



# **Weiterentwicklung der NIRS als Monitoringtool für den Biogasprozess und die Gärrestapplikation**

NIRS-Monitoring II



# **Endbericht**

Projektförderung: Bayerisches Staatsministerium für Wirtschaft und Medien,  
Energie und Technologie

Finanzierung: Bayerisches Staatsministerium für Wirtschaft und Medien,  
Energie und Technologie

Förderkennzeichen: BE/16/03

Geschäftszeichen:

Projektlaufzeit: 01.01.2016-31.12.2017

Projektleiter: Dr. agr. Fabian Lichti

Projektbearbeiter: Dr. agr. Andrea Stockl

Herausgegeben im: Dezember 2017

**Weiterentwicklung der NIRS als Monitoringtool für den Biogasprozess und die Gärrestapplikation**

**NIRS-Monitoring II**



---

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>13</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>15</b>
<b>2 Problemstellung, Hypothese</b> .....	<b>16</b>
2.1 Notwendigkeit der Prozessüberwachung: Stabilität des Biogasprozesses .....	16
2.2 Gefährdung der Prozessstabilität: Erhöhung der Substratzufuhr oder Substratwechsel .....	16
2.3 Entgegenwirken von Prozessstörungen .....	17
<b>3 Forschungsziel</b> .....	<b>18</b>
<b>4 Stand des Wissens (Endbericht NIRS-Monitoring, A. Stockl)</b> .....	<b>19</b>
4.1 Validierung .....	19
4.2 Schätzung .....	19
4.3 Spektrenvorverarbeitung .....	20
4.3.1 Ableitungen (Derivativspektroskopie) .....	20
4.3.2 MSC (Multiplicative Signal Correction).....	20
4.3.3 SNV (Standard Normal Variate) .....	21
4.4 Statistische Kennzahlen zur Bewertung der Güte des Modells.....	21
4.4.1 RMSE ( <i>Root Mean Square Error</i> ) .....	21
4.4.2 RPD ( <i>Ratio of standard deviation and standard error of prediction</i> ) .....	21
4.4.3 $R^2$ (Bestimmtheitsmaß) .....	22
4.4.4 Slope.....	22
4.4.5 Bias.....	22
<b>5 Durchführung</b> .....	<b>23</b>
5.1 Wissenschaftliche Methode.....	23
5.2 Technikumsanlage Pellmeyer .....	23
5.2.1 Versuchsanordnung (Pellmeyer) .....	23
5.2.2 Nah-Infrarot Sensor mit externer Pumpe .....	24
5.2.3 Automatisches Fütterungssystem (Pellmeyer) .....	25
5.2.4 Sicherheitsbereich in der Versuchsanordnung (Pellmeyer) .....	26
5.2.5 Substratvorbereitung für die automatische Fütterung .....	27
5.2.6 Versuchsplanung und Versuchsdurchführung (Pellmeyer).....	28
5.3 Forschungsbiogasanlage Grub .....	30
5.3.1 Versuchsanordnung (Grub) .....	30
5.3.2 Versuchsdurchführung (Grub) .....	31

---

5.4	Offline Messung von Wirtschaftsdüngern .....	33
5.4.1	Versuchsanordnung (Wirtschaftsdünger).....	33
5.4.2	Versuchsdurchführung (Wirtschaftsdünger) .....	33
<b>6</b>	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>34</b>
6.1	Technikumsanlage Pellmeyer (online Messungen).....	34
6.1.1	Auswertung Gasanalyse SB1 .....	34
6.1.2	Externe Test-Set Validierung (Pellmeyer) .....	35
6.2	Praxisbiogasanlage Grub (online Messungen).....	37
6.2.1	Interne Kreuz Validierung (Grub).....	37
6.2.2	Validierung des Kalibrationsmodells für den TS-Gehalts an der Praxis Biogasanlage Grub .....	39
6.3	Wirtschaftsdünger (offline Messungen).....	43
6.3.1	Interne Kreuz Validierung der Wirtschaftsdünger (bei 20 °C vermessen) .....	43
6.3.2	Interne Kreuz Validierung der Wirtschaftsdünger (bei 5 °C vermessen) .....	48
6.3.3	Externe Test-Set Validierung der Wirtschaftsdünger (bei 20 °C vermessen).....	52
6.3.4	Externe Test-Set Validierung der Wirtschaftsdünger (bei 5 °C vermessen).....	55
<b>7</b>	<b>Fazit .....</b>	<b>58</b>
7.1	Praxisbiogasanlage Grub (online Messungen).....	58
7.2	Wirtschaftsdünger (offline Messungen).....	58
<b>8</b>	<b>Projektzeitplan .....</b>	<b>59</b>
<b>9</b>	<b>Veröffentlichungen.....</b>	<b>60</b>
9.1	Paper.....	61
9.2	Poster zum Projekt .....	69
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>71</b>

---

## Abbildungsverzeichnis

	Seite
<i>Abb. 1: Technikumsfermenter SB1 und SB2 (Standardbiozönose) an der Praxisbiogasanlage Pellmeyer.....</i>	<i>23</i>
<i>Abb. 2: Eingebauter NIR-Sensor in einem Loop.....</i>	<i>24</i>
<i>Abb. 3: NIR-Sensor mit Messfenster (Saphirglas) im Loop und Probenahmehahn .....</i>	<i>24</i>
<i>Abb. 4: NIR-Sensor (Loop) mit Pumpe und Schaltschrank .....</i>	<i>24</i>
<i>Abb. 5: Automatisches Fütterungssystem (25 Zylinder) mit Einbringstempel und Einwurfschacht.....</i>	<i>25</i>
<i>Abb. 6: Komplette Versuchsanordnung am Technikumsfermenter SB1 mit automatischem Fütterungssystem, Spektrometer und NIR-Sensor im Loop .....</i>	<i>26</i>
<i>Abb. 7: Sicherheitsbereich in der Versuchsanlage .....</i>	<i>27</i>
<i>Abb. 8: Mais- und Grassilage für das automatische Fütterungssystem .....</i>	<i>27</i>
<i>Abb. 9: Abwiegen der Substrate, Mais- und Grassilage.....</i>	<i>27</i>
<i>Abb. 10: 1000 Liter IBC Container mit Zuckerrübensirup.....</i>	<i>28</i>
<i>Abb. 11: Integrierte Kugelhähne .....</i>	<i>30</i>
<i>Abb. 12: Pumpkreis in einer Schlauchverrohrung (Loop) mit Drehkolbenpumpe und NIR-Sensor .....</i>	<i>30</i>
<i>Abb. 13: Kompletter Versuchsaufbau mit Klimaschrank (Spektrometer, PC), Drehkolbenpumpe, NIR-Sensor und Pumpkreis (Loop).....</i>	<i>31</i>
<i>Abb. 14: Pumpzyklen (Schalt- und Laufzeiten) der Biogasanlage Grub .....</i>	<i>32</i>
<i>Abb. 15: Pumpzyklen (Schalt- und Laufzeiten) der Biogasanlage Grub (Zoom aus Abb. 14).....</i>	<i>32</i>
<i>Abb. 16: NIR-Messkopf zu offline-Messungen in einem Stativ .....</i>	<i>33</i>
<i>Abb. 17: Spezifischer Gasertrag in Verbindung mit der Raumbelastung während der flexiblen Substratzufuhr (Zuckerrübensirup) in SB1 .....</i>	<i>34</i>
<i>Abb. 18: Gasanalyse SB1 bei flexibler Fahrweise (Zuckerrübensirup) an der BGA Pellmeyer.....</i>	<i>35</i>
<i>Abb. 19: Validierung des adaptierten Kalibrationsmodells für die titrierten flüchtigen Fettsäuren (FFS<sub>tit.</sub>).....</i>	<i>39</i>
<i>Abb. 20: Verdichtetes Substrat im Messfenster vor dem NIR-Sensor (links), mit Ablassen des Substrates über den Probenahmehahn vor dem NIR-Sensor (rechts) .....</i>	<i>40</i>
<i>Abb. 21: Validierung des Kalibrationsmodells für den TS-Gehalt nach erster Adaption an der Praxis-BGA Grub .....</i>	<i>41</i>
<i>Abb. 22: Validierung des adaptierten Kalibrationsmodells für den FOS/TAC-Wert.....</i>	<i>42</i>
<i>Abb. 23: Validierung des adaptierten Kalibrationsmodells für den Gehalt an organischer Trockensubstanz.....</i>	<i>42</i>
<i>Abb. 24: Beispielhafte Spektren bei 20 °C vermessener Wirtschaftsdünger .....</i>	<i>43</i>

---

Abb. 25: Kalibrationsmodell (interne Kreuz Validierung) für den Parameter Gesamtstickstoff, bestimmt nach Kjeldahl (Proben bei 20 °C vermessen) .....	46
Abb. 26: Kalibrationsmodell (interne Kreuz Validierung) für den Parameter Ammoniumstickstoff (NH <sub>4</sub> -N; Proben bei 20 °C vermessen).....	46
Abb. 27: Kalibrationsmodell (interne Kreuz Validierung) für den Parameter Phosphorpentoxid (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; Proben bei 20 °C vermessen). Die Ellipse visualisiert die spektrale Variation in einer einzelnen Probe .....	47
Abb. 28: Kalibrationsmodell (interne Kreuz Validierung) für den Parameter Kaliumoxid (K <sub>2</sub> O; Proben bei 20 °C vermessen) .....	47
Abb. 29: Kalibrationsmodell (interne Kreuz Validierung) für den Parameter Gesamtstickstoff, bestimmt nach Kjeldahl (Proben bei 5 °C vermessen) .....	50
Abb. 30: Kalibrationsmodell (interne Kreuz Validierung) für den Parameter Ammoniumstickstoff (NH <sub>4</sub> -N; Proben bei 5 °C vermessen).....	50
Abb. 31: Kalibrationsmodell (interne Kreuz Validierung) für den Parameter Phosphorpentoxid (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; Proben bei 5 °C vermessen) .....	51
Abb. 32: Kalibrationsmodell (interne Kreuz Validierung) für den Parameter Kaliumoxid (K <sub>2</sub> O; Proben bei 5 °C vermessen) .....	51
Abb. 33: Kalibrationsmodell (externe Test-Set Validierung) für den Parameter Gesamtstickstoff, bestimmt nach Kjeldahl; Proben bei 20 °C vermessen.....	53
Abb. 34: Kalibrationsmodell (externe Test-Set Validierung) für den Parameter Ammoniumstickstoff (NH <sub>4</sub> -N; Proben bei 20 °C vermessen).....	53
Abb. 35: Kalibrationsmodell (externe Test-Set Validierung) für den Parameter Phosphorpentoxid (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; Proben bei 20 °C vermessen) .....	54
Abb. 36: Kalibrationsmodell (externe Test-Set Validierung) für den Parameter Kaliumoxid (K <sub>2</sub> O; Proben bei 20 °C vermessen) .....	54
Abb. 37: Kalibrationsmodell (externe Test-Set Validierung) für den Parameter Gesamtstickstoff, bestimmt nach Kjeldahl; Proben bei 5 °C vermessen.....	56
Abb. 38: Kalibrationsmodell (externe Test-Set Validierung) für den Parameter Ammoniumstickstoff (NH <sub>4</sub> -N; Proben bei 5 °C vermessen).....	56
Abb. 39: Kalibrationsmodell (externe Test-Set Validierung) für den Parameter Phosphorpentoxid (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; Proben bei 5 °C vermessen) .....	57
Abb. 40: Kalibrationsmodell (externe Test-Set Validierung) für den Parameter Kaliumoxid (K <sub>2</sub> O; Proben bei 5 °C vermessen) .....	57

---

## Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
BGA	Biogasanlage
B <sub>R</sub>	Raumbelastung
CaCl <sub>2</sub>	Calciumchlorid
CaO	Calciumoxid
CH <sub>4</sub>	Methan
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
d	Tag
Fa.	Firma
FFS	wasserdampf-flüchtige Fettsäuren
FM	Frischmasse
FOS	Flüchtige Organische Säuren
FOS/ TAC	Verhältnis der flüchtigen organischen Säuren zur Pufferkapazität
g	Gramm
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
H <sub>2</sub> O	Wasser
H <sub>2</sub> S	Schwefelwasserstoff
h	Stunde
IBC	Intermediate Bulk Container (Zwischenbehälter)
ILT	Institut für Landtechnik und Tierhaltung an der LfL
K	Kalium
kg	Kilogramm
K <sub>2</sub> O	Kaliumoxid
L	Liter
LfL	Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft
m <sup>3</sup>	Kubikmeter
MgO	Magnesiumoxid
MSC	Multiplicative Scatter Correction

---

n	Anzahl
N	Stickstoff
NH <sub>4</sub> -N	Ammoniumstickstoff
NIR	Nahes Infrarot
NIRS	Nah-Infrarot-Reflexions Spektroskopie
NL	Normliter
nm	Nanometer
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
oTS	Gehalt an organischer Trockensubstanz
Q <sub>1</sub> -Q <sub>4</sub>	Quartal 1-4
P	Phosphor
pH	Potentia Hydrogenium (Kraft des Wasserstoffs)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Phosphorpentoxid
RMSECV	Root Mean Square Error of Cross Validation
RMSEP	Root Mean Square Error of Prediction
RPD	Ratio of standard deviation and standard error of prediction
R <sup>2</sup> oder r <sup>2</sup>	Bestimmtheitsmaß
S	Schwefel
SB1/SB2	Standard Biozönose 1 und 2
SNV	Standard Normal Variate
Tab.	Tabelle
TAC	Total Anorganic Carbon
TAC	Carbonatpuffer (Total Anorganic Carbon)
TS	Trockensubstanzgehalt
TMR	Trockenmischration
°C	Grad Celsius

---

## Tabellenverzeichnis

	Seite
<i>Tab. 1: RPD-Vorhersageleistung – Einordnung nach Qualität (Williams und Sobering, 1993).....</i>	<i>22</i>
<i>Tab. 2: Versuchsplan (2016) .....</i>	<i>29</i>
<i>Tab. 3: Externe Test-Set Validierung für alle spezifischen Parameter des Gärsubstrates (Auswahlkriterien) an der BGA Pellmeyer.....</i>	<i>36</i>
<i>Tab. 4: Externe Test-Set Validierung für alle spezifischen Parameter des Gärsubstrates (Gütekriterien) an der BGA Pellmeyer.....</i>	<i>36</i>
<i>Tab. 5: Interne Kreuz Validierung für alle spezifischen Parameter des Gärsubstrates (Auswahlkriterien) an der BGA Grub .....</i>	<i>37</i>
<i>Tab. 6: Interne Kreuz Validierung für alle spezifischen Parameter des Gärsubstrates (Gütekriterien) an der BGA Grub .....</i>	<i>38</i>
<i>Tab. 7: Probenüberblick (Wirtschaftsdünger).....</i>	<i>43</i>
<i>Tab. 8: Interne Kreuz Validierung für alle spezifischen Parameter des Gärsubstrates (Wirtschaftsdünger) bei 20 °C vermessen (Auswahlkriterien).....</i>	<i>44</i>
<i>Tab. 9: Interne Kreuz Validierung für alle spezifischen Parameter des Gärsubstrates (Wirtschaftsdünger) bei 20 °C vermessen (Gütekriterien).....</i>	<i>45</i>
<i>Tab. 10: Interne Kreuz Validierung für alle spezifischen Parameter des Gärsubstrates (Wirtschaftsdünger) bei 5 °C vermessen (Auswahlkriterien).....</i>	<i>48</i>
<i>Tab. 11: Interne Kreuz Validierung für alle spezifischen Parameter des Gärsubstrates (Wirtschaftsdünger) bei 5 °C vermessen (Gütekriterien).....</i>	<i>49</i>
<i>Tab. 12: Externe Test-Set Validierung für alle spezifischen Parameter des Gärsubstrates bei 20 °C vermessen (Gütekriterien) .....</i>	<i>52</i>
<i>Tab. 13: Externe Test-Set Validierung für alle spezifischen Parameter des Gärsubstrates bei 5 °C vermessen (Gütekriterien) .....</i>	<i>55</i>
<i>Tab. 14: Projektzeitplan .....</i>	<i>59</i>



---

## Zusammenfassung

In der Arbeitsgruppe Wirtschaftsdüngermanagement und Biogastechnologie wird die Nah-Infrarot-Reflexions Spektroskopie eingesetzt, um zum einen die Prozessstabilität im Fermenter einer Biogasanlage zu überwachen und sicherzustellen und zum anderen die Inhaltstoffe (N, P und K) von Gärresten und Wirtschaftsdüngern zu erfassen. Im ersten Projektabschnitt wurde der Schritt vom Labormaßstab (Fermenter mit einem Nutzvolumen von 240 L) zum Technikumsmaßstab (3,5 m<sup>3</sup> Fermenter) durchgeführt. Der zweite Projektteil wird abgerundet durch die Implementierung des NIR-Messsystems an der Hof-Forschungsbiogasanlage in Grub. Durch eine bereits vorliegende, umfassende Datengrundlage bestehend aus spektralen Daten nebst zugehörigen laboranalytischen Referenzen konnten bereits vorhandene Kalibrationsmodelle für alle spezifischen stabilitätsanzeigenden Parameter, wie Essig-, Propion- und Gesamtsäure (FFS), aber auch für den TS-, oTS-Gehalt und die Pufferkapazität im neuen Versuchsansatz erweitert werden. Im Fokus dabei stand die Simulation einer flexiblen und bedarfsgerechten Biogasproduktion unter Verwendung praxisrelevanter Substrate, wie zum Beispiel Zuckerrübe in Kofermentation zu Mais- und Grassilage. In der Technikumsanlage mit 3,5 m<sup>3</sup> Nutzvolumen, die der Biogasanlage Pellmeyer angegliedert ist, wurde über ein automatisches Fütterungssystem permanent alle 2 Stunden Mais- und Grassilage, sowie einmal täglich Gülle eingebracht. Mit einer kontinuierlichen Raumbelastung von ca. 1,5 kg oTS/m<sup>3</sup> Fermentervolumen und Tag konnte damit die Grundlast der Biogasanlage in stabiler Fahrweise abgedeckt werden. Durch gezielte Zugaben von Zuckerrübensirup einmal täglich bis zu einer gesamten Raumbelastung von fast 6 kg oTS/m<sup>3</sup> Fermentervolumen und Tag steigerte sich der spezifische Biogasertrag, womit ein erhöhter Bedarf an Strom im Last-Regelbetrieb simuliert werden konnte. Aus diesem Versuchsansatz resultieren valide Kalibrationsmodelle für alle spezifischen Parameter. In der Test-Set Validierung überzeugen die sehr guten Bestimmtheitsmaße, die in einem Bereich von  $R^2=0,96$  (FFS kalkuliert) und  $R^2=0,85$  (oTS) liegen, in Kombination mit verhältnismäßig niedrigen Vorhersagefehler, die sich insgesamt zwischen 5 und 9 % bewegen. Es galt aufzuzeigen, innerhalb welcher Grenzen mittels NIRS ein maximaler Regelbereich bei einem Last-Regelbetrieb über die Substratzufuhr ohne Verluste der Prozessstabilität eingestellt werden kann. Die aus diesen Versuchen gewonnenen Kalibrationsmodelle bildeten die Grundlage für den Schritt in die Praxis. An unserer Forschungsbiogasanlage in Grub, an der Versuche zum Last-Regelbetrieb unter Einsatz von Zuckerrüben laufen, konnte das NIR-Messsystem erfolgreich eingesetzt werden. Die NIRS-Methodik ermöglicht eine gute Online-Prozessüberwachung verschiedener Parameter, wie zum Beispiel der Flüchtigen Fettsäuren (FFS<sub>tit.</sub>), des Trockensubstanzgehalts, der organischen Trockensubstanz und des FOS/TAC-Wertes an landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Deren mittelfristige Veränderung sowie die kurzzeitige Prozessdynamik können mit dieser Technik innerhalb gewisser Grenzen wiedergegeben werden. Die Unabhängigkeit und hohe Sensibilität für die Parameter während der Kurzzeitbeobachtung belegen, dass viel Potenzial in dieser Messtechnik zur optimierten Führung eines Fermenters steckt. So könnte über die relative Veränderung der Parameter über die Zeit die Fütterung an die aktuelle Prozessdynamik angepasst werden. Die kontinuierliche Aufzeichnung des oTS-Gehaltes ermöglicht weiterhin eine Einschätzung der Abbauleistung und der Homogenität des Fermenterinhalt. Eine hohe Sensibilität dieser Kalibrationsmodelle gegenüber substratbedingter Variation ist jedoch Voraussetzung für einen Einsatz dieser Technik, was gleichzeitig deren Grenzen im Praxiseinsatz aufzeigt.



## 1 Einleitung

Die NIR-Spektroskopie ist mittlerweile im landwirtschaftlichen Untersuchungswesen etabliert. In der Futtermittelanalytik und der qualitativen Untersuchung von pflanzlichen Produkten (De Boever et al.; 1997) werden Inhaltsstoffe wie beispielsweise Rohprotein, Rohfaser, Rohfett und Stärke zumeist über NIRS ermittelt (Cozzolino et al., 2006; Lovett et al., 2005; Jacobi et al., 2011). Sei es der pathogene Befall an Getreide, 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 Bestimmung aus der Landwirtschaft nicht mehr wegzudenken. Jüngste Studien zeigen auf, dass die Nah-Infrarot Spektroskopie geeignet ist, um das biochemische Methanpotenzial (BMP) von Wiesengräsern (Raju et al., 2011) und Maissilage (Jacobi et al., 2012) oder das BMP-Potenzial einer Vielzahl pflanzlicher Biomasseproben (Triolo et al., 2013; Doublet et al., 2013) zu bewerten. Nachdem NIR-Spektrometer zur Ermittlung von Inhaltsstoffen (N, P und K) bei der Ausbringung von Wirtschaftsdüngern bereits angeboten werden, lag der erweiterte Einsatz der Nah-Infrarot Spektroskopie im Biogasbereich zur Echtzeitüberwachung prozessspezifischer Parameter (Lomborg et al., 2009; Ward et al., 2016) nahe. Die NIR-Spektroskopie ist für bestimmte Qualitätsparameter eine schnelle, kostengünstige und hinreichend präzise Analyse.

An der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft, in der Arbeitsgruppe Wirtschaftsdüngermanagement und Biogastechnologie, wird dieses Messverfahren seit einigen Jahren zur Überwachung des fermentativen Abbauprozesses von Biomasse im Fermenter verwendet und getestet (Krapf et al., 2013 a, b).

Die Nah-Infrarot Spektroskopie wurde bereits erfolgreich zur direkten Beurteilung des Fermenterzustandes über verschiedene einphasig betriebene Fermenter hinweg etabliert (Projekt: Einsatz der NIRS zur Schätzung relevanter Kenngrößen in Inhalten des Hauptfermenters von Biogasanlagen). Die hohe Reproduzierbarkeit der NIRS-Messungen bezüglich des Fermenterinhalt liefert wichtige Informationen zur Prozessbewertung und kann die Anlagen-Optimierung entscheidend unterstützen. Anlagenübergreifende Kalibrationen können dadurch zu einem breiten Einsatz der NIR-Spektroskopie in Biogasanlagen beitragen. Die bisherigen Untersuchungen sollen weiterentwickelt und validiert werden, um mit der bereits vorhandenen Datengrundlage eine präzise Steuerung des Fermentationsprozesses mittels NIRS zu erreichen. Mit zunehmender Fokussierung auf eine bedarfsgerechte Stromerzeugung könnte eine modellbasierte Überwachung mit NIRS zudem im Last-Regelbetrieb zur Sicherung der Prozessstabilität herangezogen werden.

Mittels automatischer Fütterungseinrichtungen eines Laborfermenters und eines Techniksfermenters (0,4 - 3,5 m<sup>3</sup>) können Substratzugaben in zeitlich flexiblen Intervallen zur Wahrung einer Grundlast generiert werden. Gezielte Stoßbelastungen können den Ansatz der bedarfsgerechten Stromerzeugung simulieren. Eine Erweiterung der Kalibrierungen sowie praxisnahe Untersuchungen wurden an der Biogasanlage Grub vorgenommen. Im Verlauf unterschiedlicher Prozessabläufe wurde eine Vielzahl an spektralen Daten erhoben und in die bereits bestehende Datengrundlage eingepflegt, um über eine stetige Erweiterung des Datenpools die Kalibrationen zu verbessern und die Aussagekraft der Modelle zu erhöhen sowie die Praxistauglichkeit des Systems zu prüfen.

## 2 Problemstellung, Hypothese

Kontinuierliche Überwachungssysteme, die Auskunft über die Stabilität des Biogasprozesses geben sind bis dato nicht etabliert. Die Nah-Infrarot-Reflexions Spektroskopie bietet die Möglichkeit die stabilitätsanzeigenden Prozessparameter, wie die Gesamtsäure (FFS titriert und FFS kalkuliert), die Essig- und Propionsäure, sowie den Carbonatpuffer und den FOS/TAC-Wert anzuzeigen. Darüber hinaus lässt sich auch der Trockensubstanz-Gehalt (TS), der organische Trockensubstanz-Gehalt (oTS) und der Gehalt an Ammoniumstickstoff mit NIRS ermitteln.

Die Nah-Infrarot Spektroskopie bedient sich eines indirekten Verfahrens, das mathematische Verknüpfungen zwischen Spektraldaten und Konzentrationsdaten erstellt, wodurch die Konzentration unbekannter Proben lediglich anhand ihrer Spektraldaten geschätzt werden kann. Im Vorfeld müssen zuerst Kalibrationsmodelle erstellt werden, die dann in der Lage sind die Konzentrationen der Inhaltsstoffe im Fermenter präzise vorherzusagen. Nach Erstellung von Kalibrationsmodellen können alle genannten Prozessparameter online und zu jeder Zeit als aktuelle Werte der Prozessstabilität im Fermenter abgerufen werden. Durch die Hinterlegung von selbst festgelegten Schwellenwerten besteht auch die Möglichkeit, bei Über- oder Unterschreitungen Warnhinweise z.B. auf sein Mobiltelefon zu erhalten. So kann rechtzeitig auf sich anbahnende Störung reagiert werden.

### 2.1 Notwendigkeit der Prozessüberwachung: Stabilität des Biogasprozesses

Die Biologie im Gärmedium von Biogas-Fermentern ist sehr komplex und daher oftmals schwierig einzuschätzen. Der Biogasprozess selbst ist gekennzeichnet durch den Abbau von Biomasse, der simultan in vier ineinander übergreifenden Prozessstufen abläuft. Dabei ist vor allem zu beachten, dass die Bakterien der vier Prozessstufen (Hydrolyse/ Verflüssigungsphase, Acidogenese/ Versäuerung, Acetogenese/ Essigsäurebildung und Methanogenese/ Methanbildung) unterschiedliche Milieubedingungen (pH-Wert, Temperatur und Nährstoffversorgung) bevorzugen. Während des Biogasprozesses finden alle vier Phasen der Biogasbildung gleichzeitig, allerdings nicht mit derselben Geschwindigkeit in einem Fermenter statt. Dadurch sind die Einstellung eines optimalen Biogasprozesses und die Erhaltung einer stabilen Biozönose sehr diffizil.

### 2.2 Gefährdung der Prozessstabilität: Erhöhung der Substratzufuhr oder Substratwechsel

Eine übermäßige Substratzufuhr oder ein häufiger Wechsel verschiedenster Einsatzstoffe kann dazu führen, dass sich, bedingt durch eine gehemmte Methanogenese, Abbauprodukte der ersten Stoffwechselstufen (hauptsächlich Essig- und Propionsäure) anreichern. In der Literatur sind Richtwerte für Essigsäure bis maximal 3 g/kg Gärsubstrat und für Propionsäure bis maximal 1 g/kg Gärsubstrat zu finden (Gronauer, Effenberger, 2007), wobei auch das Verhältnis von Essigsäure zu Propionsäure 2:1 nicht übersteigen sollte. Die Fermenterbiologie ist jedoch oftmals sehr anpassungsfähig, daher können die Mikroorganismen mitunter auch Milieubedingungen tolerieren, die deutlich über den Richtwerten liegen. Dennoch kann eine drastische Überschreitung der Richtwerte im schlimmsten Fall bis zum kompletten Stillstand des Fermentationsprozesses führen. Für die Überwa-

---

chung des Biogasprozesses ist es daher enorm wichtig, den Trend der Konzentrationsentwicklung aufzeigen zu können.

### **2.3     Entgegenwirken von Prozessstörungen**

Prozessstörungen können durch eine verminderte Strombereitstellung enorme monetäre Verluste verursachen. Um dies zu verhindern kann z.B. durch eine Aussetzung der Fütterung die Stabilität der Biozönose zurück gewonnen werden. Zusätzlich zur Stabilisierung des Prozesses kann die Zugabe von, im Mangel befindlichen Spurennährstoffen beitragen. Um bereits im Vorfeld abschätzen zu können, wie es um die Biozönose im Fermenter bestellt ist und etwaige Hemmungen im Fermentationsprozess frühzeitig zu erkennen bedarf es einer steten Überwachung des Biogasprozesses.

### 3 Forschungsziel

In diesem Projekt können intensiv Proben aus anderen Projekten der Arbeitsgruppe (Restgaspotential, BGA-Monitoring) vermessen werden, um die dargelegten Ziele zu realisieren. Ziel ist es zu klären, innerhalb welcher Grenzen mittels NIRS ein maximaler Regelbereich bei einem Last-Regelbetrieb über die Substratzufuhr ohne Verluste der Prozessstabilität eingestellt werden kann; in wieweit sich der Fermentationsprozess durch den Einsatz der NIR-Spektroskopie am Fermenter optimieren lässt und ob sich Nährstoffgehalte und das Restgaspotential von Gärresten mit NIRS nach fachrechtlichen Vorgaben abschätzen lassen.

Einzelne Ziele dabei sind:

1. Einsatz der NIR-Technologie im Last-Regelbetrieb zur unterstützenden Überwachung des Fermentationsprozesses und Sicherung der Anlagenstabilität unter Einsatz verschiedener schnell vergärbare Substrate zur:
  - Entwicklung spezifischer Kalibrationen sowie Identifizieren von Trendänderungen in den Inhaltsstoffen bei variierender Fütterung
  - Erfassung saisonal bedingter Schwankungen bei Substratwechsel oder einmaliger Stoßbelastung
  - Ermittlung des Zeitbedarfs bis zur Stabilisierung der Biozönose nach Laständerung
  - Erkennung von Prozessinstabilitäten in Abhängigkeit von der Häufigkeit des Substratwechsels oder von Stoßbelastungen
  - Darstellung potentieller Änderungen in der Gaszusammensetzung und dem Methan-gehalt in Zusammenhang mit der Fütterung
2. Anwendung der NIR-Technologie zur Beurteilung der Gärückstände und Entwicklung spezifischer Kalibrationen.
  - Ermittlung von Nährstoffgehalten in Gärresten zur Erfüllung fachrechtlicher Vorgaben
3. Verifizierung der Praxistauglichkeit des NIR-Messsystems an der Forschungsbiogasanlage in Grub im Last-Regelbetrieb.

## **4 Stand des Wissens (Endbericht NIRS-Monitoring, A. Stockl)**

### **4.1 Validierung**

Mit der Validierung wird die Güte des Kalibrationsmodells überprüft und die optimale Anzahl an Hauptkomponenten festgelegt. Man unterscheidet hier zwischen der Kreuzvalidierung (interne Validierung) und der Test-Set-Validierung (externe Validierung). Bei geringerem Probenumfang wird die Kreuzvalidierung (Leave-Out-Full-Cross-Validation) (Martens H. und Martens M., 2001), präferiert. Dazu werden von den Kalibrierdaten einige Objekte weggelassen, ohne diese wird ein Kalibriermodell erstellt, anschließend werden die weggelassenen Objekte mit dem ohne sie erstellten Kalibriermodell vorhergesagt und dann die Residuen bestimmt. Das macht man mehrmals hintereinander, bis alle Objekte einmal ausgelassen wurden und mit dem Kalibriermodell der anderen Objekte vorhergesagt wurden.

Die vollständige Kreuzvalidierung eignet sich besonders gut zur Betrachtung möglicher Schätzfehler und wird durch den RMSECV dargestellt. Der durchschnittliche Fehler bei der Anwendung des entwickelten Modells auf die ausgelassenen Spektren ergibt eine nahezu unvoreingenommene Schätzung des wahren Fehlers des Kalibrationsmodells (West-Nielsen et al., 2005).

Für alle vorhergesagten Objekte wird aus der Differenz des vorhergesagten Y-Werts mit dem gemessenen Y-Wert das Residuum berechnet und analog zur Kalibrierung wird die Restvarianz bzw. der mittlere Validierfehler berechnet, den man nun zur Unterscheidung vom Kalibrierfehler RMSECV nennt (Kessler, 2007, S.156). Bei der Test-Set-Validierung werden Proben, die nicht zur Erstellung des Kalibrationsmodells verwendet wurden, eingesetzt. Das Validierdatenset sollte die gleiche Repräsentativität aufweisen wie das Kalibrierdatenset. Es gibt verschiedene Möglichkeiten die Daten den beiden Sets zuzuweisen. Die Auswahl kann zufällig erfolgen, nach zeitlicher oder räumlicher Herkunft getrennt, systematisch anhand spezifischer Merkmale oder durch die Variabilität der Spektren (Tillmann, 1996). Eine weitere Methode zur Auswahl der geeigneten Validier- und Kalibrierproben kann der Faktorenanalyse sein (Kessler, 2007). Dabei wird mit den x-Werten (Spektren) eine Hauptkomponentenanalyse durchgeführt und anschließend aus den wichtigen Hauptkomponenten die jeweils hohen und niedrigen Score-Werte, aber auch verschiedene durchschnittliche Werte gewählt. Diese Proben bilden das Kalibrierdatenset, da sie den gesamten x-Bereich abdecken. Ähnlich verfährt man bei der Wahl des Validierdatensets, wobei der gesamte x-Datenraum sehr gleichmäßig abgedeckt sein sollte.

### **4.2 Schätzung**

Nach Erstellung des Kalibrationsmodells und Überprüfung der Güte des Modells anhand der Validierung kann das Kalibrationsmodell nun auf neue unbekannte Daten angewendet werden, um diese zu schätzen. Das Kalibrationsmodell muss laufend über Referenzanalysen geprüft werden und gegebenenfalls mit neuen Datensätzen (Spektren und Referenzwerten) erweitert werden.

### 4.3 Spektrenvorverarbeitung

Bereits bei der Hauptkomponentenanalyse werden die Daten auf einfache Weise vorverarbeitet. Bevor die Scores und Loadings berechnet werden, wird eine Mittenzentrierung der Daten vorgenommen, um diese leichter interpretieren zu können. Die Rohspektren selbst beinhalten grundsätzlich alle wichtigen Informationen zur Erstellung von Kalibrationsmodellen. Jedoch können Störeinflüsse die Informationen beeinträchtigen. Um unerwünschte Signale zu reduzieren, oder bestimmte Signale stärker hervorzuheben, kann der Datensatz modifiziert werden. Dies verbessert oftmals die Ergebnisse der Modellierung, kann aber auch negative Effekte haben.

Dies muss für jeden einzelnen Datensatz separat geprüft werden. Hauptanliegen der Datenvorverarbeitung ist die Herausstellung inhaltstoffbedingter Unterschiede in den Spektren verschiedener Proben. Eine Optimierungsmethode in Opus testet systematisch verschiedene Spektralbereiche und Vorbehandlungen, um für jeden Parameter die beste Kombination zu ermitteln (Krapf et al., 2013 b).

Die Spektren in der NIR-Spektroskopie sind häufig von Streulichteffekten der Feststoffe oder von Partikeln trüber Flüssigkeiten überlagert, die mit einer Datenvorbehandlung kompensiert werden können. Weitere Störeffekte stellen zum Beispiel Wechselwirkungen in den Molekularbindungen und Signalrauschen dar. Sehr entscheidend ist in diesem Zusammenhang eine präzise Vorbereitung und Probenpräsentation. Die Hardware des Spektrometers kann spektrale Verformungen hervorrufen, die sich in einer Verschiebung der Basislinie oder auch nichtlinearen Effekten des Detektors bemerkbar machen können.

Nachfolgend werden nur Datenvorbehandlungsmethoden beschrieben die im Laufe dieser Arbeit zum Einsatz kamen. Diese umfassen lediglich wenige der vielfältigen Methoden zur Vorverarbeitung von Spektren.

#### 4.3.1 Ableitungen (Derivativspektroskopie)

Die Derivativspektroskopie ist die älteste Methode der Datentransformation um Streulichteffekte und konstantes Hintergrundrauschen zu eliminieren. Die Ableitung ist bestens geeignet Verschiebungen der Spektren in der Basislinie zu entfernen und sie verstärkt zudem die spektrale Auflösung. Sich überlagernde Banden werden deutlicher hervorgehoben und besser erkennbar (Kessler, 2007). Ableitungen in der NIR-Spektroskopie sind Differenzen in benachbarten Datenpunkten (Tillmann, 2000).

Zumeist wird die erste Ableitung berechnet, wodurch Signale mit einem steilen Anstieg eine größere Bedeutung bekommen als vergleichsweise flache Strukturen. Diese Methode wird verwendet, wenn scharfbandige aber relativ kleine Signale von einem relativ hohen, breiten Untergrund überlagert werden. Dadurch wird aber auch das spektrale Rauschen verstärkt, was die Ergebnisse wiederum verschlechtern kann (Conzen, 2005).

#### 4.3.2 MSC (Multiplicative Signal Correction)

Dieser Methode liegt die Annahme zugrunde, dass sich wellenlängenabhängige Streueffekte von der chemischen Information separieren lassen. Durch die Bildung eines Mittelwertspektrums aller im Datensatz vorhandenen Spektren wird ein sogenanntes „ideales“

Spektrum erzeugt, auf das alle anderen Spektren mit einem Least-Square-Verfahren bezogen werden. Dieses Mittelwertspektrum repräsentiert die mittlere Streuung und die mittlere Basislinienverschiebung (Kessler, 2007). Hauptsächlich sollen mit der MSC unterschiedliche Reflexionseigenschaften durch Partikelgrößen bezogene Lichtstreuung eliminiert werden.

### 4.3.3 SNV (Standard Normal Variate)

Die Standardisierung der Spektren (SNV) ist der MSC sehr ähnlich. Beide Verfahren werden zur Korrektur von Streueffekten verwendet. Bei der SNV wird ein Mittelwert und die Standardabweichung der Spektrenwerte eines kompletten Spektrums (oder Teilbereichs des Spektrums) berechnet, wohingegen bei der MSC der Mittelwert und die Standardisierung für die einzelne Variable gebildet werden (Kessler, 2007). Damit entfernt man die Änderung der Steigung und des Offsets aus den Spektren, die von der Streuung und unterschiedlicher Partikelgröße verursacht wurden. Die Normierungen (Mittelwert- und Vektornormierung) und die Streukorrekturen MSC und SNV korrigieren effektiv störende Streueinflüsse. Die Form der Spektren bleibt erhalten, was eine Interpretation erleichtert.

## 4.4 Statistische Kennzahlen zur Bewertung der Güte des Modells

### 4.4.1 RMSE (*Root Mean Square Error*)

Der RMSE, beschreibt den mittleren Kalibrierfehler. Dieser errechnet sich aus der Differenz der mit Hilfe des Kalibriermodells vorhergesagten  $y_{cal,i}$ -Werten und den Referenzwerten  $y_i$ , also den Residuen, im Verhältnis zur Probenanzahl.

$$RMSE = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_{i,cal})^2}{n} \quad \text{Formel 1}$$

Messfehler können aufgrund der Residuen erkannt werden. Im Zusammenhang mit der Kreuzvalidierung wird er RMSECV (*Root Mean Square Error of Cross Validation*), in der Test-Set Validierung RMSEP (*Root Mean Square Error of Prediction*) und in der Kalibration RMSEC (*Root Mean Square Error of Calibration*) genannt (Kessler, 2007).

### 4.4.2 RPD (*Ratio of standard deviation and standard error of prediction*)

Der RPD beschreibt die Leistungsfähigkeit unterschiedlicher Schätzfunktionen unabhängig von den zugrundeliegenden Messgrößen. Er ist einheitenlos wie das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  und daher über mehrere Merkmale vergleichbar. Je größer der RPD-Wert ist, desto geeigneter ist eine Kalibration für die Vorhersage der entsprechenden Proben. Williams und Sobering (1993) haben eine entsprechende Vorhersageleistung für den RPD-Wert erarbeitet. Ein RPD-Wert von 2 bis 3 ist für ein grobes Screening gut geeignet, wohingegen RPD-Werte deutlich über 3 bezeichnend für eine gute Kalibration sind (Tab. 1).

Tab. 1: RPD-Vorhersageleistung – Einordnung nach Qualität (Williams und Sobering, 1993)

0 – 2	Nicht ausreichend
2 – 3	Für eine Orientierung (Screening) teilweise geeignet
3 – 5	Zufriedenstellend
5 – 10	Gut bis sehr gut
Über 10	Exzellente

#### 4.4.3 $R^2$ (Bestimmtheitsmaß)

Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  drückt den Erklärungsanteil der Varianz an der Gesamtvarianz durch die Variable  $x$  aus oder einfacher den Anteil an erklärter Streuung zur Gesamtstreuung (Kessler, 2007).

$$R^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(y_{i\text{ cal}} - \bar{y})^2}{(y_i - \bar{y})^2} \quad \text{Formel 2}$$

#### 4.4.4 Slope

Slope bezeichnet die Steigung, bezogen auf die Regressionsgerade der NIRS-Analysenwerte auf die Referenzwerte der Validierproben. Die Steigung sollte nahe 1 liegen. Bei größeren Abweichungen von 1 werden vor allem die Proben mit hohen und niedrigen Werten falsch geschätzt.

#### 4.4.5 Bias

Bias beschreibt die Abweichung des mittleren NIRS-Analysenwertes vom mittleren Analysenwert der Referenzmethode; also den systematischen Fehler, um den alle Proben im Durchschnitt falsch geschätzt werden (Tillmann, 2000). Eine gute Kalibrierung beinhaltet, dass der Bias sehr nahe an Null liegt. Bei der Validierung kann dies allerdings ganz anders aussehen (Kessler, 2007).

## 5 Durchführung

### 5.1 Wissenschaftliche Methode

Der Projektteil diente der Erweiterung von Kalibrationsmodellen mit speziellen Versuchen zum Last-Regelbetrieb an der BGA Pellmeyer unter Verwendung einer am ILT entwickelten automatischen Fütterungseinrichtung. Zum Einsatz kamen praxisnahe Rohstoffe, die auch an der Forschungs-BGA in Grub Anwendung finden, wo im zweiten Schritt die Validierung des NIR-Messsystems auf Praxistauglichkeit stattfand. Abgerundet wurde das Projekt durch die inhaltstoffliche Erfassung (N,P,K) in Wirtschaftsdüngern.

### 5.2 Technikumsanlage Pellmeyer

#### 5.2.1 Versuchsanordnung (Pellmeyer)

Der Praxisbiogasanlage Pellmeyer (Eggertshofen, Landkreis Freising) sind zu Forschungszwecken zwei Technikumsfermenter (SB1 und SB2, Abb. 1) mit einem jeweiligen Nutzvolumen von  $3,5 \text{ m}^3$  angeschlossen. SB gibt an, dass es sich beim jeweiligen Fermentersubstrat um eine Standard Biozönose (Heuwinkel et al., 2009; Dandikas et al., 2015) handelt. SB1 resultiert aus einer langjährigen Fütterung des Systems mit Monomaissilage zum Vorgängerprojekt NIRS, wohingegen es sich bei SB2 um das Standard Substrat (Inokulum) für alle Batch Ansätze an der LfL handelt. Der Fermenter SB2 wird seit Jahren bei einer Raumbelastung von  $3 \text{ kg oTS/m}^3$  Fermentervolumen und Tag gehalten und ausschließlich mit 20 % Milchvieh-TMR (Trockenmischration) und 80 % Rindergülle gefüttert, um eine gleichbleibende Qualität des Inokulums zu gewährleisten.



Abb. 1: Technikumsfermenter SB1 und SB2 (Standardbiozönose) an der Praxisbiogasanlage Pellmeyer

### 5.2.2 Nah-Infrarot Sensor mit externer Pumpe

Der Technikumsfermenter SB1 ist rückseitig mit einem Loop versehen, über den das Fermentersubstrat mittels einer externen Drehkolbenpumpe (Fa. Vogelsang) in definierten Zeitintervallen zirkuliert. In Abbildung 2 ist ein rechteckiges Stahlrohr dargestellt (versehen mit einem Saphirfenster) vor dem, in einem Abstand von 10 cm (Vorgabe des Herstellers, Bruker Optics, Ettlingen), der NIR-Sensor angebracht ist. Direkt neben dem Messfenster im rechteckigen Stahlrohr ist ein Probenahmehahn angebracht (Abb. 3) um zu gewährleisten, dass bei der Probenentnahme die aufgezeichneten Spektren direkt der Substratprobe zugeordnet werden können. Durch die Drehkolbenpumpe (Abb. 4, in blau) wird über einen Schaltschrank das Substrat im Fermenter alle fünf Minuten für zweieinhalb Minuten im Kreis (Loop) gepumpt. Das NIR-Spektrometer erfasst über den NIR-Sensor in dieser Zeit die Spektren des fermentativen Substrates und speichert diese in einem Computer auf der Festplatte. In der Steuerung ist hinterlegt, dass mit dem Start des Rührwerks im Fermenter SB1 alle 5 Minuten die Drehkolbenpumpe ein Startsignal erhält und ca. zehn Sekunden später die Datenaufzeichnung der Spektren beginnt. Diese Zeitverzögerung verhindert die Aufzeichnung von unbrauchbaren Spektren resultierend aus dem abgesetzten Substrat im Rohrleitungssystem.



Abb. 2: Eingebauter NIR-Sensor in einem Loop

Abb. 3: NIR-Sensor mit Messfenster (Saphirglas) im Loop und Probenahmehahn

Abb. 4: NIR-Sensor (Loop) mit Pumpe und Schaltschrank

### 5.2.3 Automatisches Fütterungssystem (Pellmeyer)

Das automatische Fütterungssystem ist mit 25 Kunststoff KG Rohren mit einer Länge von 0,75 m und einem Innendurchmesser der Rohre (Zylinder) von ca. 0,15 m bestückt. Die Anordnung der Zylinder wurde in einem rechteckigen Metallrahmen mit 5x5 im Quadrat (Abb. 5) so gewählt, dass bei einer zweistündigen Fütterung das Substrat in den Zylindern für zwei Tage vorhält. Der quadratische Metallrahmen mit den Zylindern ist wiederum in einem rechteckigen Rahmen aufgehängt (gut zu erkennen in Abb. 6), um in horizontaler Ebene über eine Steuerung Beweglichkeit zu erlangen. Der Einbringstempel ist lediglich in vertikaler Ebene beweglich, da der Einwurfschacht positionsgebunden ist. Das Fütterungssystem und der Einbringstempel sind über Laser-Lichtschranken (Abb. 6) positionierbar. Unter dem Einwurfschacht befindet sich eine Exzentrerschneckenpumpe der Firma NETZSCH, die das Substrat automatisch in den Fermenter SB1 einbringt. Die Steuerung der Fütterungsanlage war so programmiert, dass zeitgleich zum Eintrag des Substrates über den Einbringstempel ein Startsignal an die Exzentrerschneckenpumpe ausgegeben wurde, um das Substrat in den Fermenter zu bringen.



Abb. 5: Automatisches Fütterungssystem (25 Zylinder) mit Einbringstempel und Einwurfschacht

Das Nah-Infrarot Spektrometer und der Prozessrechner wurden in einem Klimaschrank mit Kühl- und Heizfunktion (Abb. 6) untergebracht, um eine konstante und gleichmäßige Temperatur von 20 °C zu gewährleisten. Die Herstellerseitig empfohlene Betriebstemperatur des Spektrometers liegt zwischen 5 – 35 °C. Die Technikumsfermenter an der Biogasanlage Pellmeyer stehen zwar in einem windgeschützten Holzschuppen, der jedoch nicht beheizt wird und im Winter innerhalb des Gebäudes nahezu Außentemperatur vorherrscht, die mitunter, speziell nachts, weit in den Minusbereich absinkt.

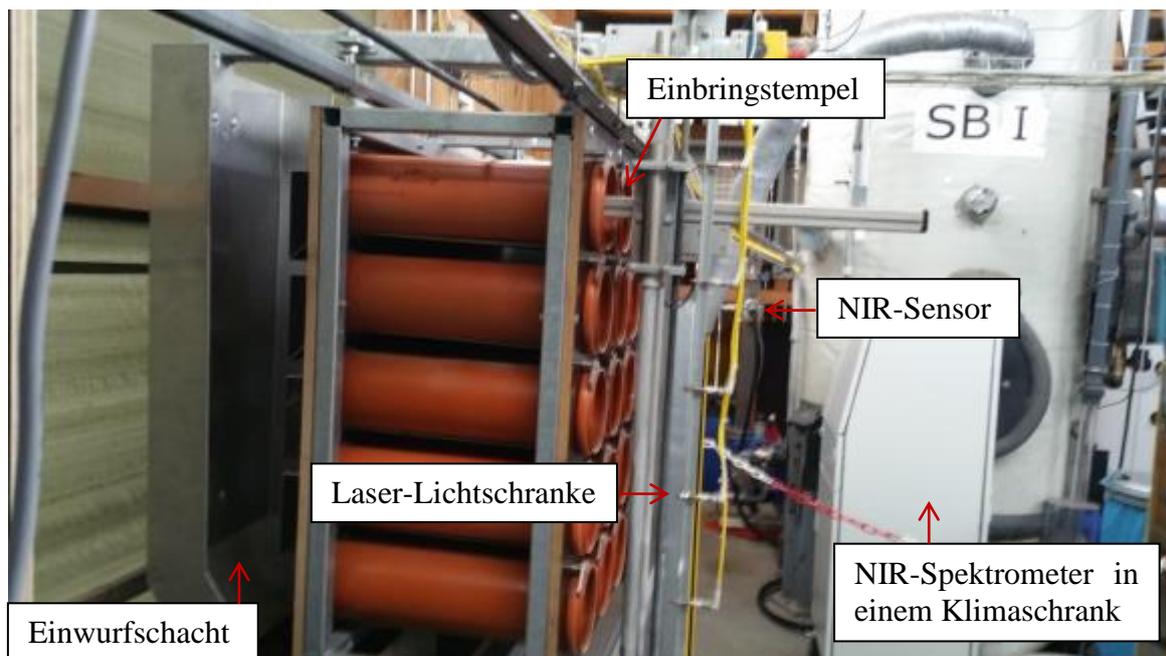


Abb. 6: *Komplette Versuchsanordnung am Technikumsfermenter SB I mit automatischem Fütterungssystem, Spektrometer und NIR-Sensor im Loop*

#### 5.2.4 Sicherheitsbereich in der Versuchsanordnung (Pellmeyer)

Die Versuchsanordnung wurde um Unfälle zu vermeiden mit einem Sicherheitsbereich versehen (Abbildung 7 rot markierter Bereich). Über zwei Lichtschranken (gelbe horizontale Stangen rechts und links) wird ein Signal von links (erkennbar durch ein rotes Lämpchen) über einen Spiegel, der mittig positioniert ist, nach rechts (erkennbar durch ein grünes Lämpchen) geleitet. Sobald jemand oder etwas oberhalb bzw. unterhalb der rot-weißen Ketten gelangt wird sofort eine Störmeldung ausgelöst und sowohl die automatische Fütterung, als auch die Exzentrerschneckenpumpe unterhalb des Fütterungsschachtes kommen sofort zum Stillstand. Zum erneuten Start der Fütterung muss in der Steuerung die Störmeldung manuell quittiert werden.

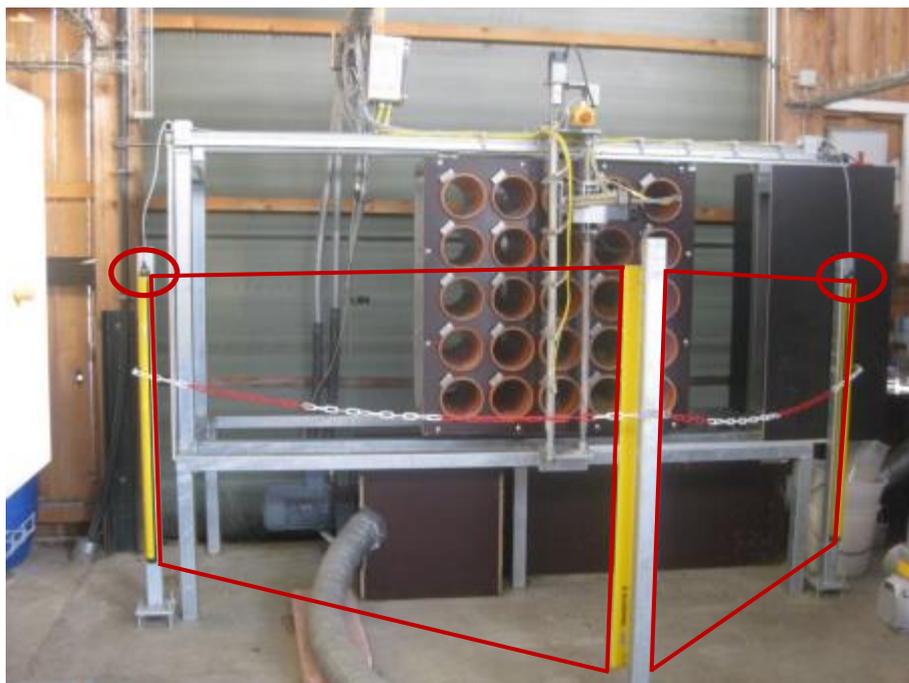


Abb. 7: Sicherheitsbereich in der Versuchsanlage

### 5.2.5 Substratvorbereitung für die automatische Fütterung

In die 25 Zylinder der automatischen Fütterung wurde alle zwei Tage jeweils 0,75 kg Mais- und 0,75 kg Grassilage eingewogen, die den Fahrsilos der BGA Pellmeyer entnommen wurden (Abb. 8 und 9).



Abb. 8: Mais- und Grassilage für das automatische Fütterungssystem



Abb. 9: Abwiegen der Substrate, Mais- und Grassilage

Zur Simulation des flexiblen Biogasbetriebes wurden 750 Liter Zuckerrübensirup aus den Substratvorräten unserer Forschungs-Biogasanlage in Grub mit einem 1000 Liter IBC Container (Intermediate Bulk Container, Zwischenbehälter) beschafft. Der Container wurde in der ILT-Werkstatt mit einem größeren Auslass (Abb. 10) versehen, da ursprünglich Zuckerrübenmus für die Versuche vorgesehen war.



Abb. 10: 1000 Liter IBC Container mit Zuckerrübensirup

### 5.2.6 Versuchsplanung und Versuchsdurchführung (Pellmeyer)

Die ersten Tests für das automatische Fütterungssystem und das Zusammenspiel der Systemkomponenten erfolgten ab Februar 2016. Die eigentlichen Versuche zur flexiblen Fahrweise des Technikumsfermenters konnten Ende März aufgenommen werden. Zu Beginn der Testphase Anfang Februar bis Ende März war die Steuerung des Futterautomaten so programmiert, dass alle zwei Stunden das Substrat eines Zylinders mit Mais- und Grassilage in den Fermenter eingetragen wurde. Erst ab Anfang April erfolgte aus logistischen Gründen eine zeitliche Erweiterung auf alle vier Stunden, da an den Wochenenden keine Zugabe an Zuckerrübensirup und Gülle stattfand. Im Versuchsplan (Tabelle 2) ist ersichtlich, dass die Raumbelastung ( $B_R$ ) von anfangs  $1,2 \text{ kg oTS/m}^3$  Fermentervolumen und Tag durch die zusätzliche Zugabe von Zuckerrübensirup (ZR) bis auf insgesamt  $5,7 \text{ kg oTS/m}^3$  Fermentervolumen und Tag gesteigert wurde. Die durchschnittliche Grundlast von ca.  $1,5 \text{ kg oTS/m}^3$  Fermentervolumen und Tag, mit einer teilweise ungleichmäßigen Zugabe von Gülle (siehe Tabelle 2), wurde über die automatische Fütterung mit Mais- und Grassilage erbracht. Die Raumbelastungsdaten in der Tabelle wurden rückwirkend auf die tatsächliche Raumbelastung korrigiert, da durch den Ausfall mancher Einzelfütterungen und der

Praktikabilität der Güllezugabe der ursprüngliche Plan einer konsistenten Grundlast von 1,5 kg oTS/m<sup>3</sup> Fermentervolumen und Tag angepasst wurde.

Tab. 2: *Versuchsplan (2016)*

März/ April	B <sub>R</sub>	Fütterung	Mai	B <sub>R</sub>	Fütterung	Juni	B <sub>R</sub>	Fütterung
31 Do	2,6	M, G, Gü <sup>+</sup>	01 So	1,2	M, G	01 Mi	1,5	M, G, Gü
01 Fr	1,2	M, G	02 Mo	1,3 + 2,5	M, G, Gü + ZR	02 Do	1,5	M, G, Gü
02 Sa	1,2	M, G	03 Di	1,3 + 2,5	M, G, Gü + ZR	03 Fr	2,2 + 3,5	M, G, Gü <sup>+</sup> + ZR
03 So	0,8	M, G	04 Mi	1,7 + 2,5	M, G, Gü <sup>+</sup> + ZR	04 Sa	1,2	M, G
04 Mo	1,2	M, G	05 Do	1,2	M, G	05 So	1,2	M, G
05 Di	3,0	M, G, Gü <sup>+</sup>	06 Fr	2,2	M, G, Gü <sup>+</sup>	06 Mo	Vorber. DLG	keine
06 Mi	1,2	M, G	07 Sa	1,2	M, G	07 Di	Vorber. DLG	keine
07 Do	1,2	M, G	08 So	1,2	M, G	08 Mi	Vorber. DLG	keine
08 Fr	2,2	M, G, Gü <sup>+</sup>	09 Mo	1,5 + 2,5	M, G, Gü + ZR	09 Do	Vorber. DLG	keine
09 Sa	1,2	M, G	10 Di	1,5 + 2,5	M, G, Gü + ZR	10 Fr	Vorber. DLG	keine
10 So	1,2	M, G	11 Mi	1,5 + 2,5	M, G, Gü + ZR	11 Sa		keine
11 Mo	1,5 + 1,5	M, G, Gü + ZR	12 Do	1,5 + 2,5	M, G, Gü + ZR	12 So		keine
12 Di	1,5 + 1,5	M, G, Gü + ZR	13 Fr	2,6 + 2,5	M, G, Gü <sup>+</sup> + ZR	13 Mo	DLG-Feldtage	keine
13 Mi	1,5 + 1,5	M, G, Gü + ZR	14 Sa	1,2	M, G	14 Di	DLG-Feldtage	keine
14 Do	1,5 + 1,5	M, G, Gü + ZR	15 So	1,2	M, G	15 Mi	DLG-Feldtage	keine
15 Fr	2,6 + 1,5	M, G, Gü <sup>+</sup> + ZR	16 Mo	1,2	M, G	16 Do	DLG-Feldtage	keine
16 Sa	1,0 + 1,5	M, G + ZR	17 Di	1,2 + 3,0	M, G, Gü + ZR	17 Fr	DLG-Feldtage	keine
17 So	1,0 + 1,5	M, G + ZR	18 Mi	0,8 + 3,0	M, G + ZR	18 Sa		keine
18 Mo	1,0 + 1,5	M, G + ZR	19 Do	1,2 + 3,0	M, G, Gü + ZR	19 So		keine
19 Di	1,5 + 1,5	M, G, Gü + ZR	20 Fr	2,6 + 3,0	M, G, Gü <sup>+</sup> + ZR	20 Mo	Offl.-Proben	keine
20 Mi	1,5 + 1,5	M, G, Gü + ZR	21 Sa	1,2	M, G	21 Di	Offl.-Proben	keine
21 Do	2,6 + 1,5	M, G, Gü <sup>+</sup> + ZR	22 So	1,2	M, G	22 Mi	Offl.-Proben	keine
22 Fr	1,0 + 1,5	M, G, Gü + ZR	23 Mo	1,2	M, G	23 Do	Offl.-Proben	keine
23 Sa	1,2	M, G	24 Di	1,2	M, G	24 Fr	Offl.-Proben	keine
24 So	1,2	M, G	25 Mi	1,2	M, G	25 Sa		keine
25 Mo	1,5 + 2,0	M, G, Gü + ZR	26 Do	1,2	M, G	26 So		keine
26 Di	1,5 + 2,0	M, G, Gü + ZR	27 Fr	2,6	M, G, Gü <sup>+</sup>	27 Mo	Offl.-Proben	keine
27 Mi	1,5 + 2,0	M, G, Gü + ZR	28 Sa	1,2	M, G	28 Di	Offl.-Proben	keine
28 Do	1,5 + 2,0	M, G, Gü + ZR	29 So	1,2	M, G	29 Mi	Offl.-Proben	keine
29 Fr	2,2 + 2,0	M, G, Gü <sup>+</sup> + ZR	30 Mo	1,5 + 3,5	M, G, Gü + ZR	30 Do	Offl.-Proben	keine
30 Sa	1,2	M, G	31 Di	1,3 + 3,5	M, G, Gü + ZR			

B<sub>R</sub>=Raumbelastung in kg(oTS)/(m<sup>3</sup>\*d), M=Maissilage, G=Grassilage, Gü=Gülle, Gü<sup>+</sup>=erhöhter Einsatz von Gülle, ZR=Zuckerrübensirup, DLG=Deutsche Landwirtschafts Gesellschaft, Vorber.=Vorbereitung; Offl.=Offline

In dem gut zweieinhalb monatigen Versuchszeitraum wurde jeweils vor Zugabe des Zuckerrübensirups und einmal im Laufe des Nachmittags, diese auch an den Wochenenden, eine Probe aus dem Fermenter entnommen. Insgesamt konnten so die Kalibrationsmodelle mit insgesamt 81 Proben um das neue Substrat (Zuckerrübensirup) erweitert werden.

## 5.3 Forschungsbiogasanlage Grub

### 5.3.1 Versuchsanordnung (Grub)

Das NIR-Spektrometer und der PC zur Datenerfassung (im Klimaschrank), nebst externer Drehkolbenpumpe und Schaltschrank wurden Ende Februar 2017 an der Forschungsbiogasanlage Grub in die bestehende Verrohrung im Technikraum integriert. Seitens der Firma NovaTech wurden im Vorfeld zwei Kugelhähne (Abb. 11) druckseitig in ein bestehendes Rohr eingepasst, an die über eine flexible Schlauchverrohrung der Pumpkreis geschlossen wurde. Die Drehkolbenpumpe (dunkelblau Abb. 12) fördert das Substrat aufwärtsgerichtet (zur Vermeidung aufsteigender Luftblasen) am NIR-Sensor vorbei, der im rechteckigen Rohr (Abb. 12) angebracht ist. In Abbildung 13 ist der komplette Messaufbau visualisiert.



Abb. 11: Integrierte Kugelhähne



Abb. 12: Pumpkreis in einer Schlauchverrohrung (Loop) mit Drehkolbenpumpe und NIR-Sensor



Abb. 13: Kompletter Versuchsaufbau mit Klimaschrank (Spektrometer, PC), Drehkolbenpumpe, NIR-Sensor und Pumpkreis (Loop)

### 5.3.2 Versuchsdurchführung (Grub)

Die BGA Grub wird täglich mit unterschiedlichen Substraten bestückt. Vornehmlich wird Maissilage (körnerarm) und CCM (Mais Kornsilage) gefüttert, mit zusätzlich flexiblem Substrateintrag von Zuckerrübenbrei bzw. Zuckerrübenschnitzeln. Die Biogasanlage wird zu ca. 80 % güllebetont (Mastrindergülle und Rindermist) gefahren. Die Substratzufuhr erfolgt alle 3 Stunden (nähere Details dazu sind dem Projekt Intervallbetrieb Grub zu entnehmen). Im Zeitintervall von 4 Stunden wird für ca. 7 Minuten Substrat aus der Vorgrube in den Fermenter gepumpt (00:00/ 04:00/ 08:00 Uhr usw.) und für ca. 12 Minuten Substrat aus dem Fermenter ins Gärrestlager (00:30/ 04:30/ 08:30 Uhr usw.) überführt (Abb. 14 und 15).

Zu den Pumpzyklen der Biogasanlage wurde Software seitig die Drehkolbenpumpe des externen Pumpkreises (Loop) angesteuert und gestartet. Dazu fügte die Firma DiBoTec drei zusätzliche Meldungen (Signale) in die Steuerung der BGA ein, die es ermöglichte die Daten der verschiedenen Pumpzyklen zu erfassen. Die beiden Signale in der Steuerung von DiBoTec wurden aufgegriffen und dazu verwendet, die externe Drehkolbenpumpe zu starten, mit zeitgleichem Start der Spektrenerfassung des NIR-Messsystems. Zugleich konnten so die Spektren der zwei unterschiedlichen Pumpzyklen in zwei unterschiedlichen Ordnern auf der Festplatte des Computers (untergebracht im Klimaschrank des NIR-Spektrometers, zur Ansteuerung desselben, Abb. 13) gespeichert werden. Momentan werden lediglich zwei der Meldungen (Signale) verwendet (Abb. 14 und 15): „Einspeisebetrieb aus Vorgrube in Fermenter“ und „Überlaufbetrieb aus Fermenter in GRL“ (Gärrestlager), mit einer potentiellen Erweiterung für einen dritten Pumpzyklus.

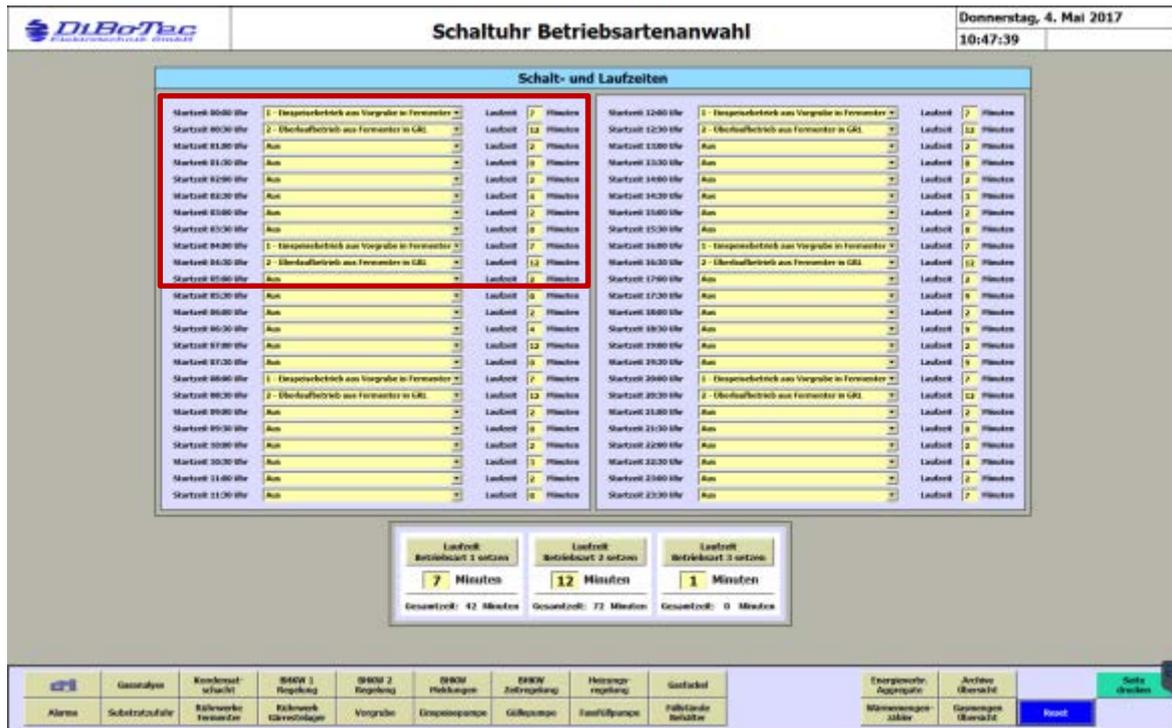


Abb. 14: Pumpzyklen (Schalt- und Laufzeiten) der Biogasanlage Grub



Abb. 15: Pumpzyklen (Schalt- und Laufzeiten) der Biogasanlage Grub (Zoom aus Abb. 14)

## 5.4 Offline Messung von Wirtschaftsdüngern

In Kooperation mit der Abteilung Qualitätssicherung und Untersuchungswesen (AQU) konnten 618 flüssige und 320 feste Wirtschaftsdünger mit dem NIR-Spektrometer vermessen werden. Die Teilproben der Wirtschaftsdünger und deren umfassende Analytik wurden dem ILT freundlicherweise aus anderen Teilprojekten von AQU zur Verfügung gestellt.

### 5.4.1 Versuchsanordnung (Wirtschaftsdünger)

In einem weiteren Versuchsabschnitt wurde der NIR-Messkopf zu offline Messungen am Fermenter demontiert und in ein Stativ gesetzt (Abb. 16). Das Stativ in Verbindung mit dem mittigen Plastikblock wurde so konzipiert, dass der Abstand zwischen dem NIR-Messkopf und dem zu vermessenden Substrat genau 10 cm (Vorgabe des Geräteherstellers, Bruker Optics, Ettlingen) beträgt.

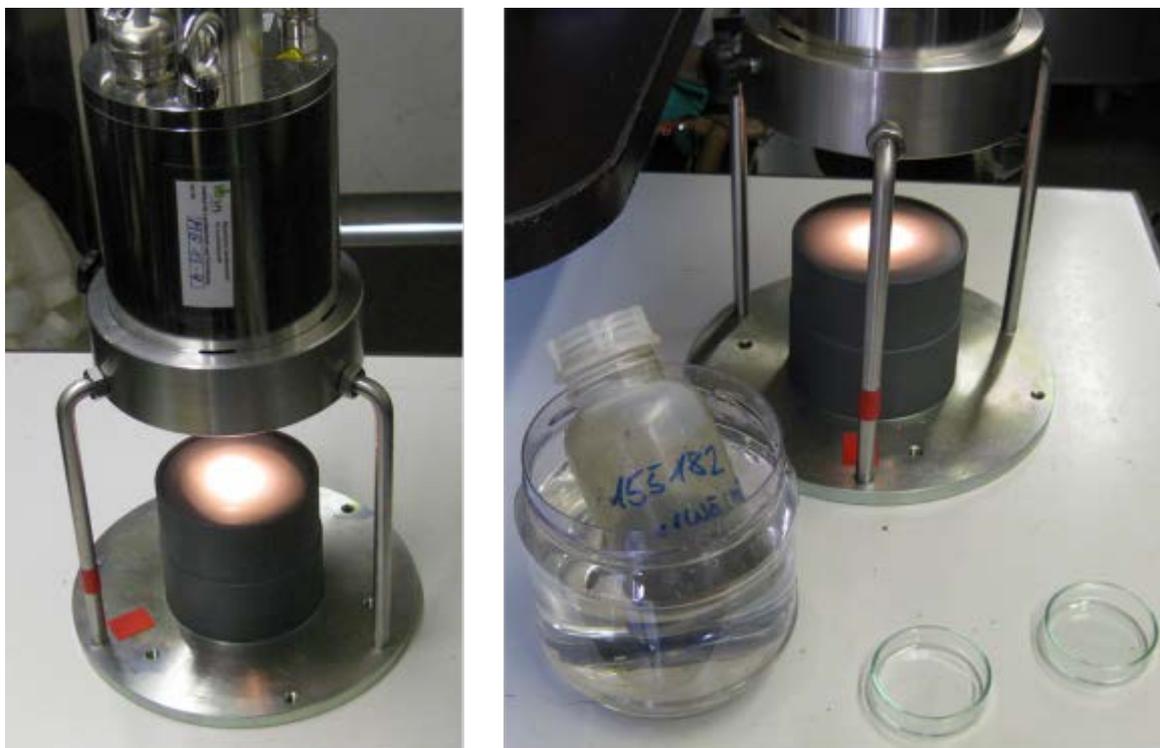


Abb. 16: NIR-Messkopf zu offline-Messungen in einem Stativ

### 5.4.2 Versuchsdurchführung (Wirtschaftsdünger)

Für die offline Messungen wurden die gekühlten Gülle- und Gärrestproben (zwischen 100 und 200 mL) mengenmäßig halbiert. Ein Probensatz wurde bis zur Vermessung mit dem NIR-Spektrometer weiter bei ca. 5 °C gekühlt, wohingegen der andere Probensatz im Wasserbad auf ca. 20 °C temperiert wurde. Von jeder Probe wurde ein Aliquot von ca. 20 mL in eine Petrischale mit einem Durchmesser von 5 cm gegeben. Die Einfüllhöhe in den Petrischalen wurde mittels einer Schleifmarkierung am Rand so festgelegt, dass zwischen eingefüllter Substratoberfläche in der Petrischale und dem Saphirglas des Messkopfes im

Stativ genau 10 cm Abstand gehalten wurden. Bei festen Gärrestproben wurde das eingefüllte Substrat in der Petrischale verdichtet, um eine gleichmäßig glatte Oberfläche zu erlangen.

Von jeder Probe wurden mehrfach Spektren in unbewegtem Zustand und mit leichter, manueller Bewegung der Petrischale erfasst und gespeichert. Die Bewegung sollte die Variabilität des Substrates erfassen.

## 6 Ergebnisse

### 6.1 Technikumsanlage Pellmeyer (online Messungen)

#### 6.1.1 Auswertung Gasanalyse SB1

Eine Analyse des produzierten Biogases in SB1 erfolgte stündlich nach einem automatisierten Verfahren. Über verschiedene Gasanalysensensoren der Firma AWITE wurden die Konzentrationen folgender Parameter ermittelt: Methan ( $\text{CH}_4$ ), Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ), Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ), Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) und Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Die Biogasmenge wurde zum einen über einen fünf Liter Trommelgaszähler (Fa. Ritter), dessen Wert einmal täglich handschriftlich notiert wurde, zum anderen stündlich automatisiert über einen Gasdurchflußsensor mit AWITE im Computer erfasst. Abbildung 12 gibt den spezifischen Gasertrag (Gasrate) in Abhängigkeit der Raumbelastung wider. Eine konstante Fütterung mit Mais-/ Grassilage und Gülle zur Erhaltung der Grundlast erstreckt sich über den gesamten Versuchszeitraum, wobei die Raumbelastung bereits durch die punktuellen Güllezugaben leicht schwankt (Tabelle 2). Deutlich erkennbar ist die eher gleichmäßig niedrige Gasrate unter 100 Normlitern pro Stunde bei konstanter Fütterung mit Mais-, Grassilage und Gülle. Die Zugabe von Zuckerrübensirup, erhöht nicht nur die Raumbelastung, sondern auch sehr stark die Biogasrate (ersichtlich in den Peaks), die teilweise bis 800 Normlitern pro Stunde beträgt. Die Aussetzung der Zugabe an Zuckerrübensirup an den Wochenenden zieht ein Einbrechen des spezifischen Gasertrags nach sich.

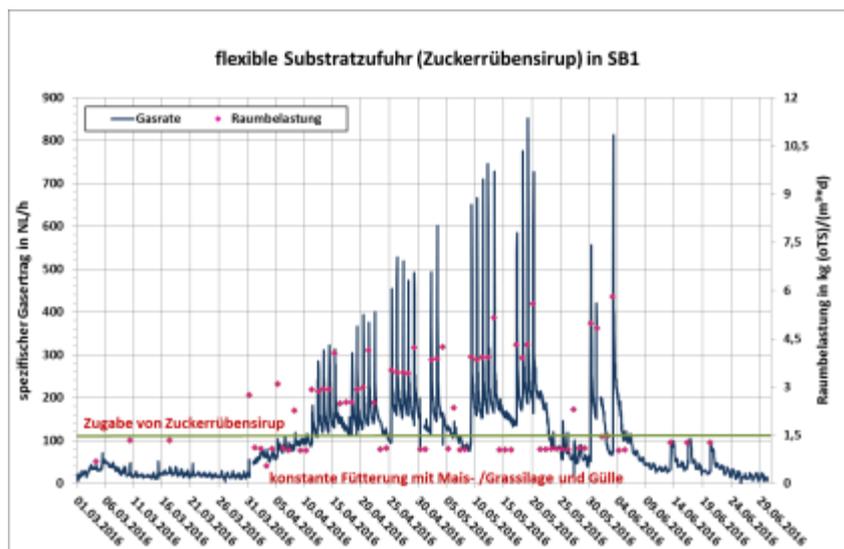


Abb. 17: Spezifischer Gasertrag in Verbindung mit der Raumbelastung während der flexiblen Substratzufuhr (Zuckerrübensirup) in SB1

Auch wenn der spezifische Gasertrag durch die flexible Fütterung signifikant ansteigt, darf nicht außer Acht gelassen werden, dass sich damit auch die Zusammensetzung des Biogases verändert. In der Gasanalyse (Abb. 13) zeigt sich, dass der Methangehalt ( $\text{CH}_4$ ) bei niedriger Raumbelastung um 55 % schwankt und der Kohlendioxidgehalt ( $\text{CO}_2$ ) mit 45 % im Mittel darunter liegt. Durch die Stoßbelastungen wird nicht nur dieses Verhältnis zumeist umgedreht, sondern auch der jeweilige Gasanteil quantitativ angehoben, auch darin begründet, dass der Zuckerrübensirup unmittelbar nach dem Zugeben Kohlendioxid aus dem Gärsubstrat austreibt. Dies führte zu einer enormen Schaumbildung innerhalb des Fermenters. An den Wochenenden fällt der Kohlendioxidgehalt wieder sichtlich unter den Gehalt an Methan, wobei dieser auffällig hoch mit bis zu 70 % ist.

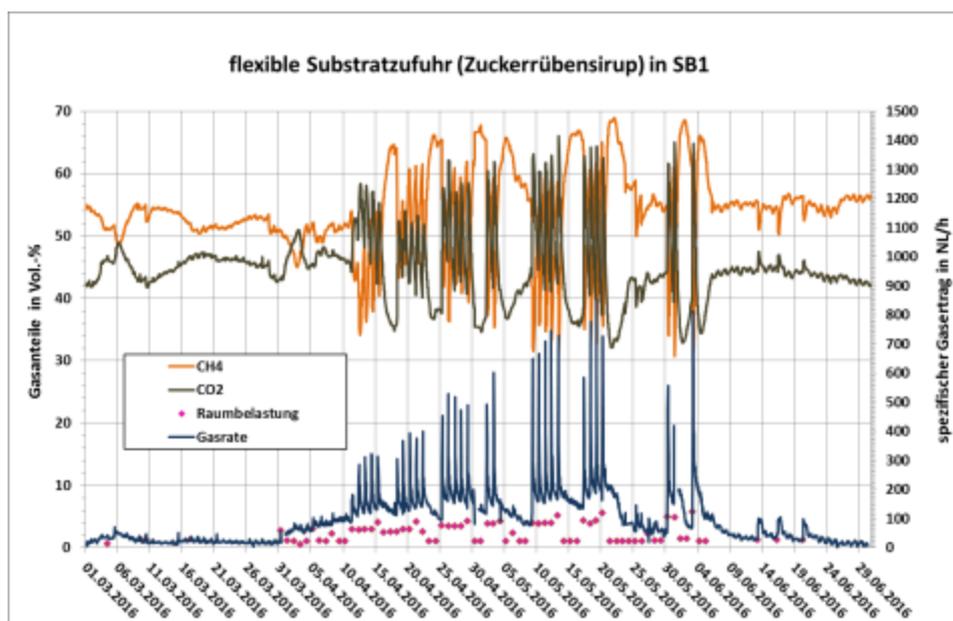


Abb. 18: Gasanalyse SB1 bei flexibler Fahrweise (Zuckerrübensirup) an der BGA Pellmeyer

### 6.1.2 Externe Test-Set Validierung (Pellmeyer)

Aus dem Versuchszeitraum Ende März bis Anfang Juni wurden 81 Proben in den bereits vorhandenen Kalibrationsdatensatz aufgenommen und neue Kalibrationsmodelle für alle spezifischen Parameter des Gärprozesses entwickelt. Es folgte eine externe Test-Set Validierung zur Prüfung der Güte der Kalibrationsmodelle. Tabelle 3 beinhaltet die Auswahlkriterien mit der Anzahl der Kalibrationsproben zu den Testproben, den gewählten Wellenlängenbereichen und den Datenvorbehandlungen der Spektren. In den Test-Set Validierungen waren ca. 10 % Testproben enthalten, die nicht im Datensatz der Kalibrationsproben zu finden sind. In den Datenvorbehandlungen der Spektren kamen Verfahren wie das Bilden von Ableitungen, die sogenannte Multiplicative Scatter Correction (MSC) und die Standard Normal Variate (SNV) zum Einsatz. Es wurden auch Kombinationen dieser Verfahren aufeinanderfolgend auf die Spektren angewendet. Mit der multiplikativen Streukorrektur (MSC) können unterschiedliche Partikelgrößen im Substrat nivelliert werden. Die SNV korrigiert in Spektren auftretendes Spektrenrauschen und Hintergrundeffekte, die Basislinienverschiebungen verursachen können (detaillierter in Kapitel 4).

Tab. 3: Externe Test-Set Validierung für alle spezifischen Parameter des Gärsubstrates (Auswahlkriterien) an der BGA Pellmeyer

Parameter	Kalibrationsproben/ Testproben [n]	Wellenlängenbereich [nm]		Datenvorbehandlung
FFS <sub>tit.</sub>	242/26	1490-1893	2094-2228	MSC
FFS <sub>kalk.</sub>	242/26	1490-1893	2094-2228	MSC
ES	249/25	1638-1838		SNV
PS	248/25	1332-1836		1. Ableitung
TAC	308/34	1663-2356		1. Ableitung + SNV
FOS/TAC	286/30	1063-1836		1. Ableitung
NH <sub>4</sub> -N	315/35	1063-1640	1833-2356	1. Ableitung + SNV
TS [g/kg FM]	307/30	1063-2175		1. Ableitung + MSC
oTS [in % oTS von TS]	277/26	1063-2175		1. Ableitung + MSC

FFS<sub>tit.</sub>=flüchtige Fettsäuren titriert; FFS<sub>kalk.</sub>=flüchtige Fettsäuren kalkuliert; ES=Essigsäuregehalt, PS=Propionsäuregehalt, TAC=(Total Alcalinic Carbon), Pufferkapazität; FOS/ TAC=Verhältnis der flüchtigen organischen Säuren zur Pufferkapazität; NH<sub>4</sub>-N=Ammoniumstickstoff; TS=Trockensubstanzgehalt; FM=Frischmasse; oTS=Gehalt an organischer Trockensubstanz; n=Anzahl der Proben; MSC=Multiplikative Streu Korrektur; SNV=Standard Normal Variate

In Tabelle 4 sind die statistischen Daten der externen Validierung zur Bewertung der Güte der Kalibrationsmodelle aufgelistet. Das niedrigste Bestimmtheitsmaß liegt bei  $R^2=0,86$  für die organische Trockensubstanz (oTS) und das höchste Bestimmtheitsmaß bei  $R^2=0,97$  für die Trockensubstanz (TS). Alle anderen Parameter weisen Bestimmtheitsmaße weit über 0,90 auf (Tabelle 4), mit korrespondierend guten RPD-Werten. Die Vorhersagefehler (RMSEP) der Test-Set Validierungen liegen für alle Parameter, bezogen auf den jeweiligen Konzentrationsbereich, zwischen 5,0 und 8,9 %.

Tab. 4: Externe Test-Set Validierung für alle spezifischen Parameter des Gärsubstrates (Gütekriterien) an der BGA Pellmeyer

Parameter	Kalibrationsproben/ Testproben [n]	R <sup>2</sup>	RPD	RMSEP	RMSECV [%]	Konzentrationsbereich [g/kg]
FFStit.	242/26	0,94	4,3	1,02	6,07	0,4-17,2
FFSkalk.	242/26	0,96	5,2	0,99	5,03	0,2-19,9
ES	249/25	0,90	3,3	0,73	6,46	0,1-11,4
PS	248/25	0,90	3,4	0,47	8,87	0,4-5,7
TAC	308/34	0,93	3,8	1,06	6,39	4,1-20,7
FOS/TAC	286/30	0,96	5,0	0,20	5,56	0,2-3,8
NH <sub>4</sub> -N	315/35	0,96	5,1	0,13	5,10	1,7-4,25
TS [g/kg FM]	307/30	0,97	5,7	3,22	5,95	68,7-122,8
oTS [% oTS von TS]	277/26	0,86	2,7	2,88	7,18	59,4-99,5

FFS<sub>tit.</sub>=flüchtige Fettsäuren titriert; FFS<sub>kalk.</sub>=flüchtige Fettsäuren kalkuliert; ES=Essigsäuregehalt, PS=Propionsäuregehalt, TAC=(Total Alcalinic Carbon), Pufferkapazität; FOS/ TAC=Verhältnis der flüchtigen organischen Säuren zur Pufferkapazität; NH<sub>4</sub>-N=Ammoniumstickstoff; TS=Trockensubstanzgehalt; FM=Frischmasse; oTS=Gehalt an organischer Trockensubstanz; n=Anzahl der Proben; R<sup>2</sup>=Bestimmtheitsmaß, RPD=Ratio of standard deviation and standard error of prediction; RMSEP=Root Mean Square Error of Prediction

## 6.2 Praxisbiogasanlage Grub (online Messungen)

### 6.2.1 Interne Kreuz Validierung (Grub)

Seit März 2017 werden alle 4 Stunden die Spektren der zwei unterschiedlichen Pumpzyklen („Einspeisebetrieb aus Vorgrube in Fermenter“ und „Überlaufbetrieb aus Fermenter in GRL“ /Gärrestlager) gespeichert. Die Versuche an der Technikumsanlage Pellmeyer dienten dazu, bereits im Vorfeld zum Praxisbetrieb Grub, Kalibrationsmodelle unter Einsatz von Zuckerrübenbrei zu erstellen. Da allerdings zu Beginn der Versuche an der Technikumsanlage Pellmeyer nur Zuckerrübensirup (von der Versuchsbiogasanlage Grub) zur Verfügung stand, greifen die Kalibrationsmodelle für die Gruber Substrate schlecht. Daher wurden aus den wöchentlich gezogenen Substratproben aus dem Fermenter in Grub die Modelle stetig erweitert. Es konnten 19 Proben in den bereits vorhandenen Kalibrationsdatensatz (Spektren und Laboranalytik) eingepflegt und neue Kalibrationsmodelle für alle spezifischen Parameter des Gärprozesses entwickelt werden. Es folgte eine interne Kreuz Validierung zur Prüfung der Güte der Kalibrationsmodelle. Tabelle 5 beinhaltet die Auswahlkriterien mit der Anzahl der Kalibrationsproben, den gewählten Wellenlängenbereichen und den Datenvorbehandlungen der Spektren. In den Datenvorbehandlungen der Spektren kamen Verfahren wie Min-Max Normierung, das Bilden von Ableitungen, die sogenannte Multiplicative Scatter Correction (MSC) und die Standard Normal Variate (SNV) zum Einsatz. Es wurden auch Kombinationen dieser Verfahren aufeinanderfolgend auf die Spektren angewendet.

Tab. 5: Interne Kreuz Validierung für alle spezifischen Parameter des Gärsubstrates (Auswahlkriterien) an der BGA Grub

Parameter	Kalibrationsproben [n]	Wellenlängenbereich [nm]			Datenvorbehandlung
FFS <sub>tit.</sub>	364	1639-1836	2171-2262		Min-Max Normierung
FFS <sub>kalk.</sub>	425	1063-1184	1731-1836	2171-2262	Min-Max Normierung
ES	444	1062-1836	2171-2262		1. Ableitung + SNV
PS	423	1639-2175			Sub. konst. Offset
TAC	443	1063-1334	1639-2357		MSC
FOS/TAC	252	994-2175			1. Ableitung
NH <sub>4</sub> -N	447	1063-1184	1639-2357		MSC
TS [g/kg FM]	260	1063-1334	1639-1836	2171-2262	1. Ableitung + SNV
oTS [% oTS von TS]	436	1639-1836	2171-2262		1. Ableitung + SNV
FOS	439	1063-1334	1639-1836	2171-2262	1. Ableitung + SNV

FFS<sub>tit.</sub>=flüchtige Fettsäuren titriert; FFS<sub>kalk.</sub>=flüchtige Fettsäuren kalkuliert; ES=Essigsäuregehalt, PS=Propionsäuregehalt, TAC=(Total Alcalinic Carbon), Pufferkapazität; FOS/ TAC=Verhältnis der flüchtigen organischen Säuren zur Pufferkapazität; NH<sub>4</sub>-N=Ammoniumstickstoff; TS=Trockensubstanzgehalt; FM=Frishmasse; oTS=Gehalt an organischer Trockensubstanz; FOS=flüchtige organische Säuren;

n=Anzahl der Proben; SNV=Standard Normal Variate; Sub. konst. Offset=Subtraktion eines konstanten Offsets; MSC=Multiplikative Streu Korrektur

In Tabelle 6 sind die statistischen Qualitätsparameter der internen Kreuz Validierung zur Bewertung der Güte der Kalibrationsmodelle zusammengefasst. Die Bestimmtheitsmaße reichten von  $R^2=0,44$  für die kalkulierten flüchtigen Fettsäuren ( $FFS_{\text{kalk.}}$ ) bis  $R^2=0,92$  für Ammoniumstickstoff ( $NH_4\text{-N}$ ). Auffällig sind die insgesamt ungenügenden Bestimmtheitsmaße für alle Säure quantifizierenden Parameter ( $FFS_{\text{tit.}}$ ,  $FFS_{\text{kalk.}}$ , ES, PS), die unter bzw. knapp über 0,5 liegen. In der Literatur waren die FFS-Vorhersagemodelle in Bezug auf die  $R^2$ -Werte ( $>0,8$ ) deutlich besser (Holm-Nielsen et al., 2007; Jacobi et al., 2009). Alle anderen Parameter weisen zufriedenstellende Bestimmtheitsmaße von 0,66 bis 0,92 auf (Tabelle 6), mit korrespondierend akzeptablen RPD-Werten. Die Vorhersagefehler (RMSECV) der Kreuz Validierungen, bezogen auf den jeweiligen Konzentrationsbereich, fallen insgesamt sehr hoch aus. Die Vorhersagefehler der Säure anzeigenden Parameter liegen zwischen 13,17 bei Propionsäure und 20,05 % für Essigsäure. Für die beiden Parameter der flüchtigen Fettsäuren wurden Fehlerwerte um die 19 % verzeichnet. Das Modell für Ammoniumstickstoff wird mit einem sehr niedrigen Fehler der Kreuzvalidierung von 5,44 % extrem präzise Substratproben quantifizieren können. Die Kalibrationsmodelle für die Trockensubstanz, die organische Trockensubstanz und die Pufferkapazität weisen Vorhersagefehler unter 10 % auf und scheinen gut geeignet zu sein, die spezifischen Inhaltsstoffe im Substrat wiederzugeben.

Tab. 6: Interne Kreuz Validierung für alle spezifischen Parameter des Gärsubstrates (Gütekriterien) an der BGA Grub

Parameter	Bias	Offset	Steigung	$R^2$	RPD	RMSECV	RMSECV [%]	Konzentrationsbereich [g/kg]
FFStit.	-0,00189	0,916	0,505	0,50	1,41	1,09	18,02	0,1-6,15
FFSkalk.	-0,0148	1,068	0,157	0,44	1,34	1,33	19,28	0,1-7,0
ES	-0,00178	0,501	0,564	0,53	1,45	0,73	20,05	0,0-3,64
PS	-0,000687	0,246	0,535	0,52	1,44	0,54	13,17	0,0-4,1
TAC	0,0126	1,406	0,872	0,86	2,64	1,24	6,26	4,0-23,8
FOS/TAC	-0,000773	0,117	0,689	0,65	1,69	0,08	14,29	0,2-0,76
$NH_4\text{-N}$	0,000415	0,161	0,928	0,92	3,59	0,24	5,44	0,97-5,38
TS [g/kg FM]	0,0289	11,038	0,860	0,85	2,54	7,40	8,40	51,6-139,7
oTS [% oTS von TS]	0,0511	24,777	0,673	0,66	1,71	6,54	6,86	35,1-130,4
FOS	-0,00444	1,353	0,709	0,69	1,81	1,19	14,34	1,5-9,8

$FFS_{\text{tit.}}$ =flüchtige Fettsäuren titriert;  $FFS_{\text{kalk.}}$ =flüchtige Fettsäuren kalkuliert; ES=Essigsäuregehalt, PS=Propionsäuregehalt, TAC=(Total Alcalinic Carbon), Pufferkapazität; FOS/ TAC=Verhältnis der flüchtigen organischen Säuren zur Pufferkapazität;  $NH_4\text{-N}$ =Ammoniumstickstoff; TS=Trockensubstanzgehalt; oTS=Gehalt an organischer Trockensubstanz; FOS=flüchtige organische Säuren; FM=Frishmasse;  $R^2$ =Bestimmtheitsmaß, RPD=Ratio of standard deviation and standard error of prediction; RMSECV=Root Mean Square Error of Cross Validation

## 6.2.2 Validierung des Kalibrationsmodells für den TS-Gehalts an der Praxis Biogasanlage Grub

Da die Biogasanlage in Grub zumeist mit eher niedriger Raumbelastung im stabilen Betrieb gehalten wird, können über die entwickelten Kalibrationsmodelle keine Prozessstörungen aufgezeigt werden. Um dies zu veranschaulichen ist exemplarisch das Kalibrationsmodell für die titrierten flüchtigen Fettsäuren auf den Zeitraum von Juli bis November 2017 in Abbildung 19 dargestellt. Eine Validierung ist lediglich auf zwei Laborwerte erfolgt, da bereits der Wert von  $0,28 \text{ g FFS}_{\text{tit.}}$  pro kg Frischmasse Fermentersubstrat fast unter der Nachweisgrenze des Labors und im Fehlerbereich des Kalibrationsmodells liegt. Im September und Oktober führten drei Störungen im externen Pumpkreislauf zu ungenauen Schätzwerten des NIR-Spektrometers.

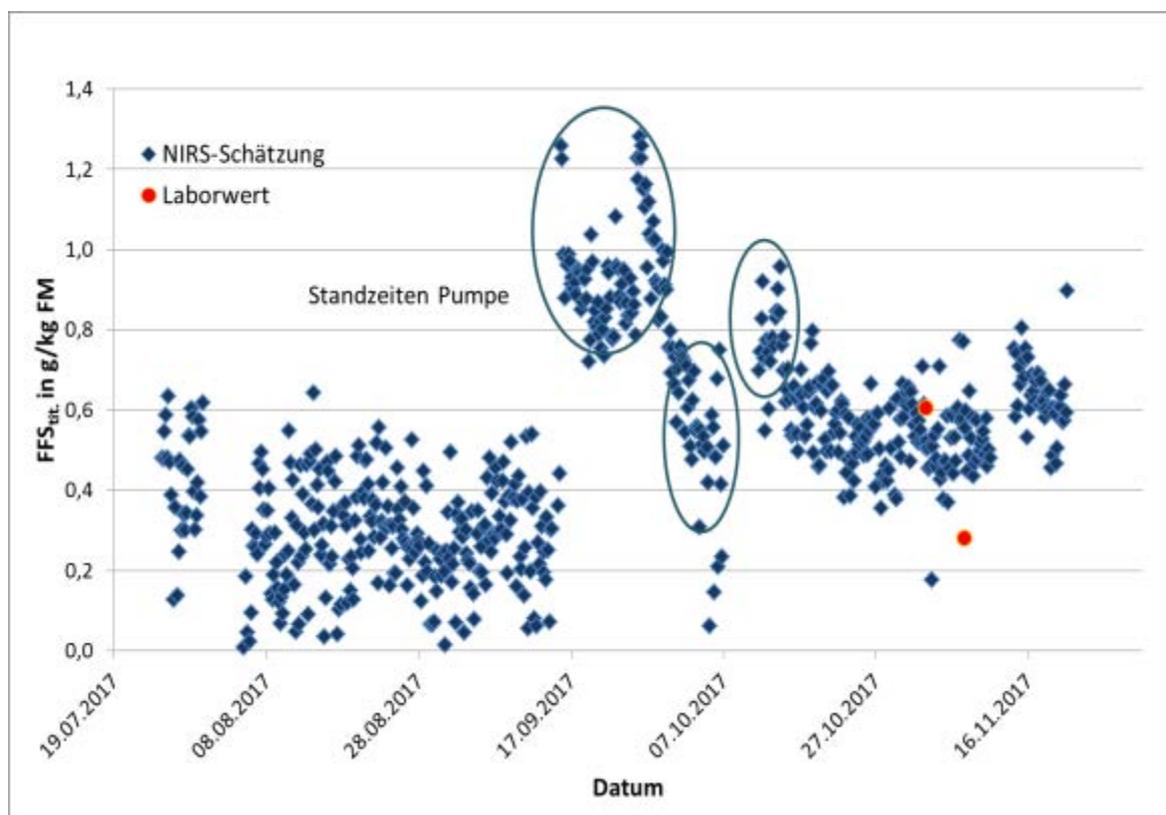


Abb. 19: Validierung des adaptierten Kalibrationsmodells für die titrierten flüchtigen Fettsäuren ( $FFS_{\text{tit.}}$ )

Dennoch konnten Veränderungen im Gehalt an Trockensubstanz vor dem NIR-Messkopf erfasst werden. Ursächlich für diese Veränderung war allerdings nicht ein Anstieg des TS-Gehalts im Fermenter, sondern lediglich eine Substratanreicherung vor dem Sensor (Abb. 20 linke Seite). Diese war darauf zurückzuführen, dass die Drehkolbenpumpe im externen Pumpkreis (Loop) verstopft war und sich somit das Substrat vor dem Sensor im Rohr verdichtet hat (Abb. 20 rechte Seite).



*Abb. 20: Verdichtetes Substrat im Messfenster vor dem NIR-Sensor (links), mit Ablassen des Substrates über den Probenahmehahn vor dem NIR-Sensor (rechts)*

Abbildung 21 zeigt die Validierung des Kalibrationsmodells für den TS-Gehalt über einen ca. zwei monatigen Zeitraum nach Adaption an die Biogasanlage Grub. Das entwickelte Kalibrationsmodell zur Schätzung des TS-Gehalts an der Technikumsanlage Pellmeyer wurde mit fünf Proben aus der Biogasanlage Grub erweitert und dann auf fünf weitere Proben, die nicht im Modell enthalten sind, validiert. Die Streuung der Schätzung mit dem Kalibrationsmodell aus den Versuchen an der Anlage Pellmeyer (hellblaue Rechtecke) ist extrem hoch, da die Matrix der Biogasanlage Grub im Modell fehlt. Die Adaption des Modells (braune Rechtecke) an die Substratspezifikation der BGA in Grub verringert die Streuung der Schätzung signifikant.

Der zweimalige drastische Anstieg des Trockensubstanz-Gehalts Mitte/Ende Mai wies zunächst auf eine Störung im Prozess hin. Da die Substratzufuhr der Biogasanlage jedoch nicht verändert wurde, konnte die Störung im technischen Bereich der externen Drehkolbenpumpe des NIR-Messsystems ausgemacht und zeitnah behoben werden. Obwohl das Kalibrationsmodell der Anlage Pellmeyer den tatsächlichen TS-Gehalt der BGA in Grub nicht zu schätzen vermag, ist es dennoch in der Lage die Tendenz des Anstiegs im TS-Gehalt aufzuzeigen und wäre ebenfalls geeignet gewesen die Problematik zu erfassen und wiederzugeben.

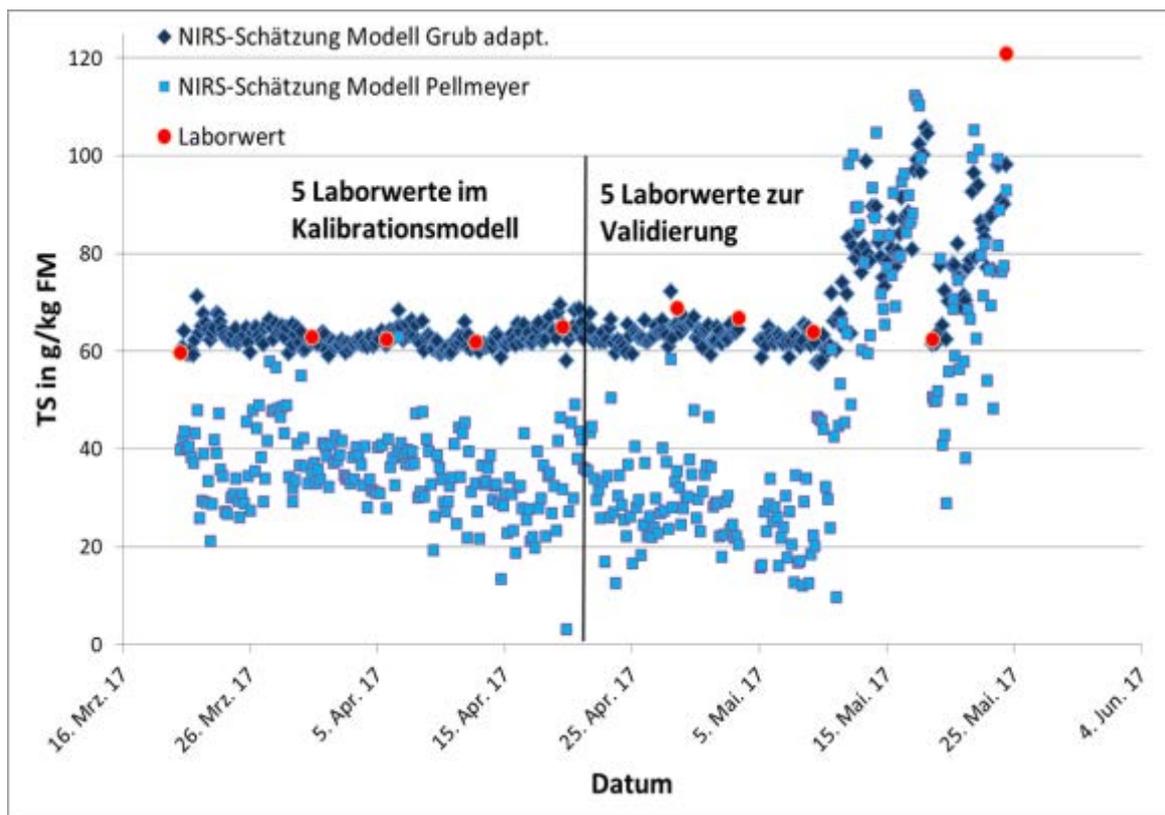


Abb. 21: Validierung des Kalibrationsmodells für den TS-Gehalt nach erster Adaption an der Praxis-BGA Grub

Da eine tendenzielle Veränderung des FOS/TAC-Wertes möglicherweise erste Anzeichen für eine Prozessänderung wiedergeben kann, ist in Abbildung 22 im Zeitraum von Ende Juli bis Ende September die Schätzung des FOS/TAC-Wertes mit dem NIR-Messsystem dargestellt. Die Kalibrationsmodelle aus dem Versuchszeitraum „Pellmeyer“ wurden mit 18 online vermessenen Proben an der Praxis BGA Grub erweitert. Die 18 Proben wurden vor den Pumpenstörungen (Standzeiten der Pumpe) genommen und die Modelle aller Parameter adaptiert. Deutlich zu erkennen ist die sehr gute Übereinstimmung der NIRS-Schätzung des FOS/TAC-Wertes im Zeitraum nach den Pumpenstörungen mit den 5 Laborwerten, die der Validierung des Kalibrationsmodells dienen.

Die NIRS-Schätzungen des Kalibrationsmodells für die organische Trockensubstanz (Abb. 23) zeigen eine bessere Übereinstimmung mit den Laborwerten, nach Erweiterung des Modells „Pellmeyer“ mit nur 5 Proben aus der BGA in Grub.

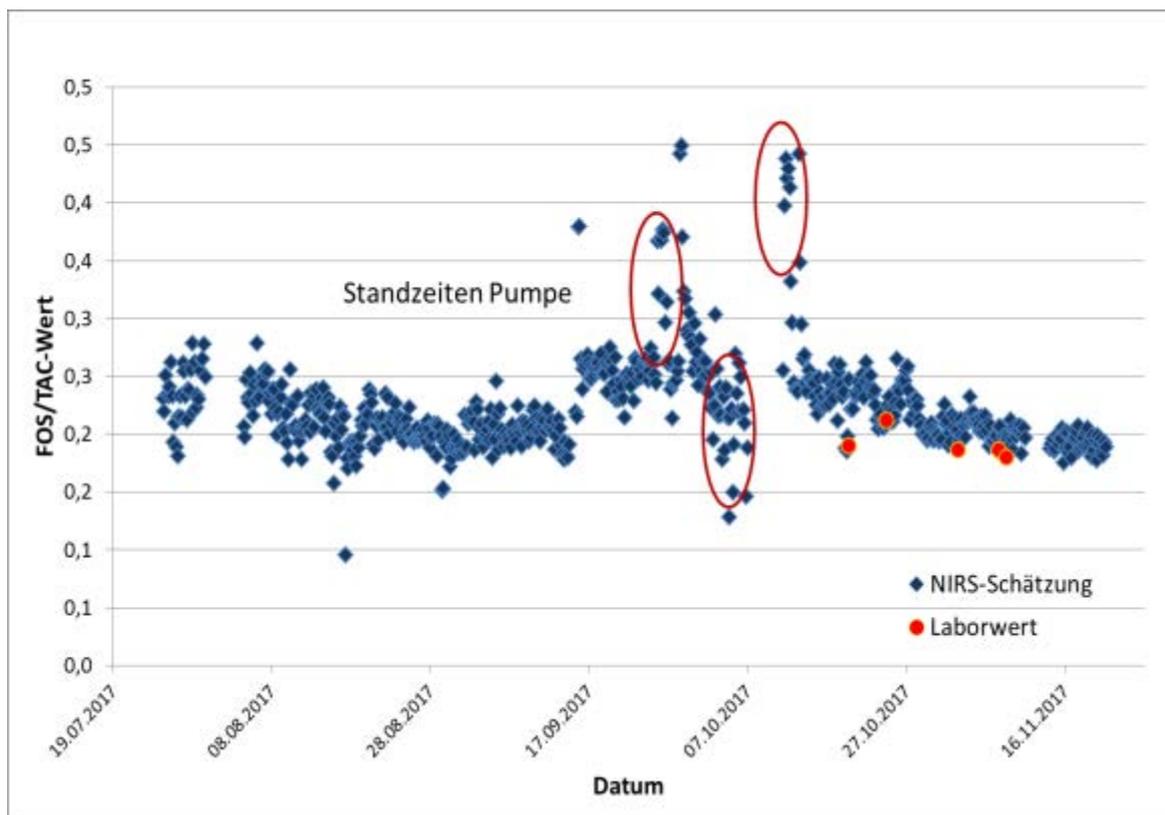


Abb. 22: Validierung des adaptierten Kalibrationsmodells für den FOS/TAC-Wert

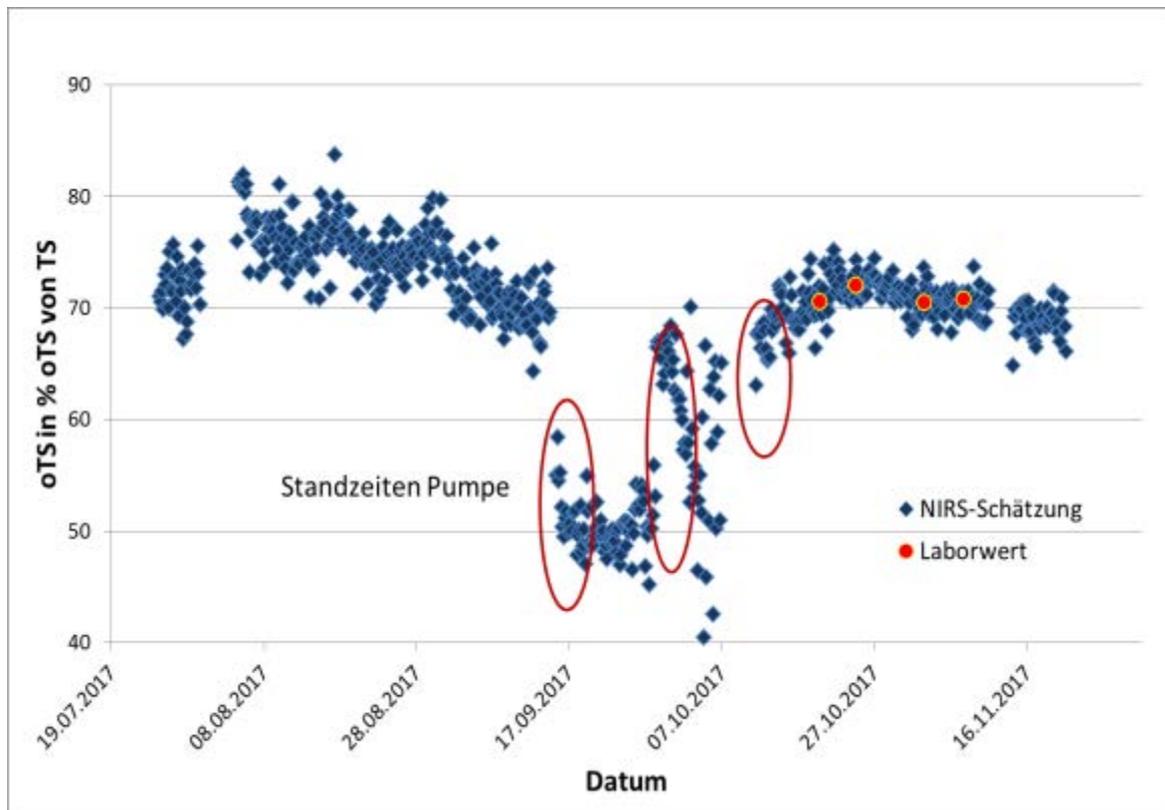


Abb. 23: Validierung des adaptierten Kalibrationsmodells für den Gehalt an organischer Trockensubstanz

### 6.3 Wirtschaftsdünger (offline Messungen)

#### 6.3.1 Interne Kreuz Validierung der Wirtschaftsdünger (bei 20 °C vermessen)

Die interne Kreuz Validierung erfolgte an 602-605 flüssigen und 320 festen Wirtschaftsdüngern (Tab. 7). Die festen Proben bestanden aus Rinder- und Pferdemist, festem Gärrest, Hühnertrockenkot, Siloabdeckung, sowie diversen Grüngutabfällen (Gartenabfall, Bioabfallkompost, Landschaftspflegematerial). Alle Proben wurden mit dem NIR-Spektrometer offline mehrfach (Erfassung von 7-20 Spektren, qualitätsabhängig) vermessen. Mögliche visuelle Unterschiede in den Spektren unterschiedlicher Wirtschaftsdünger sind in Abbildung 24 zu erkennen. Die Spektren der Rindergülle und des Gärrestes haben einen sehr ähnlichen Verlauf, wohingegen die Spektren der Schweinegülle deutlich ver-rauscht sind.

Die flüssigen Proben wurden jeweils bei 5 °C und 20 °C gemessen, wohingegen die spektrale Signatur der festen Proben lediglich bei Raumtemperatur erfasst wurde.

Tab. 7: Probenüberblick (Wirtschaftsdünger)

Probenanzahl	Gärrest	Rindergülle	Schweinegülle
warm vermessen	319	260	23
kalt vermessen	322	260	23

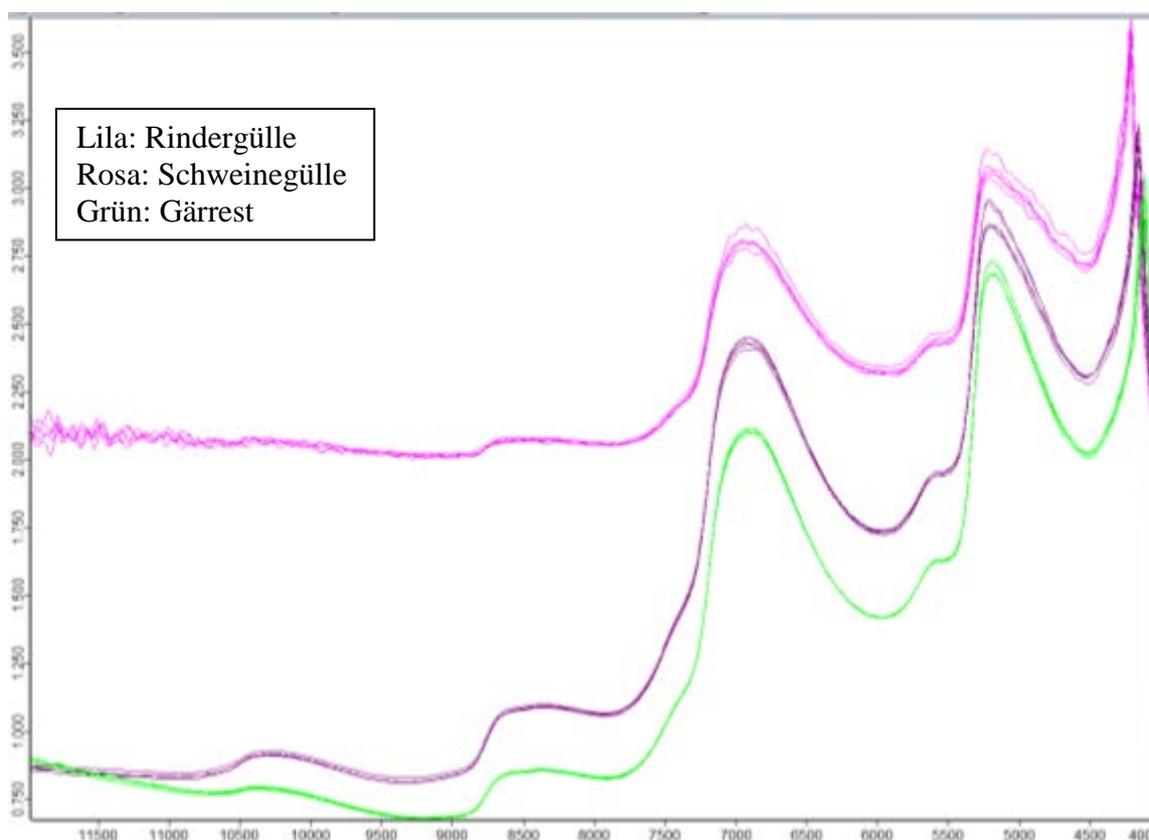


Abb. 24: Beispielhafte Spektren bei 20 °C vermessener Wirtschaftsdünger

Tabelle 8 beinhaltet die Auswahlkriterien mit der Anzahl der Kalibrationsproben, den gewählten Wellenlängenbereichen und den Datenvorbehandlungen der Spektren der warm (20 °C) vermessenen Proben. In den Datenvorbehandlungen der Spektren kamen Verfahren wie das Bilden von Ableitungen, die sogenannte Multiplicative Scatter Correction (MSC), die Standard Normal Variate (SNV) und die Min-Max Normierung zum Einsatz. Es wurden auch Kombinationen dieser Verfahren aufeinanderfolgend auf die Spektren angewendet.

Tab. 8: Interne Kreuz Validierung für alle spezifischen Parameter des Gärsubstrates (Wirtschaftsdünger) bei 20 °C vermessen (Auswahlkriterien)

Parameter	Kalibrationsproben [n]	Wellenlängenbereich [nm]			Datenvorbehandlung
pH	615	1063-1836			1. Ableitung
TS	615	1063-1836			1. Ableitung + MSC
oTS	615	1543-1836			Keine Datenvorbehandlung
Nges <sub>Kjeldahl</sub>	574	1063-2357			MSC
NH <sub>4</sub> -N	574	1063-1334	1636-2357		SNV
CaCl <sub>2</sub> -N	614	1063-1334	1636-2357		SNV
K <sub>2</sub> O	549	1063-1334	1636-1733	2258-2357	1. Ableitung + SNV
MgO	457	1063-1334	1636-1836	2258-2357	1. Ableitung + SNV
CaO	420	1063-1334	1636-2357		SNV
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	533	1331-1836	2168-2258		SNV
S	419	1063-1334	1636-1836	2168-2357	Min-Max Normierung

pH=potentia Hydrogenium (Kraft des Wasserstoffs); TS=Trockensubstanzgehalt; oTS=Gehalt an organischer Trockensubstanz; Nges<sub>Kjeldahl</sub>=Gesamtstickstoffgehalt bestimmt über Kjeldahl Methode; NH<sub>4</sub>-N=Ammoniumstickstoff; CaCl<sub>2</sub>-N=Stickstoffgehalt bestimmt über Calciumchlorid Methode; K<sub>2</sub>O=Kaliumgehalt; CaO=Calciumgehalt; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=Phosphorgehalt; S=Schwefelgehalt

n=Anzahl der Proben; nm=Nanometer; MSC=Multiplikative Streu Korrektur; SNV=Standard Normal Variate

In Tabelle 9 sind die statistischen Daten der internen Kreuz Validierung zur Bewertung der Güte der Kalibrationsmodelle der bei 20 °C vermessenen Proben aufgelistet. Die ersten drei Parameter (Bias, Offset und Steigung) bestimmen die Neigung und Lage der Regressionsgeraden.

Die Bestimmtheitsmaße des pH-Wertes mit  $R^2=0,68$ , der Trockensubstanz (TS) mit  $R^2=0,75$  und der organischen Trockensubstanz (oTS) mit  $R^2=0,72$  und den korrespondierenden, eher niedrigen RPD-Werten zwischen 1,78 und 2,01, belegen eine mäßig gute Qualität der Kalibrationsmodelle. Alle drei Kalibrationsmodelle zur Bestimmung des Stickstoffgehalts im Substrat (Nges<sub>Kjeldahl</sub>, NH<sub>4</sub>-N und CaCl<sub>2</sub>-N) weisen mit Bestimmtheitsmaßen von  $R^2=0,84$  (CaCl<sub>2</sub>-N),  $R^2=0,85$  (NH<sub>4</sub>-N) und  $R^2=0,89$  (Nges<sub>Kjeldahl</sub>) und guten RPD-Werten über 2,5 bis 3,06 auf gut anwendbare Kalibrationsmodelle hin. Die Güteparameter für Kaliumoxid (K<sub>2</sub>O,  $R^2=0,59$ ), Phosphorpentoxid (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,  $R^2=0,60$ ) und Schwefel (S,  $R^2=0,67$ ) mit niedrigen RPD Werten unter 2 zeugen von eher mäßigen Kalibrationsmodellen. Magnesiumoxid (MgO) und Calciumoxid (CaO) lassen sich mit der Nah-Infrarot Spektroskopie, zumindest mit diesem Probensatz, wahrscheinlich gar nicht quantifizieren. Die Bestimmtheitsmaße beider Parameter sind ausgesprochen niedrig mit  $R^2=0,33$  (MgO) und  $R^2=0,38$  (CaO).

Die Vorhersagefehler (RMSECV) der Kreuz Validierungen liegen für nahezu alle Parameter, bezogen auf den jeweiligen Konzentrationsbereich, zwischen 4,9 und 10,9 %. Lediglich bei Magnesiumoxid (MgO) ist der Vorhersagefehler mit 23,8 % extrem hoch.

Tab. 9: Interne Kreuz Validierung für alle spezifischen Parameter des Gärsubstrates (Wirtschaftsdünger) bei 20 °C vermessen (Gütekriterien)

Parameter	Bias	Offset	Steigung	R <sup>2</sup>	RPD	RMSECV	RMSECV [%]	Konzentrationsbereich [g/kg]
pH	0,000497	2,231	0,690	0,68	1,78	0,24	10,9	6,2-8,4
TS	-0,0122	13,880	0,763	0,75	2,01	9,84	7,9	10-135
oTS	-0,00371	11,811	0,724	0,72	1,89	7,90	9,1	5-92
<b>Nges<sub>Kjeldahl</sub></b>	<b>0,00144</b>	<b>0,392</b>	<b>0,899</b>	<b>0,89</b>	<b>3,06</b>	<b>0,48</b>	<b>4,9</b>	<b>1,1-10,8</b>
<b>NH<sub>4</sub>-N</b>	<b>0,00124</b>	<b>0,346</b>	<b>0,852</b>	<b>0,85</b>	<b>2,54</b>	<b>0,41</b>	<b>6,5</b>	<b>0,3-6,6</b>
<b>CaCl<sub>2</sub>-N</b>	0,00101	0,287	0,849	0,84	2,50	0,33	6,6	0,3-5,3
<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>0,00202</b>	<b>1,792</b>	<b>0,597</b>	<b>0,59</b>	<b>1,56</b>	<b>1,23</b>	<b>9,5</b>	<b>1,1-14,1</b>
MgO	0,000346	0,576	0,347	0,33	1,22	0,31	23,8	0,1-1,4
CaO	-0,00307	1,288	0,418	0,38	1,27	1,02	10,9	0,5-9,9
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>0,00225</b>	<b>0,619</b>	<b>0,606</b>	<b>0,60</b>	<b>1,56</b>	<b>0,49</b>	<b>7,9</b>	<b>0,1-6,3</b>
S	1,96E-005	0,108	0,670	0,67	1,73	0,07	8,8	0,1-0,9

pH=potentia Hydrogenium (Kraft des Wasserstoffs); TS=Trockensubstanzgehalt; oTS=Gehalt an organischer Trockensubstanz; Nges<sub>Kjeldahl</sub>=Gesamtstickstoffgehalt bestimmt über Kjeldahl Methode; NH<sub>4</sub>-N=Ammoniumstickstoff; CaCl<sub>2</sub>-N=Stickstoffgehalt bestimmt über Calciumchlorid Methode; K<sub>2</sub>O=Kaliumgehalt; CaO=Calciumgehalt; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=Phosphorgehalt; S=Schwefelgehalt

R<sup>2</sup>=Bestimmtheitsmaß, RPD=Ratio of standard deviation and standard error of prediction; RMSECV=Root Mean Square Error of Cross Validation

Die Kalibrationsmodelle der Kreuz Validierungen der vier rot unterlegten Parameter (Nges<sub>Kjeldahl</sub>, NH<sub>4</sub>-N, K<sub>2</sub>O und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) sind graphisch in Abbildung 25-28 dargestellt. Die Farbgebung der Proben veranschaulicht die unterschiedlichen Substrate im Kalibrationsmodell, wobei Lila Rindergülle, Rosa Schweinegülle und Grün Gärrest darstellt. Die grüne Gerade (Regressionsgerade) wird durch Offset, Steigung und Bias beschrieben, im Vergleich zur blauen Geraden, die die Winkelhalbierende darstellt. Je näher die Regressionsgerade der Winkelhalbierenden ist, desto höher sind das Bestimmtheitsmaß und desto besser auch das Kalibrationsmodell.

Die Güteparameter der Modelle sind unter den Graphiken, aber auch in Tabelle 9 wiederzufinden. In Abbildung 26 sind die Werte einer einzelnen Probe (rote Ellipse) hervorgehoben. Da alle Proben mehrfach manuell im Offline Modus vermessen wurden ist die Variation in den Spektren teilweise extrem hoch. Diese Variation wurde ganz bewusst beibehalten, da diese auch bei Anwendung der Kalibrationsmodelle auf neues Probenmaterial auftreten wird. Durch Filtern dieser Variationen könnten die Modelle deutlich verbessert werden (höheres Bestimmtheitsmaß und besserer RPD-Wert), was allerdings auf Kosten der Globalität und universellen Einsetzbarkeit gehen würde.

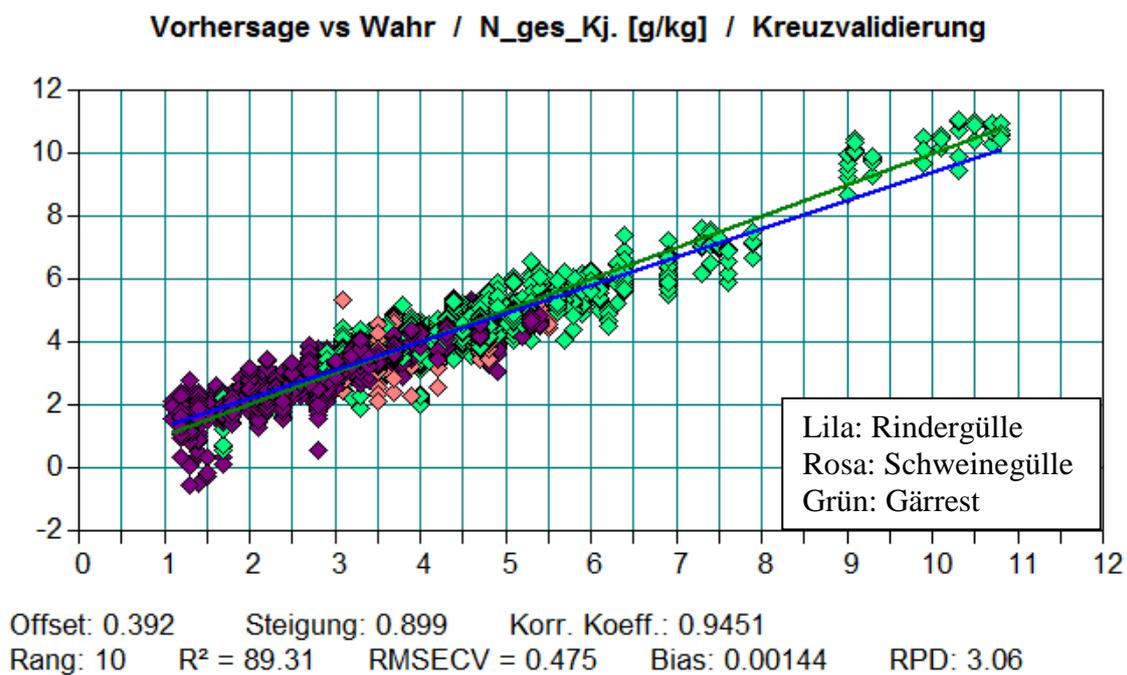


Abb. 25: Kalibrationsmodell (interne Kreuz Validierung) für den Parameter Gesamtstickstoff, bestimmt nach Kjeldahl (Proben bei 20 °C vermessen)

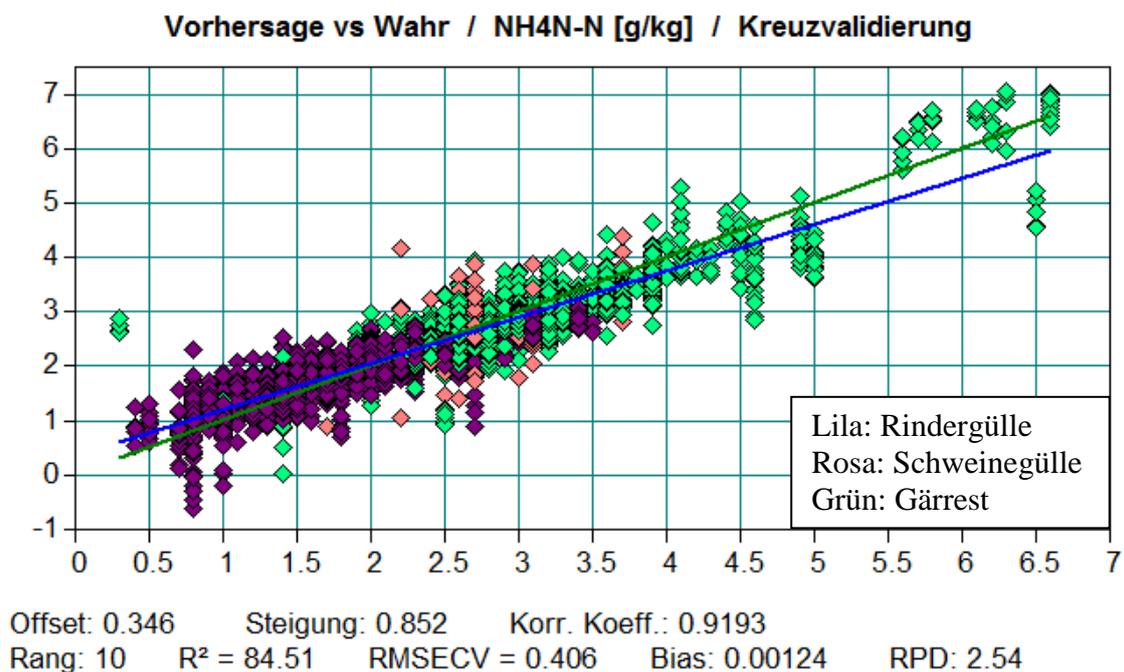


Abb. 26: Kalibrationsmodell (interne Kreuz Validierung) für den Parameter Ammoniumstickstoff ( $NH_4-N$ ; Proben bei 20 °C vermessen)

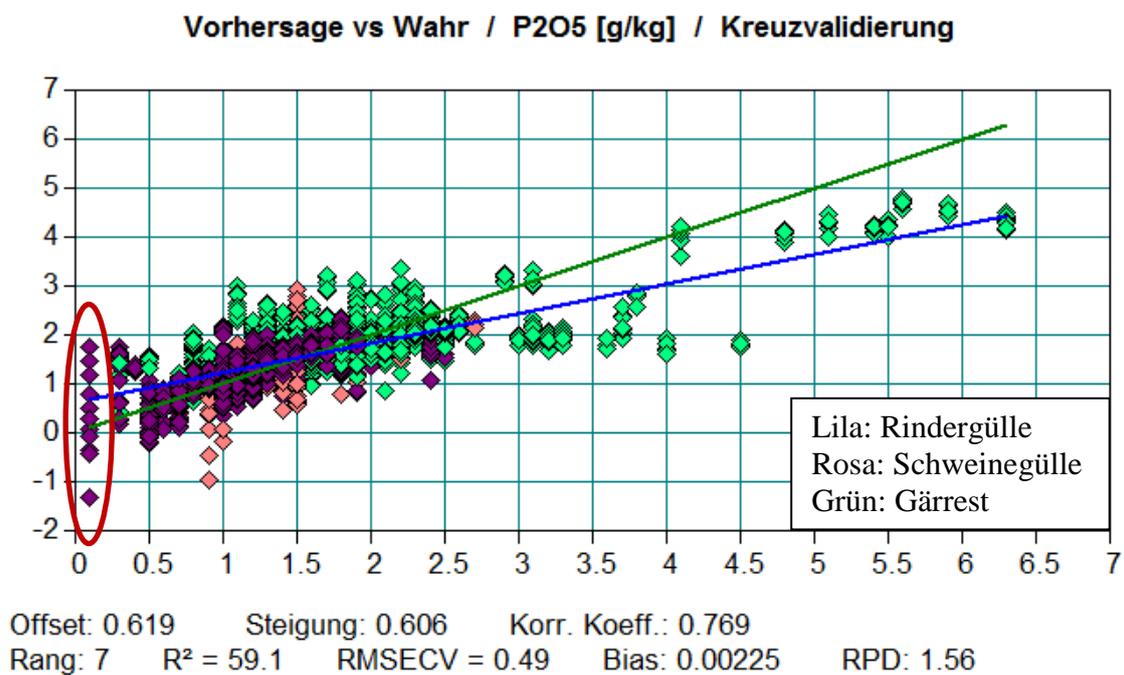


Abb. 27: Kalibrationsmodell (interne Kreuz Validierung) für den Parameter Phosphor-pentoxid ( $P_2O_5$ ; Proben bei 20 °C vermessen). Die Ellipse visualisiert die spektrale Variation in einer einzelnen Probe

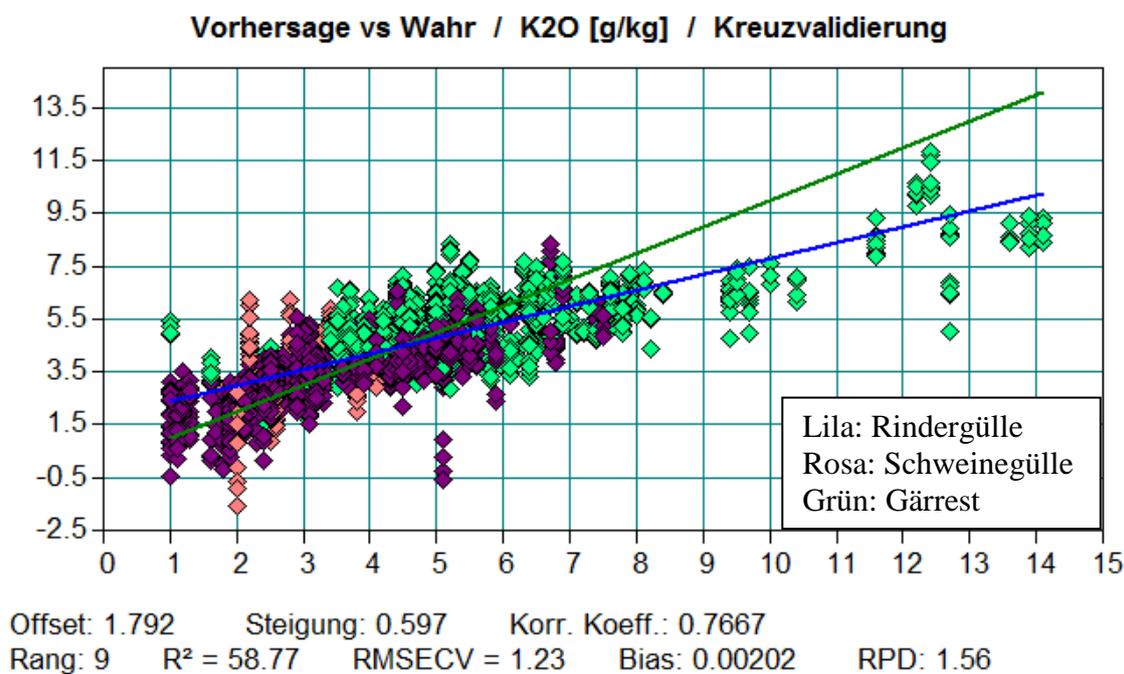


Abb. 28: Kalibrationsmodell (interne Kreuz Validierung) für den Parameter Kaliumoxid ( $K_2O$ ; Proben bei 20 °C vermessen)

### 6.3.2 Interne Kreuz Validierung der Wirtschaftsdünger (bei 5 °C vermessen)

Tabelle 10 beinhaltet die Auswahlkriterien mit der Anzahl der Kalibrationsproben, den gewählten Wellenlängenbereichen und den Datenvorbehandlungen der Spektren der kalt (5 °C) vermessenen Proben. In den Datenvorbehandlungen der Spektren kamen lediglich Verfahren wie das Bilden der ersten Ableitung und die Standard Normal Variate (SNV) zum Einsatz. Es wurden auch Kombinationen dieser beiden Verfahren aufeinanderfolgend auf die Spektren angewendet.

Tab. 10: Interne Kreuz Validierung für alle spezifischen Parameter des Gärsubstrates (Wirtschaftsdünger) bei 5 °C vermessen (Auswahlkriterien)

Parameter	Kalibrationsproben [n]	Wellenlängenbereich [nm]			Datenvorbehandlung
pH	601	1063-1334	1988-2175		1. Ableitung
TS	604	1063-1334	1636-1837		1. Ableitung + SNV
oTS	600	1063-1334	1636-2357		SNV
Nges <sub>Kjeldahl</sub>	561	1330-2357			1. Ableitung
NH <sub>4</sub> -N	562	1063-1334	1636-1863	2167-2357	1. Ableitung + SNV
CaCl <sub>2</sub> -N	563	1063-1334	1867-2175		1. Ableitung
K <sub>2</sub> O	539	1063-1334	1636-1863	2258-2357	1. Ableitung + SNV
MgO	453	1063-1334	1636-1836	2168-2258	1. Ableitung + SNV
CaO	423	1182-1334	1636-1867		SNV
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	524	1063-1334	1636-2357		1. Ableitung
S	417	1063-1334	1636-1841	2168-2357	SNV

pH=potentia Hydrogenium (Kraft des Wasserstoffs); TS=Trockensubstanzgehalt; oTS=Gehalt an organischer Trockensubstanz; Nges<sub>Kjeldahl</sub>=Gesamtstickstoffgehalt bestimmt über Kjeldahl Methode; NH<sub>4</sub>-N=Ammoniumstickstoff; CaCl<sub>2</sub>-N=Stickstoffgehalt bestimmt über Calciumchlorid Methode; K<sub>2</sub>O=Kaliumgehalt; CaO=Calciumgehalt; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=Phosphorgehalt; S=Schwefelgehalt

n=Anzahl der Proben; nm=Nanometer; SNV=Standard Normal Variate

In Tabelle 11 sind die statistischen Daten der internen Kreuz Validierung zur Bewertung der Güte der Kalibrationsmodelle der bei 5 °C vermessenen Proben aufgelistet. Die ersten drei Parameter (Bias, Offset und Steigung) bestimmen die Neigung und Lage der Regressionsgeraden.

Die Bestimmtheitsmaße des pH-Wertes mit  $R^2=0,59$ , der Trockensubstanz (TS) mit  $R^2=0,63$  und der organischen Trockensubstanz (oTS) mit  $R^2=0,62$  und den korrespondierenden, eher niedrigen RPD-Werten zwischen 1,55 und 1,63, belegen eine mäßig gute Qualität der Kalibrationsmodelle. Alle drei Kalibrationsmodelle zur Bestimmung des Stickstoffgehalts im Substrat (Nges<sub>Kjeldahl</sub>, NH<sub>4</sub>-N und CaCl<sub>2</sub>-N) weisen mit Bestimmtheitsmaßen von  $R^2=0,68$  (CaCl<sub>2</sub>-N),  $R^2=0,73$  (NH<sub>4</sub>-N) und  $R^2=0,81$  (Nges<sub>Kjeldahl</sub>) und mäßig guten RPD-Werten von 1,76 bis 2,30 auf bedingt anwendbare Kalibrationsmodelle hin. Die Güteparameter für Kaliumoxid (K<sub>2</sub>O,  $R^2=0,59$ ), Phosphorpentoxid (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,  $R^2=0,56$ ) und Schwefel (S,  $R^2=0,63$ ) mit niedrigen RPD Werten unter 2 zeugen von eher ungenügenden Kalibrationsmodellen. Magnesiumoxid (MgO) und Calciumoxid (CaO) lassen sich mit der Nah-Infrarot Spektroskopie, zumindest mit diesem Probensatz, wahr-

scheinlich gar nicht quantifizieren. Die Bestimmtheitsmaße beider Parameter sind ausgesprochen niedrig mit  $R^2=0,37$  (MgO) und  $R^2=0,39$  (CaO).

Die Vorhersagefehler (RMSECV) der Kreuz Validierungen liegen für die wesentlichen Parameter (N, P und K), bezogen auf den jeweiligen Konzentrationsbereich, unter 10 %. Die Vorhersagefehler der restlichen Parameter liegen über 10 % mit bis zu 12,5 % für Magnesiumoxid (MgO).

Tab. 11: Interne Kreuz Validierung für alle spezifischen Parameter des Gärsubstrates (Wirtschaftsdünger) bei 5 °C vermessen (Gütekriterien)

Parameter	Bias	Offset	Steigung	$R^2$	RPD	RMSECV	RMSECV [%]	Konzentrationsbereich [g/kg]
pH	-2,38E-005	3,045	0,594	0,59	1,55	0,27	12,27	6,2-8,4
TS	0,0316	20,757	0,644	0,63	1,63	12,2	10,01	11,1-133
oTS	-0,0242	15,697	0,634	0,62	1,63	9,26	10,95	6,1-90,7
Nges <sub>Kjeldahl</sub>	0,00218	0,720	0,815	0,81	2,30	0,64	6,60	1,1-10,8
NH <sub>4</sub> -N	0,00111	0,626	0,734	0,73	1,92	0,54	8,57	0,3-6,6
CaCl <sub>2</sub> -N	0,000387	0,583	0,697	0,68	1,76	0,48	8,89	0,1-5,5
K <sub>2</sub> O	-0,00567	1,763	0,607	0,59	1,56	1,25	9,62	1,1-14,1
MgO	-0,000101	0,542	0,390	0,37	1,26	0,30	12,50	0,1-2,5
CaO	-0,00317	1,317	0,411	0,39	1,28	1,02	10,85	0,5-9,9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,00211	0,685	0,571	0,56	1,51	0,53	8,55	0,1-6,3
S	-0,000379	0,118	0,644	0,63	1,64	0,07	8,75	0,1-0,9

pH=potentia Hydrogenium (Kraft des Wasserstoffs); TS=Trockensubstanzgehalt; oTS=Gehalt an organischer Trockensubstanz; Nges<sub>Kjeldahl</sub>=Gesamtstickstoffgehalt bestimmt über Kjeldahl Methode; NH<sub>4</sub>-N=Ammoniumstickstoff; CaCl<sub>2</sub>-N=Stickstoffgehalt bestimmt über Calciumchlorid Methode; K<sub>2</sub>O=Kaliumgehalt; CaO=Calciumgehalt; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=Phosphorgehalt; S=Schwefelgehalt

$R^2$ =Bestimmtheitsmaß, RPD=Ratio of standard deviation and standard error of prediction; RMSECV=Root Mean Square Error of Cross Validation

Die Kalibrationsmodelle der Kreuz Validierungen (bei 5 °C vermessene Proben) der vier rot unterlegten Parameter (Nges<sub>Kjeldahl</sub>, NH<sub>4</sub>-N, K<sub>2</sub>O und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) sind wiederum graphisch dargestellt in Abbildung 29-32. Die Farbgebung der Proben veranschaulicht die unterschiedlichen Substrate im Kalibrationsmodell, wobei Lila Rindergülle, Rosa Schweinegülle und Grün Gärrest darstellt.

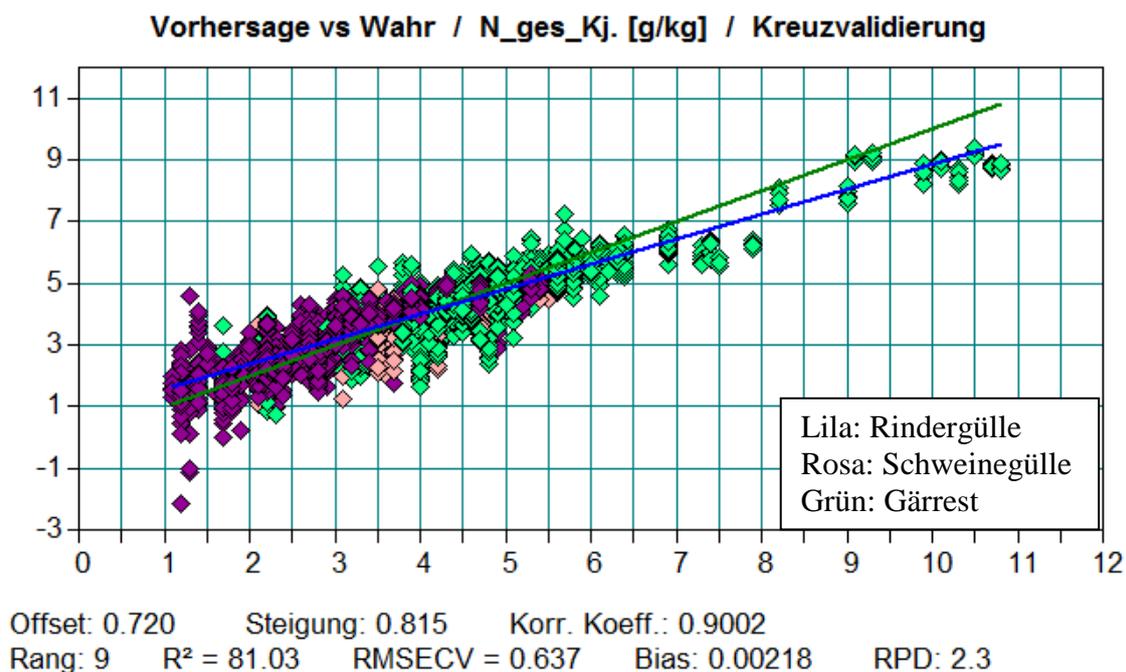


Abb. 29: Kalibrationsmodell (interne Kreuz Validierung) für den Parameter Gesamtstickstoff, bestimmt nach Kjeldahl (Proben bei 5 °C vermessen)

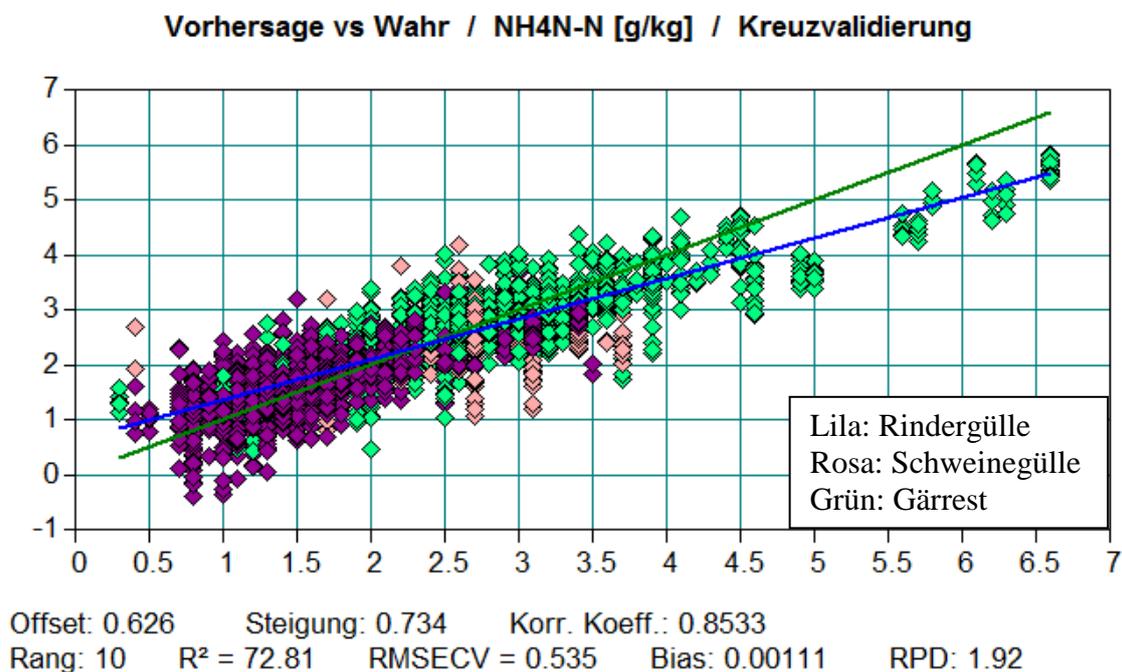


Abb. 30: Kalibrationsmodell (interne Kreuz Validierung) für den Parameter Ammoniumstickstoff ( $NH_4-N$ ; Proben bei 5 °C vermessen)

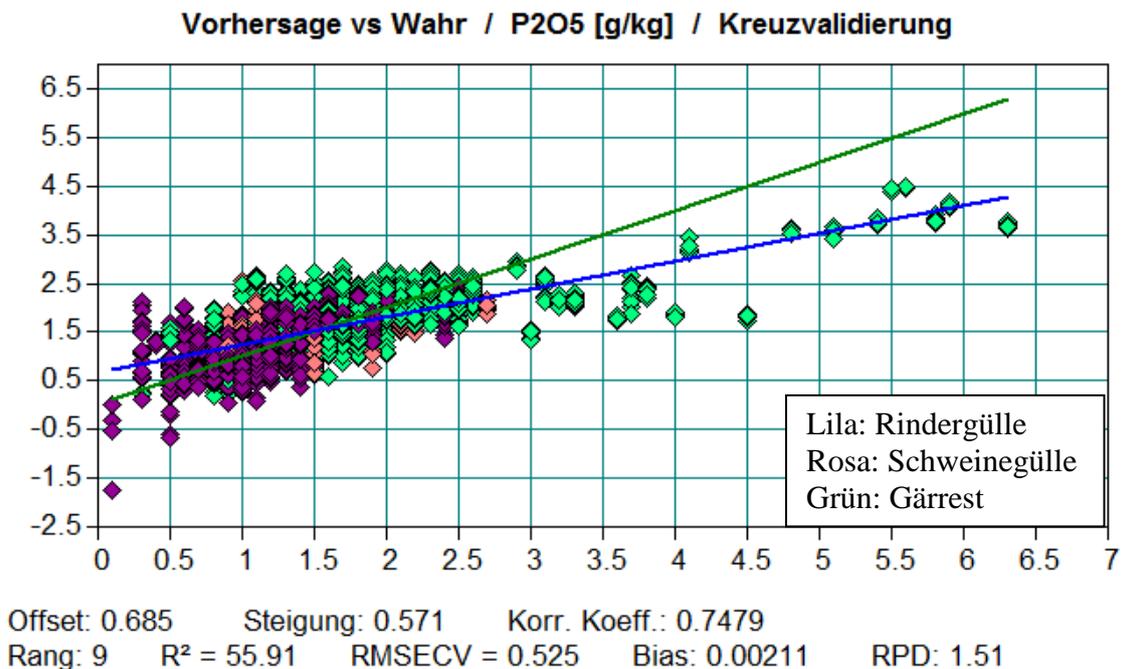


Abb. 31: Kalibrationsmodell (interne Kreuz Validierung) für den Parameter Phosphor-  
 pentoxid (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; Proben bei 5 °C vermessen)

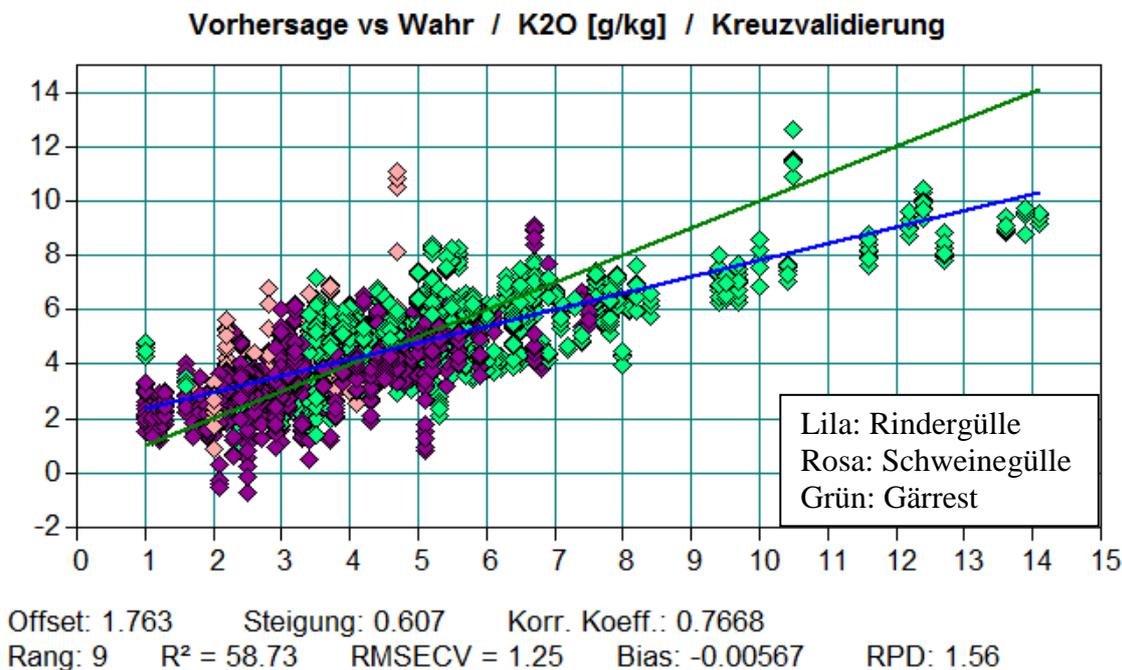


Abb. 32: Kalibrationsmodell (interne Kreuz Validierung) für den Parameter Kaliumoxid  
 (K<sub>2</sub>O; Proben bei 5 °C vermessen)

### 6.3.3 Externe Test-Set Validierung der Wirtschaftsdünger (bei 20 °C vermessen)

Für die externe Test-Set Validierung wurden anhand einer internen Auswahlfunktion in der Software Opus 10 % der Kalibrationsproben als Testproben verwendet. Die Wellenlängenbereiche und Datenvorbehandlungen sind analog denen in Tabelle 8. Die Gütekriterien der einzelnen Test-Set Validierungen sind in Tabelle 12 erfasst. In den Werten der Test-Set Validierungen zeigt sich ein ähnliches Bild, wie in den Kreuz Validierungen, wobei sich die Bestimmtheitsmaße in den vier wichtigen Parametern  $N_{ges_{Kjeldahl}}$  ( $R^2=0,94$ ),  $NH_4-N$  ( $R^2=0,90$ ),  $K_2O$  ( $R^2=0,68$ ) und  $P_2O_5$  ( $R^2=0,73$ ) deutlich erhöht haben, mit gleichzeitigem Anstieg der RPD-Werte.

Tab. 12: Externe Test-Set Validierung für alle spezifischen Parameter des Gärsubstrates bei 20 °C vermessen (Gütekriterien)

Parameter	Bias	Offset	Steigung	$R^2$	RPD	RMSEP	RMSEP [%]	Konzentrationsbereich [g/kg]
pH	0,0705	2,836	0,613	0,67	1,8	0,30	15,00	6,3-8,3
TS	2,85	15,371	0,719	0,76	2,08	13,9	11,62	13,4-133
oTS	2,73	12,629	0,674	0,74	2,04	10,6	13,32	7,9-87,5
$N_{ges_{Kjeldahl}}$	0,0679	0,156	0,952	0,94	3,96	0,57	6,13	1,2-10,5
$NH_4-N$	0,0369	0,123	0,945	0,90	3,22	0,47	7,58	0,4-6,6
$CaCl_2-N$	0,0751	0,282	0,850	0,84	2,53	0,45	9,18	0,3-5,2
$K_2O$	0,55	1,826	0,535	0,68	1,88	1,36	10,54	1,0-13,9
MgO	0,0739	0,560	0,328	0,45	1,37	0,39	16,25	0,1-2,5
CaO	0,701	1,194	0,417	0,35	1,36	1,74	20,00	0,6-9,3
$P_2O_5$	0,213	0,623	0,572	0,73	2,03	0,68	10,97	0,1-6,3
S	0,0289	0,084	0,671	0,68	1,94	0,07	10,00	0,1-0,8

pH=potentia Hydrogenium (Kraft des Wasserstoffs); TS=Trockensubstanzgehalt; oTS=Gehalt an organischer Trockensubstanz;  $N_{ges_{Kjeldahl}}$ =Gesamtstickstoffgehalt bestimmt über Kjeldahl Methode;  $NH_4-N$ =Ammoniumstickstoff;  $CaCl_2-N$ =Stickstoffgehalt bestimmt über Calciumchlorid Methode;  $K_2O$ =Kaliumgehalt; CaO=Calciumgehalt;  $P_2O_5$ =Phosphorgehalt; S=Schwefelgehalt

$R^2$ =Bestimmtheitsmaß, RPD=Ratio of standard deviation and standard error of prediction; RMSEP=Root Mean Square Error of Prediction

Die Kalibrationsmodelle der Test-Set Validierungen der vier rot unterlegten Parameter ( $N_{ges_{Kjeldahl}}$ ,  $NH_4-N$ ,  $K_2O$  und  $P_2O_5$ ) sind graphisch in Abbildung 33-36 dargestellt.

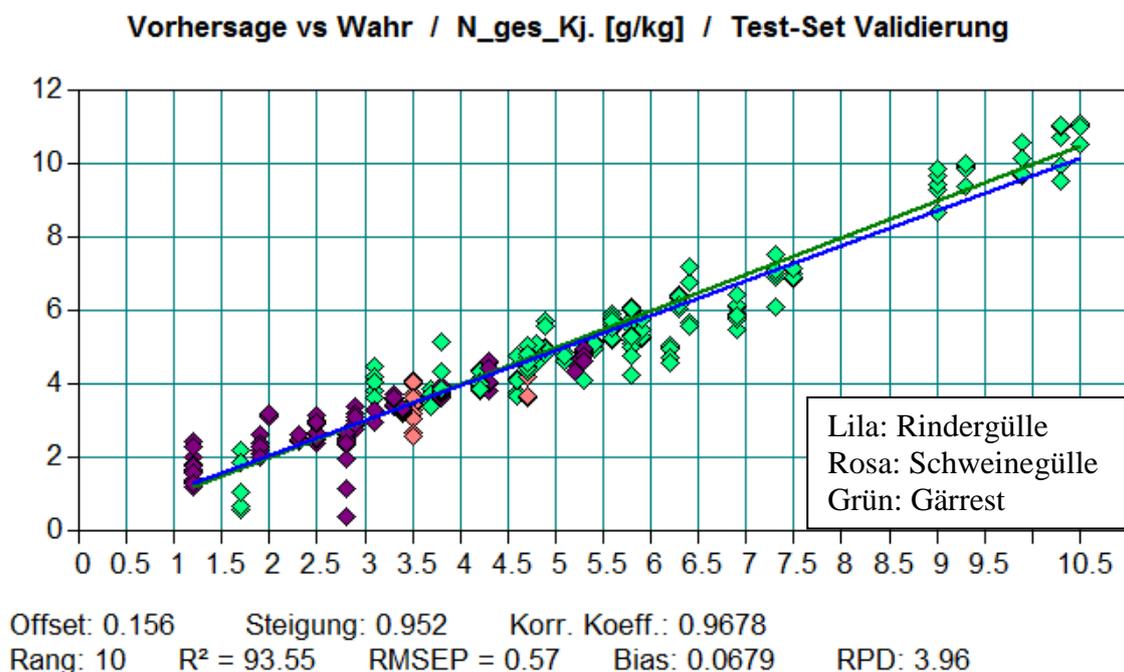


Abb. 33: Kalibrationsmodell (externe Test-Set Validierung) für den Parameter Gesamtstickstoff, bestimmt nach Kjeldahl; Proben bei 20 °C vermessen

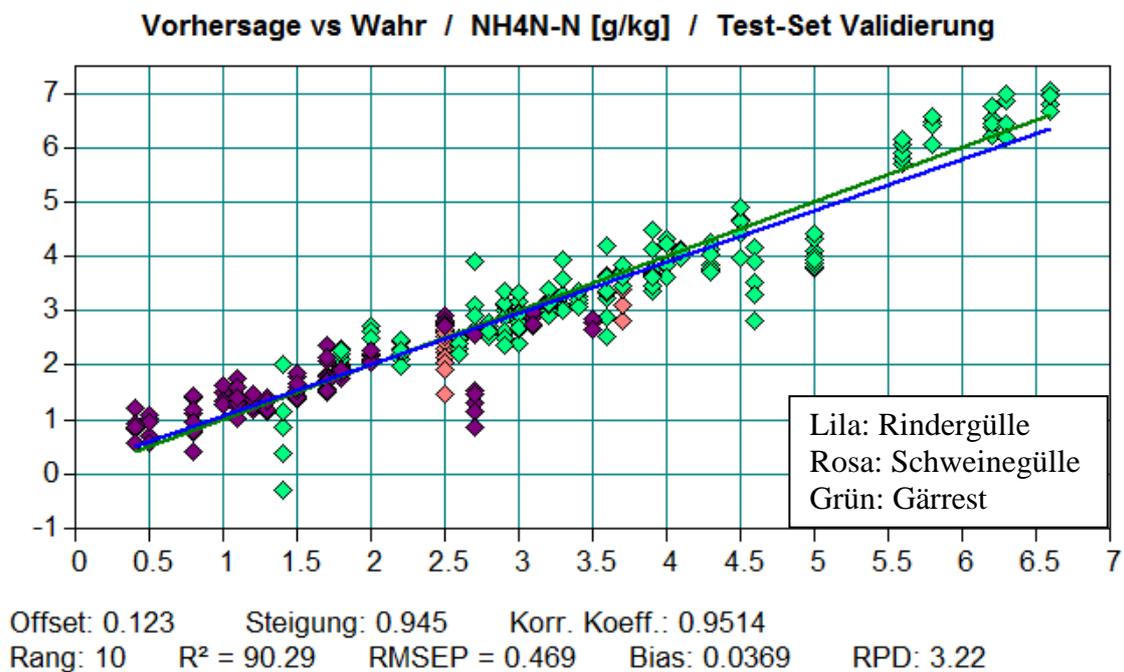


Abb. 34: Kalibrationsmodell (externe Test-Set Validierung) für den Parameter Ammoniumstickstoff (NH<sub>4</sub>-N; Proben bei 20 °C vermessen)

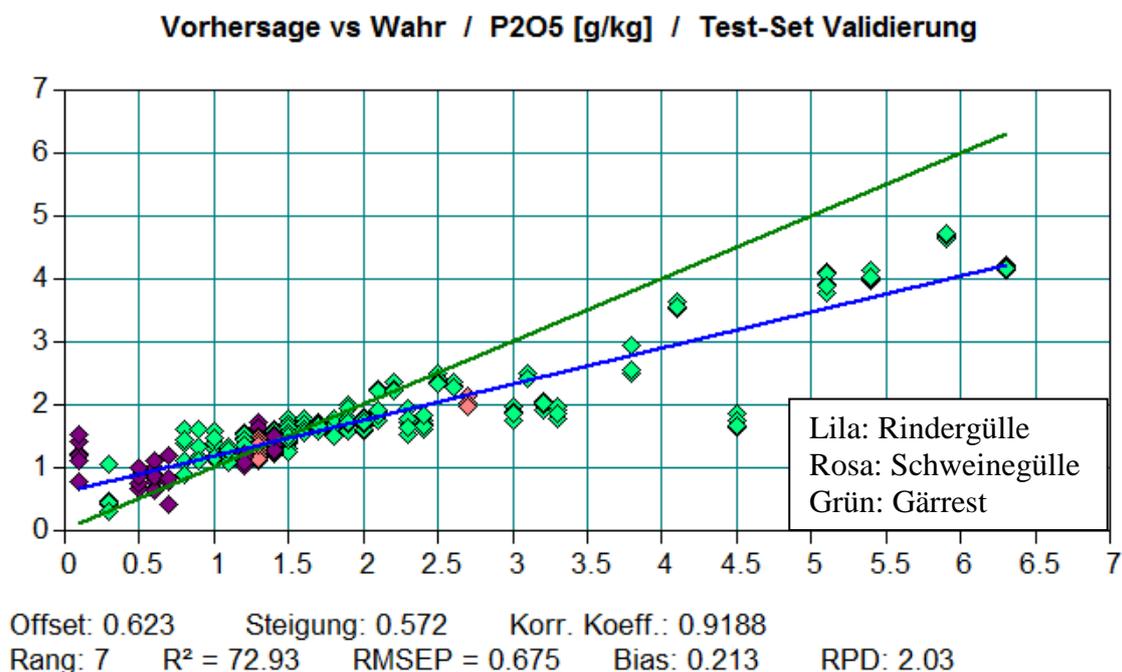


Abb. 35: Kalibrationsmodell (externe Test-Set Validierung) für den Parameter Phosphor-pentoxid ( $P_2O_5$ ; Proben bei 20 °C vermessen)

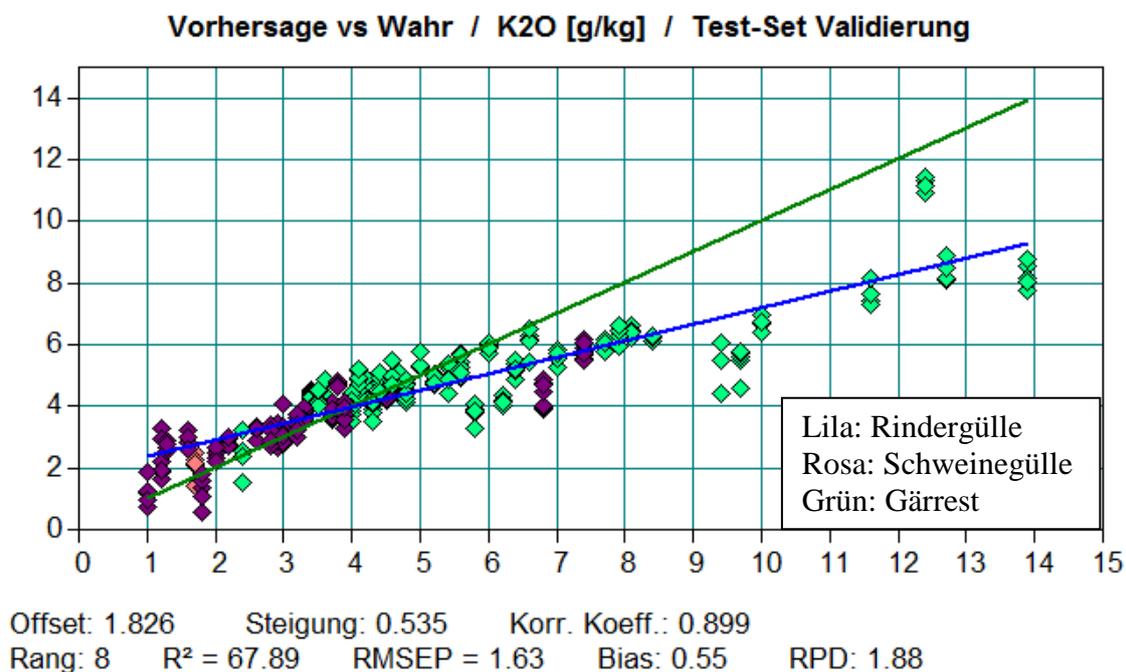


Abb. 36: Kalibrationsmodell (externe Test-Set Validierung) für den Parameter Kali-umoxid ( $K_2O$ ; Proben bei 20 °C vermessen)

### 6.3.4 Externe Test-Set Validierung der Wirtschaftsdünger (bei 5 °C vermessen)

Für die externe Test-Set Validierung wurden erneut anhand der internen Auswahlfunktion in der Software Opus 10 % der Kalibrationsproben als Testproben verwendet. Die Wellenlängenbereiche und Datenvorbehandlungen sind analog denen in Tabelle 10. Die Gütekriterien der einzelnen Test-Set Validierungen sind in Tabelle 13 erfasst. In den Werten der Test-Set Validierungen zeigt sich ein ähnliches Bild, wie in den Kreuz Validierungen, wobei sich die Bestimmtheitsmaße in den vier wichtigen Parametern  $N_{ges_{Kjeldahl}}$  ( $R^2=0,86$ ),  $NH_4-N$  ( $R^2=0,76$ ),  $K_2O$  ( $R^2=0,64$ ) und  $P_2O_5$  ( $R^2=0,55$ ) leicht erhöht haben, mit gleichzeitig marginalem Anstieg der RPD-Werte.

Tab. 13: Externe Test-Set Validierung für alle spezifischen Parameter des Gärsubstrates bei 5 °C vermessen (Gütekriterien)

Parameter	Bias	Offset	Steigung	$R^2$	RPD	RMSEP	RMSEP [%]	Konzentrationsbereich [g/kg]
pH	0,0625	3,953	0,463	0,50	1,44	0,365	16,59	6,2-8,4
TS	3,37	21,535	0,618	0,66	1,76	15,90	13,04	11,1-133
oTS	3,67	18,438	0,550	0,62	1,69	12,70	15,01	6,1-90,7
$N_{ges_{Kjeldahl}}$	0,234	0,755	0,784	0,86	2,76	0,787	8,11	1,1-10,8
$NH_4-N$	0,125	0,903	0,642	0,76	2,08	0,666	10,57	0,3-6,6
$CaCl_2-N$	0,0498	0,734	0,667	0,73	1,93	0,656	12,15	0,1-5,5
$K_2O$	0,702	2,002	0,494	0,64	1,82	1,80	13,85	1,1-14,1
MgO	0,121	0,558	0,290	0,35	1,29	0,433	18,04	0,1-2,5
CaO	0,953	1,124	0,371	0,13	1,24	1,92	20,43	0,5-9,9
$P_2O_5$	0,26	0,955	0,396	0,55	1,56	0,864	13,94	0,1-6,3
S	0,0142	0,103	0,661	0,73	1,98	0,066	8,25	0,1-0,9

pH=potentia Hydrogenium (Kraft des Wasserstoffs); TS=Trockensubstanzgehalt; oTS=Gehalt an organischer Trockensubstanz;  $N_{ges_{Kjeldahl}}$ =Gesamtstickstoffgehalt bestimmt über Kjeldahl Methode;  $NH_4-N$ =Ammoniumstickstoff;  $CaCl_2-N$ =Stickstoffgehalt bestimmt über Calciumchlorid Methode;  $K_2O$ =Kaliumgehalt; CaO=Calciumgehalt;  $P_2O_5$ =Phosphorgehalt; S=Schwefelgehalt

$R^2$ =Bestimmtheitsmaß, RPD=Ratio of standard deviation and standard error of prediction; RMSEP=Root Mean Square Error of Prediction

Die Kalibrationsmodelle der Test-Set Validierungen der vier rot unterlegten Parameter ( $N_{ges_{Kjeldahl}}$ ,  $NH_4-N$ ,  $K_2O$  und  $P_2O_5$ ) sind graphisch in Abbildung 37-40 dargestellt.

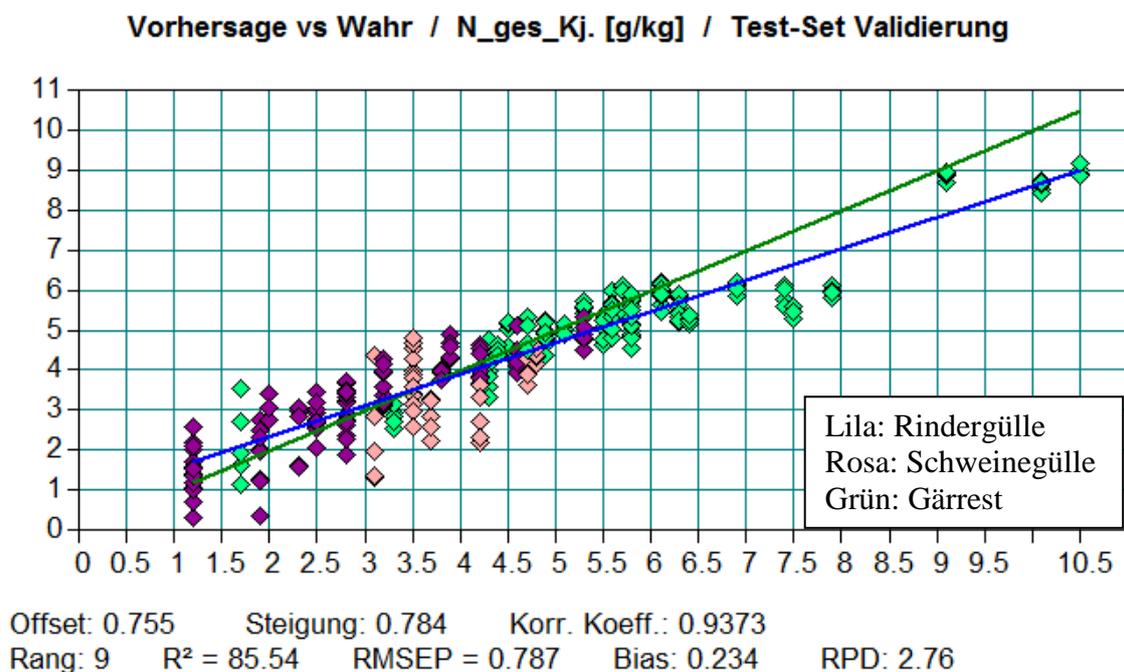


Abb. 37: Kalibrationsmodell (externe Test-Set Validierung) für den Parameter Gesamtstickstoff, bestimmt nach Kjeldahl; Proben bei 5 °C vermessen

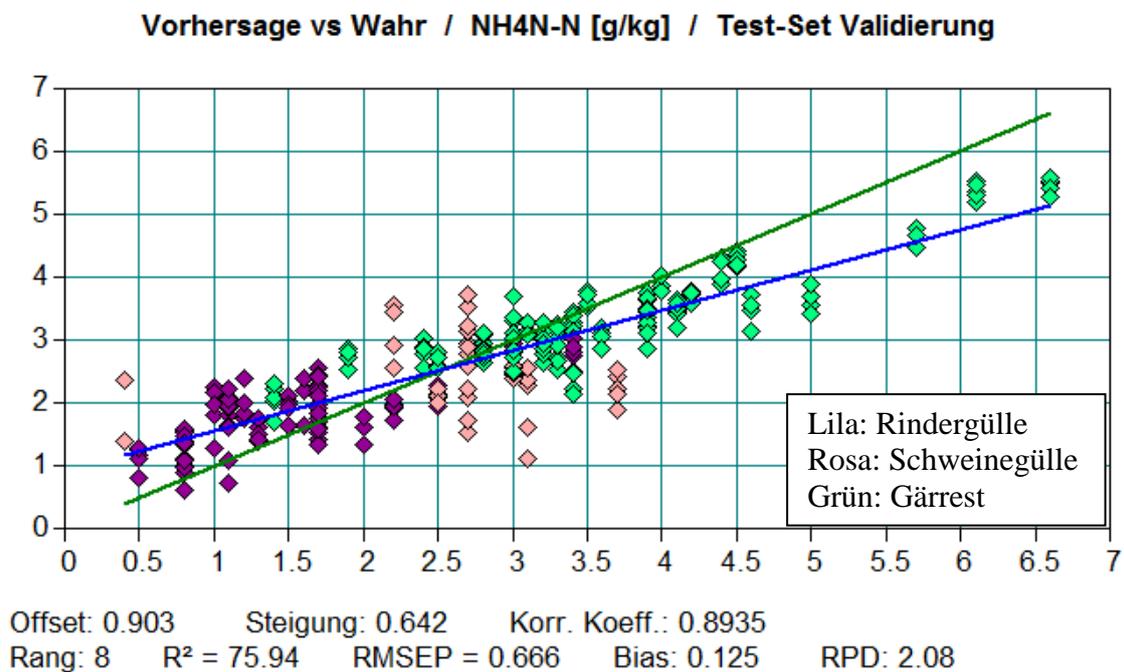


Abb. 38: Kalibrationsmodell (externe Test-Set Validierung) für den Parameter Ammoniumstickstoff ( $NH_4-N$ ; Proben bei 5 °C vermessen)

## Vorhersage vs Wahr / P2O5 [g/kg] / Test-Set Validierung

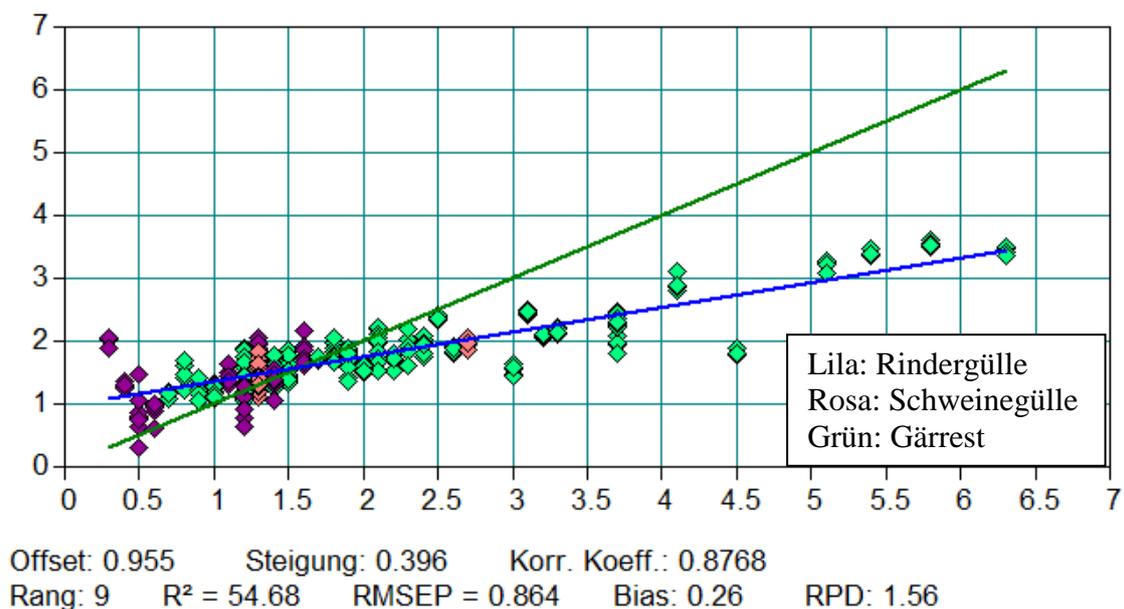


Abb. 39: Kalibrationsmodell (externe Test-Set Validierung) für den Parameter Phosphor-pentoxid ( $P_2O_5$ ; Proben bei 5 °C vermessen)

## Vorhersage vs Wahr / K2O [g/kg] / Test-Set Validierung

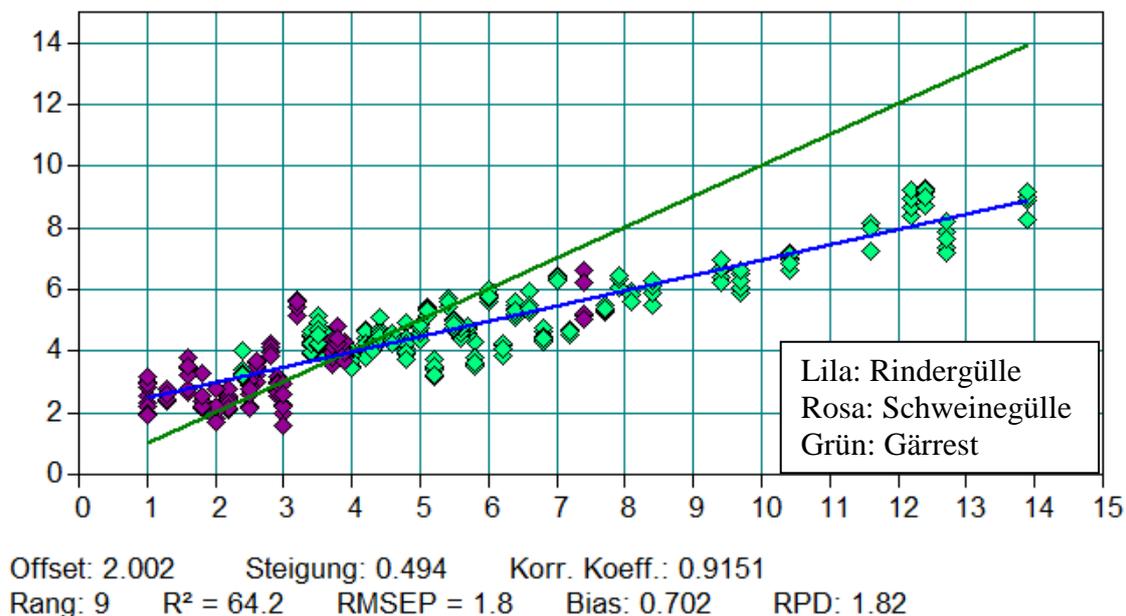


Abb. 40: Kalibrationsmodell (externe Test-Set Validierung) für den Parameter Kali-umoxid ( $K_2O$ ; Proben bei 5 °C vermessen)

## 7 Fazit

### 7.1 Praxisbiogasanlage Grub (online Messungen)

Durch die wissenschaftliche Begleitung des NIR-Messsystems zur Überwachung der spezifischen Parameter des Biogasprozesses im Laborfermenter (220 Liter) über die Technikanlage Pellmeyer (3,5 m<sup>3</sup>) bis hin zur Praxisanwendung an der BGA in Grub konnten die Vorteile und Schwachpunkte des Systems erfolgreich geprüft werden. Es konnte gezeigt werden, dass mit Adaption bestehender Kalibrationsmodelle (5-18 Proben zur Erweiterung) gute und valide Schätzungen unterschiedlicher Prozessparameter möglich sind. So konnte während einer Prozessstörung der drastische Anstieg des Trockensubstanzgehaltes im Pumpkreis des Messsystems (Schlauchverrohrung) mit der NIR-Spektroskopie erkannt und zeitnah behoben werden. Mit spezifischen Kalibrationsmodellen kann die Prozessdynamik im fermentativen Substrat erfasst werden und mittelfristige Veränderungen, wie beispielsweise eine Erhöhung des FOS/TAC-Wertes, können zuverlässig wiedergegeben werden. Tendenzielle Veränderungen der Prozessparameter, wie eine Veränderung der flüchtigen Fettsäuren, bei substratbedingten Variationen sind mit sensiblen Kalibrationsmodellen bereits im Vorfeld möglicher Prozessinstabilitäten gut zu erfassen. Zur Dokumentation der Umsatzgeschwindigkeit des Substrates im Fermenter eignet sich die Betrachtung der organischen Trockensubstanz, deren Schätzungen mit der NIR-Spektroskopie an der Praxis-BGA in Grub sehr gut waren. Obwohl die Praxistauglichkeit des Messsystems prinzipiell gezeigt werden konnte, sind die Grenzen durch stetige Modelladaption bei Substratwechsel und teilweise hohen Schätzungenauigkeiten bei gleichzeitig hohen Anschaffungskosten nicht außer Acht zu lassen.

### 7.2 Wirtschaftsdünger (offline Messungen)

Einige der elf untersuchten Parameter der Wirtschaftsdünger lassen sich mit der NIR-Spektroskopie nur schlecht quantifizieren. Darunter fallen der pH-Wert, sowie Magnesium- und Calciumoxid. Die Güteparameter der Kalibrationsmodelle (speziell das Bestimmtheitsmaß und der RPD-Wert) für den Trockensubstanzgehalt und die organische Trockensubstanz sind bei allen Modellen (5 °C und 20 °C, Kreuz Validierung und Test-Set Validierung) nicht zufriedenstellend. Dies könnte der Methode der Probenvermessung im Offline Modus geschuldet sein. Die Erfassung der Spektren jeder einzelnen Probe beansprucht ca. 1 - 2 Minuten, wobei sich in dieser Zeit festere und schwerere Bestandteile der Substratprobe absetzen können und die Oberfläche somit möglicherweise wässriger ist, als die Gesamtprobe. Die Eindringtiefe der Strahlung im Nah-Infraroten Wellenbereich beträgt lediglich 1 - 2 mm. Auffällig ist, dass die Kalibrationsmodelle (Kreuz Validierung und Test-Set Validierung) der bei 5 °C vermessenen Proben insgesamt schlechter ausfallen, als die Kalibrationsmodelle der bei 20 °C vermessenen Proben. Alle Wirtschaftsdüngerproben wurden visuell qualifiziert, mit Erfassung optischer Parameter (Farbe, Durchlässigkeit, Viskosität, Feststoffe und Partikel in den flüssigen Proben, sowie Feuchtegehalt und etwaiger Schimmelbefall bei festem Probenmaterial). Die Konsistenz einiger Substratproben verändert sich durch eine zunehmende Temperatur, von leicht geleeartig bei kalter Probe zu flüssiger bei warmer Probe. Eine Validierung von drei Wirtschaftsdüngern (Gärrest, Rinder- und Schweingülle) lieferte kein zufriedenstellendes Ergebnis. Die Vermessung der Proben erfolgte bei niedrigen Außentemperaturen im Offline Modus an der BGA in Grub. Die Proben selber hatten weder 5 °C, noch 20 °C, was zu unplausiblen Werten geführt haben könnte. Ohne eine Überarbeitung der Methodik scheinen

die Messungen der Wirtschaftsdünger, mit stehendem Substrat in Petrischalen, keine validen Ergebnisse zu liefern.

## 8 Projektzeitplan

Tab. 14: Projektzeitplan

Projektaufgabe	2015				2016				2017			
	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4
Versuchsplanung (Projektphasen 2. und 3.)	/	/	/	/								
1. Lastabhängige Fütterung 240 L Fermenter												
1. Offline Messungen Substrate Gärreste	/											
2. Umbau Anlage Pellmeyer (autom. Fütterung)	/											
2. Einbau NIR-Sensor (Bruker) BGA Pellmeyer	/											
2. Testphase BGA Pellmeyer 3.500 L	/	/	/	/								
3. Versuche BGA Pellmeyer 3.500 L	/	/	/	/								
3. Installation Messfenster in Praxis BGA Grub	/	/	/	/								
3. Versuche an Praxis BGA Grub	/	/	/	/								
Datenauswertung												
Zwischenberichte	/	/	/	/								
Abschlussbericht	/	/	/	/								

Der Projektzeitplan konnte in allen Punkten weitestgehend eingehalten werden. Die lastabhängigen Versuche an der Technikumsanlage Pellmeyer zur Erweiterung der Kalibrationsmodelle mit praxisnahe Koferment (Zuckerrübensirup) erfolgten Anfang 2016 und zu Beginn des Jahres 2017 wurde das NIR-Messsystem in die Praxisbiogasanlage Grub integriert. Die Prüfung des Messsystems im Praxiseinsatz erfolgte ab Mitte 2017 mit Erweiterung der Kalibrationsmodelle aus den Versuchen an der Technikumsanlage Pellmeyer.

Parallel zum Umbau der 3,5 m<sup>3</sup> Technikumsanlage (Pellmeyer) verblieb das NIR-Messsystem am ILT zu offline Messungen zur Ermittlung des Düngewertes von Gärresten (N, P, K). Insgesamt konnten ca. 620 Gärrestproben in zwei Temperaturstufen und ca. 325 feste Wirtschaftsdünger mit dem NIR-Messgerät vermessen werden.

## 9 Veröffentlichungen

### Paper

STOCKL, A., LICHTI, F., 2017: Near-infrared spectroscopy (NIRS) for a real time monitoring of the biogas process, In *Bioresource Technology*, 2017, ISSN 0960-8524, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.173>.  
(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852417317388>)

STOCKL, A., LICHTI, F., 2017: Nahinfrarot Spektroskopie (NIRS) als Monitoringtool für den Biogasprozess. *Digitale Transformation – Wege in eine zukunftsfähige Landwirtschaft*, Lecture Notes in Informatics (LNI), Gesellschaft für Informatik, Bonn 2017, 145-148.

### Vorträge

Übersicht und aktueller Stand des Biogasforschungsvorhabens am ILT 2a, Vortrag vor einem Fachgremium, München (07.12.2017).

Progress in Biogas IV, 2017: Near-infrared spectroscopy (NIRS) for a real-time monitoring of the biogas process. 8.-10. März 2017, Hohenheim.

GIL-Jahrestagung, 2017: Nahinfrarot Spektroskopie (NIRS) als Monitoringtool für den Biogasprozess., 6.-7. März 2017, Dresden.

Biogas Infotage 2016, Ulm/ Renergie (13.-14.01.2016)

### Poster

Progress in Biogas 2017, Universität Hohenheim (08.-10.03.2017)

GIL-Jahrestagung 2017, Dresden (07.-08.03.2017)

Conference on Monitoring & Process Control of Anaerobic Digestion Plants, 2017, Leipzig, DBFZ (28.-30.03.2017)

Biogas Infotage 2017, Ulm/ Renergie (18.-19.01.2017)

Biogas Infotage 2016, Ulm/ Renergie (13.-14.01.2016)

## 9.1 Paper

Bioresource Technology 247 (2018) 1249–1252



Contents lists available at ScienceDirect

Bioresource Technology

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/biortech](http://www.elsevier.com/locate/biortech)

Short Communication

### Near-infrared spectroscopy (NIRS) for a real time monitoring of the biogas process



Andrea Stockl\*, Fabian Lichti

Bavarian State Research Center for Agriculture, Institute of Agricultural Engineering and Animal Husbandry, Vöttinger Straße 36, 85354 Freising, Germany

#### ARTICLE INFO

##### Keywords:

NIRS  
Process monitoring  
Biogas plant  
Flexible feeding  
Volatile fatty acid (VFA)

#### ABSTRACT

In this research project Near-infrared spectroscopy (NIRS) was applied to monitor the content of specific process parameters in anaerobic digestion. A laboratory scaled biogas digester was constantly fed every four hours with maize- and grass silage to keep a base load with an organic loading rate (OLR) of 2.5 kg oDM/m<sup>3</sup> \* d. Daily impact loads with shredded wheat up to an OLR of 8 kg oDM/m<sup>3</sup> \* d were added in order to generate peaks at the parameters tested. The developed calibration models are capable to show changes in process parameters like volatile fatty acids (VFA), propionic acid, total inorganic carbon (TIC) and the ratio of the volatile fatty acids to the carbonate buffer (VFA/TIC). Based on the calibration of the models for VFA and TIC, the values could be predicted with an R<sup>2</sup> of 0.94 and 0.97, respectively. Moreover, the residual prediction deviations were 4.0 and 6.0 for VFA and TIC, respectively.

#### 1. Introduction

Near-infrared reflection spectroscopy (NIRS) is widely applied in agriculture, with great application to several agricultural processes such as quality control of animal feed and herbal products (De Boever et al., 1997). Moreover, NIRS systems have been successfully implemented for analyses of chemical compositions in maize silage such as neutral detergent fiber, crude protein or ash content (Cozzolino et al., 2006; Lovett et al., 2005; Jacobi et al., 2011). Recent studies investigated NIRS to assess the biochemical methane potential (BMP) of meadow grasses (Raju et al., 2011) and maize silage (Jacobi et al., 2012), or the BMP potential of a wide variety of plant biomass samples (Triolo et al., 2014; Doublet et al., 2013) and confirmed the NIRS potential use for various applications. Furthermore NIR spectrometers are used to determine chemical compounds (such as N, P and K) in organic fertilizers. Therefore, the widely applied NIRS measuring method in the biogas sector for a real time monitoring of process specific parameters (Lomborg et al., 2009; Ward, 2016) is inevitable. For certain quality parameters, the NIR-spectroscopy is a rapid, cost-effective and sufficiently precise analysis. The demand of the households for electricity and heat varies on a daily basis and is seasonal. Therefore a flexible and demand-oriented biogas production gains more and more importance to cover daily peaks in power demand. One possible approach, in addition to a flexible energy production with further combined heat and power-units (CHP-unit), is to adjust the biogas production from a biogas plant by an accurate feeding process with rapidly digestible substrates.

Objective of this research project was the simulation of a flexible and demand-oriented biogas production, which helps to cover the demand for electricity during peak times. A permanent and constant maintenance of the base load generated the optimal load management of the experimental biogas plant and additional impact loads with shredded wheat should simulate the demand peaks. As a result of these high organic loading the biocenosis was overloaded under stress conditions and VFA were accumulated. Goal of this study was the collection of spectral data in order to develop prediction models for VFA concentration, carbonate buffer and other parameters.

#### 2. Material and methods

##### 2.1. Experimental setup

The experiments in the project were performed in a semi-continuously operated horizontal plug-flow digester with a volume of 240 liter at 39 ± 2 °C. A defined biocenosis (total mixed ration and cattle manure) was used as inoculum for the experiment (Dandikas et al., 2015). The digester was equipped with a suitable measurement window (sapphire glass) for spectral analysis of the digester content. The substrate samples were collected via a ball valve located near by the probe. The FT-NIR spectrometer (Matrix-F, Bruker Optics, Ettlingen) detects a spectral range (data in wave number) from 12.800 to 4.000 cm<sup>-1</sup> (this corresponds to a wavelength range of 800–2.500 nm). Each spectrum consisted of 64 scans and was recorded using an InGaAs

\* Corresponding author.

E-mail address: [andrea.stockl@LfL.Bayern.de](mailto:andrea.stockl@LfL.Bayern.de) (A. Stockl).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.173>

Received 23 June 2017; Received in revised form 18 September 2017; Accepted 23 September 2017

Available online 28 September 2017

0960-8524/ © 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

detector in diffuse reflection. A paddle agitator in the digester provided as far as possible a uniform mixing of the digester content. During experiments, an automatic feeding system developed by the Institute of Agricultural Engineering and Animal Husbandry was used to guarantee a defined and constant substrate feeding of the laboratory biogas digester. Twelve cartridges arranged in a circle with a volume of 350 mL moved the substrate (maize- and grass silage) every 4 h into the digester. The digester was fed with manure once per day, maize silage and grass silage, at the ratio of 40:30:30 in mass%, respectively. An organic loading rate of 2.5 kg oDM/m<sup>3</sup> \* d could be achieved as basic load. During the experimental phase, an additional daily single impact load (compared to a flexible feeding) was generated with shredded wheat, resulting in a temporarily increased OLR up to a total of 8 kg oDM/m<sup>3</sup> \* d. The experimental period took three weeks, where shredded wheat was applied to the digester from Monday to Friday. At weekends the impact loads were omitted, only the basic load was maintained.

### 2.2. Statistical parameters for assessing model suitability

The recorded spectra and the associated reference data of the chemical analyses of the simultaneously withdrawn substrate samples are required to calibrate the NIR spectrometer. The reference data and the spectra were combined in a statistical evaluation to calculate the NIRS calibration models. The calibration of a model should be based on 60–120 representative samples, which cover the intended concentration range. The quality of the NIRS calibration model was defined by the following statistical parameters (Stockl and Oechsner, 2012). The coefficient of determination ( $R^2$ ) should be close to one. Low values of the root mean square error of cross validation (RMSECV) indicates a high quality of a NIR-calibration model. The RPD (residual prediction deviation) is the ratio of the standard deviation of the reference values of the validation samples to the standard error of prediction. An RPD value above 3 indicates a good NIR-calibration and can be used for a rough screening of particular samples. RPD-values of 3–5 are “satisfactory”, 5–10 are declared as “good to very good” and an RPD-value above 10 proves an “excellent” calibration model (Williams and Sobering, 1993). A partial least squares (PLS) regression was performed using the software package Opus (Version 7.0, Bruker Optics, Ettlingen). For all specific parameters, each calibration was automatically tested by a leave-one-out-full-cross-validation (Martens and Martens, 2001). The full cross-validation is especially suitable for reflecting possible estimation errors and is represented by the RMSECV. The average error of applying the generated models to the left-out spectra gives an almost unbiased estimate of the true error of the classification model (West-Nielsen et al., 2005). An optimisation method in Opus tested systematically various spectral regions and pretreatments, to determine the best combination for each parameter (Krapf et al., 2013b). The used pretreatments consist of standard normal variate (SNV) transformation, multiple scatter correction (MSC) and evaluation of the first derivative. The calibration models for propionic acid and the ratio of the volatile fatty acids to the total inorganic carbon are based on the first derivative, the volatile fatty acids titrated on MSC, the acetic acid on SNV and the total inorganic carbon was created with combined pretreatments of the first derivative and standard normal variate.

### 3. Results and discussion

The total experiment was divided into two independent, successive experimental sections with equal experimental setup. The results of the first section were needed to develop the calibration models, whereby an already existing comprehensive spectral and laboratory analysis data base (more than 500 samples out of preliminary experiments, Krapf et al., 2013a,b) was available (Table 1, Figs. 1–4 left sides). However, from the parameters of the acid range many samples were omitted,

**Table 1**  
Statistical parameters to evaluate the quality of the different NIRS calibration models.

	<sup>1</sup> R <sup>2</sup>	<sup>2</sup> n	<sup>3</sup> RMSECV	<sup>4</sup> RPD	<sup>5</sup> Range	<sup>6</sup> RMSECV in %
Propionic acid	0.91	162	0.43	3.4	0.2–11.4	7.7
Acetic acid	0.91	159	0.84	3.3	0.2–5.8	7.5
Volatile fatty acid <sub>titrated</sub> (VFA)	0.94	172	0.96	4.0	0.5–17.3	5.7
Total inorganic carbon (TIC)	0.97	167	0.71	6.0	3.7–20.7	4.1
VFA/TIC	0.85	515	0.27	3.0	0.1–4.3	6.5

<sup>1</sup>R<sup>2</sup> = coefficient of determination, <sup>2</sup>n = number of samples, <sup>3</sup>RMSECV [g \* L<sup>-1</sup>] = root mean square error of cross validation, <sup>4</sup>RPD = ratio of standard deviation and standard error of prediction, <sup>5</sup>Range [g \* L<sup>-1</sup>] = data spread, <sup>6</sup>RMSECV in % = root mean square error referred to the Range.

because the concentrations were close to zero. The preliminary experiments were carried out in three different digesters, where one of them was the same as in the experiment described in this study. The statistical quality parameters of the calibration models are summarized (Table 1). The coefficients of determination ranged from 0.97 to 0.85, for the total inorganic carbon and the ratio of the volatile fatty acid to the total inorganic carbon, respectively. In the literature VFA prediction models in terms of  $R^2$  values (> 0.8) were comparably well (Holm-Nielsen et al., 2007; Jacobi et al., 2009). For a better classification the RMSECV have to refer to the concentration range of the respective parameter (RMSECV in %). The carbonate buffer (TIC) showed a low error of cross-validation (4.1%) referring to the concentration range. The highest error values were recorded for propionic and acetic acid, 7.7% and 7.5%, respectively. The RPD values have good statistical characteristics with 4.0 for the volatile fatty acid in accordance to Lomborg et al., 2009 (RPD between 2.8 and 3.6) and 6.0 for the carbonate buffer, and thus the high quality of the calibration models were confirmed. In the second experimental phase, the calibration models were used to predict the 5 parameters during the experimental period of three weeks (Table 1, Figs. 1–4 right sides). The black horizontal line, only shown in the first graphic, defines the maximum concentration used for the model calibration (Fig. 1 right side). It is not possible to extrapolate, that means that an extension does not work for the application to samples with higher concentrations than those included in the calibration model. The value of the  $R^2$  resulted from the individual laboratory values in combination with the values of 30 min estimation by NIRS at the time of the sampling. An exclusion of the samples and spectral data above 6 g/kg propionic acid improved the  $R^2$  from 0.78 to 0.85. The gap in the data around the 25/6/2015 is due to a change in substrate. In the time period before 25/6/2015 the biocenosis of the digester was extremely stressed, with high concentrations of acids (e.g. butyric and valeric acid) not included in the calibration model. Therefore half of the digestate was exchanged with manure to stabilize the biocenosis. The estimation of acetic acid (graphically not shown, similar to VFA) and the volatile fatty acid titrated is quite unsatisfactory in this period. In the estimation of volatile fatty acid titrated the increase of total acid with a simultaneous decrease of the carbonate buffer was precisely visualized (Figs. 3, 4 right side). The correlation between the estimated and measured values was high with a correlation coefficient of 0.96 (VFA) and 0.93 (TIC). The suspension of the impact load during the weekend, with the recovery of the biocenosis was clearly visible in the period around 5/7/2015. The ratio of the VFA to the carbonate buffer showed in the calibration model an unsatisfactory  $R^2 = 0.85$  and RPD-value of 3.0. Despite these insufficient quality parameters of the calibration model mostly the estimation was very good with an  $R^2$  of 0.96. In the period around the 5/7/2015 the estimation by NIRS compared to the reference values of the laboratory didn't fit so well, but the change of tendency was clearly visible.

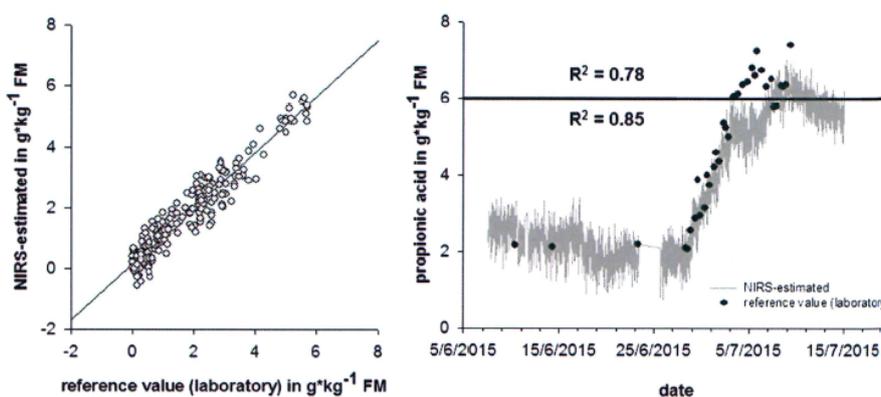


Fig. 1. NIRS calibration model (left) and NIRS-estimation of the propionic acid (right); the black horizontal line shows the limit of the concentration range of the calibration model.

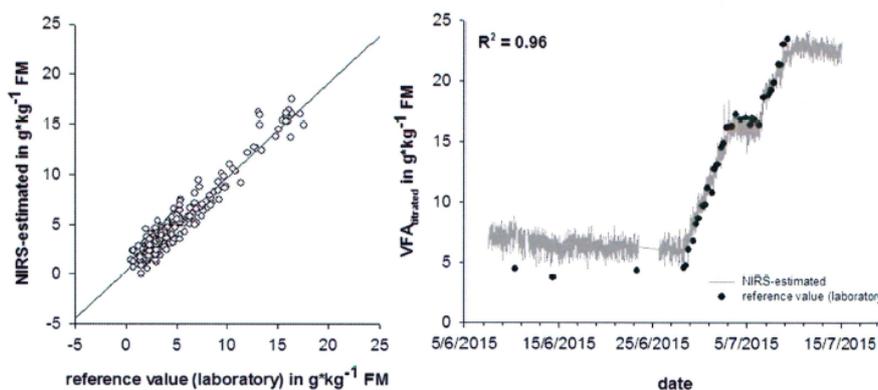


Fig. 2. NIRS calibration model (left) and NIRS-estimation of total acid titrated (right).

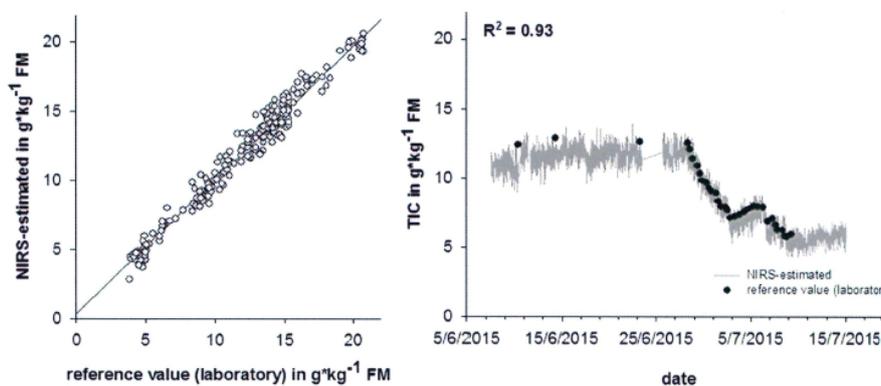


Fig. 3. NIRS calibration model (left) and NIRS-estimation of carbonate buffer (TIC, right).

#### 4. Conclusion

The consistently good results of all process parameters prove the excellent suitability of the NIR measuring system, to identify any process disturbances during online measurement. All calibration models in the experiments have RPD values higher than 3 and are declared as

“satisfactory” to “good to very good”. In the described experiments changes in tendency in the substrate-specific parameters are very well identifiable. Fluctuations in the feedstock degradation products of a biogas plant can be detected precisely after load modification and the NIRS data provide information on process instabilities and critical digester states in a spatiotemporal high resolution.

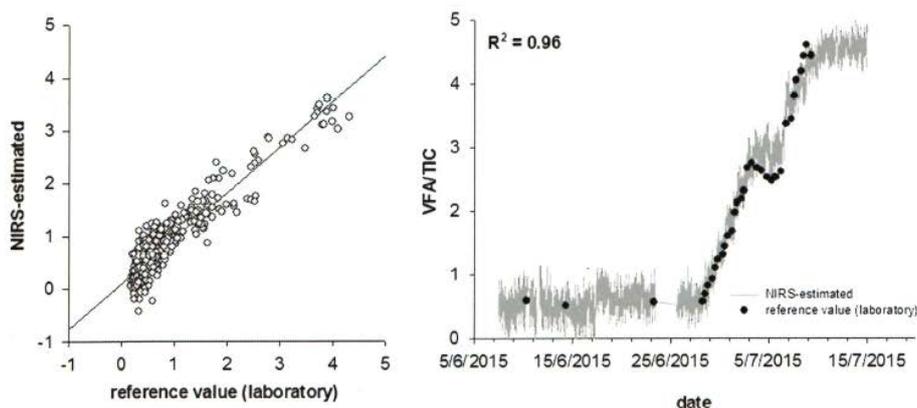


Fig. 4. NIRS calibration model (left) and NIRS-estimation of the volatile fatty acids to the carbonate buffer (VFA/TIC, right).

#### Acknowledgements

The investigation is supported by the Bavarian State Ministry of Food, Agriculture and Forestry.

#### Conflict of interest

The authors have declared no conflict of interest.

#### References

- Cozzolino, D., Fassio, A., Fernández, E., Restaino, E., La Manna, A., 2006. Measurement of chemical composition in wet whole maize silage by visible and near infrared reflectance spectroscopy. *Anim. Feed Sci. Technol.* 129 (3–4), 329–336.
- Dandikas, V., Heuvelink, H., Lichti, F., Drewes, J.E., Koch, K., 2015. Correlation between biogas yield and chemical composition of grassland plant species. *Energy Fuels* 29, 7221–7229.
- De Boever, J.L., Cottyn, B.G., De Brabander, D.L., Vanacker, J.M., Bouque, C.V., 1997. Prediction of the feeding value of maize silages by chemical parameters, in vitro digestibility and NIRS. *Anim. Feed Sci. Technol.* 66, 211–222.
- Doublet, J., Boulanger, A., Ponchieux, A., Laroche, C., Poitrenaud, M., Cacho Rivero, J.A., 2013. Predicting the biochemical methane potential of wide range of organic substrates by near infrared spectroscopy. *Bioresour. Technol.* 128, 252–258.
- Holm-Nielsen, J.B., Andree, H., Lindorfer, H., Esbensen, K.H., 2007. Transflexive embedded near infrared monitoring for key process intermediates in anaerobic digestion/biogas production. *J. Near Infrared Spectrosc.* 15, 123–135.
- Jacobi, H.F., Moschner, C.R., Hartung, E., 2009. Use of near infrared spectroscopy in monitoring of volatile fatty acids in anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.* 60, 339–346.
- Jacobi, H.F., Moschner, C.R., Hartung, E., 2011. Use of near infrared spectroscopy in online-monitoring of feeding substrate quality in anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* 102 (7), 4688–4696.
- Jacobi, H.F., Ohl, S., Thiessen, E., Hartung, E., 2012. NIRS-aided monitoring and prediction of biogas yields from maize silage at a full-scale biogas plant applying lumped kinetics. *Bioresour. Technol.* 103, 162–172.
- Krapf, L.C., Nast, D., Gronauer, A., Schmidhalter, U., Heuvelink, H., 2013a. Transfer of a near infrared spectroscopy laboratory application to an online process analyser for in situ monitoring of anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* 129, 39–50.
- Krapf, L.C., Heuvelink, H., Schmidhalter, U., Gronauer, A., 2013b. The potential for online monitoring of short-term process dynamics in anaerobic digestion using near-infrared spectroscopy. *Biomass Bioenergy* 48, 224–230.
- Lomborg, C.J., Holm-Nielsen, J.B., Oleskowicz-Popiel, P., Esbensen, K.H., 2009. Near infrared and acoustic chemometrics monitoring of volatile fatty acids and dry matter during co-digestion of manure and maize silage. *Bioresour. Technol.* 100, 1711–1719.
- Lovett, D.K., Deaville, E.R., Givens, D.I., Finlay, M., Owen, E., 2005. Near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) to predict biological parameters of maize silage: effects of particle comminution, oven drying temperature and the presence of residual moisture. *Anim. Feed Sci. Technol.* 120 (3–4), 323–332.
- Martens, H., Martens, M., 2001. *Multivariate Analysis of Quality, An Introduction*. Wiley, Chichester.
- Raju, G.S., Ward, A.J., Nielsen, L., Møller, H.B., 2011. Comparison of near infra-red spectroscopy, neutral detergent fibre assay and in-vitro organic matter digestibility assay for rapid determination of the biochemical methane potential of meadow grasses. *Bioresour. Technol.* 102, 7835–7839.
- Stockl, A., Oechsner, H., 2012. Near-infrared spectroscopic online monitoring of process stability in biogas plants. *Eng. Life Sci. Special Issue Biogas* 12 (3), 295–305.
- Triolo, J.M., Ward, A.J., Pedersen, L., Løkke, M.M., Qu, H., Sommer, S.G., 2014. Near Infrared Reflectance Spectroscopy (NIRS) for rapid determination of biochemical methane potential of plant biomass. *Appl. Energy* 116, 52–57.
- Ward, A.J., 2016. Near-infrared spectroscopy for determination of the biochemical methane potential: state of the art. *Chem. Eng. Technol.* 39 (4), 611–619.
- West-Nielsen, M., Høgdall, E., Marchiori, E., Høgdall, C.K., Schou, C., Heegaard, N.H.H., 2005. Sample handling for mass spectrometric proteomic investigations of human sera. *Anal. Chem.* 77, 5114–5123.
- Williams, P.C., Sobering, D.C., 1993. Comparison of commercial near infrared transmittance and reflectance instruments for analysis of whole grains and seeds. *J. Near Infrared Spectrosc.* 1, 25–32.

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

Andrea Stockl<sup>1</sup> und Fabian Lichti<sup>2</sup>

**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<sub>ges.</sub> 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 Körnertraps 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.

---

<sup>1</sup> Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, Institut für Landtechnik und Tierhaltung, Vöttinger Straße 36, 85354 Freising, [andrea.stockl@LfL.Bayern.de](mailto:andrea.stockl@LfL.Bayern.de)

<sup>2</sup> Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, Institut für Landtechnik und Tierhaltung, Vöttinger Straße 36, 85354 Freising, [fabian.lichti@LfL.Bayern.de](mailto: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 Pfropfenstromfermenter 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  $\text{cm}^{-1}$  (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  $\text{kg oTS/m}^3\text{d}$  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  $\text{kg oTS/m}^3\text{d}$  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

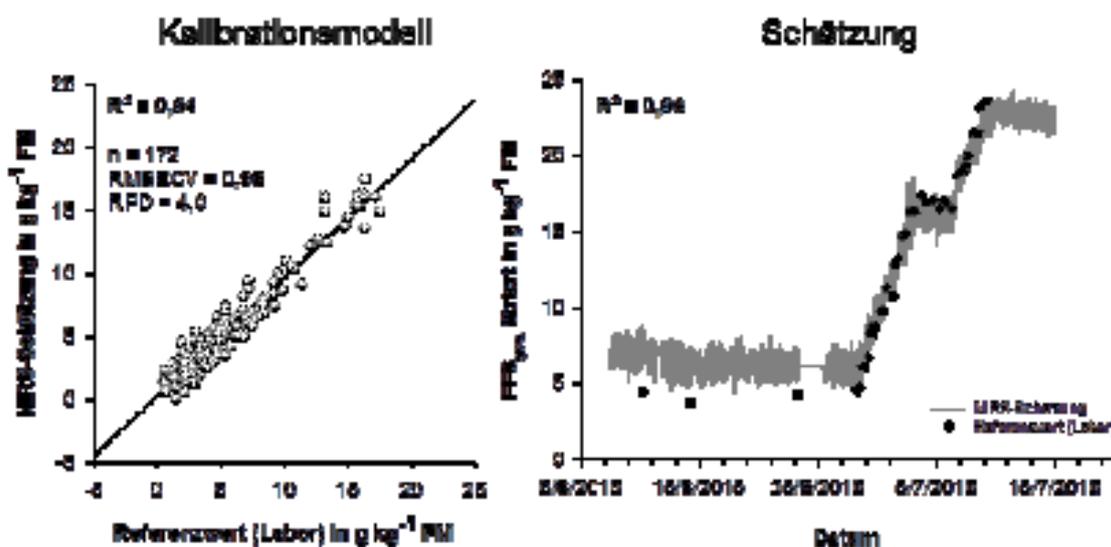
Der Versuch ist in zwei unabhängige, aufeinander aufbauende Versuchsabschnitte unterteilt. Die Ergebnisse des ersten Abschnitts dienen der Entwicklung von Kalibrationsmodellen (Abb. 1 und 2 linke Seite), wobei eine bereits vorhandene umfassende spektrale und laboranalytische Datengrundlage genutzt werden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

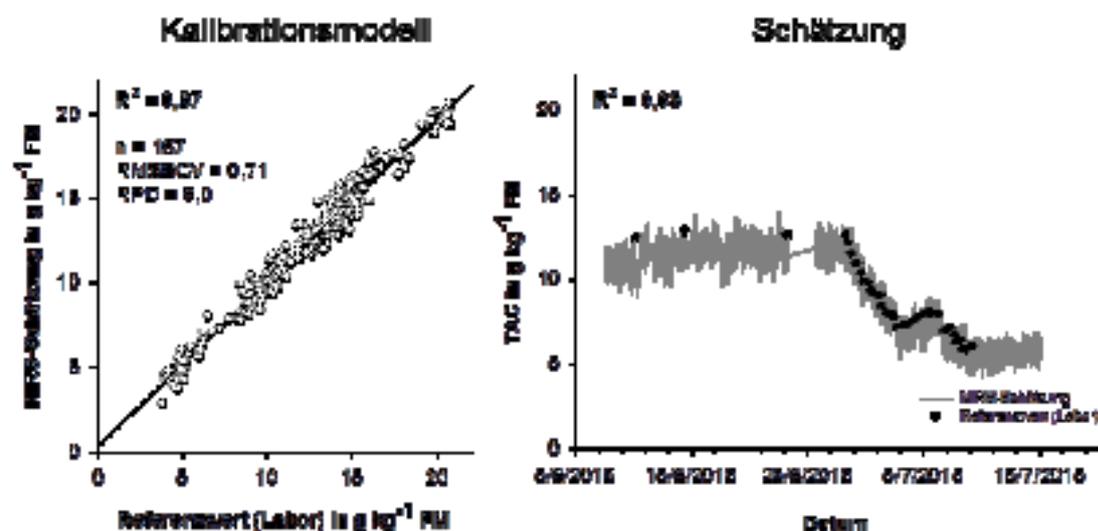
In der Schätzung der  $\text{FFS}_{\text{ges. titriert}}$  ist der Anstieg der Gesamtsäure mit gleichzeitiger Abnahme des Carbonatpuffers TAC-Wert exakt visualisiert. Die Aussetzung der Stoßbelastung am Wochenende, mit Erholung der Biozönose ist im Zeitraum um den 5/7/2015 deutlich erkennbar.

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.

## 9.2 Poster zum Projekt

Progress in Biogas 2017, Universität Hohenheim (08.-11.03.2017)

Conference on Monitoring & Process Control of Anaerobic Digestion Plants, 2017, Leipzig, DBFZ (28.-30.03.2017)



**Bavarian State Research Center for Agriculture**  
 Institute for Agricultural Engineering and Animal Husbandry



### Near-infrared spectroscopy (NIRS) for a real-time monitoring of the biogas process

Stockl, A., Lichti, F.

#### Background

The role of flexible biogas production to cover diurnal peaks for electricity supply and stabilize the grid frequency gains in importance. Consequently a continuous access on control variables and online measurements to monitor the biogas process is required.

#### Objectives

- Recording of **changes** in substrate specific characteristics like volatile fatty acids (VFA) with variable feeding.
- Detection of **seasonal variations** in substrate changes or single impact loads.
- Determination of the **time needed to stabilize** the biocenosis after load changing.
- Detection of **process instabilities** depending on frequency of substrate changes or impact loads.

#### Material



source: Andrea Stockl

Fig. 1 240 liter laboratory digester, NIR-sensor (Bruker)



source: Andrea Stockl

Fig. 2 automatic feeding system

#### Methods

Basis:

##### Biogas digester with optimized load management

- organic loading rate of 2.5 kg oDM (m<sup>3</sup>·d)<sup>-1</sup>
- feeding with maize and grass silage every 2 hours

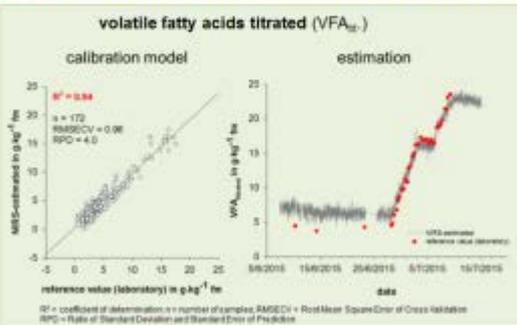
Additional load:

##### Variable load management

- one-time manually impact load with shredded wheat once a day

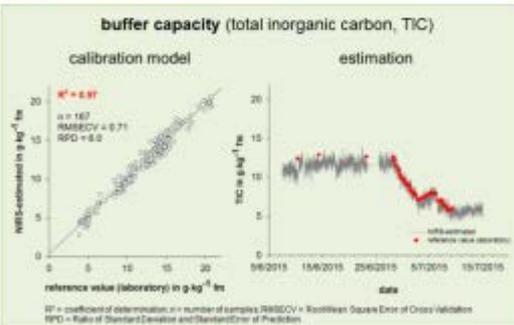
→ Determination of volatile fatty acids titrated (VFA<sub>tit</sub>), acetic and propionic acid, the buffer capacity (TIC, total inorganic carbon) and organic dry matter in the digester

#### Results (calibration model and estimation of unknown samples)



##### Possibilities of NIRS-sensory:

- Precise calibration models** for fermentation-specific parameters for monitoring the biogas process.
- Very good estimation** of unknown samples shown in the presented parameters VFA<sub>tit</sub> and TIC.
- Changes of **tendency** can be detected precisely!



##### Confines of NIRS-sensory:

- Precision** in calibration development and in laboratory analysis is essential.
- Extrapolation** of calibration models out of the concentration range is **not possible**.
- Continuous model adaption** is necessary.

On behalf of the Bavarian State Ministry of Food, Agriculture and Forestry

Vöttinger Str. 36, 85354 Freising, www.LfL.bayern.de  
 contact: Dr. Andrea Stockl, phone: 08161/71-3766, e-mail: andrea.stockl@LfL.Bayern.de

Biogas Infotage 2017, Ulm/ Renergie (18.-19.01.2017)

Biogas Infotage 2016, Ulm/ Renergie (13.-14.01.2016)



**Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft**

Institut für Landtechnik und Tierhaltung



## Nahinfrarot-Spektroskopie (NIRS) als Monitoringtool für den Biogasprozess und die Gärrestapplikation

Stockl, A., Lichtl, F.

### Hintergrund des Forschungsvorhabens

Eine Flexibilisierung der Biogasproduktion zur Anpassung an tageszeitlich und saisonal bedingte Schwankungen in der Nachfrage an Strom und Wärme wird immer wichtiger. Dies führt gleichzeitig zu einem erhöhtem Bedarf an aktuellen Mess- und Regelgrößen zur Überwachung und Steuerung des Biogasprozesses.

### Projektziele

- Herausarbeiten von **Trendänderungen** in den gärrestspezifischen Kenngrößen bei variierender Fütterung
- Erkennen von **Prozessinstabilitäten** in Abhängigkeit der Häufigkeit des Substratwechsels oder von Stoßbelastungen
- Ermittlung des **Zeitbedarfs** zur Stabilisierung der Biozönose nach Laständerung
- Einschätzung des **Düngewertes** von Gärresten (bzw. von organischen Düngemitteln)

### Material



Quelle: Andrea Stockl

**Abb.1** 240 Liter Labor-Fermenter, NIR-Sensor (Fa. Bruker)



Quelle: Andrea Stockl

**Abb.2** Automatisierte Fütterung

### Methode

**Ausgangsbasis:**

**Biogasfermenter mit optimierter Lastführung**

- Raumbelastung  $B_R = 2,5 \text{ kg oTS (m}^3\text{-d)}^{-1}$
- Fütterung mit Mais- und Grassilage alle 2 Stunden

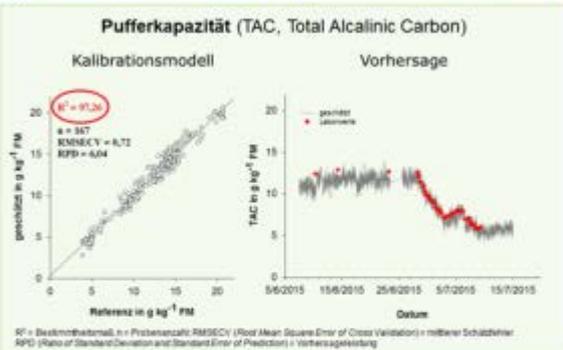
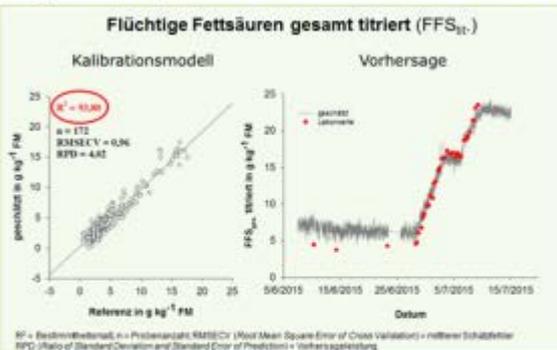
**Zusatzbelastung:**

**Variierende Lastführung**

- Einmalige manuelle Stoßbelastung pro Tag mit Weizenschrot

– Ermittlung der flüchtigen Fettsäuren (FFS) wie Essig-, Propionsäure und Gesamtsäure ( $\text{FFS}_{\text{tot}}$ ), der Pufferkapazität (TAC) und des TS-Gehalts im Fermenter

### Ergebnisse (Kalibrationsmodelle und Vorhersage unbekannter Proben)



#### Möglichkeiten der NIR-Sensorik:

- **Hochpräzise Kalibrationsmodelle** für die gärrestspezifischen Parameter zur Überwachung des Biogasprozesses
- **Sehr gute Vorhersagen** unbekannter Proben der dargestellten Parameter  $\text{FFS}_{\text{tot}}$  und TAC
- Die **hohen Bestimmtheitsmaße** belegen die **hervorragende Eignung** der Nahinfrarot-Spektroskopie

#### Grenzen der NIR-Sensorik:

- **Präzision in der Kalibrationsentwicklung** und in der **Laboranalytik** essentiell
- **Interpolation** von Kalibrationsmodellen außerhalb der Konzentrationsspannweite **nicht möglich**
- **Stetige Modellpflege** notwendig (Substratwechsel, neue Anlage)

In Auftrag des Bayerischen Staatsministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten

Vöttinger Str. 36, 85354 Freising, [www.lfl.bayern.de](http://www.lfl.bayern.de)  
Kontakt: Dr. Andrea Stockl, Tel.: 08161/71-3768, E-Mail: [andrea.stockl@lfl.bayern.de](mailto:andrea.stockl@lfl.bayern.de)

## Literaturverzeichnis

- CONZEN, J.-P., (2005): Multivariate Kalibration. Bruker Optic GmbH.
- COZZOLINO, D., FASSIO, A., FERNÁNDEZ, E., RESTAINO, E., LA MANNA, A. (2006): Measurement of chemical composition in wet whole maize silage by visible and near infrared reflectance spectroscopy. *Animal Feed Science and Technology*, 129, 3-4, 329-336.
- DANDIKAS, V., HEUWINKEL, H., LICHTI, F., DREWES, J.E., KOCH, K. (2015): Correlation between Biogas Yield and Chemical Composition of Grassland Plant Species. *Energy Fuels*, 29, 7221–7229.
- DE BOEVER, J.L., COTTYN, B.G., DE BRABANDER, D.L., VANACKER, J.M., BOUQUE, C.V. (1997): Prediction of the feeding value of maize silages by chemical parameters, in vitro digestibility and NIRS. *Animal Feed Science Technology*, 66, 211-222.
- DOUBLET, J., BOULANGER, A., PONTHEUX, A., LAROCHE, C., POITRENAUD, M., CACHO RIVERO, J.A. (2013): Predicting the biochemical methane potential of wide range of organic substrates by near infrared spectroscopy. *Bioresource Technology*, 128, 252-258.
- GRONAUER, A., EFFENBERGER, M. (2007): Sicherung der Prozessstabilität in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL), (Accessed: 23.05.2012), [http://www.lfl.bayern.de/publikationen/daten/informationen/p\\_27459.pdf](http://www.lfl.bayern.de/publikationen/daten/informationen/p_27459.pdf).
- HEUWINKEL, H., ASCHMANN, A., GERLACH, R., GRONAUER, A. (2009): Die Genauigkeit der Messung des Gasertragspotentials von Substraten mit der Batchmethode. Internationale Wissenschaftstagung Biogas Science 2009, 02-04 Dezember 2009, Erding, Band 1, pp 95-103, ISSN 1611-4159.
- HOLM-NIELSEN, J.B., ANDREE, H., LINDORFER, H. 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.
- 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*, 60, 339-346.
- JACOBI, H.F., MOSCHNER, C.R., HARTUNG, E. (2011): Use of Near Infrared Spectroscopy in Online-Monitoring of Feeding Substrate Quality in Anaerobic Digestion. *Bioresource Technology*, 102, 7, 4688-4696.
- JACOBI, H.F., OHL, S., THIESSEN, E., HARTUNG, E. (2012): NIRS-aided monitoring and prediction of biogas yields from maize silage at a full-scale biogas plant applying lumped kinetics. *Bioresource Technology* 103, 162-72.

KESSLER, W. (2007): *Multivariate Datenanalyse für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik*. Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland.

KRAPF, L.C., NAST, D., GRONAUER, A., SCHMIDHALTER, U., HEUWINKEL, H. (2013 a): Transfer of a near infrared spectroscopy laboratory application to an online process analyser for in situ monitoring of anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 129, 39-50.

KRAPF, L.C., HEUWINKEL, H., SCHMIDHALTER, U., GRONAUER, A. (2013 b): The potential for online monitoring of short-term process dynamics in anaerobic digestion using near-infrared spectroscopy, *Biomass and Bioenergy*, 48, 224-230.

LOMBORG, C.J., HOLM-NIELSEN, J.B., OLESKOWICZ-POPIEL, P., ESBENSEN, K.H. (2009): Near infrared and acoustic chemometrics monitoring of volatile fatty acids and dry matter during co-digestion of manure and maize silage. *Bioresource Technology*, 100, 1711-1719.

LOVETT, D.K., DEAVILLE, E.R., GIVENS, D.I., FINLAY, M., OWEN, E. (2005): Near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) to predict biological parameters of maize silage: effects of particle comminution, oven drying temperature and the presence of residual moisture. *Animal Feed Science and Technology*, 120, 3-4, 323-332.

MARTENS, H., MARTENS, M. (2001): *Multivariate Analysis of Quality, An Introduction*. Wiley, Chichester.

RAJU, C.S., WARD, A.J., NIELSEN, L., MØLLER, H.B. (2011): Comparison of near infra-red spectroscopy, neutral detergent fibre assay and in-vitro organic matter digestibility assay for rapid determination of the biochemical methane potential of meadow grasses. *Bioresource Technology*, 102, 7835-7839.

STOCKL, A. (2015): *Weiterentwicklung der Nahinfrarot Spektroskopie (NIRS) als Monitoringtool für den Biogasprozess, Endbericht*.

TILLMANN, P. (2000): *Kalibrationsentwicklung für NIRS-Geräte, Eine Einführung*.

TRIOLO, J.M., WARD, A.J., PEDERSEN, L., LØKKE, M.M., QU, H., SOMMER, S.G. (2014): Near Infrared Reflectance Spectroscopy (NIRS) for rapid determination of biochemical methane potential of plant biomass. *Applied Energy*, 116, 52-57.

WARD, A. J. (2016): Near-Infrared Spectroscopy for Determination of the Biochemical Methane Potential: State of the Art. *Chemical Engineering and Technology*, 39, 4, 611–619.

WEST-NIELSEN, M., HØGDALL, E., MARCHIORI, E., HØGDALL, C.K., SCHOU, C., HEEGAARD, N.H.H. (2005): Sample Handling for Mass Spectrometric Proteomic Investigations of Human Sera. *Analytical Chemistry*, 77, 5114-5123.

WILLIAMS, P.C., SOBERING, D.C. (1993): Comparison of commercial near infrared transmittance and reflectance instruments for analysis of whole grains and seeds. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 1, 25–32.