

Hans Fabian Jacobi, Christian Rainer Moschner und Eberhard Hartung

Überwachung von Leitparametern des Biogasprozesses mittels NIRS

Für das optimale Management des Biogasprozesses gibt es bisher noch keine unter Praxis- und Langzeitbedingungen getestete Technik zur online-Überwachung des Gärprozesses. Ziel dieser Studie war die Prüfung des Einsatzes von Nahinfrarotspektroskopie (NIRS) für diesen Zweck. Dazu wurde eine Praxis-Biogasanlage mit NIRS-Messtechnik ausgestattet. 500 Tage lang wurden Nahinfrarotspektren aufgezeichnet. Referenzproben zur labortechnischen Analyse ausgewählter Inhaltsstoffe wurden regelmäßig genommen. Auf Basis der Daten wurden NIRS-Kalibrationen für Essigsäureäquivalent, Essigsäure und Propionsäure entwickelt und diese auf die während des gesamten Untersuchungszeitraums kontinuierlich aufgenommenen Spektren angewendet. Hierdurch konnte der Verlauf der verschiedenen Säurekonzentrationen nachgebildet und das Potential der NIRS-Technik zum Einsatz an Biogasanlagen gezeigt werden.

Schlüsselwörter

Anaerobe Vergärung, Biogas, flüchtige organische Säuren, Nahinfrarotspektroskopie, Prozessüberwachung

Keywords

Anaerobic digestion, biogas, near infrared spectroscopy, process monitoring, volatile fatty acids

Abstract

Jacobi, Hans Fabian; Moschner, Christian Rainer and Hartung, Eberhard

Monitoring of the biogas process by NIRS

Landtechnik 64 (2009), no. 2, pp. 119 - 122, 1 figure, 1 table, 10 references

Major advances in the area of technical solutions for the optimal management of biogas plants have been achieved during the last few years. Despite this fact until today no technique for the online-supervision of the anaerobic process had been tested under long term conditions of practice. The aim of this study was the examination of the employment of near-infrared spectroscopy (NIRS) at a full-scale biogas plant. Therefore a plant operating since 2006 was equipped with NIRS-metrology. NIR-spectra were recorded and regular sampling for laboratory analysis of selected contents took place for 500 days. Based on the acquired data NIRS-calibra-

tions for volatile fatty acids, acetic and propionic acid were generated. These calibrations were applied to the spectra which had been recorded continuously over the whole period of investigation.

Hereby it was possible to reproduce the course of the different acids concentrations and therefore show the principle potential of the employment of NIRS-technology on biogas plants.

Die optimale Überwachung des Biogasprozesses ist heute mehr denn je erforderlich, wird jedoch fast ausschließlich absätzig und in der Regel wenig zeitnah durch nasschemische Analysen – hauptsächlich der Gärsäuren – durchgeführt. Um diese Problematik zu lösen, finden sich in der Literatur einige wenige Ansätze mit dem Ziel der Onlineüberwachung der flüchtigen organischen Säuren als Leitparameter. Dazu gehören die gaschromatografische Detektion der Fettsäuren über die Gasphase oder aus dem Gärgutfiltrat sowie Laborversuche zum Einsatz der Nahinfrarotspektroskopie (NIRS) [1]-[7].

Material und Methoden

Biogasanlage. Die untersuchte Biogasanlage besteht aus dem Fermenter (F), zwei Nachgärern (N1, N2) und einem Endlager und wird thermophil (F, N1) mit Maissilage als alleinigem Substrat betrieben. Die durchschnittlichen Beschickungsraten lagen während des Beobachtungszeitraumes bei 4,0-5,5 bzw. 0,9-1,6 kg oTS/(m³*d) für F bzw. N1, wobei täglich ca. 6 % des Volumens von F aus N1 rezirkuliert wurden. Während der Fütterungen wird Gärgut in Rohrleitungen an einem Silageeintragssystem vorbeigepumpt und die Silage mit dem Gärgutstrom in den Fermenter eingebracht.

Nahinfrarotmesstechnik. An einem senkrechten Rohrabschnitt mit aufsteigender Strömungsrichtung wurde ein NIR-Messkopf verbaut und mit einem Polytec 1720 NIR-Spektrometer (Polytec, Waldbronn; Messbereich: 845-1650 nm) verbunden. Das Licht der im Messkopf integrierten Wolframhalogenlampe wurde durch eine Saphirscheibe hindurch auf einen $\sim 2,5 \text{ cm}^2$ großen Messfleck des dahinter vorbeifließenden Substrates fokussiert. Das von dort reflektierte Licht wurde von einem Linsensystem aufgenommen und über einen Lichtwellenleiter zum Spektrometer geleitet. Gärgut wurde täglich zu sechs (F) bzw. zwölf (N1) Fütterungen gepumpt, wodurch $\sim 11 \%$ des jeweiligen Fermentervolumens am Messkopf vorbeiströmten. Einzelspektren wurden kontinuierlich über 10 s/min aufgenommen und gemittelt. Dadurch konnten $\sim 60 \text{ m}^2$ Gärgut spektral beprobt werden, was bei einer Eindringtiefe von 1 mm einer Beprobung von 60 l/d gleichkommt. Der gesamte optische Messaufbau wurde wöchentlich anhand eines Standards (Aluminiumoxidkeramik, bezogen von Polytec, Waldbronn) referenziert.

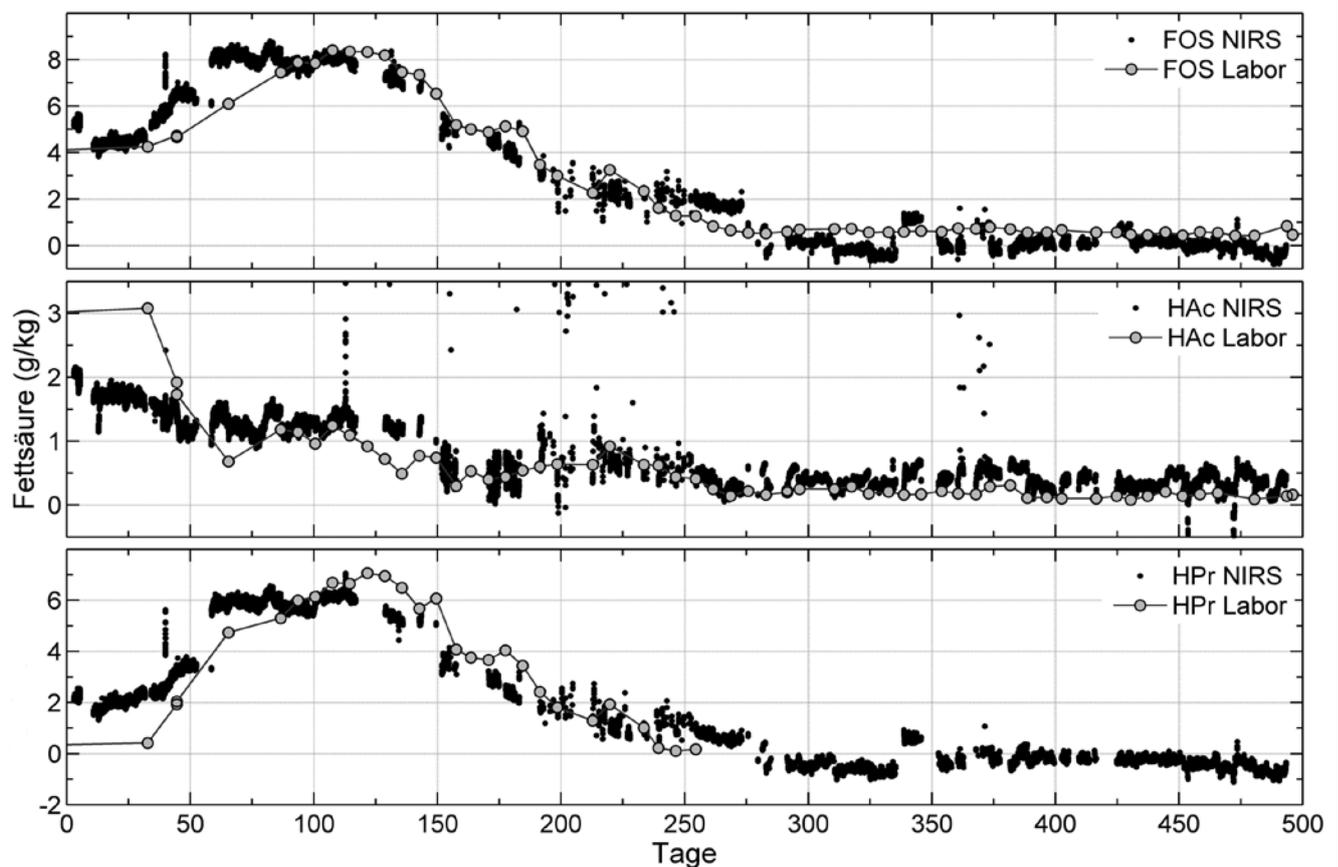
Referenzprobennahme und chemische Analyse. Über den gesamten Untersuchungszeitraum wurden als Referenzanaly-

sen einmal pro Woche Gärgutproben aus F und N1 gezogen. Anschließend wurden das Essigsäureäquivalent (FOS) sowie Essig- (HAc) und Propionsäure (HPr) von einem akkreditierten Labor titrimetrisch bzw. ionen- oder gaschromatografisch bis zu einer Detektionsgrenze von 0,05 g/kg der Frischmasse (FM) bestimmt.

Elektronische Messwerterfassung. Die Steuerung der Biogasanlage speicherte die Informationen über Ziel, Zeit, Dauer und Menge jeder Fütterung sowie Rezirkulatmengen. Diese Daten wurden gemeinsam mit den Ergebnissen der Referenzprobenanalyse und den NIR-Spektren im PSQL-Datenbanksystem der Firma Tenirs GmbH, Kiel, gespeichert und konnten so gezielt für die Kalibrationsentwicklung sowie die Zeitreihenberechnung (s. u.) abgefragt werden.

Multivariate Datenanalyse. Die NIRS-Modellentwicklung wurde mit der Software Unscrambler® (Vers. 9.6, Camo, Norwegen) ausgeführt. Dazu wurden alle Spektren, die zwischen 90 s vor und 180 s nach einer Referenzprobennahme aufgezeichnet worden waren extrahiert, gemittelt und der jeweiligen Probe zugeordnet. Zur Kalibrationsentwicklung wurde die Par-

Bild 1



Ex-post NIRS-Zeitreihen flüchtiger organischer Säuren; FOS = Essigsäureäquivalent, HAc = Essigsäure, HPr = Propionsäure; große Kreise = Werte der Referenz-Laboranalysen, kleine Punkte = aus NIR-Daten errechnete Konzentrationen; Laborwerte HPr ab Tag 250 unterhalb Detektionsgrenze (0,05 g/kg Frischmasse)

Fig. 1: Ex-post NIRS-timeseries of volatile fatty acids; FOS = volatile fatty acids, HAc = acetic acid, HPr = propionic acid; large circles = values of laboratory reference analysis, small dots = calculated concentrations from NIRS spectra; laboratory values HPr after day 250 below detection limit (0,05 g/kg liquid manure)

tial Least Square Regression (PLS) [8] angewendet und durch Kreuzvalidierung (full cross validation) überprüft.

Im Fall der Propionsäure wurde für Referenzproben, deren Konzentrationswerte unterhalb des Detektionslimits lagen, in der Kalibration der Wert 0 g/kg FM eingesetzt.

Zeitreihenberechnung. Für die Berechnung der Inhaltsstoffzeitreihen auf Basis der entwickelten NIRS-Kalibrationen (Ex-Post Zeitreihen) wurden aus der PSQL-Datenbank die Spektren extrahiert, welche innerhalb von Pumpintervallen aufgenommen

worden waren. Auf die errechneten Konzentrationswerte wurde ein weiterer Filter angewendet. Dazu wurde die von der Software ausgegebene Deviation (Vorhersageintervall) verwendet und errechnete Konzentrationswerte, deren Vorhersageintervalle oberhalb eines Schwellenwertes lagen, ausgesondert. Als Schwellenwerte wurden hierbei aus der Beurteilung der Daten heraus für FOS und HPr 2 g/kg FM und für HAC 1,6 g/kg FM als sinnvoll angenommen und eingesetzt. Das Vorhersageintervall ist ähnlich dem Vertrauensintervall und errechnet sich aus Charakteristika von jeweils angewendetem Spektrum und Modell und lässt Rückschlüsse auf Ausreißer und nicht valide Spektren zu ([8], [9]).

Ergebnisse und Diskussion

Prozessbetrachtung. Der Untersuchungszeitraum betrug insgesamt 500 Tage. Während dieses Zeitraumes durchlief die Anlage verschiedene Prozessstadien mit unterschiedlichen Säureniveaus. Zu Beginn des Zeitraums konnten sehr hohe Konzentrationswerte insbesondere der Propionsäure und teilweise der Essigsäure und, einhergehend damit, des Essigsäureäquivalentes festgestellt werden. Diese nahmen im weiteren Versuchsverlauf ab und pendelten sich auf einem stabilen, niedrigen Niveau ein. Hierbei wurde das Detektionslimit der Propionsäure (0,05 g/kg FM) sehr oft unterschritten (**Bild 1**).

Kalibrationsergebnisse (NIRS). Für FOS, HAC und HPr wurden PLS-Modelle errechnet, welche auf den Spektren und den zugehörigen Referenzprobandaten von Fermenter und erstem Nachgärer beruhen. Die Ergebnisse der Validationen der in der vorliegenden Untersuchung ermittelten Modelle sind gemeinsam mit den hierzu vorhandenen Literaturdaten vergleichbarer Studien in **Tabelle 1** dargestellt. Für die Validation der Kalibration von FOS konnten Ergebnisse erreicht werden, die mit Daten anderer Studien vergleichbar sind. Ähnliche Ergebnisse lieferte auch das Modell für HPr, während jenes für HAC im Vergleich zu den in der Literatur angegebenen Daten schlechter war (Tab. 1). Bei der Beurteilung der Validation der ermittelten Kalibrationen ist zu beachten, dass es sich im Gegensatz zu allen bisherigen Studien um ei-

Tab. 1

Ergebnisse der Validation der NIRS-Kalibrationen (PLS, full cross validation) im Vergleich mit Literaturdaten.

Table 1: Validation results of NIRS-calibrations (PLS, full cross validation) in comparison with data from literature.

	Quelle	r ²	RMSEP	n*	Spannweite	RPD*
Essigsäure-äquivalent	eigene Daten	0,92	0,94	140	0,31-10,20	3,52
	[4],[7]	0,84-0,90	0,20-1,59	45-80	0,05-22,30	3,1-4,3
Essigsäure	eigene Daten	0,61	0,36	138	0,07-3,08	1,60
	[4],[6],[7]	0,77-0,89	0,20-0,91	42-80	0,04-13	3,1
Propion-säure	eigene Daten	0,89	0,85	141	0,01-7,47	2,99
	[4],[5],[6],[7]	0,76-0,91	0,21	43-80	0,06-6,2	3,4

* soweit angegeben/berechenbar; r² = Bestimmtheitsmaß; RMSEP = root mean square error of prediction; RPD = SD/RMSEP; SD = Standardabweichung der Laborwerte; RMSEP und Spannweite in g/kg Frischmasse

nen Praxisversuch handelte. Aus diesem Grund konnten die Versuchsbedingungen, insbesondere die Temperaturen des Raumes mit den Messapparaturen, des Substrates und damit einhergehend auch der Messköpfe, nicht über den gesamten Zeitraum konstant gehalten werden. Dies kann einen (negativen) Einfluss auf die Genauigkeit der ermittelten Kalibrationen gehabt haben, da NIRS in bestimmten Bereichen sehr temperatursensitiv reagiert [9].

Mit NIRS berechnete Ex-Post Zeitreihen. Um die Anwendungstauglichkeit der erstellten Kalibrationsmodelle zu untersuchen, wurden diese auf die kontinuierlich aufgenommenen NIR-Spektren angewendet. Dadurch konnte aus jedem Spektrum ein Konzentrationswert für den jeweiligen Parameter (FOS, HAC, HPr) und Zeitpunkt errechnet werden. Die daraus resultierenden Konzentrationszeitreihen für N1, bestehend aus ca. 50 000 Werten, sind gemeinsam mit den zugehörigen, im Labor bestimmten Referenzanalysen in **Bild 1** dargestellt.

Die mit den NIRS-Kalibrationen berechneten Werte folgen dabei grundsätzlich dem Verlauf der Referenzwerte. Eine Ausnahme bilden dabei nur die ersten 50 Tage für HAC (**Bild 1**). Allerdings koinzidiert der Beginn der Übereinstimmung von geschätzten und gemessenen Parametern mit dem Beginn der anlagenseitigen Umstellung der Betriebstemperatur von N1 von 38 °C auf 50 °C, welche dann für die übrige Versuchsdauer konstant blieb. Dies hatte eine grundlegende Änderung der Spektren sowie der Messkopftemperatur zur Folge. Die Verläufe von HPr und FOS ähneln sich stark, da HPr Hauptbestandteil des FOS ist. Die Abweichungen innerhalb der ersten 50 Tage treten für diese beiden Parameter im Vergleich zu HAC relativ betrachtet weniger stark bzw. gar nicht auf. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass neben den besonderen Messbedingungen im Fall von HAC später keine ähnlich hohen Konzentrationen wie zu Beginn der Untersuchungsperiode auftraten und somit dieser Konzentrationsbereich in der Kalibration unterrepräsentiert ist. Vergleichbare Daten, in denen diese Umstände und auch das resultierende Phänomen nicht auftreten, lieferte ein weiterer Datensatz dieses Forschungsprojektes [10].

Für einige Messperioden konnten durch technische Ursachen keine oder nur fehlerhafte Spektren aufgezeichnet werden. Letztere kommen zum Beispiel dann zustande, wenn das Messrohr während eines Pumpvorganges nicht in den Pumpkreislauf integriert ist und somit leersteht oder die Diodenzeilenkühlung des Spektrometers ausfällt. Dies äußert sich in Datenlücken in den Zeitreihen. Weiterhin treten häufig Sprünge im Niveau der aus NIRS-Spektren berechneten Konzentrationswerte zu Zeitpunkten auf, zu denen auch ein Referenz-Laborwert vorliegt. Hierbei handelt es sich um Probennahmen, während derer das NIRS-System neu referenziert wurde. Durch die Referenzierung werden hauptsächlich die Alterung der im Messkopf integrierten Wolframhalogenlampe und die damit einhergehende Leistungsveränderung kompensiert. In den Daten äußert sich das in einer teilweise abrupten Korrektur, da der kontinuierliche Alterungsprozess für die jeweils gesamte vergangene Periode zum betreffenden Zeitpunkt korrigiert wurde. Dies bedeutet aber auch, dass dieser Effekt durch eine automatische und in kurzen Abständen durchgeführte Referenzierung kompensiert werden kann. Darüber hinaus können Temperatureinflüsse und Bedienungsfehler die Aufnahme und den Einsatz fehlerhafter Weissreferenzen hervorrufen (zum Beispiel **Bild 1**, FOS, Tage 275-293).

Schlussfolgerungen und Ausblick

Im vorliegenden Forschungsprojekt wurden erstmals NIRS-Kalibrationen direkt an einer Biogasanlage und damit unter in situ-Bedingungen entwickelt. Grundsätzlich konnte aufgezeigt werden, dass es mithilfe von NIRS möglich ist, den Konzentrationsveränderungen der untersuchten Parameter (FOS, HAc, HPr) mit einer hohen zeitlichen Auflösung kontinuierlich zu folgen. Die erzeugten Daten weisen zwar noch nicht in allen Bereichen die notwendige Genauigkeit auf, welche für die Praxis-tauglichkeit benötigt wird, jedoch spiegeln sie eindeutig das sehr hohe Potential wider, welches diese vielseitige Technik in sich birgt. Zurzeit wird mittels einer automatischen und in kurzen Zeitabständen durchgeführten Referenzierung versucht, die Messgenauigkeit des NIRS-Messsystems deutlich zu erhöhen.

Literatur

- [1] Andree, H., Dolud, M. and Hügler, T. (2005). TENIRS – NIR analysis of heterogeneous bioslurries, Baltic Biorefinery Symposium, Aalborg University Esbjerg, Ed. by ACABS, pp. 141–148.
- [2] Pind, P.G., Angelidaki, I. and Ahring, B.K. (2003). A novel in-situ sampling and VFA sensor technique for anaerobic systems. *Water Science & Technology*, 45 (10), 261–268.
- [3] Boe, K., Batstone, D.J. and Angelidaki, I. (2007). An innovative online VFA monitoring system for the anaerobic process, based on headspace gas chromatography. *Biotechnology and bioengineering*, 96 (4), 712-721.
- [4] Lomborg, C. J., Holm-Nielsen, J. B., Oleskowicz-Popiel, P., Esbensen, K. H. (in press) Near infrared and acoustic chemometrics monitoring of volatile fatty acids and dry matter during co-digestion of manure and maize silage. *Bioresource Technology*, 100 (5), 1711-1719.
- [5] Hansson, M., Nordberg, A., Sundh, L., Mathisen B. (2002). Early warning of disturbances in a laboratory-scale MSW biogas process. *Water Science and Technology*, 45 (10), 255-260.
- [6] Nordberg, A., Hansson, M., Sundh, L., Nordkvist, E., Carlsson, H. and Mathisen, B. (2000). Monitoring of a biogas process using electronic gas sensors and near-infrared spectroscopy. *Water Science and Technology*, 41 (3), 1-8.
- [7] Holm-Nielsen, J.B., Andree, H., Lindorfer, H. and Esbensen K.H. (2007). Transflexive embedded near infrared monitoring for key process intermediates in anaerobic digestion/biogas production. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 15, 123-135.
- [8] Hoy, M., Martens, H. (1998). Review of partial least squares regression prediction error in Unscrambler. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 44, 123-133.
- [9] Kessler, W. (2007). *Multivariate Datenanalyse für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik*. WILEY-VCH, Weinheim.
- [10] Jacobi, H.F., Moschner, C.R., Hartung, E. (2009). Use of near infrared spectroscopy in monitoring of volatile fatty acids in anaerobic digestion. *Water Science and Technology*, accepted.

Autoren

Dipl. biol. H. Fabian Jacobi ist Doktorand, **Dr. Christian R. Moschner** ist wissenschaftlicher Mitarbeiter und **Prof. Dr. Eberhard Hartung** ist Direktor des Instituts für landwirtschaftliche Verfahrenstechnik an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Max-Eyth-Str. 6, 24118 Kiel, E-Mail: fjacobi@ilv.uni-kiel.de

Förderung und Danksagung

Das vorliegende Forschungsprojekt wird mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz durch die Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe unter dem Förderkennzeichen 22003606 und unter Beteiligung der Biogas Linnau GbR gefördert. Besonderer Dank gilt Dr. Helga Andree und Dr. Rainer Baumgarten der TENIRS GmbH, Kiel, für Beratung sowie Bereitstellung und Pflege der Datenbank.