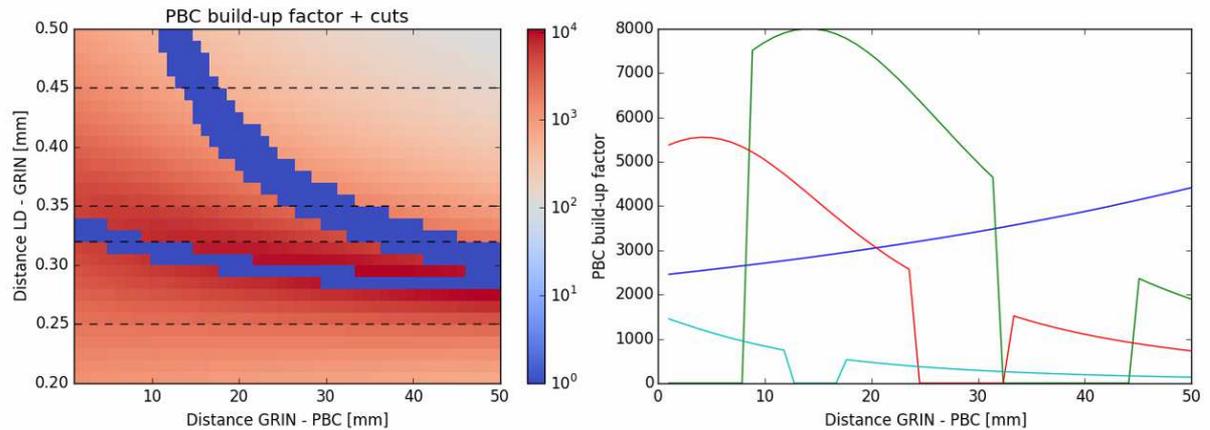


Abbildung 4: Resultate der Simulationen für Laserdiode mit 8° Divergenzwinkel

Divergenzwinkel 22°

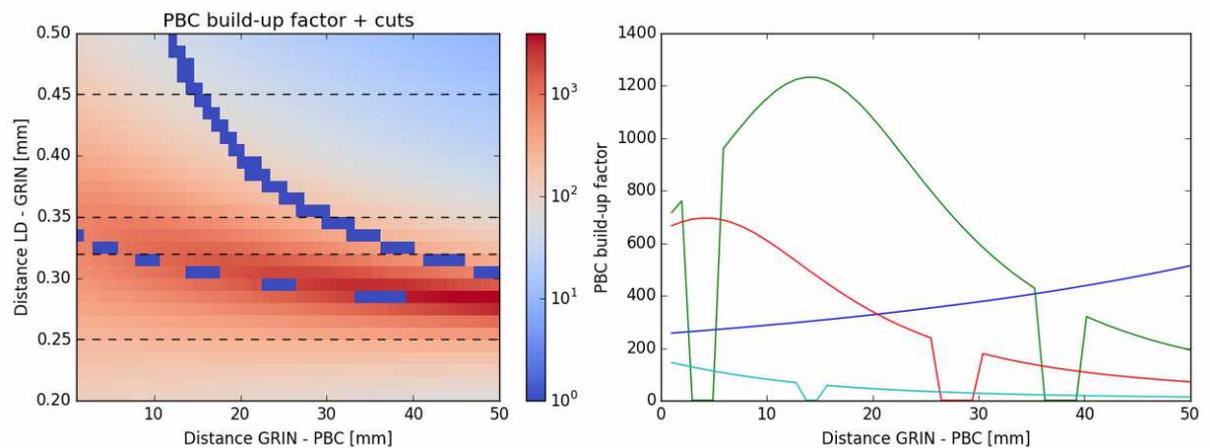


Abbildung 5: Resultate der Simulationen für Laserdiode mit 22° Divergenzwinkel

5 Entwicklungsmuster einer Raman-Gassensors Lichtquelle

5.1 Vorbetrachtungen - Kurzzeitdynamik

Der Reflexionsgrad eines Spiegels ist bestimmt durch den Transmissionsgrad (T) und die Verluste (L) an der Spiegeloberfläche, d.h. $R=1-T-L$. In einer CRD Messung kann man die Summe aus Transmission und anderen Verlusten, wie z.B. Streuverlusten an der Oberfläche, quantifizieren. Dafür wird eine stabiler Resonator aus den zu vermessenden Spiegeln aufgebaut. Vorzugweise werden dazu konkav gekrümmte Spiegel verwendet.

In der Messung wird Licht in den Resonator eingekoppelt und wenn genug Licht in dem Resonator umläuft wird die externe Lichtquelle gelöscht und man studiert das Abklingverhalten des austretenden Lichts. Das Abklingverhalten folgt dem einer Exponentialfunktion $\propto e^{-t/\tau}$.

Die Abklingzeit τ ist über

$$\tau = \frac{1}{(L_1 + L_2)\nu_{FSR}}$$

mit den Verlusten an den beiden Spiegeln verknüpft. Zur Vereinfachung nehmen wir für alle weiteren Betrachtungen an, dass beide Spiegel identische Eigenschaften haben, d.h. $L_1 = L_2 = L$.

Um das Messprinzip zu verstehen, ist es instruktiv sich noch weitere Eigenschaften des Resonators anzuschauen. Zum einen wäre da der freie Spektralbereich (FSR), der den Frequenzabstand der Eigenmoden des Resonators angibt und sich aus dem Abstand der Spiegel errechnet: $\nu_{FSR} = c/(2d)$, wobei c die Lichtgeschwindigkeit und d der Abstand der beiden Spiegel ist. Eine weitere Größe ist die Finesse des Resonators. Diese gibt an wie viele Umläufe das Licht im Mittel in einem Resonator zurücklegt, bis es diesen verlässt: $\mathcal{F} = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R}$. Aus FSR und Finesse kann man die spektrale Breite der Resonatormoden angeben: $\Delta\nu = \nu_{FSR}/\mathcal{F}$. Ein Beispiel für typische Spiegel und Resonatorparameter ist: $R=99,99\%$ und $d = 100\text{mm} \rightarrow \mathcal{F} \sim 31000$, $\nu_{FSR}=1,5\text{GHz}$ und $\Delta\nu = 48\text{kHz}$.

Die Besonderheit unseres Messverfahrens ist die passive Kopplung einer Laserdiode auf die Resonatorfrequenz. Dabei wird ein Feedback-Signal aus der Resonatormode erzeugt, welches in die Laserdiode gesendet wird und somit eine positive Feedbackschleife geschlossen wird. Das führt dazu, dass immer genug Licht in den Resonator eingekoppelt wird. Andere Verfahren benutzen entweder einer sehr schmalbandigen Laser, z.B. einen HeNe und müssen aber gleichzeitig noch garantieren, dass der Resonator auch gerade eine Mode bei der Laserwellenlänge zur Verfügung stellt. Andere Ansätze benutzen sehr breite Laser, z.B. ns oder ps Laser.

5.1.1 Linearer Aufbau

Ein linearer Aufbau ist sinnvoll, wenn die Reflektivität von Spiegeln gemessen werden soll.

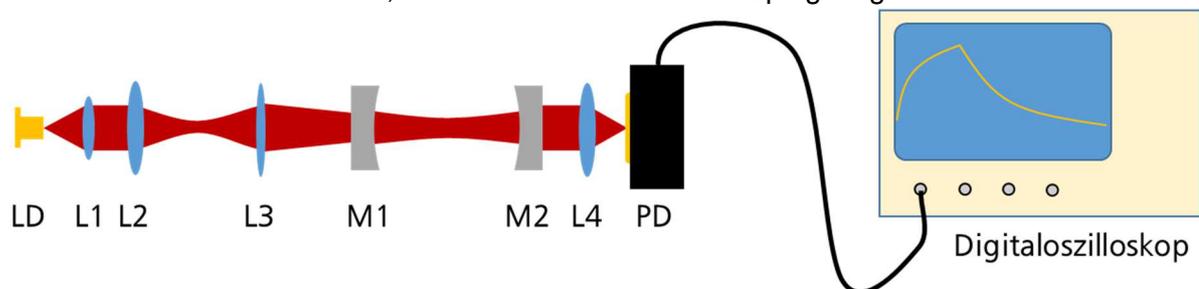


Abbildung 6: Schematische Darstellung des CRD Messplatzes.

Laserdiode:

Diese kann den geforderten Wellenlängen angepasst werden, sofern diese am Markt erhältlich sind. Es ist dabei nicht notwendig eine anti-reflex beschichtete Diode zu verwenden.

Kollimationslinsen:

Diese Linsen sind notwendig um das Licht aus der Laserdiode auf die Resonatormode anzupassen. Die Taillienbreite der Resonatormode ist gegeben durch den Krümmungsradius der Spiegel und deren Abstand. Im Fall identischer Spiegel, errechnet sich diese als

$$D_R = 2w_R = \sqrt{\frac{2\lambda}{\pi} \sqrt{d(2R - d)}}$$

Die erste Linse L1 wird benutzt um den divergierenden Strahl der Laserdiode zu kollimieren. Die Linsen L2 und L3 sind zur Strahlformung, um den Modenüberlapp zwischen Resonator und Laserdiode zu optimieren.

Resonatorspiegel:

Diese Spiegel sollten eine hohe Reflektivität besitzen, damit das Abklingende Resonatorlicht auch zeitlich aufgelöst werden kann. Für handelsübliche Photodetektoren mit Bandbreiten von 100-200MHz benötigt man also Spiegel, die mindestens eine Reflektivität von ca. 99,7% (für $d=100\text{mm}$ und $\tau_{min} = 0,1\mu\text{s}$).

Signaldetektion:

Zur Aufnahme des Abklingsignals benutzen wir eine schnelle Fotodiode mit einer Bandbreite $>100\text{MHz}$. Da schnelle Fotodetektoren inhärent kleine Fotodioden verwenden, muss das Licht aus dem Resonator auf den Fotodetektor fokussiert werden. Dies wird mit Linse L4 sichergestellt.

Das nachstehende Bild zeigt einen Resonator, der passiv an eine Laserdiode (640nm, nicht entspiegelt) gekoppelt ist. Das beobachtbare Licht ist die Rayleigh-Streuung des Resonatorlichts mit der Luft.

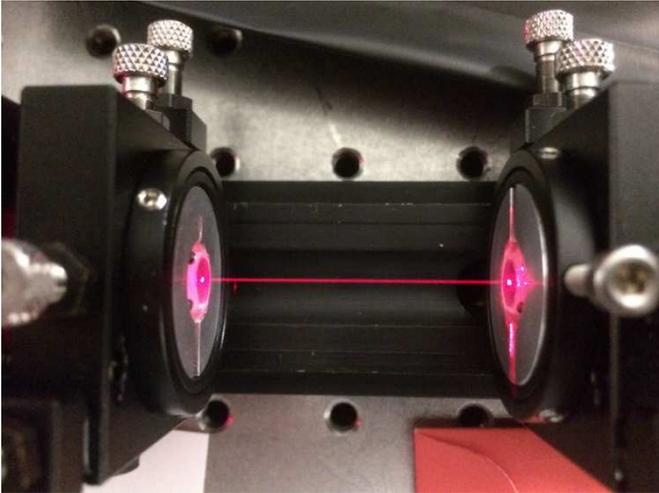


Abbildung 7: Rayleighstreuung der umlaufenden Resonatormode. Die zirkulierende Leistung ist ungefähr 1W! (Die Farben wurden nicht nachbearbeitet!!!)

Die passive Stabilisierung der LD auf den Resonator in einem linearen Aufbau ist zeitlich nicht konstant. Dieser Effekt ist besonders stark ausgeprägt bei nicht AR beschichteten Laserioden. Dort gibt es eine Konkurrenz zwischen den Moden in der Laserdiode und den Moden des externen Resonators. Kleinste thermische Schwankungen oder Schwankungen des Laserstroms stören die Stabilisierung und führen zu einem Stopp der Stabilisierung, was zu einem Abklingen des Resonatorlichts führt. Dieser, sonst ungewollte Effekt, kann bei der CRD Messung ausgenutzt werden um die Abklingzeit zu messen, ohne den Diodenstrom zu kappen.

5.1.2 Vermessung hochreflektierender Spiegel

Um die Methodik zu testen, benutzen wir hochreflektierende Spiegel. Für alle vermessenen Spiegel haben wir unabhängige Messungen der Reflektivitäten mittels CRD.

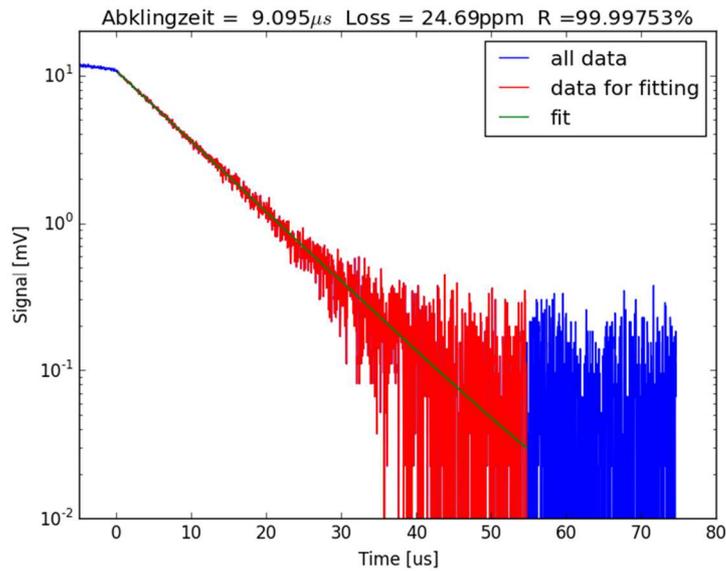


Abbildung 8: Zeitlicher Verlauf der Resonatorleistung für einen Spiegel aus der Charge WO25752.

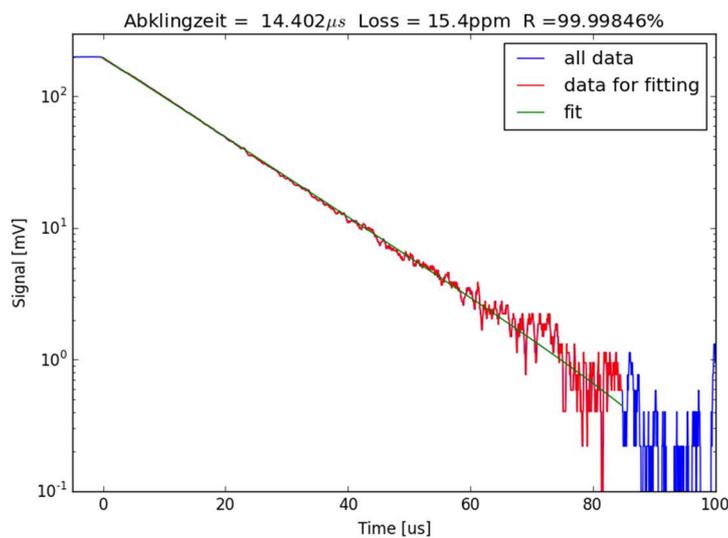


Abbildung 9: Zeitlicher Verlauf der Resonatorleistung für einen Spiegel aus der Charge WO29129. Die Einkoppelte Leistung ist viel höher als bei den alten Spiegeln.

Die Messungen wurden mehrfach wiederholt, um den Fehler in der Bestimmung der Resonatorverluste zu reduzieren.

Tabelle 2: Vergleich der Messgenauigkeit von CRD Messungen an verschiedenen Spiegeln.

Spiegel	R [%] @ 638nm LASOS	R [%] @ 633nm ATF	R [%] @ 590-700nm Layertec
ATF #WO25752	99,9977(1)	N.A.	99,997 @638nm
ATF #WO29129	99,99843(5)	99,9985	99,9983(1) @638nm

Unsere Messergebnisse sind konsistent mit denen von ATF und Layertec.

5.1.3 V-Aufbau

Wir verwenden einen zweiten Aufbau, der die passive Stabilisierung der Laserdiode und des Resonators vereinfacht und es erlaubt auch Elemente mit größeren Verlusten zu vermessen. Dieser basiert auf einer Veröffentlichung von Dahmani et al. [6] aus dem Jahre 1987. Diese ging dem Prinzip des linearen Aufbaus voraus, ist aber etwas aufwendiger in der Spiegelanordnung.

Beim V-Aufbau trifft der Laser unter einem kleinen Winkel auf den ersten Spiegel. Der Resonator wird dann von zwei weiteren Spiegeln bzw. einem weiteren Spiegel der an zwei Stellen reflektiert. Im Gegensatz zum linearen Aufbau erfolgt die passive Kopplung des Resonators ausschließlich durch Licht welches im Resonator umläuft. Diese Konfiguration hat den großen Vorteil, dass wir nicht auf einen Interferenzeffekt zwischen dem direkten Reflex des ersten Spiegels und der Resonatormode. Was zu einer sehr viel stabileren Kopplung von Laserdiode und Resonator führt.

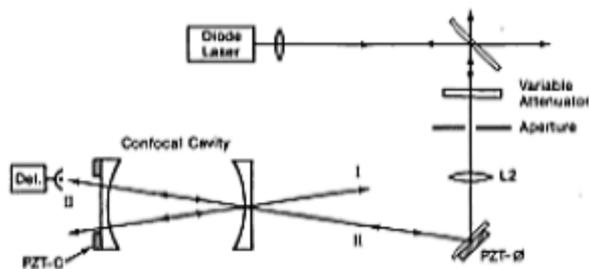


Abbildung 10: Schematische Abbildung des V-Aufbaus aus der Originalveröffentlichung von Dahmani et al..

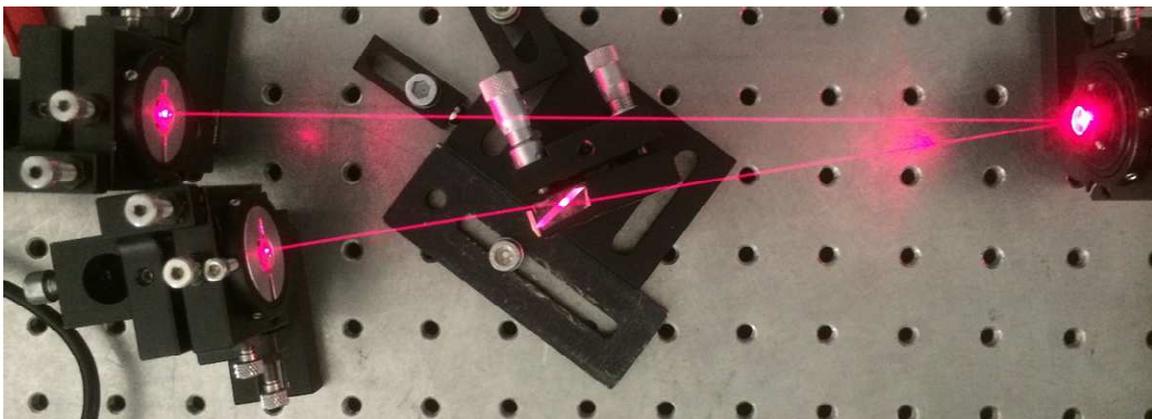


Abbildung 11: Laboraufbau zur CRD Messung in V-Form mit einem Brewster Fenster im Resonator.

5.1.3.1 Vermessung der Verluste eines Brewster Fensters aus FS

Die Messung von Verlusten in einem optischen Aufbau im Bereich von wenigen ppm ist nicht trivial. Die V-Anordnung erlaubt dieses sehr elegant über die Änderung der Abklingzeiten des

CRD Signals zu tun. Dazu misst man das Abklingverhalten mit und ohne die zu vermessende Komponente.

Wir haben für diesen Zweck zwei identische Brewster Fenster aus derselben Charge benutzt wobei eines bei OpticsBalzers „beschichtungsfertig“ gewaschen wurde“. Die Resultate der Messung sind im nachstehenden Graphen gezeigt. Als erstes vermessen wir die Eigenschaften des leeren Resonators und bestimmen somit die Verluste der drei verwendeten Spiegel. Im zweiten Schritt wird das ungewaschene BF von uns mit Azeton nach bestem Wissen geputzt. Man sieht in der zweiten Punktwolke, die eine Wiederholung derselben Messung zeigt, dass die Verluste angestiegen sind. Der Anstieg beträgt 57ppm. Im dritten Schritt setzen wir das gewaschene BF eine ohne es noch zusätzlich zu reinigen. Die zusätzlichen Verluste sind stark reduziert und wir messen nur noch einen Anstieg von 12ppm gegenüber dem leeren Resonator.

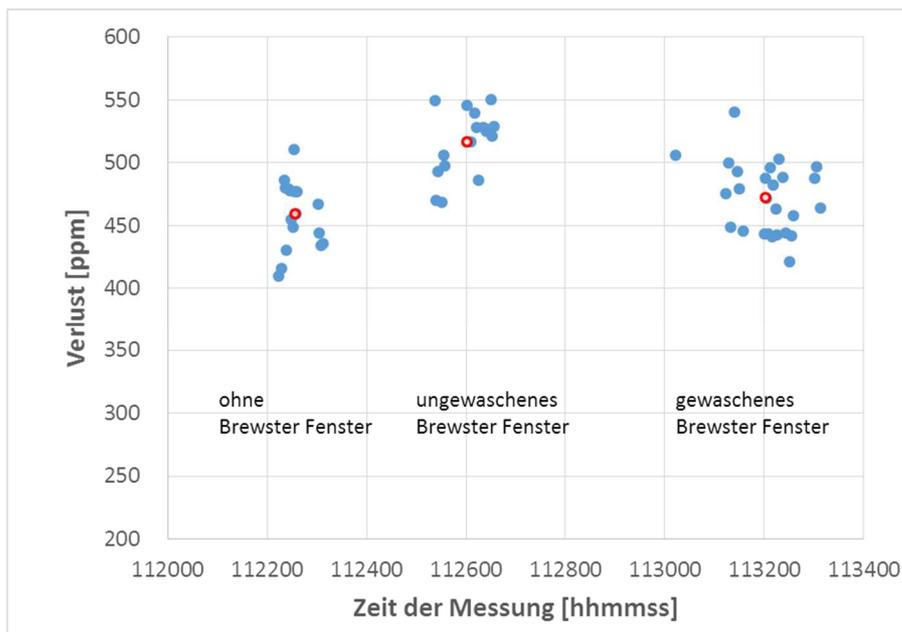


Abbildung 12: Direkter Vergleich der Resonatorverluste. Links: ohne Brewster-Fenster (BF); Mitte: mit einem Azeton-gereinigten BF; Rechts: mit einem von Optics Balzers "beschichtungsfertig"-gewaschenem BF.

5.2 Realisierung des Entwicklungsmusters

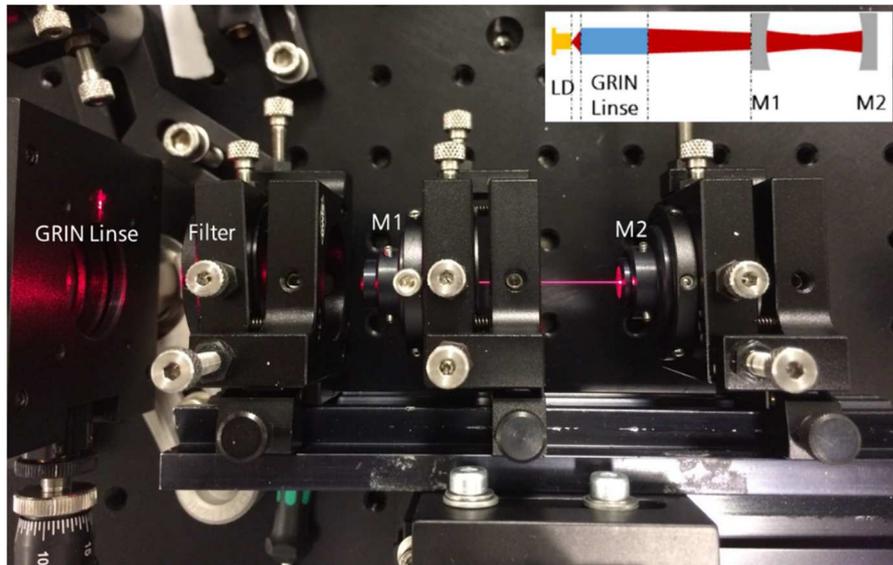


Abbildung 13: Finaler Laboraufbau mit den super HR Spiegeln. Die rot-lila Linie ist die Rayleigh-Streuung der resonator-internen Laserstrahlung (die Farben sind nicht korrigiert).

Nachdem die Spiegel eingetroffen waren, wurde der endgültige Laboraufbau fertiggestellt.

5.2.1 Charakterisierung der optischen Komponenten

Die Endspiegel mit einer Reflexion von 99,9987% wurden mittels einer CRD Messung getestet.

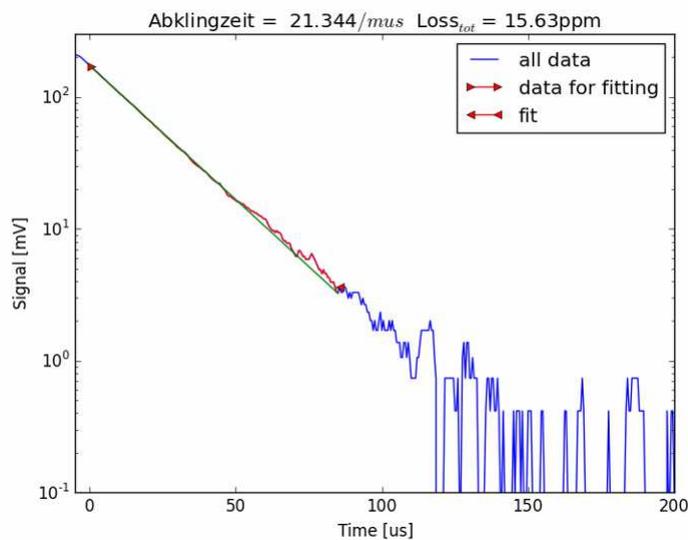


Abbildung 14: Cavity ring down Messung der super-HR Spiegel.

Die Spiegel sind besser, als wir spezifiziert haben. Das ist sehr gut!

5.2.2 Messung der Resonatorüberhöhung

Wir messen die Resonatorüberhöhung als Funktion der beiden variablen Entfernungen d_1 und d_2 . Danach vergleichen wir die Resultate mit den Simulationen.

5.2.2.1 Theoretische Simulationen für die verwendeten Komponenten

Slow Axis

Die slow axis der Laserdiode hat eine Divergenz von 8° .

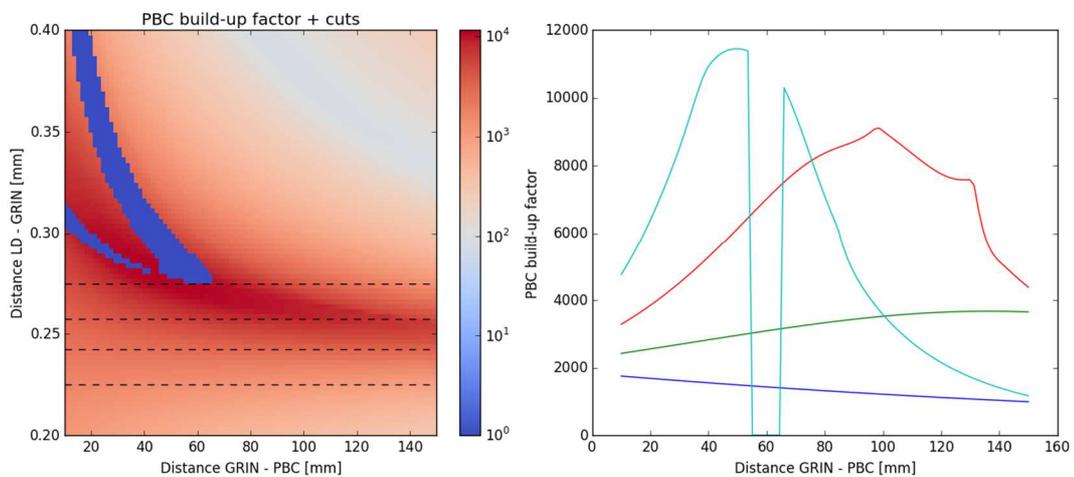


Abbildung 15: Links: Simulation der Leistungsüberhöhung für die slow-axis mit einer Divergenz von 8° . Rechts: Schnitte durch 2D Graph bei konstantem Abstand Laserdiode - GRIN Linse.

Fast Axis

Die schnelle Achse hat eine Divergenz von 22° .

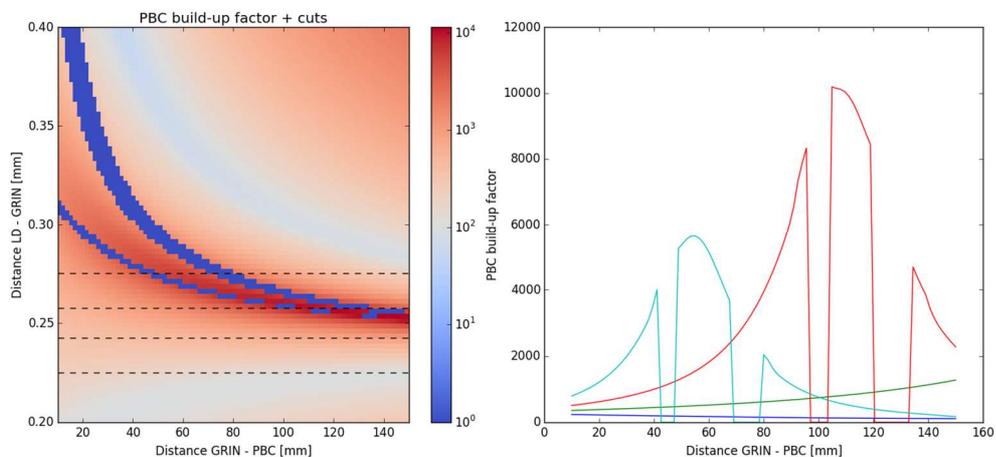


Abbildung 16: : Links: Simulation der Leistungsüberhöhung für die fast-axis mit einer Divergenz von 22° . Rechts: Schnitte durch 2D Graph bei konstantem Abstand Laserdiode - GRIN Linse.

5.2.2.2 Messungen

Es wäre wünschenswert, wenn man den gesamten Parameterraum $d1-d2$ abrastern würde und die Überhöhung messen würde. Leider sind aber die Anforderungen an die optomechanischen Komponenten sehr groß und machen dieses Vorhaben sehr schwierig. Um trotzdem eine Verbindung zwischen Theorie und Experiment herzustellen werden wir für gegebenen Abstand GRIN-Linse und PBC ($d2$) den optimalen Anstand $d1$ durch justieren herausfinden. Dabei achten wir darauf, dass wir das Optimum der Justage erreichen und notieren den Wert der Intracavity Leistung.

In der nachfolgenden Abbildung sind die Zahlenpaare $(d2,d1)$ in die simulierten Daten eingetragen. Es ist sehr schön zu erkennen, wie die gemessenen (justierten) Punkte auf dem Kamm der maximalen Leistung überhöhung liegen. Das ist ein direkter Beweis, dass die Simulation die reale Situation sehr gut wiedergibt.

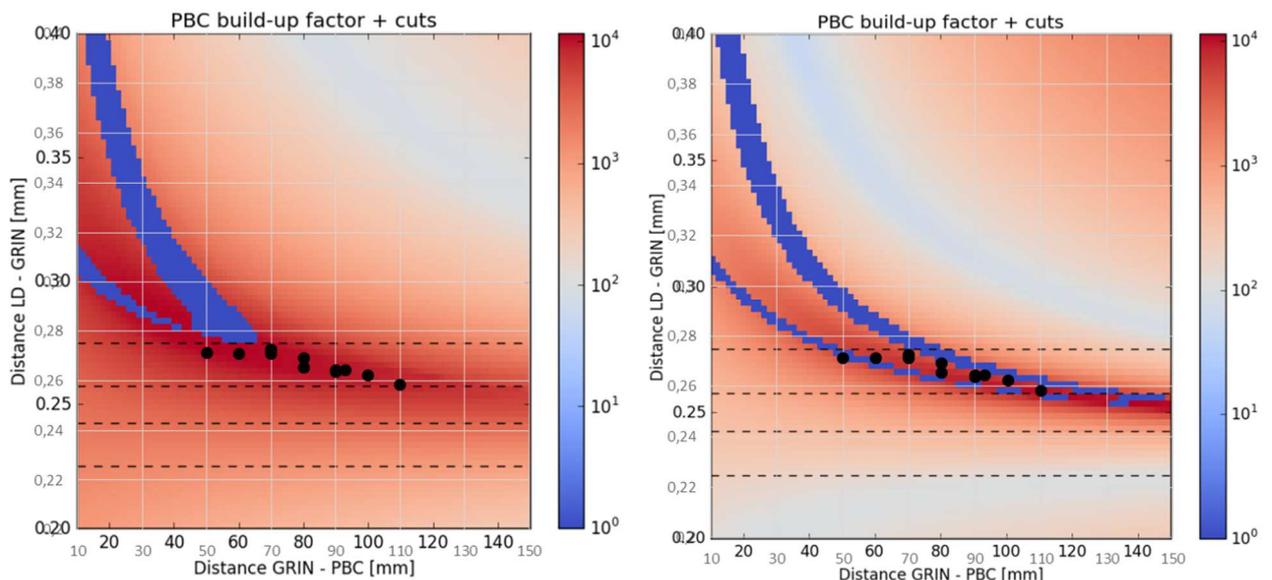


Abbildung 17: Faktor der Leistungsüberhöhung als Funktion des Abstands GRIN-Linse - PBC Spiegel (x) und Laserdiode - GRIN Linse (y) für die beiden Divergenzwinkel der slow- (links) und der fast-axis (rechts).

Im nächsten Diagramm haben wir die Intracavity-Leistung, welche sich aus der transmittierten Leistung des Endspiegels und der Transmission desselben errechnet, aufgetragen. Es werden sehr hohe Werte an IC Leistung realisiert. Die bis zu 130W reichen und damit eine sehr gute Ramandetektion erlauben.

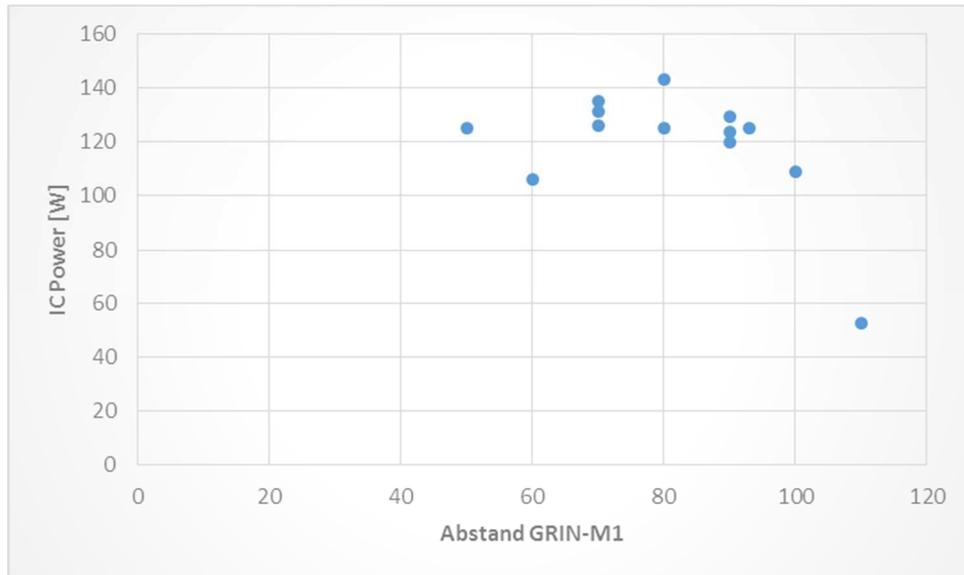


Abbildung 18: Gemessene Leistungsüberhöhung als Funktion des Abstandes GRIN Linse - Spiegel. Für Jeden Messpunkt wurde die Justage optimiert.

5.2.2.3 Spektrale Eigenschaften

Wir Messen das Spektrum des Lichts welche die PBC am Endspiegel verlässt.
ohne Filter

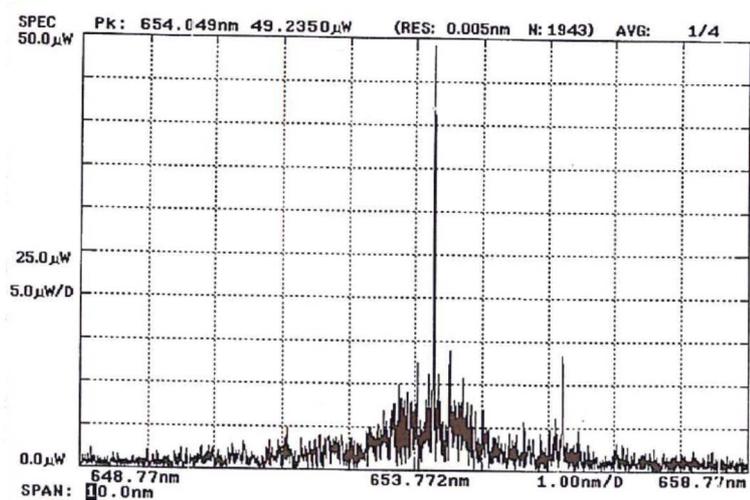


Abbildung 19: Spektrum der Raman-Lichtquelle ohne spektraler Filterung.

mit 1nm Filter

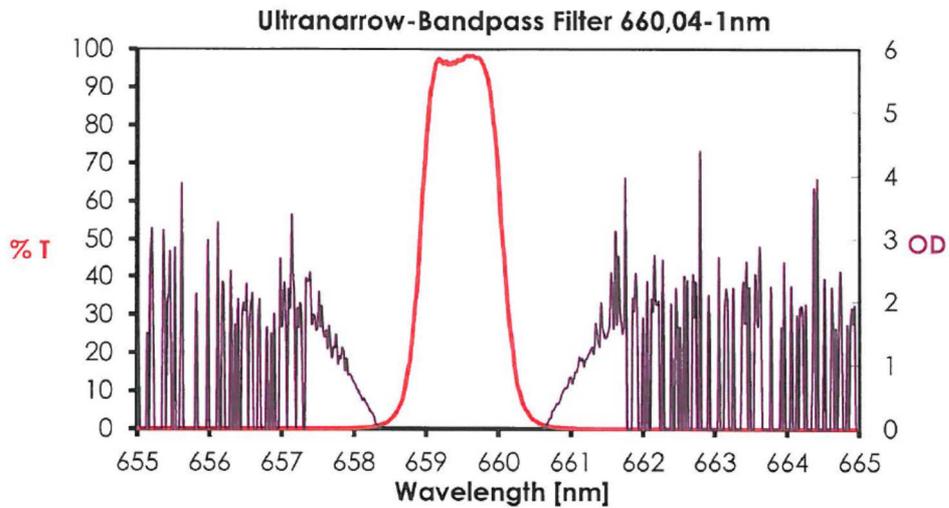


Abbildung 20: Transmission/OD Spektrum vom Hersteller beigestellt.

Sobald der Filter eingefügt ist, reduziert sich das Spektrum auf einen sehr schmalen Bereich. und wir zoomen mit dem optischen Spektrumanalysator um einen Faktor 10 hinein. Dann sehen wir nur noch zwei Moden. Diese haben einen Abstand von nur 0,32nm. Der Ursprung dieser Moden ist nicht ganz klar, da der freie Spektralbereich von 0,32nm einer Distanz von 670um in Luft entspricht.

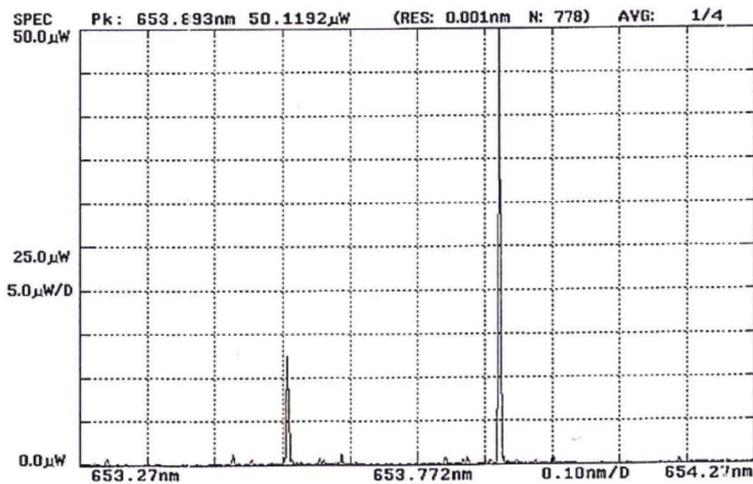


Abbildung 21: Spektrum der Raman-Lichtquelle bei Verwendung eines 1nm breiten Transmissionsfilter.

mit 0,3 nm Filter

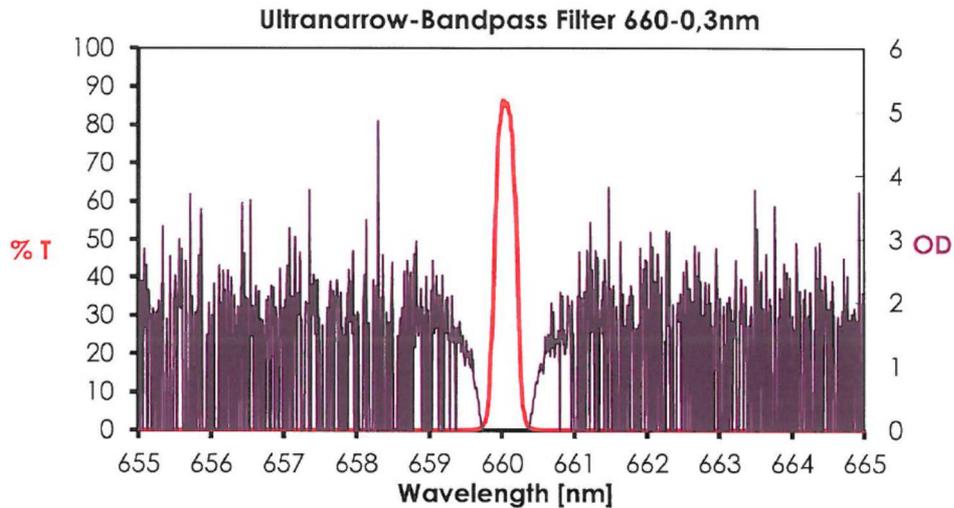


Abbildung 22: Transmission/OD Spektrum vom Hersteller beigestellt.

Bei dem Wechsel zu dem noch schmalen Filter sehen wir noch eine Mode. Leider war mit dem schmalen Filter die passive Stabilisierung etwas schwieriger, da die Peaktransmission nur noch 85% beträgt und damit das Feedback abnimmt.

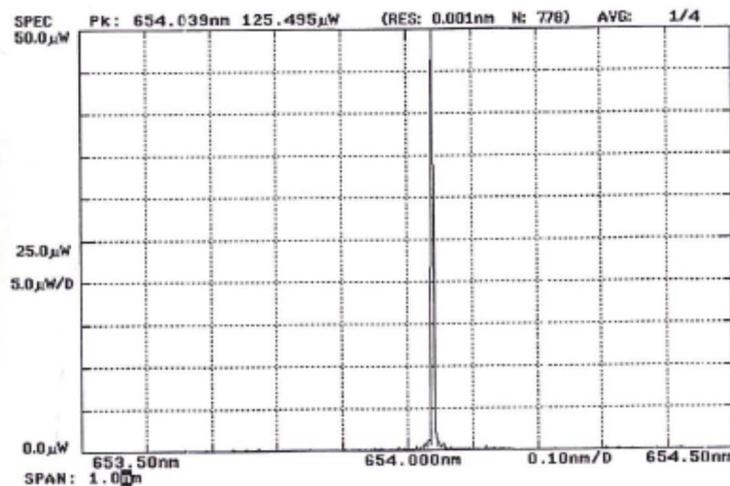


Abbildung 23: Spektrum der Raman-Lichtquelle bei Verwendung eines 0,3nm breiten Transmissionsfilter.

5.2.2.4 Leistungsstabilität

Für den 1nm Filter messen wir die Leistungsstabilität der IC Leistung mittels einer digitalen Oszilloskops und einer schnellen Fotodiode.

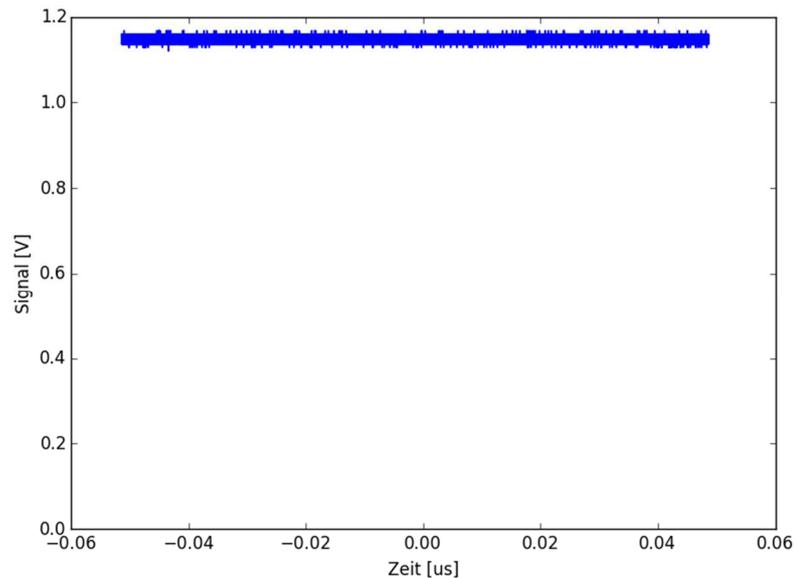


Abbildung 24: Messung der Leistungsstabilität

Das Rauschen des Signals ist nur 0.5% rms, was sehr gut für Laserdioden basierten System ohne aktive Stabilisierung ist.

6 Eingrenzung der zur Justage nötigen Freiheitsgrade

6.1 Simulation der opto-mechanischen Toleranzen

6.1.1 Theorie

Um die Bedingungen der Leistungsüberhöhung im externen Resonator zu simulieren wurde die Matrizenoptik verwendet. Diese beruht auf die Annahme, dass alle optischen paraxialen Elemente ordentlich ausgerichtet und zentriert sind. Dieses Idealbild existiert nur in der Theorie und muss für die Realität auf dem Labortisch angepasst werden. Wie verändert sich die Leistungsüberhöhung bei kleinen Lateral- oder Winkelabweichungen von der Einkoppeloptik? Um diese Frage zu beantworten wird eine Erweiterung der Matrizenoptik eingeführt und implementiert. Diese ist nötig um die opto-mechanischen Toleranzen zu bestimmen, die in der Konstruktion eines Labormusters einen großen Einfluss haben.

Um die Matrizenoptik für versetzte optische Element zu verstehen, lass uns zunächst ein einziges, beliebiges ABCD-System betrachten.

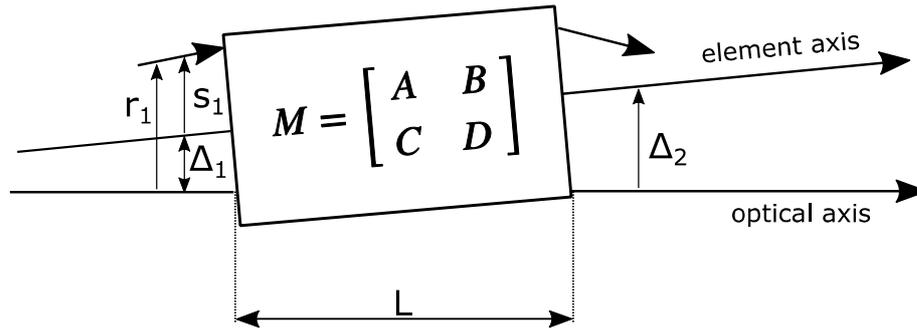


Abbildung 25: Schema für ein versetztes ABCD-System

Dieses beliebige Element hat eine eigene Achse die von der Referenzachse des gesamten Systems abweicht. Dieses Element hat eine Länge L und ist am Eingang Δ_1 von der Achse versetzt und am Ausgang Δ_2 von der Achse versetzt, wie in Abbildung 25 zu sehen. Hier wird veranschaulicht, dass die Element- und die Referenzachse einen Winkel Δ' bilden.

$$\Delta' = \frac{\Delta_2 - \Delta_1}{L}$$

Die Versetzung von individuellen Elementen mit Bezug zur Referenzachse können durch beliebige zwei der folgenden drei Parametern vollständig beschrieben werden: Δ_1 , Δ_2 , Δ' . Ohne die Herleitung hier vorzurechnen (diese kann in [1] gefunden werden), wird der übliche Matrizenoptikformalismus erweitert mit:

$$\vec{r}_2 = M\vec{r}_1 + \vec{E} \Rightarrow \vec{r}_2 = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \vec{r}_1 + \begin{bmatrix} E \\ F \end{bmatrix}$$

Hier sieht man die Matrizen transformation mit einen zusätzlichen Fehlervektor, \vec{E} , der aus zwei Matrixelementen E und F, besteht. E und F werden einzig durch die Matrizen Elemente A,B,C, und D und die laterale Versetzung Δ_1 und den Anstieg Δ' bestimmt.

Wir können jetzt die falsche Ausrichtung eines einzigen Elements quantifizieren. Welchen Einfluss hat diese Ausrichtung in einer Matrizen-Kaskade?

Gehen wir davon aus, dass wir zwei unabhängig verstellte optische Elemente in einer Reihenfolge haben.

Die zwei Strahltransformationen würden folgendermaßen aussehen:

$$\begin{aligned} \vec{r}_1 &= M_0\vec{r}_0 + \vec{E}_0 \\ \vec{r}_2 &= M_1\vec{r}_1 + \vec{E}_1 \end{aligned}$$

Wenn wir Gleichung 2 in Gleichung 1 einsetzen erhalten wir:

$$\vec{r}_2 = M_1M_0\vec{r}_0 + M_1\vec{E}_0 + \vec{E}_1$$

Der erste Summand beschreibt das Verhalten des Systems ohne axiale Toleranzen, was Sinn macht, da die anderen Summanden verschwinden wenn die Toleranzvektoren E_0 und E_1 klein sind. Der zweite Summand zeigt dass der erste Toleranzvektor in der zweiten Systemkomponente fortgepflanzt wird.

Für den allgemeinen Fall von N Elementen erhält man die folgende Gleichung:

$$\vec{r}_N = M_{tot} \vec{r}_0 + \vec{E}_{tot}$$

mit $M_{tot} = M_N \dots M_0$ und

$$\vec{E}_{tot} = M_N \dots M_1 \vec{E}_0 + M_N \dots M_2 \vec{E}_1 + \dots + M_N \vec{E}_{N-1} + \vec{E}_N$$

Diese Kalkulationen sind sehr rechenintensiv und werden deswegen mit dem Rechner gelöst. Dazu wird die Programmiersprache Python v2.7 eingesetzt und für die Graphen wurde das Python Modul matplotlib verwendet.

6.1.2 Simulation der opto-mechanischen Toleranzen

Ein dreidimensionaler Körper hat insgesamt 6 Freiheitsgrade. In unserem optischen Aufbau unterteilen sich diese Bewegungen folgendermaßen:

- Laterale Versetzungen: Bewegung in der X-/Y-Ebene, die lateral zur optischen Achse passieren
- Axiale Versetzungen: Bewegungen entlang der optischen Achse
- Verkippungen: dabei wird die Drehung um die Z-Achse vernachlässigt da die GRIN-linse rotationssymmetrisch in der X-Y-Ebene ist

Bei der Toleranzrechnung ging es darum zu sehen wie viel sich ein Bauteil bewegen kann, bevor die Leistungsüberhöhung einbricht. Die Toleranzrechnung wie in 1.1 beschrieben wurde auf die GRIN-linse beschränkt. Verschiebungen/Verkippungen des Eingangsspiegels würden auch die Bedingung des konfokalen Resonators verletzen. Dieses Verhalten auch mit zu beachten, hätte die Simulation unnötig kompliziert.

6.1.2.1 Toleranzen des Laboraufbaus

Es konnte experimentell gezeigt werden, dass bei den beiden Abständen Laserdiode zu GRIN Linse $d_{LD} = 0.265$ mm, und GRIN Linse zu Eingangsspiegel $d_{2cav} = 90$ mm maximale (über 100 W) resonatorinterne Leistungen erzeugt werden. Diese zwei Werte wurden als Startparameter für die Simulation benutzt. Die Strahlung der Laserdiode ist elliptisch und besitzt deswegen eine langsame Achse (8° Divergenzwinkel) und eine schnelle Achse (22° Divergenzwinkel). Es wurden schnelle und langsame Achse der Laserdiode separat berechnet.

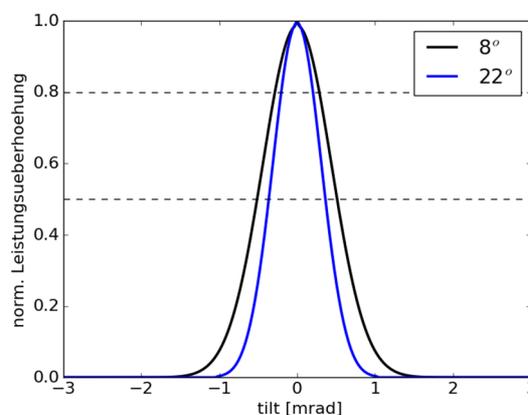


Abbildung 26: Normalisiert Leistungsüberhöhung als Funktion der Winkelverkippungen in mrad

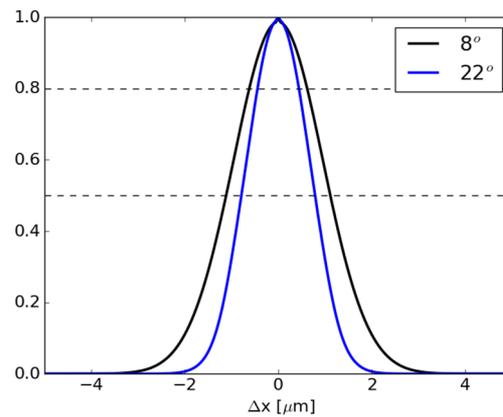


Abbildung 27: Normalisiert Leistungüberhöhung als Funktion der Laterale Verschiebungen in μm der GRIN-linse

In den Abbildung 26 und Abbildung 27 sieht man, dass die Leistungsüberhöhung in Abhängigkeit von der Abweichungen sich wie eine Gauss-Kurve verhält. Die optimale Überhöhung ist bei null, die Kurven fallen dann symmetrisch und exponentiell ab. Wie zu erwarten haben Abweichungen in der schnellen Achse Wirkungen schon bei kleineren Toleranzen und die FWHM-Breite der Leistungskurve ist jeweils schmaler als in der langsamen Ebene.

Bei der Betrachtung der axialen Versetzung ist ein anderes Verhalten zu sehen. Schaut man auf die Überhöhungsplots im Abschnitt 5.2.2, dann sieht man, dass es bei einer $d_{2\text{cav}}$ von 90 mm nur in der schnellen Ebene d_{LD} -Werte existieren, wo das passive Feedback versagt. In der Abbildung 21 sieht man, dass es in der schnellen Achse bei einigen μm schon zu einem vollständigen Versagen der passiven Kopplung kommt.

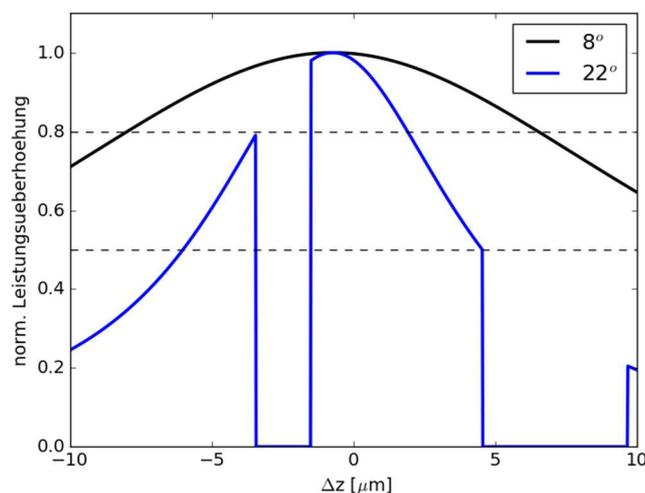


Abbildung 28: axialer Versatz der GRINlinse beim Laboraufbau

Man hat der Einfachheit halber die beiden Laserdiodenachsen separat behandelt, dabei ist die tatsächliche Leistungsüberhöhung eine Kombination der Überlagerung der beiden Achsen. Das heißt hier, dass die engere Toleranz (in diesem Fall immer die schnelle Achse) für die Konstruktion relevant ist. In dem Fall der Δz -Toleranz konnte man diese auch experimentell nachweisen. In dem theoretischen Fall ist für die schnelle Achse $2,5 \mu\text{m}$ Abweichung nötig um auf 50 % der maximal Leistung zu kommen. Experimentell wurden etwa $3 \mu\text{m}$ ermittelt.

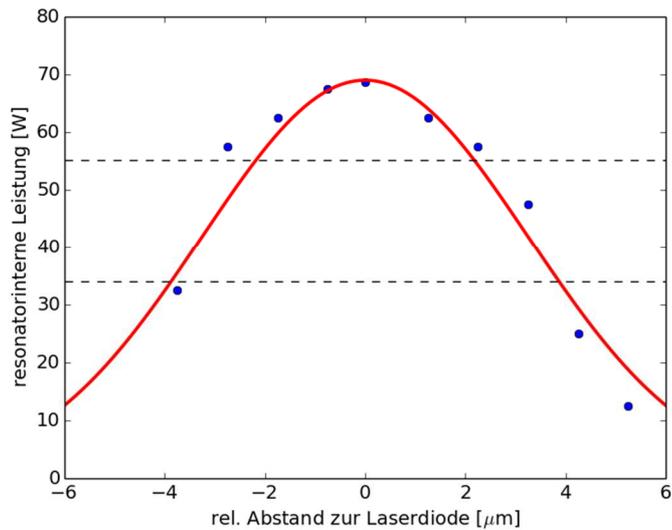


Abbildung 29: experimentell ermittelter axialer Versatz der GRINlinse bei $d_{2cav} \approx 90\text{mm}$

6.1.2.2 Toleranzen für das Entwicklungsmuster

Zwei Wünsche für die Entwicklung des Raman Gas Sensors waren Kompaktheit und die Verwendung existierender opto-mechanischer LASOS Komponenten designs. Um das zu ermöglichen wurde die Toleranzrechnung für ein d_{2cav} von 50 mm wiederholt (entspricht d_{LD} von 0.245 mm für maximale Leistungsüberhöhung). Diese Dimension (50 mm) konnte allerdings nicht mit den existierenden opto-mechanischen Komponenten des Aufbaus getestet werden.

Die Resultate der Simulation zeigten, dass ähnlich zum existierenden Laboraufbau die lateralen Toleranzen im μm Bereich und die Kippwinkeltoleranzen im mrad Bereich sind und Gaussches Verhalten aufzeigen. Wie zuvor ist die schnelle Achse empfindlicher gegenüber den Toleranzen.

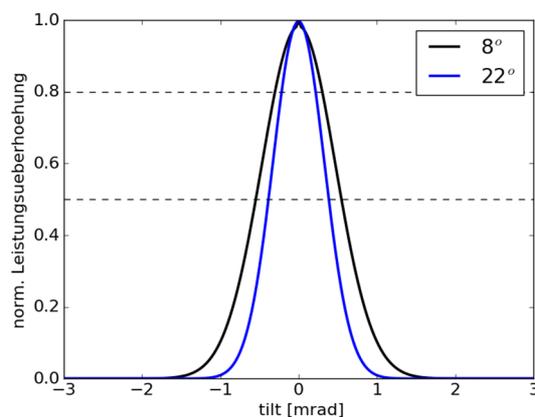


Abbildung 30: Normalisiert Leistungsüberhöhung als Funktion der Winkelverkippen für Entwicklungsmuster

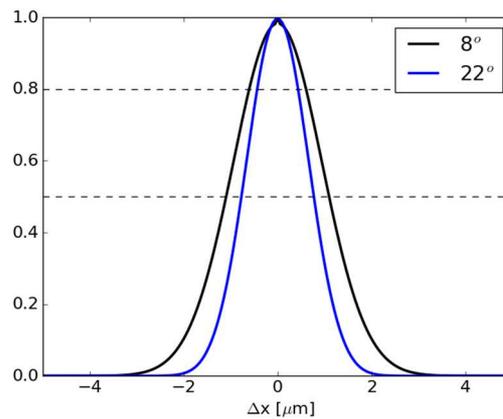


Abbildung 31: Normalisiert Leistungsüberhöhung als Funktion der lateralen Verschiebungen des Entwicklungsmusters

Allerdings ist nun die optimale Leistungsüberhöhung nahe an den Regionen wo das passive Koppeln in beiden Achsen nicht funktioniert. Die axiale Toleranz ist nur etwa 1.5 μm , was zusammen mit den anderen Toleranzen eine extreme Genauigkeit in der Positionierung der GRIN-linse erfordert.

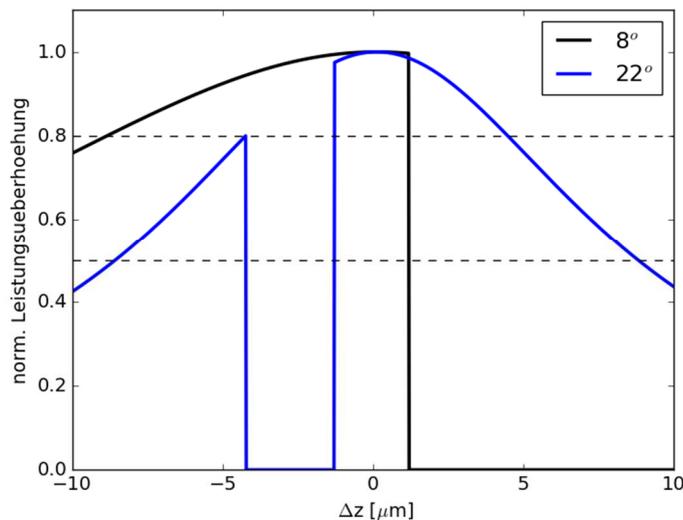


Abbildung 32: axialer Versatz der GRINlinse beim Entwicklungsmuster

Tabelle 3: Abgeschätzte Toleranzen

Toleranzen	$\Delta x, y$	Δz	$\Delta \theta_{x, y}$
	μm	μm	mrad
GRIN-linse	1; 1,5	1,5	0,5; 0,7

7 Konstruktionen eines kompakten Aufbaus

7.1 Der Raman Gas Sensor

Das BioSens-Projekt befasst sich mit der Entwicklung und Konstruktion eines Raman-Gassensors bestehend aus einer Lichtquelle (Laserdiode), einer Fokussiereinheit (GRIN-Linse) und einer externen Resonator-Cavity (Eingangs-/Endspiegel), die von einer von innen verspiegelten Ummantelung (Light Pipe) umgeben ist. Der Raman-Gassensor wird in zwei Subsysteme aufgeteilt, um mögliche Fehlerursachen schneller zu identifizieren:

- Die "Lichtquelle": eine Konstruktion für das Halten und Ausrichten der Laserdiode und die Positionierung von optischen Bauteilen (Linsen, Filter) und das Halten des Einkoppelspiegels von dem externen Resonator
- Eine "light pipe": für das Einsammeln/Einkoppeln des Raman-Signals in Richtung eines Spektrometers und die Positionierung des Auskoppelspiegels des externen Resonators

Als Erstes haben wir uns auf die Konstruktion der "Lichtquelle" beschränkt. Die Laserdiode wird in eine Halterung gelegt, grob ausgerichtet und mit einer Druckplatte befestigt. Die GRIN-Linse wird in eine runde Fassung geklebt. Um die laterale Positionierung zu vereinfachen, liegt diese runde Linsenfassung in einer V-Aufnahme, die parallel zur optischen Achse der Laserdiode ist. Sollten die Laserdiode und die GRIN-Linse nicht auf einer Achse liegen, dann kann die Laserdiodenhalterung leicht gegenüber der V-Aufnahme verstellt werden. Danach ist nur die axiale Positionierung der GRIN-Linse nötig. Der Interferenzfilter wird in eine Halterung geklebt und kann schräg in der V-Aufnahme platziert werden. Die senkrechte Ausrichtung des Filters muss vermieden werden um Rückreflektionen zu vermeiden. Es gibt aber genügend Spielraum, um die Winkeleinstellung des Filters wählen zu können. Anschließend wird an der V-Aufnahme eine Spiegelhalterung angeschraubt. Diese Spiegelhalterung wurde so konzipiert, so dass der Einkoppelspiegel in einer Halterung sitzt, die noch mittels Justierschrauben ausgerichtet werden kann. Eine Druckplatte verbunden mit dem Spiegelhalter soll für die Gleichmäßigkeit der verschiedenen Justierbewegungen sorgen. Nachdem alle Bauteile zusammengesetzt und ordentlich justiert sind, wird die "Lichtquelle" mit einem Druckstück und zwei Schrauben an der Platte befestigt.

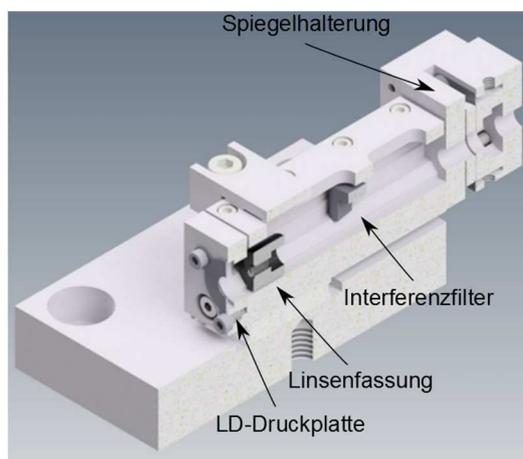


Abbildung 33: Schnitt des Aufbaus der Lichtquelle für den Raman-Gassensor

7.2 Konstruktion für das Führen der GRIN-Linsenfassung

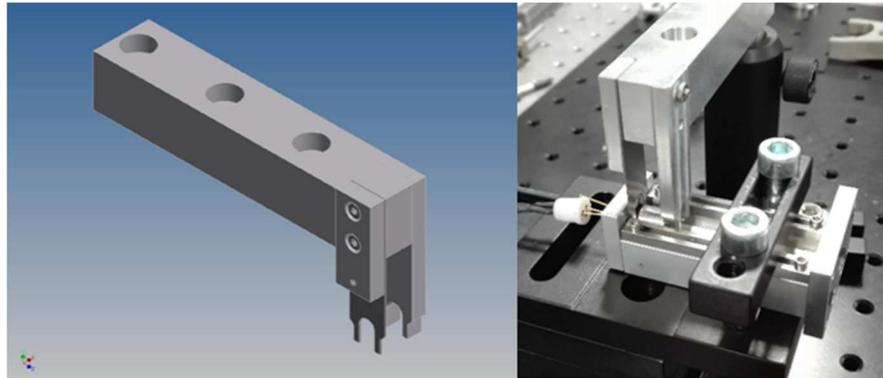


Abbildung 34: Links: Greifer für GRIN-Linse, Rechts: Greifer bei Justage der GRIN Linse vor Laserdiode

In dem Abschnitt 6 wurde über die mechanischen Toleranzen beim Aufbau der "Lichtquelle" berichtet. Dabei wurde theoretisch und experimentell gezeigt, dass die GRIN-Linsenfassung mit Mikrometergenauigkeit entlang der optischen Achse platziert werden muss, um eine maximale Leistungsüberhöhung zu gewährleisten. Mit den vorhandenen opto-mechanischen Bauteilen aus dem Labor konnten wir die Linsenfassung mit einer Mikrometerschraube schieben, aber nicht in die andere Richtung ziehen. Daher wurde eine Vorrichtung konstruiert, um die Linsenfassung in beiden Richtungen um Mikrometer verschieben zu können. Der "Greifer" besteht aus einem starren Arm, der an der Rückseite der Linsenfassung angebracht wird und aus einem dünnen Blech, welches mit einer Schraube an die Vorderseite der Linsenfassung gedrückt werden kann. Damit wird die Linsenfassung gegriffen (Abbildung 34, links). Die Vorrichtung sitzt auf einer Mikrometer-Stage und kann die Linsenfassung entlang der V-Aufnahme der Lichtquelle führen. Diese Vorrichtung ist auch im Hinblick auf den Klebprozess angedacht, um Verschiebungen durch das Ausgasen des Epoxy-Klebers zu vermeiden. Wie die Vorrichtung im Labor aussieht, wird in der rechten Seite der Abbildung 27 ersichtlich.

7.3 Vorrichtung für das vertikale Halten des Raman-Gassensors

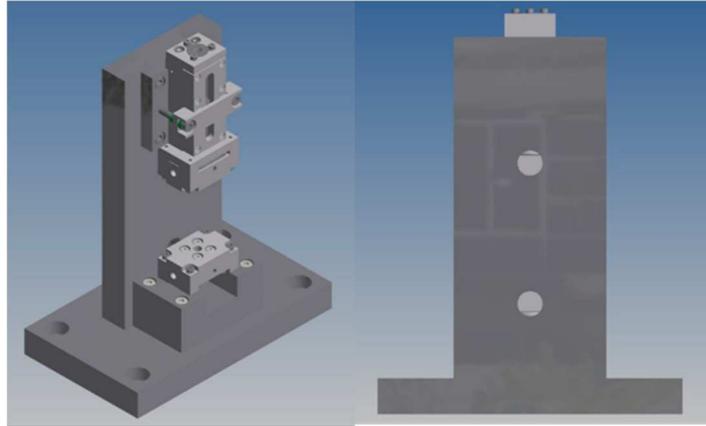


Abbildung 35: Demonstrator der Lichtquelle für erste Labortests.

Um das Einsammeln und Einkoppeln des Raman-Lichtes zu vereinfachen, wurde eine Vorrichtung entwickelt, um den externen Überhöhungsresonator vertikal zu bauen (der Spalt vom Spektrometer ist vertikal eingerichtet). Dazu wurde ein Gestell gebaut, um die Lichtquelle und einen Auskoppelspiegelhalter zu halten. Der Auskoppelspiegelhalter sitzt auf einem Block und kann mit M2-Schrauben befestigt werden. Der Block hat einen Ausschnitt direkt unterhalb des Auskoppelspiegels. In diesem Ausschnitt wird ein Umlenkspiegel platziert, um das ausgekoppelte Licht in Richtung einer schnellen Photodiode zu lenken. Die "Lichtquelle" sitzt in einer Schiene und ermöglicht eine grobe Justierung der Resonatorlänge. Nachdem die richtige Resonatorlänge eingestellt ist, wird die "Lichtquelle" mit einer Druckplatte von oben mit zwei M4-Schrauben befestigt. Die Wand, die diese Schiene trägt, hat zwei Löcher mit 5 mm Durchmesser, die Zugang zu den hinteren Justierschrauben der Spiegelhalterungen mit einem Sechskantschlüssel erlauben. Die tragende Wand und die Fußplatte sind 15 mm dick, um dem Gestell einen niedrigen Gleichgewichtspunkt zu geben, so dass das Drehmoment des Aufbaus minimiert ist. Das Gestell kann daher frei stehen oder an einem Breadboard angeschraubt werden.

7.4 Einsammeloptik für das Raman gestreute Licht

Bis jetzt hat man sich mit der Entwicklung des externen Resonators beschäftigt. Dabei ging es darum, möglichst hohe resonatorinterne Leistungen stabil zu erzeugen, um das schwache Signal des Raman-Streuprozess messen zu können. Es stellt sich aber die Frage, wie das im Resonator entstandene Raman-Signal eingesammelt werden soll. Eine schon existierende Lösung wäre, den Resonator in einer von innen verspiegelten Kapillare mit Austrittsfenster einzuschließen. Dabei wird das entstandene Raman-Signal an der Innenseite der Kapillare mehrmals reflektiert, bis es entweder absorbiert wird oder es zum Austrittsfenster gelangt. Diese Art der Einsammlung kann die Ausbeute an Raman-Signal verzehnfachen.

Dennoch, bevor LASOS sich mit der Entwicklung einer solchen „Light pipe“ beschäftigt, wird ein Entwicklungsmuster benötigt, um die Verwendbarkeit unseres Aufbaus zu demonstrieren. Dabei soll so einfach so viel wie möglich Raman-Signal eingesammelt und in Richtung eines Spektrometers eingekoppelt werden können. Dafür soll ein einfaches Linsensystem aufgebaut werden. Hier gibt es trotzdem Einiges zu beachten:

- Wie viele Linsen werden benötigt, um eine optimale Ausbeute zu erreichen? Wie sollen diese Linsen dimensioniert sein?
- Das Linsensystem muss eine spektrale Bandbreite besitzen, die alle relevanten Raman-Aktive Molekülschwingungen überträgt.
- Das Linsensystem muss auf die Anforderungen des verwendeten Spektrometers angepasst werden.

7.4.1 Geometrische Betrachtungen

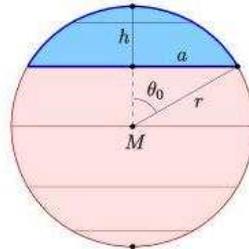


Abbildung 36: Kugelabschnitt eines Kugelkörpers

Bei der Raman-Wechselwirkung von linear polarisiertem Licht mit Gasmolekülen kommt es im Fernfeld zu einer radial homogenen Leistungsverteilung an Raman-gestreuten Photonen. Zur Vereinfachung wird eine einzelne Punktquelle betrachtet, die in alle Richtungen Raman-Photonen streut. Diese Verteilung kann als die Oberfläche einer Kugel betrachtet werden. Wir haben als Detektor ein Quadrat beliebiger Größe. Stellt man den Detektor in einem Abstand z von der Punktquelle mit einer Halbbreite a , dann bildet der Schnitt zwischen der Kugel und der Detektorebene ein Kugelsegment. Die Effizienz der Detektion hängt davon ab, wie groß die Mantelfläche von dem Kugelsegment gegenüber der gesamten Oberfläche der Kugel ist. Dazu gelten die folgenden Überlegungen:

- Der Abstand zur Punktquelle und zur Halbbreite des Detektors bestimmt den Kugelradius:

$$r^2 = z^2 + a^2$$

- Dabei ist $z = r - h$, was bedeutet, dass man die folgende Formel für die Mantelfläche verwenden kann:

$$A = 2\pi r h$$

Die gesamte Oberfläche der Kugel ist gegeben durch $O = 4\pi r^2$, also dem Verhältnis zwischen Mantelfläche und Kugeloberfläche:

$$\eta = \frac{\sqrt{z^2 + a^2} - z}{2\sqrt{z^2 + a^2}}$$

Um diesen geometrischen Ansatz zu bestätigen, wurde mit der geometrischen Optik Simulationssoftware Zemax dieselbe Situation erstellt und berechnet.

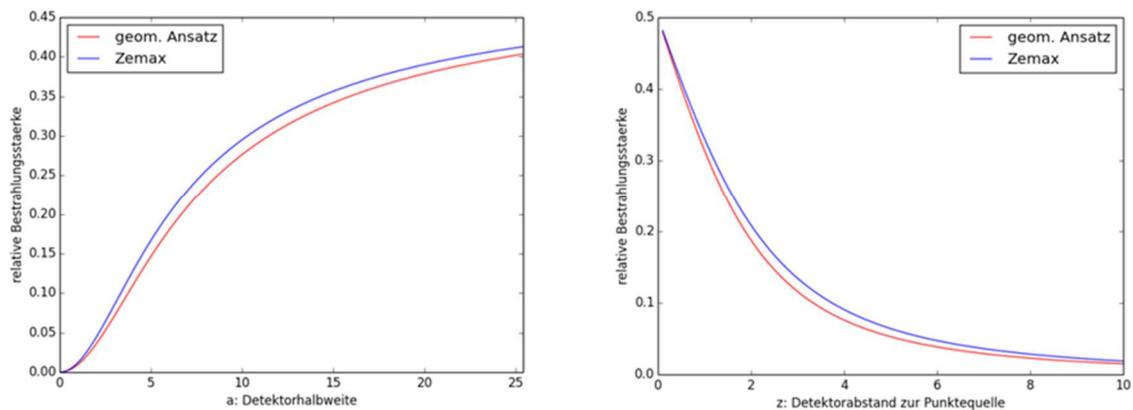


Abbildung 37: Detektionseffizienzen, Links: als Funktion der Detektorbreite, Rechts: als Funktion des Detektorabstandes (Details siehe Text).

Diese Überlegung kann auf eine quadratische Linse überführt werden, wobei der Abstand auch der Brennweite entsprechen muss. Hiermit ist gezeigt, dass eine möglichst große Linse mit sehr kurzer Brennweite verwendet werden sollte, um die Strahlung einzusammeln.

Danach muss die Strahlung nur in eine Richtung fokussiert werden, also sind Zylinderlinsen sehr gut geeignet für diese Aufgabe. Da die volle Apertur der Linse verwendet werden soll, wird sphärische Aberration die Einsammeleffizienz vermindern. Eine azyindrische Linse steigert die Einsammeleffizienz, ist aber auch dreimal so teuer.

7.4.2 Spektrale Anforderungen für das Linsensystem

Die Bandbreite der verwendeten Laserdiode ist zwischen 640-660 nm. Der Interferenzfilter im Strahlengang dient der Modenunterdrückung, um die passive Kopplung zu stabilisieren. Es hat sich experimentell gezeigt, dass die optimale Winkeleinstellung des Filters genau da ist, wo die Zentralwellenlänge der gefilterten Emission 653,8 nm beträgt. Das heisst, dass das die Anregungswellenlänge, die sogenannte „Rayleigh line“, des Raman-Gassensors ist. Um in einem Raman-Gassensor alle relevanten Gaskomponenten z. B. von Biogas zu analysieren, muss die Einsammeloptik auch die nötige Bandbreite abbilden können. In Tabelle (?) sind alle wichtigen Bestandteile von Biogas und deren Wellenlängen in unserem Aufbau aufgelistet.

Tabelle 4: Wellenlängen für wichtige Gase in Biogasanlagen

Biogaskomponente	rel. Wellenzahl [cm ⁻¹]	entspr. Wellenlänge [nm]
H ₂	587	679.89
CO ₂	1388	719.05
O ₂	1556	727.84
N ₂	2331	771.36
CH ₄	2917	807.87
NH ₃	3334	836.04

7.4.3 Überlegungen für das Spektrometer

- Spektrometerspalt ist 20 mm lang und je nach Einstellung 5 μm – 3 mm breit.
- Die Auflösung des Spektrometers ist invers proportional zu der Breite des Spaltes.
- Die Durchflussmenge an Raman-Photonen ist proportional zur Spaltbreite.
- Die Blendenzahl $F\#$ (und dementsprechend die NA) der Einkoppellinse sollte die des Spektrometers etwa entsprechen, sonst geht unnötig Signal verloren.

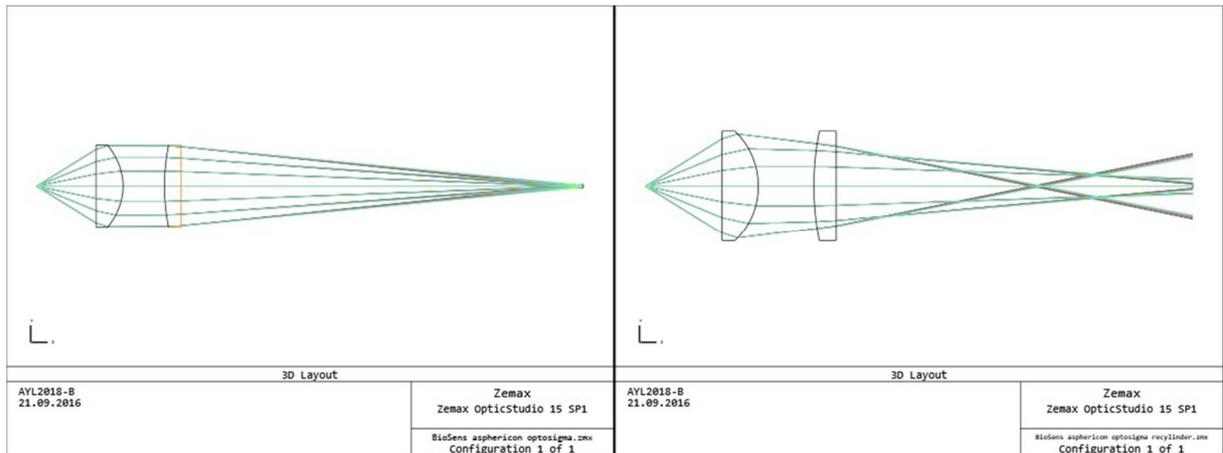


Abbildung 38: Simulation zur Optimierung der Einkoppellinsen in ein Spektrometer.

8 Raman-spektroskopische Analyse der auftretenden biogenen Gase einer Biogasanlage

Im Folgenden sind Ergebnisse der einzelnen auftretenden biogenen Gase dargestellt.

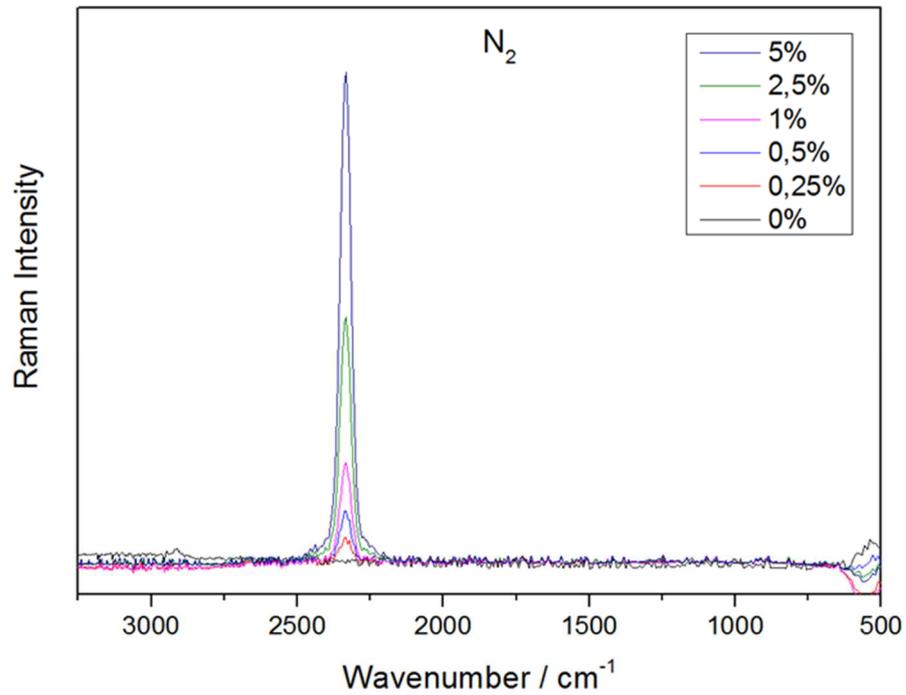


Abbildung 39: Darstellung der Raman-Spektren von Stickstoff

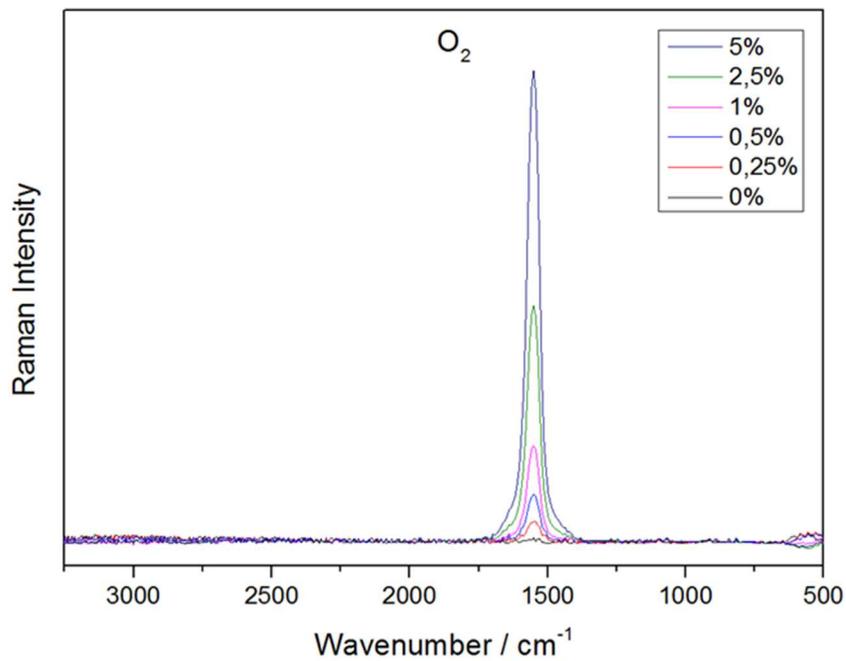


Abbildung 40: Darstellung der Raman-Spektren von Sauerstoff

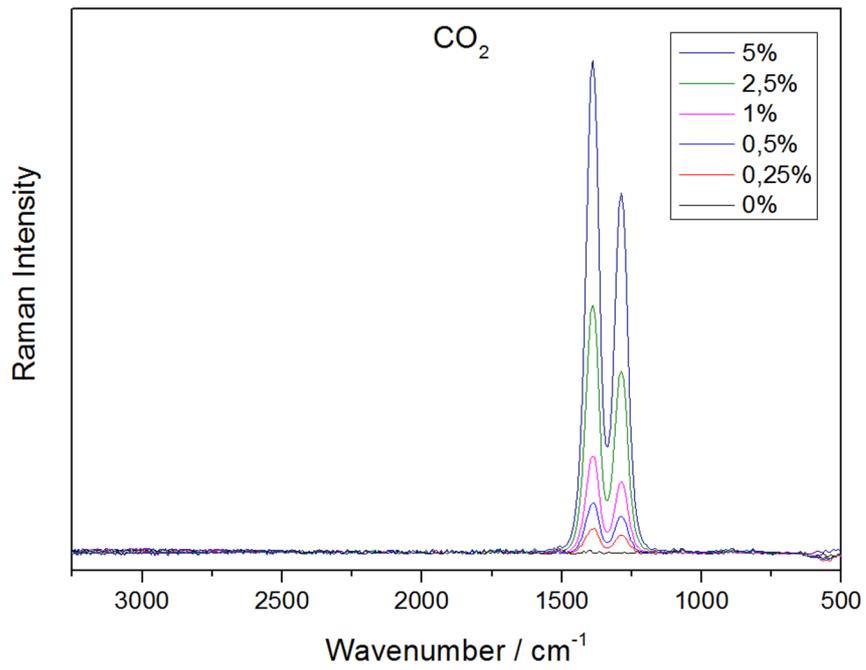


Abbildung 41: Darstellung der Raman-Spektren von Kohlendioxid

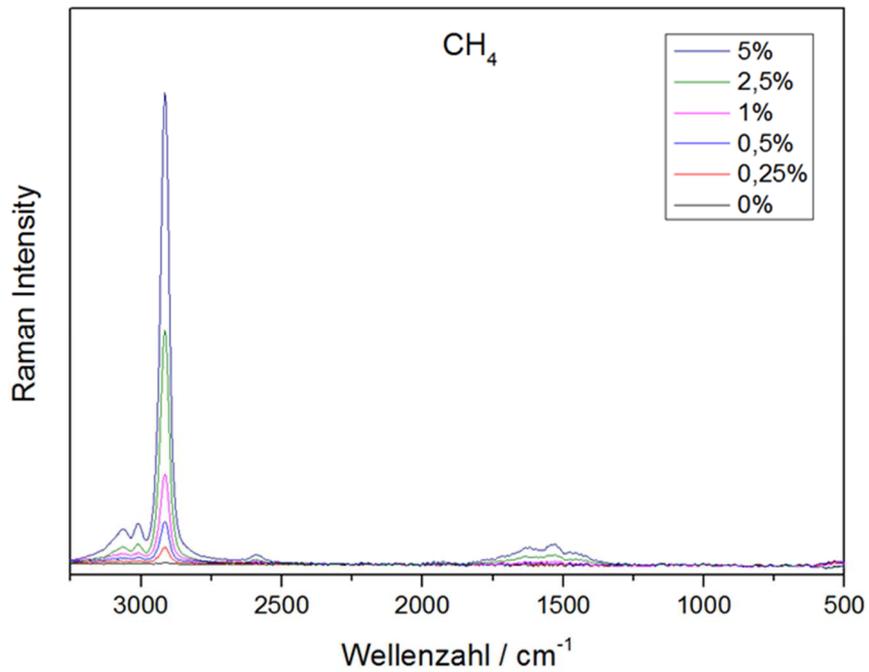


Abbildung 42: Darstellung der Raman-Spektren von Methan

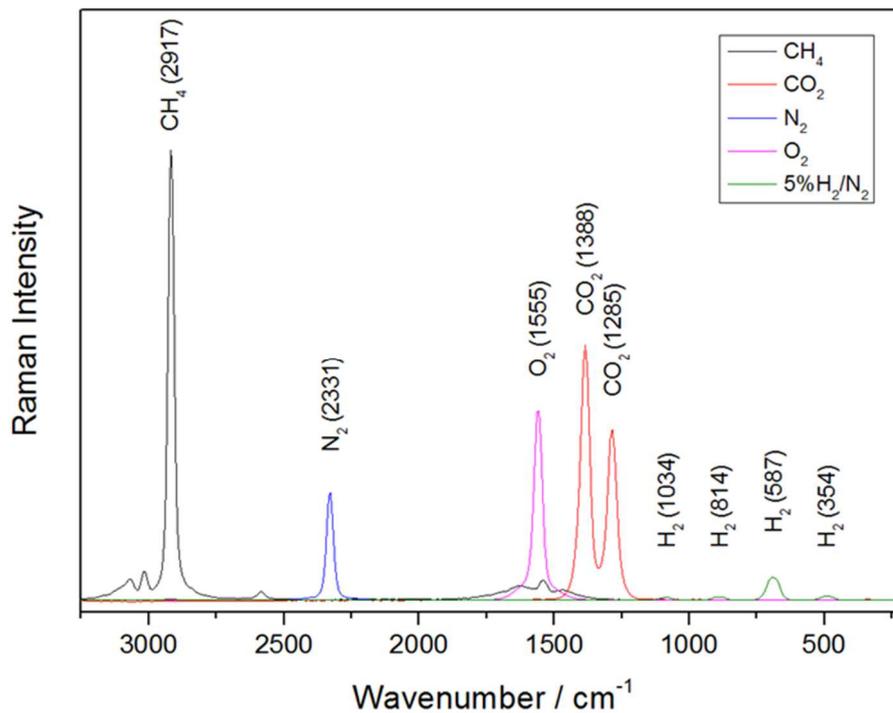


Abbildung 43: Darstellung der Raman-Spektren für einzelne biogene Gase

Die abgebildeten Raman-Spektren wurden für die biogenen Gase einzeln aufgenommen und anschließend übereinander gelegt. Für die Gase Methan, Kohlendioxid und Stickstoff sowie Sauerstoff wurden die Spektren für reines Gas aufgenommen. Das Spektrum von Wasserstoff wurde für 5% Wasserstoff in 95% Stickstoff aufgenommen und für den Bereich von 2500 cm⁻¹ bis 2000 cm⁻¹ wurde die Raman Intensität auf 0 gesetzt.

Die eingesetzten Reingase haben folgenden Ursprung und Reinheiten:

- CH₄ (Flasche 5.5)
- CO₂ (Flasche 4.0)
- N₂ (Hausleitung mit 2.8)
- O₂ (Hausleitung mit 2.5)
- H₂ (Flasche 5% in N₂ mit 3.0)

Zusammenfassend besitzen alle untersuchten biogenen Gase starke, eindeutige Raman-Signale. Alle Gase können simultan identifiziert werden. Die einzelnen Gase können jeweils im relevanten Konzentrationsbereich quantifiziert werden. Es besteht eine spektrale Überlagerung von CH₄ mit O₂. Dies ist im Fall einer hohen CH₄-Konzentration für die Quantifizierung von O₂ zu berücksichtigen.

9 Konzeption einer Labor-Biogasanlage (LBGA)

9.1 Wichtige Prozessparameter einer Biogasanlage

- Temperatur
- Nährstoffversorgung
- pH-Wert (Säuregehalt) Leitfähigkeit
- Hemmstoffe
- Raumbelastung
- Viskosität des Mediums

Eine stabile kontinuierliche Betriebsweise einer Biogasanlage, kann nur erfolgen wenn die oben genannten Parameter optimal eingestellt sind.

9.2 Wichtige Prozessparameter einer Laborbiogasanlage

Ziel einer Laborbiogasanlage ist es, den Biogasprozess zu simulieren. Dabei sollen alle Phasen des biologischen Abbaus nachgestellt werden. Um den Prozess zu verstehen ist es deshalb von großer Bedeutung alle relevanten Parameter über den gesamten Verlauf zu überwachen. In der nachfolgenden Tabelle soll eine Großbiogasanlage mit einer Laborbiogasanlage verglichen werden.

Tabelle 5: Vergleich Laborbiogasanlage mit einer kommerziellen Biogasanlage

	Laborbiogasanlage	Biogasanlagen
Temperatur	35°C bis 42°C	35°C bis 42°C
Hemmstoffe	genaue Menge bekannt	unbekannt, wechselnd
Viskosität	untergeordnete Rolle	Kritischer Parameter
Durchmischung	sehr gut (homogen)	nicht homogen mäßig
Betriebsweise	Batch (kontinuierlich möglich)	Kontinuierlich

Bei einer Laborbiogasanlage verändern sich verschiedene Parameter im Verlauf des biologischen Abbauprozesses. Im Folgenden sind die wichtigsten aufgeführt.

- pH-Wert
- Substrat
 - Änderung der biologischen Bestandteile
 - Änderung der chemischen Bestandteile
 - Führt zu Veränderungen in den Mikroorganismenkulturen
- Viskosität (nimmt mit laufendem Prozess ab)
- Gaszusammensetzung

9.3 Aufbau und Funktionsbeschreibung

Für eine Laborbiogasanlage in Batchbetriebsweise sind nur wenige Parameter im laufenden Prozess beeinflussbar, da der Reaktor befüllt wird und bis zum Verbrauch des Substrates keine weitere Zugabe erfolgt. Die wichtigsten Einflussgrößen, welche im laufenden Prozess beeinflusst werden können, sind Temperatur, Durchmischung und Druck.

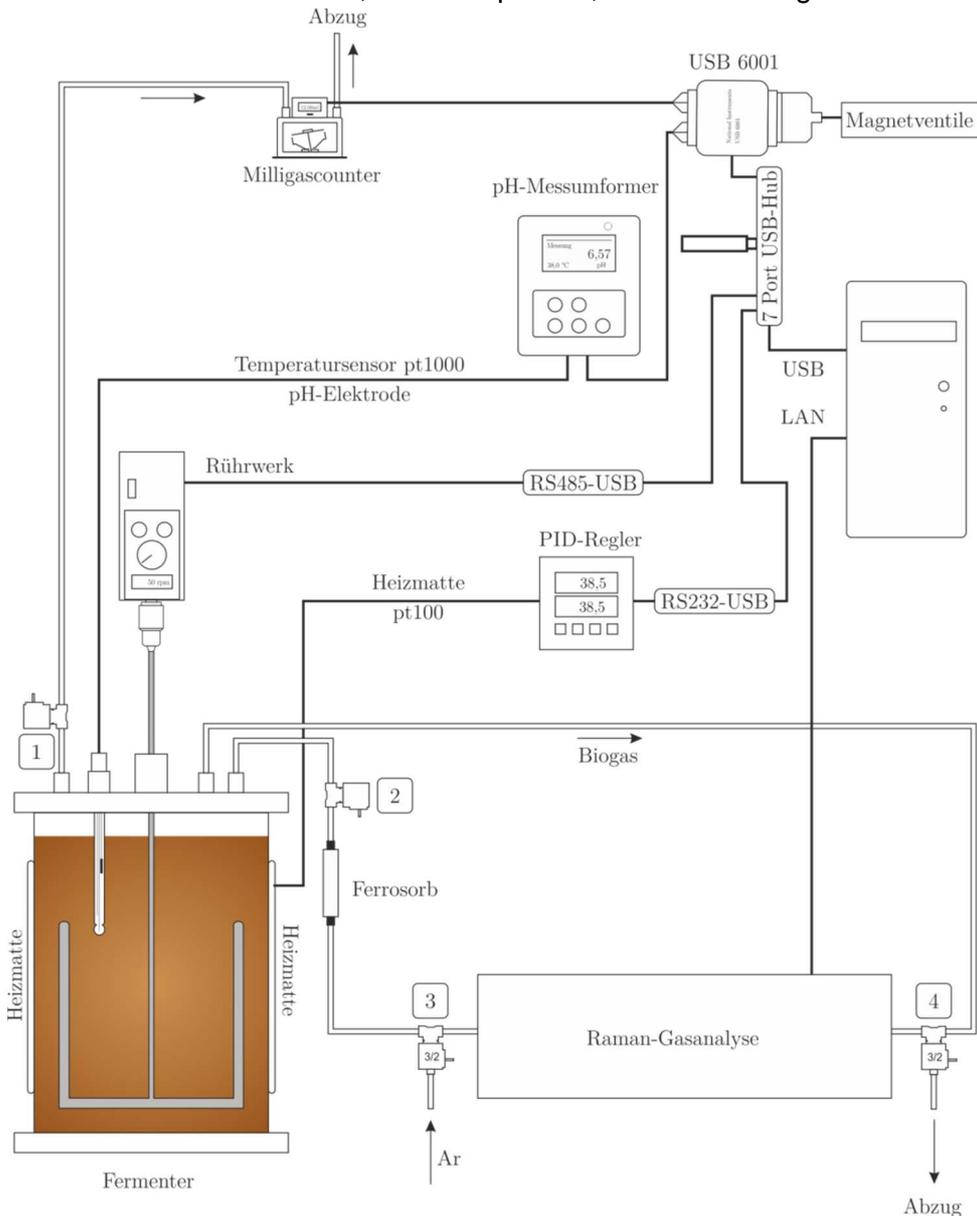


Abbildung 44: Konzeption einer Laborbiogasanlage

In Abbildung 25 ist der schematische Aufbau der konzipierten Laborbiogasanlage dargestellt. Die Menge an gebildetem Biogas kann durch den Milligascounter detektiert werden. Dieser ist über eine 6 mm Schlauchleitung mit dem Reaktor verbunden. Ein Magnetventil (Nummer 1) verhindert bei aktiver Raman-Biogas-Analytik ein Entweichen von Gas aus dem Reaktor.

Die Raman-Gas-Analytik kann in dreiminütigen Messintervallen alle 15 Minuten erfolgt. Zwischen den Messintervallen wird das Raman-Spektrometer mit Argon gespült. Dazu wird das Zwei-Wege-Magnetventil (Nummer 2) geschlossen. Die Drei-Zwei-Wege Magnetventile (Nummer 3 und 4) werden geschlossen, sodass Argon durch das Spektrometer strömen kann. Im Messintervall sind die Drei-Zwei-Wege Magnetventile (Nummer 3 und 4) sowie das Zwei-Wege-Magnetventil (Nummer 2) geöffnet, wodurch mit Hilfe der im Raman-Analysator integrierten Pumpe Biogas in das Spektrometer gelangen kann. Der Gasstrom passiert nach Verlassen des Reaktors das Magnetventil (Nummer 2). Es wird auch eine Gastrocknung in diesem Abschnitt durchgeführt. In weiteren Entwicklungsschritten können neue optische Resonatoren und Spiegel Testreihen unterzogen werden, in denen der Einfluss einer H₂S-Atmosphäre auf die Verluste der Spiegel analysiert wird. Hierbei sollten genau definierte Konzentrationsbereiche und Gasmischungen eingesetzt werden. Ziel wird hierbei sein einen guten Kompromiss aus Operationsbereich für die Gasanalyse und Lebensdauer, akzeptable Verluste der Resonanzüberhöhung zu finden. Im der konzipierten Laborbiogasanlage kann das trockene und von Schwefelwasserstoff befreite Gas nach dem Passieren von Magnetventil 3 am Raman-Spektrometer analysiert werden. Danach gelangt es durch die Schlauchleitung zurück in den Reaktor. Dieser geschlossene Kreislauf ist nötig um eine volumetrische Detektion im Anschluss zu ermöglichen. Die aufgenommenen Raman-Daten werden durch eine LAN-Verbindung an den Rechner übertragen und ausgewertet. Mit Hilfe der gewonnenen Raman-Spektren können die Konzentrationen der zuvor kalibrierten Gase aufgenommen werden.

Als experimentelles Kernstück des Aufbaus soll ein Laborfermenter aufgebaut werden, um eine Biogaserzeugung im miniaturisierten Labormaßstab zu betreiben und Raman-spektroskopisch zu analysieren. Der Fermenter soll ein Gesamtvolumen von 5 Liter fassen. Die zu verwendenden Materialien sind so auszuwählen, dass sie der korrosiven Biogasfermentationsbrühe standhalten können. Folgende Materialien können mit Biogas in Berührung: PVC (Schlauch und Reaktor), PA (Deckel des Reaktors), Edelstahl (Schlauch-Verbindungen, Rührer), PU (Schlauch) und Glas (pH-Elektrode).

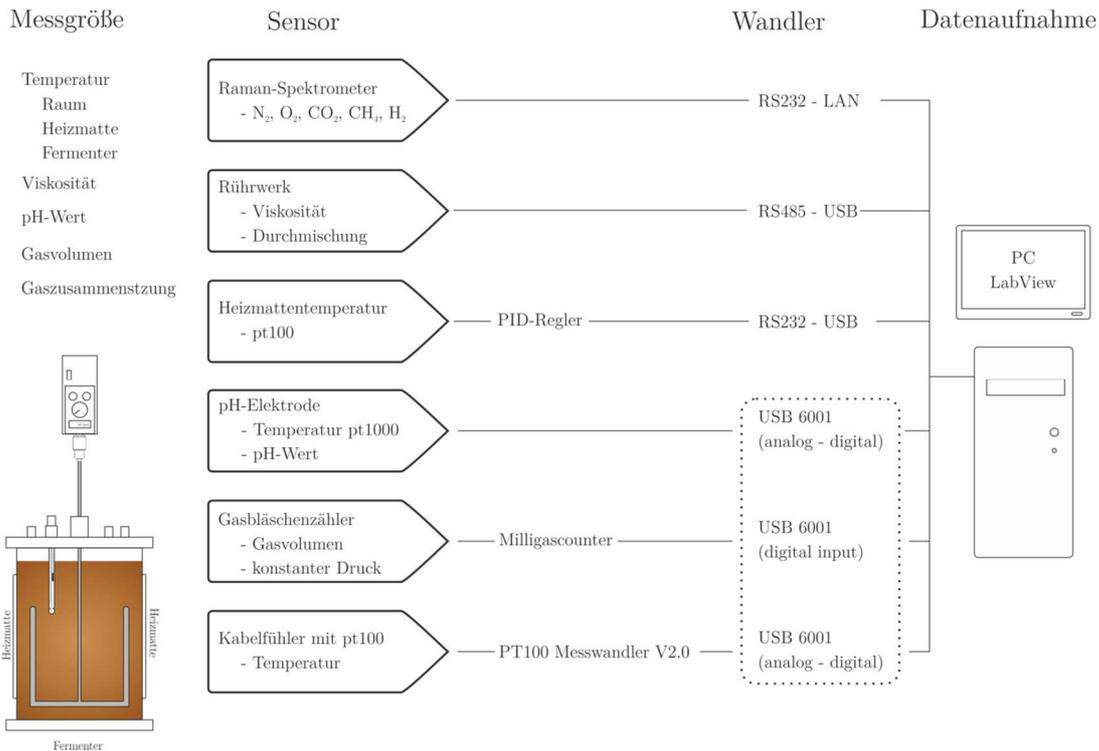


Abbildung 45: Messgrößen und Sensoren der Laborbiogasanlage

In Abbildung 26 werden alle Messgrößen und die gewählte Detektionsmöglichkeit zusammengefasst. Die Messgrößen sollen durch geeignete Sensoren erfasst werden. Diese liefern ein physikalisches oder chemisches Signal, welches durch Messumformer in ein elektrisches Signal umgewandelt wird. Damit eine Erfassung mit Hilfe der Software möglich ist, muss das elektrische Signal digitalisiert werden. Diese Aufgabe übernimmt der Wandler. Die Übertragung an den PC erfolgt durch serielle Schnittstellen (Universal Serial Bus, RS232 oder RS485). Am PC erfolgt die Aufnahme der erhaltenen digitalisierten Werte.

10 Simulation der Multigasgemische einer Biogasanlage

10.1 Zeitliches Ansprechverhalten der Raman-Gassensorik bei Multigasgemischen

Um Multigaszusammensetzungen einer Biogasanlage und deren zeitliche Veränderungen mittels der Raman-Gassensorik nachverfolgen zu können soll das zeitliche Ansprechverhalten analysiert werden. Hierfür wurden folgende verschiedenen Gasflüsse eingestellt.

Tabelle 6: Einstellung verschiedener Gasgemische (im typischen Bereich einer Biogasanlage) und deren zeitliche Änderungen.

Zeit	Δt	Sauerstoff	Methan	Stickstoff	Kohlenstoffdioxid
[hh:mm:ss]	[mm:ss]	[%]	[%]	[%]	[%]
00:00:00	04:17	0	0	75	75

00:04:17	05:03	9,6	0	86,4	24
00:09:20	05:03	8,4	0	81,6	30
00:14:23	05:03	7,2	6	70,8	36
00:19:26	05:03	6	12	60	42
00:24:29	05:03	4,8	18	55,2	42
00:29:32	05:03	3,6	22,8	51,6	42
00:34:35	05:04	2,4	22,8	54	40,8
00:39:39	05:03	1,2	22,8	54	42
00:44:42	05:03	1,2	12	54	52,8
00:49:45	05:03	1,2	22,8	54	42
00:54:48	05:03	1,2	12	54	52,8
00:59:51	05:03	1,2	22,8	54	42
01:04:54	05:03	1,2	12	54	52,8
01:09:57	05:03	1,2	22,8	54	42

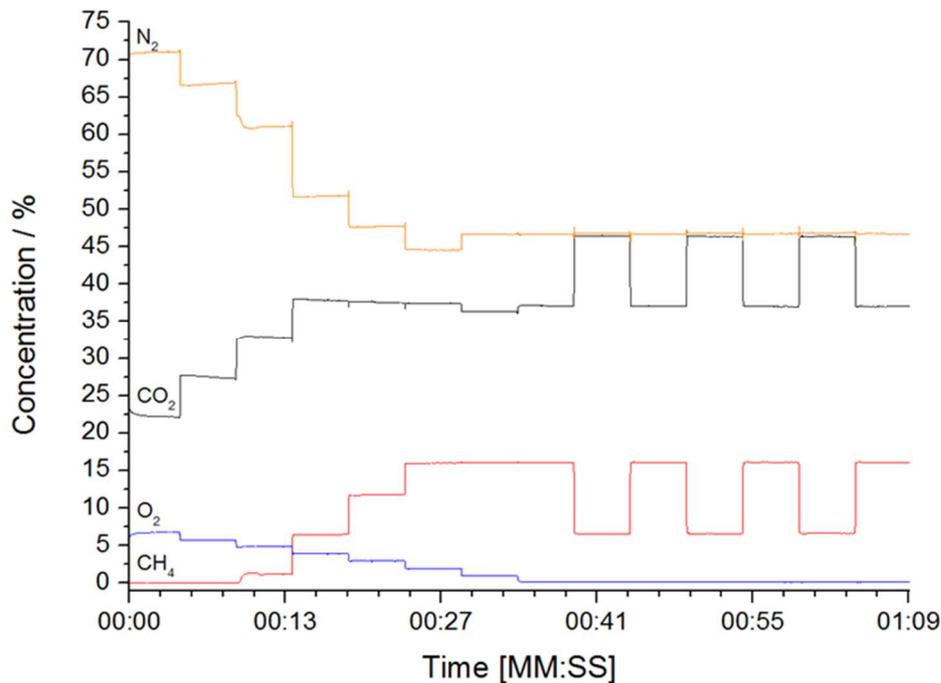


Abbildung 46: Abgebildet sind die Konzentrationen der einzelnen Gase im synthetischen Biogasgemisch. Es ist zu erkennen, dass alle Gase sehr gut simultan zu quantifizieren waren. Die eingestellten Konzentrationsänderungen sind als deutliche Stufen im Raman-Spektrum

Es ist zu erkennen dass die Raman-Gassensorik sehr gut geeignet ist, den zeitlichen Verlauf typischer Biogaskonzentrationen nachzuverfolgen. Die Gasbestandteile des synthetischen Biogasgemisches können alle simultan quantifiziert werden.

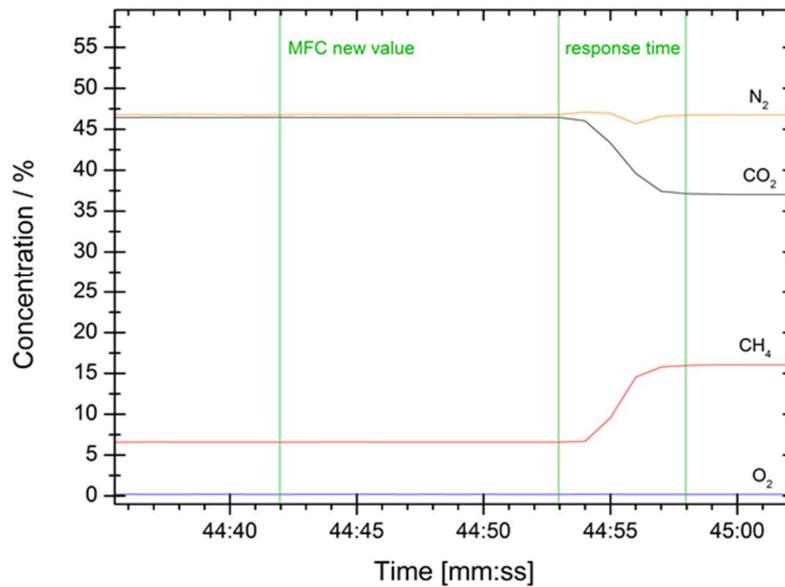


Abbildung 47: Genauerer Ausschnitt einer Änderung der Gaskonzentrationen eines synthetischen Biogasgemisches.

Für die genauere Analyse des zeitlichen Ansprechverhaltens wurden die Zeitpunkte genauer dargestellt. Der Setpoint der neuen Gaskonzentration an der Gasmischanlage wurde nach 44 Minuten und 42 Sekunden eingestellt. Nach 11 Sekunden hat das veränderte Gasgemisch den Detektor erreicht und weitere 5 Sekunden später wird die eingestellte Konzentration am Raman-Spektrometer wiedergegeben. Es wurden hierbei ein Konzentrationsabfall von Kohlendioxid von 44% auf 35% und ein Konzentrationsanstieg für Methan von 10% auf 19% eingestellt.

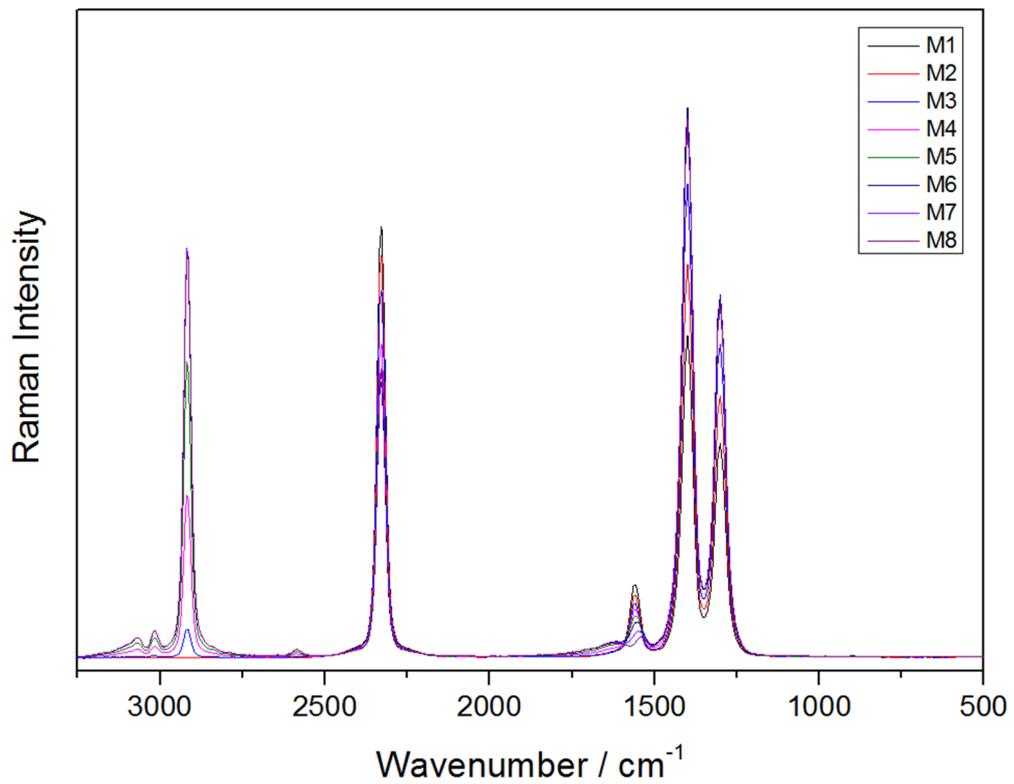


Abbildung 48: Darstellung der Raman-Spektren der Konzentrationsänderungen des synthetischen Biogasmischunges.

	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
O₂	8%	7%	6%	5%	4%	3%	2%	1%
CH₄	0%	0%	5%	10%	15%	19%	19%	19%
N₂	72%	68%	59%	50%	46%	43%	45%	45%
CO₂	20%	25%	30%	35%	35%	35%	34%	35%

Abbildung 49: Konzentrationswerte der Biogasmischungen (Abb. 41)

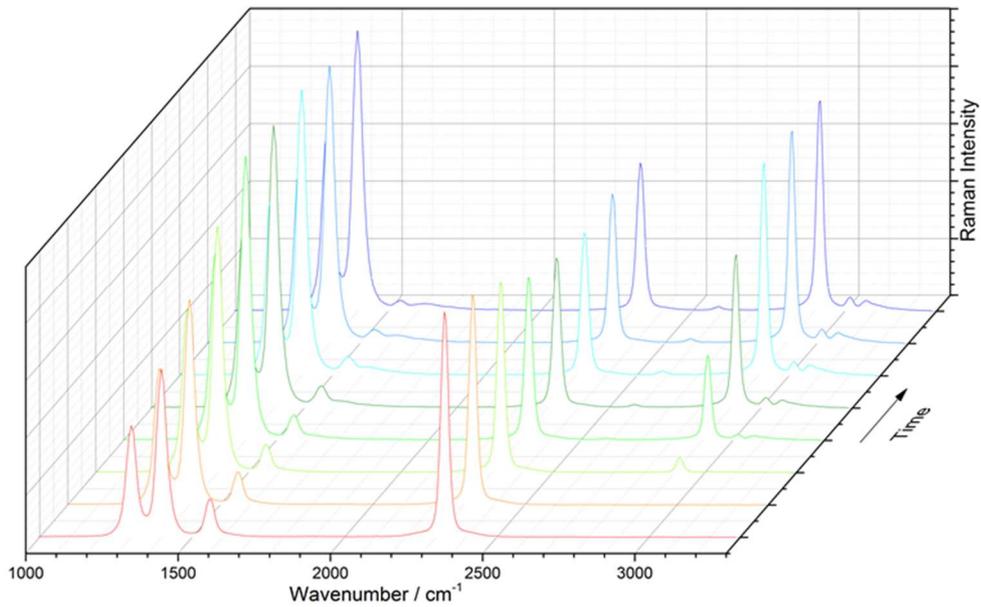


Abbildung 50: Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Raman-Spektren der Konzentrationsänderungen des synthetischen Biogasgemisches.

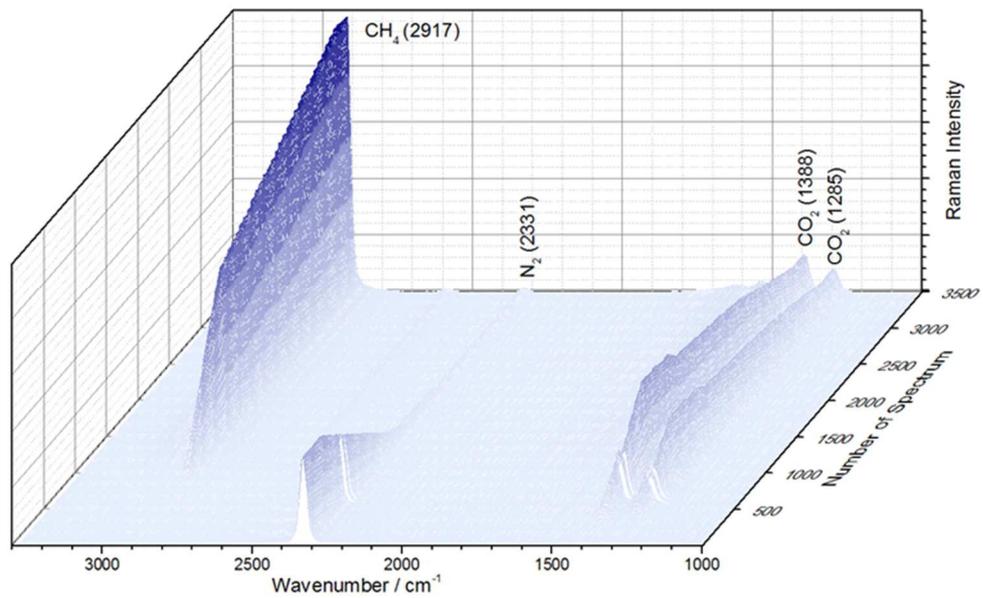


Abbildung 51: Spektrale Analyse der Biogas-Simulation mit steigender Methankonzentration. Jede Konzentrationsstufe wurde für eine Minute gehalten mit einer maximalen Schrittweite von 1%.

10.2 Simulation: Anfahren eines Bioreaktors

Das bakterielle Wachstum verläuft in verschiedenen Phasen. Dies wurde in der folgenden Simulation berücksichtigt. Zu Beginn des Versuchs wird der Laborbioreaktor mit der Fermentationsbrühe befüllt. Diese besteht aus Wasser und Ganzpflanzensilage sowie Gülle. Da die Methanogenese strikt anaerob abläuft wird der Reaktor mit Stickstoff gespült bis am Ausgang des Reaktors nur Stickstoff gemessen werden kann.

Die Simulation beginnt wie im oberen Abschnitt beschrieben, mit einer Konzentration von 100% Stickstoff. Um einen gut charakterisierbaren Verlauf zu simulieren wurde die Konzentration jede Minute um maximal 1% geändert. Der Gesamtfluss wurde konstant eingestellt. Es wurden die Gase Stickstoff, Sauerstoff, Methan und Kohlenstoffdioxid verwendet.

Auch für anaerobe Prozesse im Biogasreaktor kann die Anwesenheit von Sauerstoff nicht vollständig ausgeschlossen werden. Deshalb wird über die gesamte Simulation eine Volumenkonzentration von 1% Sauerstoff eingestellt. Anschließend wird in einem Biogas Fermenter ein Ansteigen der Kohlendioxid-Konzentration beobachtet. Dies geschieht aufgrund der Zersetzung durch fakultative Aerobier bei jedem biologischen Abbauprozess. Die Kohlenstoffdioxid-Konzentration steigt im weiteren Verlauf weiter an. Somit verbessern sich die Lebensbedingungen für die methanogen obligat anaeroben Bakterien, weil durch gärende Bakterien hemmender gelöster Sauerstoff abgebaut wird. Durch diesen Abbau entsteht Kohlenstoffdioxid, welches für die methanogenen Bakterien als Elektronenakzeptor im Methanbildungs-Prozess dient. In Folge dessen steigt die Methankonzentration. Methan wird zum Volumengas und verdrängt die anderen Gase, sodass auch die relative Kohlendioxid-Konzentration abnimmt.

In diesem Verlauf sollten unter Berücksichtigung der biologischen Voraussetzungen alle typischen Methan und Kohlendioxid Konzentrationen gezeigt werden. Dies dient der Validierung der Raman-Messtechnik in Verbindung mit dem Biogas Monitoring.

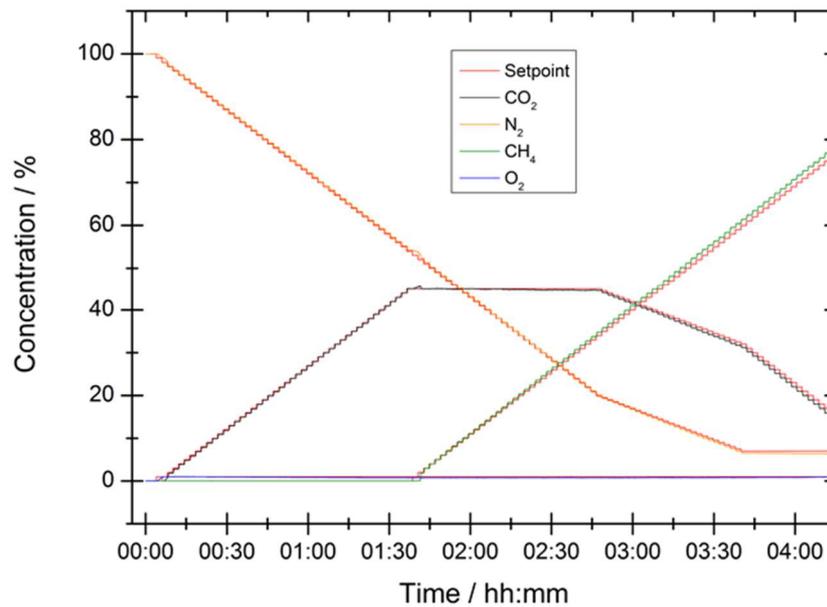


Abbildung 52: Biogassimulation (Simulation eines typischen Konzentrationsverlaufs während eines Biogas Fermentationsprozesses)

Wie zu erkennen ist, konnten die eingestellten Konzentrationen mit Hilfe der Raman-Spektroskopie im zeitlichen Verlauf quantifiziert werden. Die Abweichung vom eingestellten Sollwert beträgt maximal 1% bei 75% Methan. Dies ist durch den Einfluss von Methan auf das gesamte Raman-Spektrum zu erklären. Da der Einfluss im Wellenzahlbereich von Sauerstoff besonders hoch ist, wurde für die Berechnung der Sauerstoffkonzentration ein angepasstes Raman-Spektrum von Methan abgezogen. Deshalb beträgt die Abweichung der Sauerstoffkonzentration bei einer Methankonzentration von 75% maximal 0,2% (absolut).

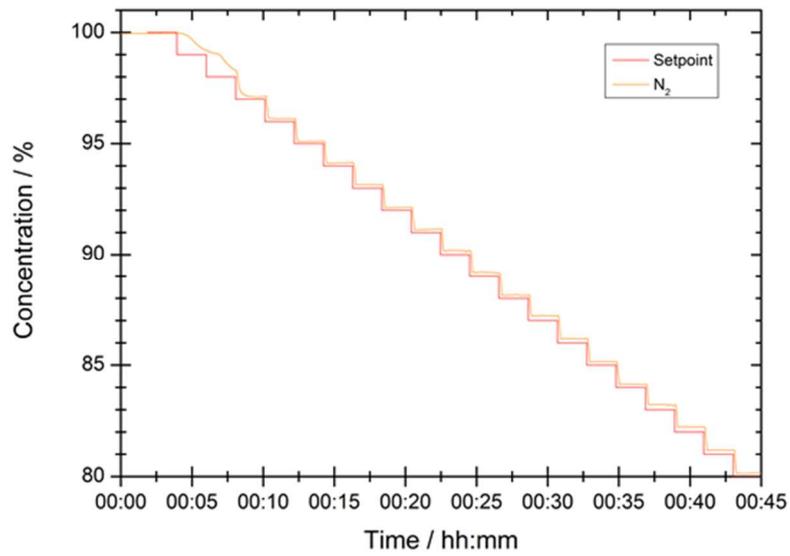


Abbildung 53: Konzentrationsverlauf von N₂ während eines simulierten Biogas Fermentationsprozesses)

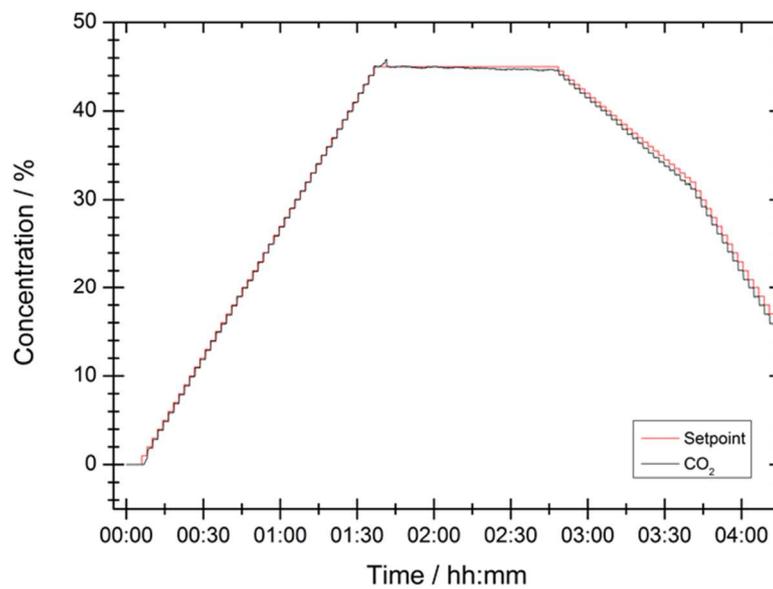


Abbildung 54: Konzentrationsverlauf von CO₂ während eines simulierten Biogas Fermentationsprozesses

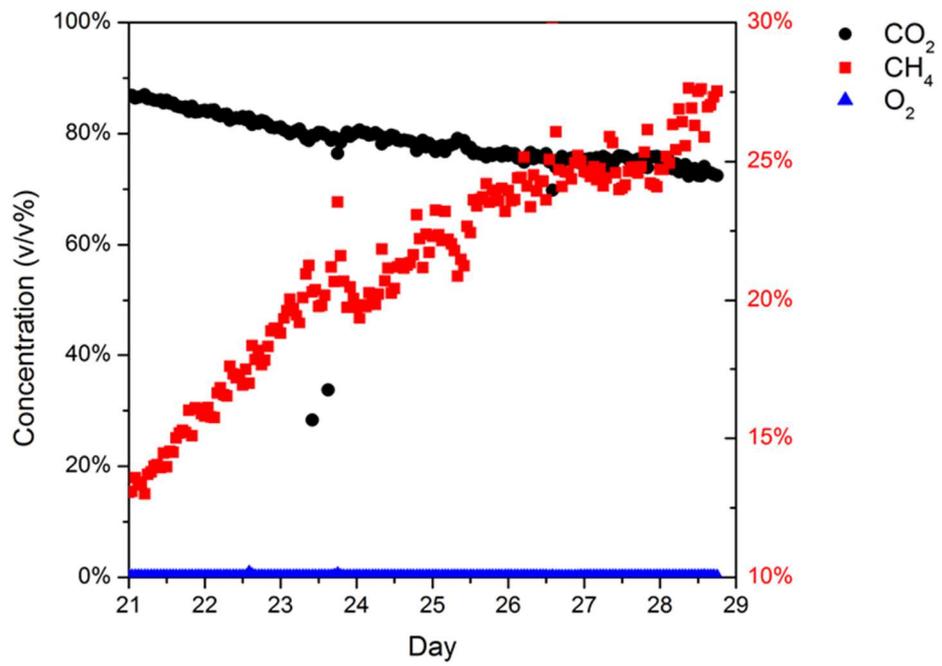


Abbildung 55: Raman-spektroskopische Analyse von entstandenem Methan in einem Biogasprozess in der konzipierten Laborbiogasanlage

11 Fazit

Mithilfe einer Raman-Gasmesstechnik können Emissionen giftiger und umweltschädlicher Gase reduziert und Ertragssteigerungen beim Betrieb von Biogasanlagen erzielt werden. Beispielhaft sind in Tabelle 7 für eine 500 kW Biogasanlage die eingesparten Kosten und Ertragsteigerungen aufgrund einer optimierten Raman-Gassensorik aufgeführt. Hierbei treten geringere Wartungskosten des Blockheizkraftwerks (BHKW) und Einsparungen beim Anfahren der Anlage auf. Aufgrund eines schonenderem Betriebs und längerer Betriebsstunden des BHKW sind Ertragsteigerungen bei Strom und Wärme zu erzielen.

Tabelle 7: Kostenbilanzierung einer 500 kW Biogasanlage (nach EEG2012)

	konventionell	mit Raman Gassensorik
Fixe Kosten		
Zinsen	30.664 €	30.664 €
Tilgung	77.485 €	77.485 €
Finanzierung	108.149 €	108.149 €
Versicherung	10.000 €	10.000 €
Variable Kosten		
Biogasanlage (Durchschnitt)		
Wartung	25.866 €	23.546 €
BHKW		
Austauschmotor (Kosten pro Jahr)	18.446 €	18.446 €
Wartung	23.792 €	20.700 €
andere Kosten	336.820 €	336.820 €
Maschinenkosten Beschickung	18.446 €	18.446 €
Substratkosten	239.911 €	239.911 €
Eigenstrombedarf Anlage	30.800 €	30.800 €
Lohnkosten Betrieb	47.663 €	47.663 €
Gesamtkosten	523.073 €	517.661 €
Ertrag kWh	6.955.308	7.303.073
Vergütet mit 14,3 Cent	994.609 €	1.044.339 €
Summe Bonus	200.258 €	207.213 €
Gesamtertrag	1.194.867 €	1.251.553 €
Gewinn vor Steuern	671.794 €	733.892 €
Ertragssteigerung pro Jahr		62.098 €
Ertragssteigerung pro Jahr in %		9%

Noch nicht aufgeführt sind hierbei zusätzlich Erträge durch eine Einspeisung in das Biogasnetz. Da eine genauere Quantifizierung des CO₂/CH₄ Verhältnisses und eine Steigerung des CH₄-Gehaltes mittels H₂-Sensorik erzielt werden können, kann mit einer verbesserten Raman-Gassensorik ein höherwertiges und stabiles Rohbiogas erzeugt werden. Insgesamt wird sich die Ausrüstung einer Biogasanlage mit der Raman-Gassensorik in weniger als einem Jahr amortisieren.

Der Ertragssteigerung einer Biogasanlage wie in Tabelle 7 stehen die Kosten für die Anschaffung der Messeinheit auf Basis der Raman-Gassensorik und deren Wartung gegenüber.

Tabelle 8: Preisabschätzung für ein Komplettsystem zur Raman-Gasanalyse von Biogasen für verschiedene Stückzahlen pro Jahr.

Komponente	Verkaufspreis 100Stk/Jahr [€]	Verkaufspreis 500Stk/Jahr [€]	Verkaufspreis 1000Stk/Jahr [€]
Lichtquelle	5000	4500	4000
Spektrometer	4000	3500	3000
Elektronik	1500	1000	500
Software	500	400	300
Anschaffungskosten	11000	9400	7800
+ Wartungskosten (pauschal 30%) (*)	3300	2820	2340
= Gesamtkosten (*)	14300	12220	10140
Kosten pro Jahr (*)	2860	2444	2028

*bei angenommenen fünf Jahren Laufzeit des Raman-Gassensors

Für die Wartung des Raman-Gassensors rechnen wir mit Kosten in einer Höhe von 30% der Anschaffungskosten über eine Laufzeit von fünf Jahren. Der Hauptanteil der Wartungskosten ist für den Wechsel der Lichtquelle und der Filter zur Gasaufbereitung eingeplant, die im direkten Kontakt mit den zu messenden Gasen den größten Verschleiß erleiden werden.

In der Gesamtbilanz für eine beispielhafte 500kW Biogasanlage ergeben sich damit zusätzliche Kosten von unter 3000€ pro Jahr, die ein Biogasanlagebesitzer investieren müsste. Diese sind im Vergleich zu den Einsparungen in der Größenordnung von 62000€ zu vernachlässigen.

Nach dem erfolgreichen Abschluss von Projektphase 1 könnte in einer Phase 2 ein miniaturisierter, robuster Gassensor für den Feldeinsatz entwickelt und für den realen Einsatz an Biogasanlagen angepasst und getestet werden. Somit könnte eine schnelle Inline-Multigas-Sensorik zur parallelen Detektion von CH₄, CO₂, O₂, H₂, H₂S, N₂ zur Verfügung stehen, die

eine effiziente Anlagensteuerung und Produktanalyse ermöglicht sowie zur Vermeidung einer Freisetzung umweltschädlicher Gase beiträgt.

12 Literaturverzeichnis

- [1] D. A. King und R. J. Pitarro, „Simple diode pumping of a power-buildup cavity,“ Bd. 23, Nr. 10, pp. 774-776, 1998.
- [2] T. Kaing und M. Houssin, „Ring cavity enhanced second harmonic generation of a diode laser using LBO crystal,“ *Optics Communications*, pp. 155-160, 1998.
- [3] T. Frosch, R. Keiner, B. Michalzik, B. Fischer und J. Popp, „Investigation of gas exchange processes in peat bog ecosystems by means of innovative Raman gas spectroscopy,“ *Analytical Chemistry*, Bd. 85, pp. 1295-1299, 2013.
- [4] R. Keiner, T. Frosch, T. Massad, S. Trumbore und J. Popp, „Enhanced Raman multigas sensing - a novel tool for control and analysis of $^{13}\text{CO}_2$ labelling experiments in environmental research,“ *The Analyst*, Bd. 139, Nr. 16, pp. 3879-3884, 2014.
- [5] E. Hecht, *Optics*, Addison Wesley, 2002.
- [6] B. Dahmani, L. Hollberg und R. Drullinger, „Frequency stabilization of semiconductor lasers by resonant optical feedback,“ *Opt. Lett.*, pp. 876-878, 1987.
- [7] D. A. King und R. J. Pitarro, „Simple diode pumping of a power-build cavity,“ *Optics Letters*, pp. 774-776, 15 May 1998.
- [8] T. E. Northup, *Coherent Control in Cavity QED*, Pasadena, 2008.
- [9] L. Hollberg und M. Ohtsu, *Appl. Phys. Lett.*, 1988.
- [10] R. Salter, J. Chu und M. Hippler, „Cavity-enhanced Raman spectroscopy with optical feedback cw diode lasers for gas phase analysis and spectroscopy,“ *The Analyst*, pp. 4669-4676, 2012.
- [11] R. Keiner, A. Hanf, T. Frosch, S. Rusznyak, D. Akob, J. Kusel und K. Popp, „Raman Spectroscopy - An Innovative and Versatile Tool to Follow the Respirational Activity and Carbonate Biomineralization of Important Cave Bacteria,“ *Analytical Chemistry*, Bd. 85, pp. 8708-8714, 2013.