

Entwicklung einer analytischen Methode zur Inline-Charakterisierung von Fermentermaterial aus Biogasanlagen mittels ATR-FTMIR-Spektroskopie

Janz, S.¹; Wolf, C.²; Rehorek, A.¹; Bongards, M.²

¹ Fachhochschule Köln, Campus Leverkusen, F11, Kaiser-Willhelm-Allee, 51368 Leverkusen

² Fachhochschule Köln, Campus Gummersbach, Institut für Automation & Industrial IT, Steinmüllerallee 1, 51643 Gummersbach

Abstract

Using Inline-ATR-FTIR spectroscopy in the middle infrared (MIR) spectral range, several process parameters for biogas plants can be measured in real time without sampling.

The measured absorption spectra provides information on the content of volatile fatty acids (VFA), the alkaline buffer capacity (TAC) and the ammonium concentration (NH₄-N) simultaneously. Using intelligent data analysis methods such as Partial Least Squares (PLS) regression and support vector regression (SVR), good calibration models can be calculated.

The standard errors of cross-validation (RMSECV),

that were achieved in a controlled laboratory environment are 0.372 g/l (VFA: R²=0.971), 0.336 g/l (TAC: R²=0.996) and 0.171 g/l (NH₄-N, R²=0.992) in the case of PLS and 0.386, 0.259 and 0.110 g/l for the SVR-algorithm, respectively.

Initial inline-measurements in an industrial biogas plant, which uses biowaste as feedstock, show that the expected absorption bands can be found during normal operating conditions. However, they are subject to a temperature effect, which must be taken into account in the quantification.

Additional studies are needed to further evaluate the inline capability of the measurement system.

Kurzdarstellung

Mit Hilfe der Inline-ATR-FTIR-Spektroskopie im mittelinfraroten (MIR) Spektralbereich lassen sich gleich mehrere Prozessparameter für Biogasanlagen in Echtzeit und ohne Probenahme verfolgen. Die gemessenen Absorptionsspektren geben simultan Aufschluss über den Gehalt an flüchtigen organischen Säuren (FOS), die alkalische Pufferkapazität (TAC) und die Ammoniumstickstoff-Konzentration ($\text{NH}_4\text{-N}$).

Dabei können unter Verwendung intelligenter Datenanalyseverfahren, wie z.B. Partial Least Squares (PLS), Regression oder Support Vector Regression (SVR) sowie in kontrollierter Laborumgebung, Vorhersagefehler (RMSECV) von 0.372 g/l (FOS: $R^2=0.971$), 0.336 g/l (TAC: $R^2=0.996$) und 0.171 g/l ($\text{NH}_4\text{-N}$: $R^2=0.992$) im Falle der PLS, bzw. 0.386, 0.259 und 0.110 g/l für die SVR erreicht werden.

Erste Inline-Messungen in einer Biomüllvergärungsanlage zeigen, dass die erwarteten Absorptionsbanden auch im Prozessbetrieb wiedergefunden werden können. Sie unterliegen jedoch einem ausgeprägten Temperatureinfluss, der bei der Quantifizierung dieser Prozessdaten berücksichtigt werden muss. Weiterführende Untersuchungen sind notwendig, um die Inline-Tauglichkeit des Messsystems unter Beweis zu stellen.

1 Einführung

Die anaerobe Vergärung von Biomasse bietet die Möglichkeit komplexe und minderwertige Materialien organischen Ursprungs stofflich zu verwerten und zugleich einen speicherbaren Energieträger als erneuerbare Alternative zur konventionellen Energieerzeugung zu generieren (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. 2010, Steyer et al. 2002). Deshalb unterstützt die Bundesrepublik Deutschland den Ausbau dieser Energieform beständig, so dass seit der Novellierung des "Erneuerbaren-Energien-Gesetzes" im Jahr 2004 der Anteil des Biogases am erneuerbaren Energiemix erheblich anstieg. Dies ist vor allem auf die Zu-

nahme von Biogasanlagen im Landwirtschaftssektor zurückzuführen (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. 2010).

Trotzdem unterliegen diese Anlagen, aufgrund mangelnden Prozessverständnisses, nach wie vor einer „konservativen“ Reaktorauslegung und Reaktionsführung (Madsen et al. 2011, Spanjers et al. 2006). Als Konsequenz bedeutet das eine suboptimale Ausnutzung vorhandener Ressourcen (Madsen et al. 2011, Spanjers et al. 2006) und limitiert gleichzeitig die Fähigkeit dieser Technologie in einem subventionsfreien Wettbewerb gegen die etablierten Methoden der Energieerzeugung zu bestehen. Eine Echtzeitregelung der Anlagen zur langfristigen Steigerung der Anlageneffizienz (Wolf et al. 2011) anhand von Parametern, die derzeit noch durch kostenintensive Laboranalytik gewonnen werden (Wolf et al. 2011), erscheint vor diesem Hintergrund als unabdingbar.

Der Einsatz von spektroskopischen Methoden in Kombination mit chemometrischen Auswerteverfahren zur Überwachung von Fermentationsprozessen in der pharmazeutischen sowie Agrar- und Nahrungsmittelindustrie (Karoui et al. 2010), aber auch in der Abwasserbehandlung und Müllentsorgung erfreut sich stetig wachsender Beliebtheit (Lourenco et al. 2012). In der Biogassparte sind Online- und Inline-Messsysteme zur Qualitätskontrolle des Substrats (Jacobi et al. 2011) und zur Konzentrationsbestimmung flüchtiger organischer Säuren mittels NIR- (nahes Infrarot) (Stockl & Oechner 2012) und UV/Vis-Spektroskopie (ultraviolettes und sichtbares Licht) (Wolf et al. 2011) bereits implementiert und getestet worden. Zur schnellen und simultanen Erfassung mehrerer unterschiedlicher Prozessparameter anaerober Vergärungsanlagen eignet sich die MIR-Messtechnik (mittleres Infrarot) (Steyer et al. 2002, Spanjers et al. 2006). Sie hat den Vorteil physikochemisch interpretierbare Informationen über die untersuchten Systeme zu liefern, die es erleichtern, diese über einen weiten Wellenzahlenbereich („Fingerprintbereich“) eindeutig zu unterscheiden (Haake et al. 2009).

2 Materialien und Methoden

2.1 FTIR-Messungen

Alle Labormessungen werden mit dem FTIR 1750 der Fa. Perkin-Elmer durchgeführt. Nach der Zwischenschaltung einer faseroptischen Instrumen-

tenschnittstelle, ist es möglich mit ATR-Sonden flüssige Proben sofort zu vermessen. Das Lichtsignal wird mit Hilfe eines MCT-Detektors detektiert. Die bei den Messungen verwendeten unterschiedlichen Messparameter sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Abkürzungsverzeichnis Standardeinstellungen E1 und E2 der Messparameter während der Laboruntersuchung. Die Einstellung E3 wird bei Inline-Bestimmungen eingesetzt.

Messparameter	E1	E2	E3
Messbereich		4000 - 4000 cm ⁻¹	
Anzahl Scanvorgänge	64	36	256
Auflösung	4	8	16
Verstärkung	8	8	8

Messungen im Inline-Betrieb werden an der Vergärungs- und Kompostierungsanlage Leppe (VKL) durchgeführt, unter Verwendung eines Messsystems, welches das Ergebnis der Forschungs Kooperation zwischen der Fachhochschule Köln und der art photonics GmbH ist (vgl. Abb. 1). Als IR-Spektrometer wird ein Nicolet iS5 der Fa. Thermo Scientific eingesetzt. Zur Signalerfassung ist das Spektrome-

ter mit einem DTGS-Detektor ausgestattet. Anhand eines angepassten iD1 Modul von Thermo Scientific wird die Kopplung der IR-Strahlung zwischen dem Spektrometer und dem Lichtwellenleiter der Sonde gewährleistet. Sowohl für Inline- als auch Offline-Messungen werden ATR-Sonden mit einem PIR-Lichtwellenleiter aus AgCl/AgBr und mit einem Diamant als ATR-Element eingesetzt.



Abbildung 1: Aufbau des Inline-Messsystems auf der VKL. 1: Ceramat® WA 150 mit integrierter Diamant-ATR-Sonde in der Re-zirkulat-Leitung. 2: iS5-Spektrometer mit iD1-Modul als faseroptische Instrumentenschnittstelle. 3: Computer zur Steuerung des Messsystems. 4: Unical® 9000 Steuereinheit. 5: Behälter für diverse Flüssigkeiten mit integrierten Pumpen.

2.2 Bestimmung von Prozessparametern

Die Bestimmung der Konzentration organischer Säuren und des Hydrogencarbonats als Summenparameter im anaeroben Vergärungsprozess erfolgt titrimetrisch nach der Methode von Anderson und Yang (1992). Das Messprinzip beruht auf der potentiometrischen Erfassung zweier Äquivalenzpunkte während einer Titration mit 0.1 N Schwefelsäure. Gemessen werden der pH-Wert zu Beginn der Titration (pHi) sowie der Verbrauch der Maßlösung bis zum Erreichen der pH-Werte 5.1 und 3.5.

Der Gehalt an gelöstem Ammonium wird mit Hilfe von Küvetten-Schnelltests der Fa. Hach Lange bestimmt (LCK 303).

2.3 Versuchsdesign

Als Untersuchungsgegenstand werden Fermenterproben der Vergärungs- und Kompostierungsanlage Leppe verwendet. Proben, die direkt den Fermentern entstammen, haben einen Trockensubstanz-(TS)-Gehalt von ca. 30 % (Gärstoffproben). Als Presswasser wird die Flüssigphase nach der Separierung mit Schneckenpressen bezeichnet (TS~ 15 %). Es werden Laboruntersuchungen mit gespickten Presswasserproben sowie eine Langzeituntersuchung von Presswasser und Gärstoff durchgeführt. Hierfür werden die flüchtigen organischen Säuren (FOS bzw. VFA), der Bicarbonat- (TAC) und Ammonium-Gehalt (NH₄-N) der Proben bestimmt. Zusätzlich werden erste Inline-Messungen ausgewertet.

2.4 Chemometrische Auswertung

Die chemometrische Auswertung erfolgt unter Verwendung des Softwarepakets *The Unscrambler*® v9.2. Die vorverarbeiteten Daten werden mit Hilfe der PCA einer explorativen Datenanalyse unterzogen. Eine weiterführende Regressionsuntersuchung wird mittels PLS und v-SVR durchgeführt. Da SVM-Methoden erst seit v10 Bestandteil von *Unscrambler*® sind, wird die v-SVR mit R (v3.0.1) berechnet. Hierfür wird das Paket "e1071" in der

Version 1.6 eingesetzt. Unter Vorverarbeitung sind eine Glättung der Spektren nach der Methode von Savitzky und Golay sowie eine lineare Basislinienkorrektur zu verstehen.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (1)$$

Zur Bewertung der Vorhersagegüte berechneter Regressionsmodelle werden der RMSE-Wert (Gl. 1, engl. root-mean-square-error) (Kessler 2007, Breton 2000, Kessler 2006), die Steigung aus dem Diagramm der Vorhersage über der Sollgröße und der RPD-Wert verwendet.

Letzterer setzt die Standardabweichung (SD) der Sollwerte einer Validierung ins Verhältnis zu der Vorhersagekraft des Modells (RMSEP bzw. RMSECV) (Jacobi et al. 2011, Williams, kein Datum).

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Auswertung gespickter Fermenterproben

3.1.1 MIR-Spektren von Kalibrier- und Testdaten

Die vorverarbeiteten Spektren sind in Abbildung 2 dargestellt. Die FTIR-Spektren weisen vier intensive Absorptionsbanden auf, die den unterschiedlichen Substanzen zugeordnet werden können. Die Banden bei 1630 und 1360 cm⁻¹ werden durch die Absorption des Hydrogencarbonats hervorgerufen. Das Ammonium absorbiert bei ca. 1460 cm⁻¹. Die flüchtigen organischen Säuren zeigen zwei charakteristische Banden bei ca. 1548 und 1412 cm⁻¹.

Bei den Spektren von Presswasserproben, die nach Zugabe von Glukose (0.9 und 1.4 Gew.-%) über 24 bzw. 48 h inkubiert werden, kann ein Anstieg dieser Banden beobachtet werden (vgl. Abbildung 3). Zugleich sinkt mit steigender Glukosezugabe, die Ausprägung der für das Hydrogencarbonat typischen Banden. Dieser Zusammenhang ist für den Fall einer Glukosezugabe von 2.9 Gew.-% Anfangskonzentration (Probenbezeichnung: Gluk4) besonders deutlich erkennbar.

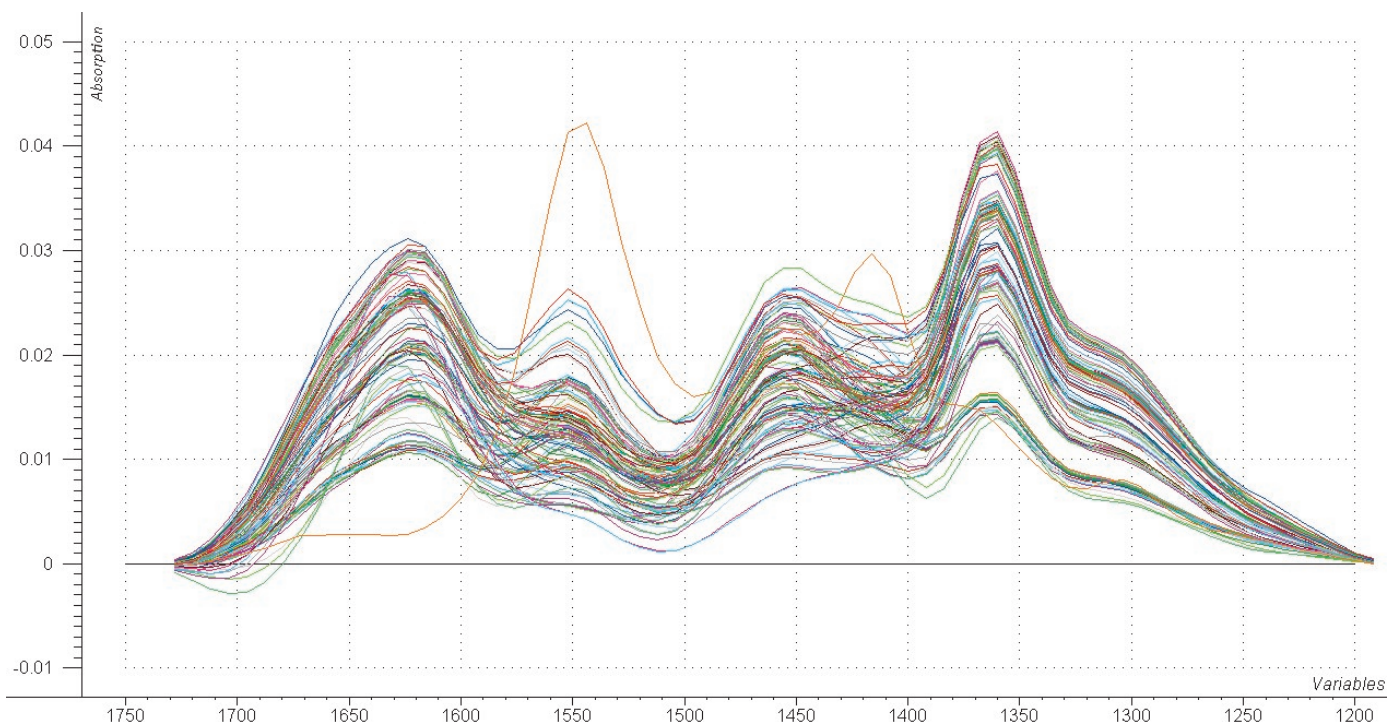


Abbildung 2: Reduzierte Absorptionsspektren nach Glättung und Basislinienkorrektur von gespickten Fermenterproben sowie untersuchten Testdaten.

Hier dominieren die Absorptionsbanden bei 1550 und 1410 cm^{-1} das gesamte Spektrum. Eine titrimetrische Untersuchung der Pufferkapazitäten zeigt, dass diese Probe einen VFA-Wert von 16.8 g/l, bei einem Bicarbonat-Gehalt von 1.9 g/l

aufweist. Der pH-Wert einer 1:10-Verdünnung dieser Probe liegt bei 7.05, wohingegen Proben mit einer geringen Glukosezugabe einen mittleren pH-Wert von 7.97 (Standardabweichung, $\text{SD}=0.10$, $n=3$) aufweisen.

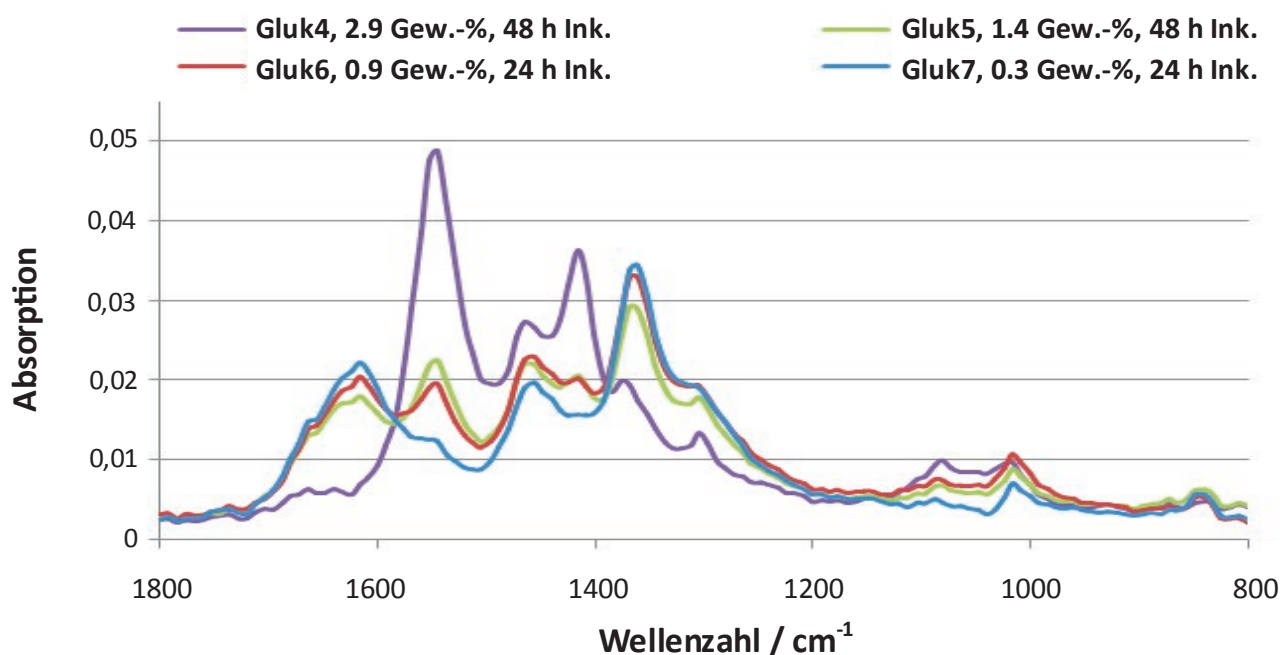


Abbildung 3: Presswasserproben nach Zugabe von Glukose und einer Inkubationszeit von 24 bzw. 48 h. Angaben in Gew.-% beziehen sich auf die Glukosekonzentration beim Start des Inkubationsvorganges.

3.1.2 MIR-Regressionsanalyse der Daten

Die v-SVR- und PLS1-Regressionsmodelle für den Prozessparameter VFA sind in ihrer Güte einander sehr ähnlich (vgl. Tabelle 2). Sowohl die Funktionssteigerung im Vergleich zwischen Vorhersage- und Sollwert einer Kreuzvalidierung als auch das Bestimmtheitsmaß sind annähernd gleich eins. Bei einem Vorhersagefehler von 0.372 (PLS1) bzw. 0.386 g/l (v-SVR) ergibt sich ein RPD-Wert von 4.2 und 4.0, was ausreichend ist, um systematische Änderungen des VFA anhand von Spektren zu erkennen. Deutlich besser ist die Kalibrierung für den Bicarbonat- und $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalt, aufgrund der größeren Schwankungsbreite der Referenz- und Variablen bei gleichzeitig kleineren Messfehlern. Der RPD-Wert deutet für beide Parameter und unabhängig von der verwendeten Regressionsmethode eine sehr gute Kalibrierung an. Dabei ist der Vorhersagefehler mit der v-SVR um 23 % kleiner als mit der PLS1 bei der Vorhersage von Bicarbonat. Für $\text{NH}_4\text{-N}$ liegt der Unterschied sogar bei 36 %.

Werden diese Kalibriermodelle dafür eingesetzt, um unbekannte Proben mit einem variierenden Anteil an Presswasser vorherzusagen, unterscheiden sich die Vorhersagefehler stark voneinander (vgl. Tabelle 3). Der Vorhersagefehler einer PLS1 von VFA einer synthetischen Probe beträgt 0.600 g/l. Bei Proben mit Nährbouillonzugabe ist dieser fast doppelt so groß (1.284 g/l). Auch bei der Verwendung der v-SVR können solch starke Unterschiede, z.B. bei der Vorhersage des Bicarbonat-Gehalts von synthetischen (2.524 g/l) und Proben mit Nährbouillonzugabe (0,892 g/l), festgestellt werden. Beide Auswerteverfahren liefern jedoch bei der Vorhersage von Proben mit Glukosezugabe sowohl für VFA als auch für den Bicarbonat-Gehalt vergleichsweise kleine RMSEP-Werte, die im Mittel ca. 0.40 (VFA) und 0.47 g/l (Bicarbonat) betragen. Dies ist insofern überraschend, als dass eine dieser Proben sich weit außerhalb des Datenraumes der Kalibrierung befindet und die Anwendung der Modelle auf diese Probe einer Extrapolation entspricht.

Tabelle 2: Abkürzungsverzeichnis Kenngrößen der Güte von Regressionsmodellen der Prozessparameter VFA, Bicarbonat und $\text{NH}_4\text{-N}$. Es sind die Ergebnisse einer PLS1 und v-SVR dargestellt.

Parameter	Methode	b_1	R^2	RPD	RMSECV / g / l
VFA	PLS1	0.950	0.971	4.2	0.372
VFA	v-SVR	0.939	0.937	4.0	0.386
Bicarbonat	PLS1	0.992	0.996	11.2	0.336
Bicarbonat	v-SVR	0.990	0.995	14.6	0.259
$\text{NH}_4\text{-N}$	PLS1	0.985	0.992	7.7	0.171
$\text{NH}_4\text{-N}$	v-SVR	0.990	0.993	12.1	0.110

Da sich die messbaren Hauptbestandteile aller Proben aus Hydrogencarbonat, Ammonium und flüchtigen organischen Säuren zusammensetzen, ist der einzige Parameter, der unspezifisch das Messergebnis der Absorptions-, aber auch der Referenzmessung beeinflussen kann, die Matrix innerhalb der Proben.

Die synthetischen Proben sind vollständig frei von Matrixbestandteilen, während diese in den ande-

ren Proben im hohen Maße vorliegen. Die Kalibrierproben bestehen nur zu 60 % aus Presswasser und damit einem gewissen Matrixanteil.

Das bedeutet, dass zum einen der Einfluss der Matrix in der Kalibrierung nur bedingt Berücksichtigung findet, zum anderen müssen die berechneten Modelle die Vorhersage anhand von Proben mit wechselnden Matrixgehalten treffen, was zur Verfälschung der Vorhersagen führt. Dass die Proben

nach der Zugabe von Glukose trotzdem gut vorhergesagt werden, ist auf die weniger stark ausgeprägte Absorptionsbande der Matrix dieser Proben zurückzuführen. Zugleich zeigt dies, dass auch eine nicht-lineare Methode wie die v-SVR, bei entsprechender Einstellung der Modellparameter zur Extrapolation imstande ist.

Insgesamt werden die Parameter Bicarbonat und NH₄-N von der PLS1 (1.139 g/l und 0.715 g/l) besser vorhergesagt als mit der v-SVR (1.370 g/l und 1.142 g/l). Beim VFA-Wert liefert die v-SVR im

Durchschnitt kleinere Vorhersagefehler (0.590 g/l im Vergleich zu 0.784 g/l).

Zugleich sind die Fehler der Kreuzvalidierung von Bicarbonat und NH₄-N bei der v-SVR wesentlich kleiner als der PLS1, während dies bei dem VFA-Gehalt nicht der Fall ist.

Es kann davon ausgegangen werden, dass die v-SVR im Fall der zuerst genannten Parameter zu stark an die Kalibrierdaten angepasst ist und deshalb Daten, die dem gelernten Muster nicht entsprechen, schlechter wiedergibt.

Tabelle 3: Vorhersagefehler der PLS1- und v-SVR-Regression der Prozessparameter VFA, Bicarbonat und NH₄-N. Es werden synthetische + Presswasserproben zur Untersuchung herangezogen sowie Proben denen Glukose, bzw. Nährbouillon zugesetzt wird.

Proben	Parameter	n	PLS1	v-SVR
			RMSEP / g / l	RMSEP / g / l
Synthetisch	VFA	3	0.600	0.711
Synthetisch	Bicarbonat	3	1.993	2.524
Synthetisch	NH ₄ -N	3	0.356	1.064
Presswasser	VFA	15	0.797	0.390
Presswasser	Bicarbonat	15	1.396	1.580
Presswasser	NH ₄ -N	15	0.762	1.320
Glukose	VFA	7	0.456	0.340
Glukose	Bicarbonat	7	0.451	0.486
Nährbouillon	VFA	6	1.284	0.919
Nährbouillon	Bicarbonat	6	0.932	0.892
Nährbouillon	NH ₄ -N	5	1.028	1.042
Mittelwert	VFA	31	0.784	0.590
Mittelwert	Bicarbonat	31	1.193	1.370
Mittelwert	NH ₄ -N	23	0.715	1.142

3.2 Langzeituntersuchung von Fermenterproben

Die Gütegrößen von PLS- und v-SVR-Modellen der Prozessparameter und MIR-Spektren sind in Tabelle 4 dargestellt. Die Steigung und das Bestimmtheitsmaß im Diagramm zwischen vorhergesagten und Sollwerten des Bicarbonats betragen 0.702 und 0.820 und weisen damit auf eine eher dürftige Kalibrierung dieses Parameters hin.

In der VFA-Kalibrierung mit den Spektren der Presswasserproben nach zwei PLS-Komponenten ist kein funktioneller Zusammenhang zwischen Vorhersage- und Sollwerten festzustellen ($b_1=0.099$, $R^2=0.205$).

Die besten Modelle berechnen beide Algorithmen für die Prozessparameter Bicarbonat und NH₄-N. Die Steigung b_1 und das Bestimmtheitsmaß liegen im Mittel bei ca. 0.8. Sie entsprechen zwar einer

tendenziell schlechten Kalibrierung, sind jedoch deutlich größer als die der VFA-Modelle. Diese sind mit ca. 0.5 kleiner.

Auch der durchschnittliche RPD-Wert (1.4) weist auf eine schlechtere Kalibrierung der flüchtigen organischen Säuren hin. Der Grund hierfür ist die geringe Streuung in den Referenzdaten, die lediglich 1.4-mal so groß ist wie der Vorhersagefehler.

Bei den anderen beiden Prozessparametern be-

trägt diese durchschnittlich das Doppelte des Vorhersagefehlers und ist damit nur unwesentlich größer.

Eine sinnvolle Kalibrierung ist damit mit den vorliegenden Prozessdaten nicht möglich.

Neben der geringen Streuung der Referenzdaten ist die große Streuung in den Spektren der Dreifachmessungen ein wahrscheinlicher Grund für die schlechte Umsetzung der Regression der Daten.

Tabelle 4: Kenngrößen der Güte von Regressionsmodellen der Prozessparameter VFA, Bicarbonat und NH₄-N und Absorptionsspektren von Gärstoff- bzw. Presswasserproben. Es sind die Ergebnisse einer PLS1 und v-SVR mit dem vollständigen Datensatz (WZ=137) dargestellt.

Parameter	b ₁	R ²	RPD	RMSECV / g / l
PLS1				
VFA, Presswasser	0.099	0.205	1.2	0.253
VFA, Gärstoff	0.429	0.598	1.2	0.243
Bicarbonat, Presswasser	0.702	0.820	1.8	0.595
Bicarbonat, Gärstoff	0.809	0.892	2.2	0.477
NH ₄ -N, Presswasser	0.770	0.881	2.1	0.149
NH ₄ -N, Gärstoff	0.809	0.916	2.4	0.098
v-SVR				
VFA, Presswasser	0.376	0.225	1.1	0.284
VFA, Gärstoff	0.469	0.517	1.5	0.208
Bicarbonat, Presswasser	0.656	0.630	1.7	0.628
Bicarbonat, Gärstoff	0.805	0.789	2.2	0.480
NH ₄ -N, Presswasser	0.833	0.806	2.3	0.138
NH ₄ -N, Gärstoff	0.860	0.794	2.2	0.107

3.3 Untersuchung von Inline-Daten

Im Vergleich zwischen inline-gemessenen Absorptionsspektren mit Laborergebnissen von Presswasserproben kann festgestellt werden, dass die Grundstruktur in den Inline-Spektren wiedergefunden werden kann (vgl. Abbildung 4). Bei ca. 1620 und 1360 cm⁻¹ sind Absorptionsbanden des Hydrogencarbonats, bei 1460 und 1100 cm⁻¹ die Banden des Ammoniums und der Feststoffbestandteile erkennbar. Der wesentliche Unterschied zwischen diesen Spektren liegt zum einen im Verhältnis der Absorptionsbanden des Hydrogencarbonats zuei-

einander. Bei den regulär vermessenen Proben ist die Bande bei 1620 cm⁻¹ stets kleiner als bei 1360 cm⁻¹. Zum anderen driftet die Absorption unterhalb von 1000 cm⁻¹ in den negativen Bereich ab. Beide Effekte können in Spektren von synthetischen Proben beobachtet werden, bei denen sich die Temperatur zwischen Referenz- und Probenmessung unterscheidet. Dies ist bei Inline-Messungen ebenfalls der Fall. Als Referenz wird Leitungswasser eingesetzt, dessen Temperatur hauptsächlich von der Umgebungstemperatur abhängt. Der Gärstoff in der Leitung hat dabei annähernd Prozesstemperatur, die bei ca. 38 °C liegt.

Zusätzlich spielen Pumpvorgänge eine wichtige Rolle bei den gemessenen Spektren. Darauf deuten Messungen hin, die während der Förderung, bzw.

während eines Pumpenstillstands stattfinden. Der Grund dafür ist, dass durch die Pumpe frisches Material in die Leitung eingetragen wird, dass noch

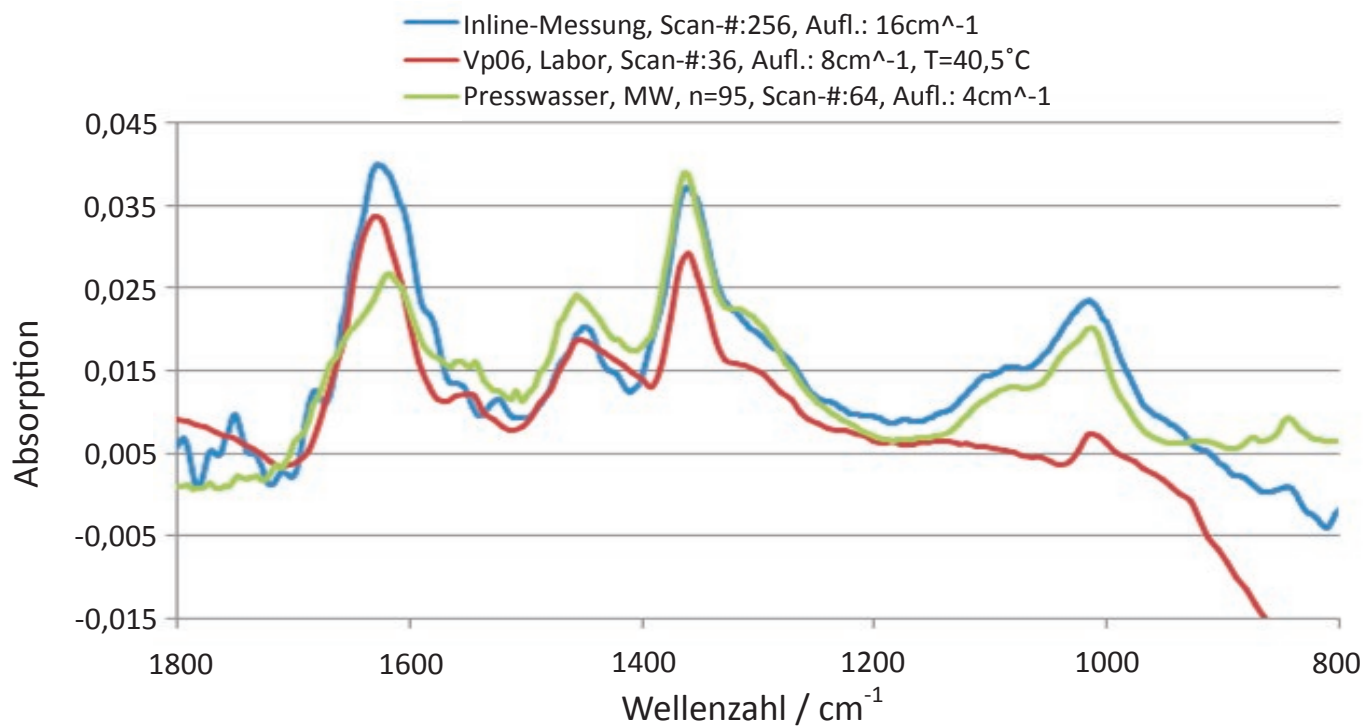


Abbildung 4: Vergleich des Absorptionsspektrums einer Inline-Messung mit der einer Presswasserprobe bei Raumtemperatur und einer synthetischen Probe bei 40 °C. Die Referenzmessung erfolgt unter Raumtemperatur, bzw. der Temperatur des Leitungswassers im Inline-Betrieb.

weitestgehend Prozesstemperatur besitzt.

Alles in allem unterliegen inline-gemessene Spektren einem stärkeren Rauschen als Laborergebnisse. Die Gründe hierfür sind ein längerer Lichtwellenleiter und ein weniger empfindlicher Detektor (DTGS anstelle von MCT). Da der Absorptionsbereich flüchtiger organischer Säuren besonders stark davon betroffen ist, erscheint es fraglich, ob der VFA-Parameter mit dem derzeitigen Messsystem quantitativ erfasst werden kann. Es kann daher ggf. sinnvoller sein, die Vorhersage auf bestimmte Prozesszustände zu begrenzen ohne entsprechende Konzentrationsangaben zu machen.

4 Zusammenfassung

Die MIR-Absorptionsspektren von Fermenterproben realer Biogasanlagen werden durch Bindungsschwingungen innerhalb von Hydrogencarbonat-,

Ammonium-Molekülen sowie Molekülen der Salze organischer Säuren verursacht. Weiterhin können die Feststoffanteile im Fermentermaterial detektiert werden. Als ein heterogen vorliegender Bestandteil erhöhen sie die Varianz in den Spektren und erschweren dadurch als Probenmatrix die Ergebnisauswertung. Anhand einer quantitativen Analyse gespickter Fermenterproben kann gezeigt werden, dass die Probenbestandteile im direkten Zusammenhang mit den Prozessparametern Bicarbonat, VFA und $\text{NH}_4\text{-N}$ stehen.

Entsprechende Kalibriermodelle ermöglichen es bedingt diese Parameter in unbekanntenen Proben vorherzusagen. Der Einfluss der Matrix als Störkomponente spielt dabei eine wichtige Rolle. Die Vorhersagefehler der Kreuzvalidierung sind mit durchschnittlich 0.38 (VFA), 0.30 (Bicarbonat) und 0.14 g/l ($\text{NH}_4\text{-N}$) mit dem Niveau veröffentlichter Literaturergebnisse vergleichbar.

Reale Fermenterproben weisen bezüglich der Prozessparameter eine geringe Schwankungsbreite auf. Analog dazu ist die Varianz innerhalb gemessener Spektren klein, so dass es mit dem Labor-Messsystem nicht möglich ist, qualitativ hochwertige Kalibriermodelle anhand vorliegender Daten zu berechnen.

Die untersuchten Regressionsmethoden liefern für alle Datensätze ähnliche Ergebnisse. Dabei erweist sich die PLS1 als eine visuell interpretierbare Regressionstechnik, die einfach in ihrer Handhabbarkeit ist. Wesentlich komplexer in der Anwendung und frei von grafisch darstellbaren Zusammenhängen ist hingegen die v-SVR. Eine Überanpassung des Algorithmus an die Trainingsdaten ist bei dieser Methode schwerer zu erkennen.

Erste inline-gemessenen Spektren unterliegen vor allem bei höheren WZ einem starken Rauschen. Temperaturschwankungen infolge von Pumpvorgängen stellen den größten Einflussfaktor zwischen kurz aufeinanderfolgenden Messungen im Inline-Betrieb dar. Vor allem auf die quantitative Auswertung des VFA-Wertes kann eine Temperaturänderung, die durch das Kalibriermodell nicht berücksichtigt wird, einen großen Einfluss haben.

Referenzen

- Anderson, G. K. & Yang, G. (1992): Determination of bicarbonate and total volatile acid concentration in anaerobic digesters using a simple titration. *Water Environment Research*, Issue 64, pp. 53-59.
- Brereton, R. (2000): Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry. *Analyst*, Issue 125, pp. 2125-2154.
- Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (2010): Leitfaden Biogas – Von der Gewinnung zur Nutzung: http://mediathek.fnr.de/downloadable/download/sample/sample_id/240/ (10.03.2012)
- Haake, C.; Landgrebe, D.; Scheper, T. & Rhiel, M. (2009): Online-Infrarotspektroskopie in der Bioprozessanalytik. *Chemie Ingenieur Technik*, Issue 81, pp. 1385-1396.
- Jacobi, F.; Moschner, C. R. & Hartung, E. (2011): Use of near infrared spectroscopy in online-monitoring of feeding substrate quality in anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, Issue 102, pp. 4688-4696.
- Karoui, R.; Downey, G. & Blecker, C. (2010): Mid-Infrared Spectroscopy Coupled with Chemometrics: A Tool for the Analysis of Intact Food Systems and the Exploration of Their Molecular Structure-Quality Relationships – A Review. *Chem. Rev.*, Issue 110, pp. 6144-6168.
- Kessler, R. (2006): *Prozessanalytik*. 1. Aufl. Hrsg. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Kessler, W. (2007): *Multivariate Datenanalyse*. 1. Aufl. Hrsg. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Lourenco, N. D. et al. (2012): Bioreactor monitoring with spectroscopy and chemometrics: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Issue 404, pp. 1211-1237.
- Madsen, M.; Holm-Nielsen, J. B. & Esbensen, K. H. (2011): Monitoring of anaerobic digestion processes: A review perspective. *Renewable and Sust. Energy Reviews*, Issue 15, pp. 3141-3155.
- Spanjers, H. et al. (2006): Implementation of in-line infrared monitor in full-scale anaerobic digestion process. *Water Science & Technology*, Issue 53, pp. 55-61.
- Steyer, J. P. et al. (2002): On-line measurements of COD, TOC, VFA, total and partial alkalinity in anaerobic digestion processes using infra-red spectrometry. *Water Science and Technology*, Issue 45, pp. 133-138.
- Stockl, A. & Oechsner, H. (2012): Near-infrared spectroscopic online monitoring of process stability in biogas plants. Issue 12, pp. 295-305.
- Williams, P. (kein Datum): The application of simple statistics in grains research: projekt.sik.se/traditionalgrains/review/Oral%20presentation%20PDF%20files/Williams.pdf (10.07.13)
- Wolf, C. et al. (2011): Predicting organic acid concentration from UV/vis spectrometry measurements - A comparison of machine learning techniques. *Transactions of the Institute of Measurement and Control*, Issue 0, pp. 1-11.
- Wolf, D.; Canstein, H. & Schröder, C. (2011): Optimisation of biogas production by infrared spectroscopy-based process control. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, Issue 3, pp. 625-632.