

Nah-Infrarot Spektroskopie (NIRS) als Monitoringtool für den Biogasprozess

Andrea Stockl¹ und Fabian Lichti²

Abstract: An der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft, in der Arbeitsgruppe Wirtschaftsdüngermanagement und Biogastechnologie, wird die Nah-Infrarot-Reflexions Spektroskopie (NIRS) seit einigen Jahren zur Überwachung des fermentativen Abbauprozesses von Biomasse im Fermenter verwendet und getestet. Mit dem Hintergrund einer biologischen und bedarfsgerechten Stromerzeugung soll das Messsystem in Echtzeit die Stabilität des Gärprozesses anhand der spezifischen Parameter Gesamtsäure (FFS), Essig- und Propionsäure, aber auch über die Trockenmasse (TS) und den Carbonatpuffer (TAC) anzeigen. Dadurch sollen zeitaufwendige, nass-chemische Analysen vermieden werden, die im Fall von Prozessstörungen oftmals zu spät vorliegen. Die guten statistischen Kennwerte der Kalibrationsmodelle mit hohen Bestimmtheitsmaßen für die Gesamtsäure (FFS_{ges.} titriert) mit $R^2=0,94$ und den Carbonatpuffer (TAC-Wert) mit $R^2=0,97$ weisen darauf hin, dass die Nah-Infrarot Spektroskopie prädestiniert ist, notwendige Informationen zu liefern, um das Management des Fermenters zu optimieren und auch geringfügige Änderungen im Prozessverlauf des anaeroben Abbaus aufzeigen zu können.

Keywords: NIRS, Prozessüberwachung, Biogasanlage, bedarfsgerechte Stromerzeugung

1 Einleitung

Die Nah-Infrarot-Reflexions Spektroskopie (NIRS) ist im landwirtschaftlichen Untersuchungswesen bereits etabliert. In der Futtermittelanalytik und der Untersuchung von pflanzlichen Produkten werden Inhaltsstoffe wie beispielsweise Rohprotein, Rohfaser, Rohfett und Stärke zumeist über NIRS ermittelt. Sei es der Fett- und Trockenmassegehalt in Milcherzeugnissen, der Ölgehalt in Körnerraps oder der Proteingehalt in Leguminosen, nur um einige Beispiele zu nennen, ist NIRS zur qualitativen und quantitativen Bestimmung aus der Landwirtschaft nicht mehr wegzudenken. Nachdem NIR-Spektrometer zur Ermittlung von Inhaltsstoffen (N, P und K) bei der Ausbringung von Wirtschaftsdüngern bereits angeboten werden, lag der erweiterte Einsatz dieser Messmethode im Biogasbereich nahe. An der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft, in der Arbeitsgruppe Wirtschaftsdüngermanagement und Biogastechnologie, wird NIRS seit einigen Jahren zur Überwachung des fermentativen Abbauprozesses von Biomasse im Fermenter verwendet und getestet.

¹ Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, Institut für Landtechnik und Tierhaltung, Vöttinger Straße 36, 85354 Freising, andrea.stockl@LfL.Bayern.de

² Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, Institut für Landtechnik und Tierhaltung, Vöttinger Straße 36, 85354 Freising, fabian.lichti@LfL.Bayern.de

2 Projektziele

Im Fokus dieses Forschungsprojektes stand unter anderen die Simulation einer flexiblen und bedarfsgerechten Biogaserzeugung, womit dem erhöhten Bedarf an Strom zu Spitzenlastzeiten Rechnung getragen werden sollte. Eine permanente und konstante Erhaltung der Grundlast generierte die optimale Lastführung der Biogasanlage und punktuelle Stoßbelastungen mit Weizenschrot sollten die Bedarfsspitzen abbilden. Mit der NIR-Spektroskopie sollen Trendänderungen in den substratspezifischen Prozesskenngrößen unter Stoßbelastung erfasst werden, sowie Prozessinstabilitäten in Abhängigkeit der Häufigkeit der Stoßbelastungen.

3 Material und Methode

Die Versuche im Projekt fanden im semikontinuierlichen Durchflussbetrieb in einem Pfpfenstromfermenter mit einem Nutzvolumen von 240 Litern statt. Der Fermenter ist mit einem geeigneten Messfenster (Saphirglas) für spektrale Untersuchungen am Fermenterinhalt versehen. Unter Verwendung eines FT-NIR Spektrometers (Matrix-F) der Firma Bruker kann ein Spektralbereich (Angabe in Wellenzahl) von 12.800 bis 4.000 cm^{-1} (dies entspricht einem Wellenlängenbereich von 800-2.500 nm) erfasst werden. Ein Paddelrührwerk im Fermenter gewährleistet eine gleichmäßige Durchmischung des Fermenterinhalt. In den Versuchen findet eine am ILT konzipierte automatische Fütterungseinrichtung Anwendung, die eine definierte Substratzugabe zum Laborbiogasfermenter gewährleisten soll. Zwölf Kartuschen mit gleichen Volumina (350 mL Nutzvolumen) bringen zeitgesteuert das zu fütternde Substrat (Mais- und Grassilage) in festgelegten Intervallen über einen Stempel und eine Futterschnecke in den Fermenter ein. Zusätzlich wurde einmal pro Tag Gülle verabreicht im Verhältnis 40:30:30 in Masse-% (Gülle:Maissilage:Grassilage bezogen auf die Frischmasse), womit eine Raumbelastung von 2,5 kg oTS/ $\text{m}^3\cdot\text{d}$ als Grundlast realisiert werden konnte. In den Versuchsphasen wurde einmal täglich eine Stoßbelastung mit schnell vergärbarem Weizenschrot generiert, wodurch die Raumbelastung zeitweise auf insgesamt 8 kg oTS/ $\text{m}^3\cdot\text{d}$ anstieg. In einem dreiwöchigen Versuchszeitraum wurde an den Wochentagen unter der Woche jeweils täglich vormittags Weizenschrot als Stoßbelastung in den Fermenter eingebracht, immer unter Beibehaltung der konstanten Grundfütterung mit Mais-, Grassilage und Gülle. An den Wochenenden erfolgten keine Stoßbelastungen.

4 Ergebnisse

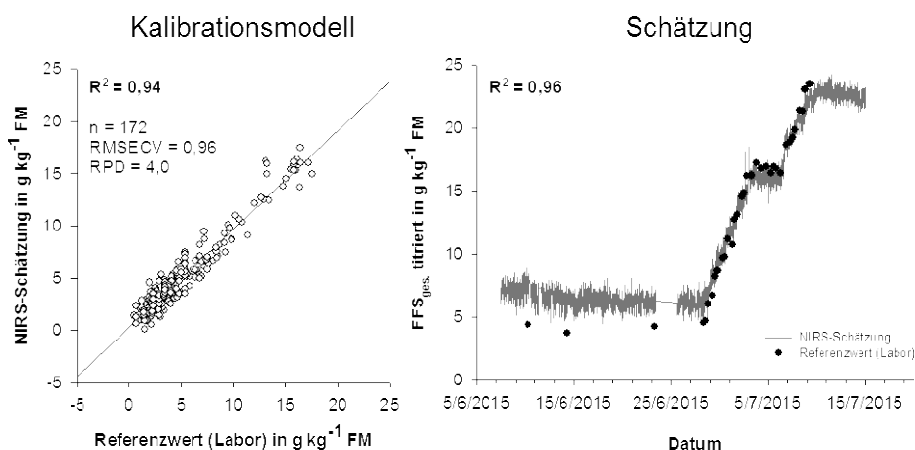
Der Versuch ist in zwei unabhängige, aufeinander aufbauende Versuchsabschnitte unterteilt. Die Ergebnisse des ersten Abschnitts dienten der Entwicklung von Kalibrationsmodellen (Abb. 1 und 2 linke Seite), wobei eine bereits vorhandene umfassende spektrale und laboranalytische Datengrundlage genutzt werden konnte.

In der zweiten Versuchsphase wurden dann diese Kalibrationsmodelle verwendet, um einen Versuchszeitraum von drei Wochen abzubilden (Abb. 1 und 2 rechte Seite).

Die Kalibrationsmodelle der Gesamtsäure und des Carbonatpuffers bestehen mit sehr hohen Bestimmtheitsmaßen ($\text{FFS}_{\text{ges. titriert}}$, Abb. 1 links) $R^2=0,94$ und (TAC-Wert, Abb. 2 links) $R^2=0,97$. Die Fehler der Kreuzvalidierungen (RMSECV) liegen bei beiden Parametern unter 5% (unter Berücksichtigung der Konzentrationsspannbreiten, ersichtlich in den Werten der Abszissen der Kalibrationsmodelle) mit Werten von 0,96 und 0,71. Es wurden Leave-One-Out Full-Cross Validierungen durchgeführt. Die RPD-Werte, die das Verhältnis der Standardabweichung der Laborwerte zum Standardfehler der NIRS-Schätzungen darstellen, weisen gute statistische Kennwerte auf [WS01] mit 4,0 für die Gesamtsäure und 6,0 für den Carbonatpuffer und belegen damit die hohe Güte der Kalibrationsmodelle. Die Bestimmtheitsmaße der Schätzungen (Abb. 1 und 2 rechte Seite) mit $R^2=0,96$ für die Gesamtsäure und $R^2=0,93$ für den Carbonatpuffer ergeben sich aus den einzelnen Referenzwerten des Labors zum gemittelten Wert eines 30 minütigen Zeitraums der NIRS-Schätzungen um den Zeitpunkt der Probenahme.

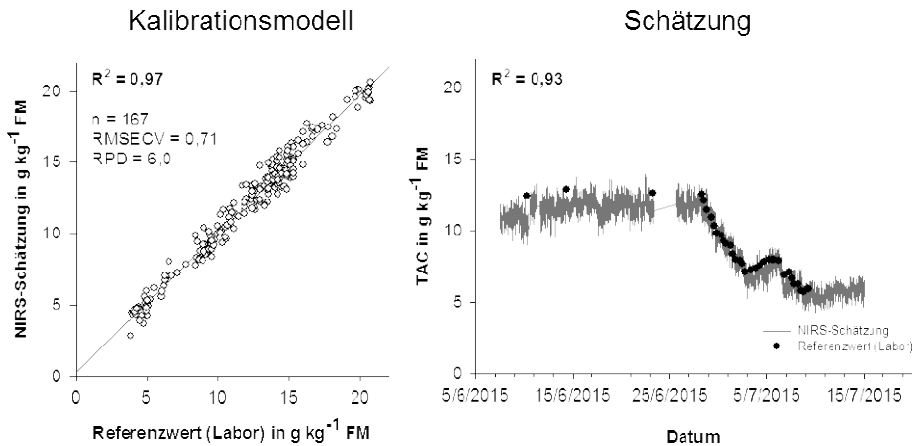
In der Schätzung der $\text{FFS}_{\text{ges. titriert}}$ ist der Anstieg der Gesamtsäure mit gleichzeitiger Abnahme des Carbonatpuffers TAC-Wert exakt visualisiert. Die Aussetzung der Stoßbelastung am Wochenende, mit Erholung der Biozönose ist im Zeitraum um den 5/7/2015 deutlich erkennbar.

Die weiteren Bestimmtheitsmaße der Kalibrationsmodelle (hier nicht dargestellt) liegen mit guten Werten bei: Essigsäure ($R^2=0,91$), Propionsäure ($R^2=0,91$), flüchtige Fettsäuren kalkuliert ($R^2=0,95$), Trockensubstanz ($R^2=0,88$), organische Trockensubstanz ($R^2=0,82$), FOS/TAC-Wert ($R^2=0,85$) und für Ammonium-N ($R^2=0,95$).



R^2 =Bestimmtheitsmaß; n =Probenanzahl; RMSECV (Root Mean Square Error of Cross Validation)=mittlerer Schätzfehler, RPD (Ratio of Standard Deviation and Standard Error of Prediction)=Vorhersageleistung

Abb. 1: Kalibrationsmodell und Schätzung der flüchtigen Fettsäuren gesamt titriert ($\text{FFS}_{\text{ges. titriert}}$)



R^2 =Bestimmtheitsmaß; n =Probenanzahl; RMSECV (*Root Mean Square Error of Cross Validation*)=mittlerer Schätzfehler, RPD (*Ratio of Standard Deviation and Standard Error of Prediction*)=Vorhersageleistung

Abb. 2: Kalibrationsmodell und Schätzung des Carbonatpuffers (TAC-Wert)

5 Fazit

Die durchweg guten Ergebnisse aller Prozessparameter belegen die herausragende Eignung des NIR-Messsystems zeitnah Prozessstörungen jedweder Art anzeigen zu können. Schwankungen in den biozönotischen Abbauprodukten der Biogasanlage durch Laständerung können erfasst werden und die NIRS-Daten geben rechtzeitig Auskunft über Prozessinstabilitäten und kritische Fermenterzustände. Trotz allem ist eine regelmäßige Pflege und Wartung des Messsystems von essentieller Bedeutung, um konstante und zuverlässige Ergebnisse für den profunden Einsatz in der Praxis zu generieren. Eine praxisorientierte Anwendung erfordert zudem vom Gerätehersteller eine Anpassung der Kalibrationsmodelle an die Matrix neuer Substrate.

Literaturverzeichnis

- [WS01] Williams, P.C.; Soebering, D.C.: Comparison of commercial near infrared transmittance and reflectance instruments for analysis of whole grains and seeds. In *J. Near Infrared Spectrosc.* 1, S. 25–32, 1993.