




Wie viel Biogas steckt in Pflanzen?

Abschluss-Symposium
des Biogas Crops Network (BCN)
Potsdam, 7. Mai 2009



Gefördert durch:



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Mit Unterstützung durch:



Bornimer Agrartechnische Berichte
Heft 68
Potsdam-Bornim 2009

Einsatz von mathematischen Prozessmodellen zur Optimierung des anaeroben Abbauprozesses

Application of mathematical models for optimization of the anaerobic digestion process

Tito Gehring¹, Manfred Lübken², Konrad Koch², Harald Horn², Marc Wichern¹

¹Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft und Umwelttechnik, Ruhr-Universität Bochum, Universitätsstraße 150, 44780 Bochum, Germany,

E-Mail: siwawi@ruhr-uni-bochum.de

²Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft, Technische Universität München, Am Coulombwall, 85748 Garching, Germany,

E-mail: wga@bv.tum.de

Kurzfassung: Die Veröffentlichung beschreibt Ergebnisse der Modellierung des meso- und thermophilen anaeroben Abbaus zweier landwirtschaftlicher Substrate (Grassilage und Roggenganzpflanzensilage) mit dem Anaerobic Digestion Model No. 1. Neben der Modellkalibrierung anhand von detaillierten Messdaten des Zulaufs, des Gärrests, der Gaszusammensetzung und des Gasflusses werden innovative Methoden zur Kalibrierung und Identifikation maßgebender biochemischer Modellparameter vorgestellt. Nach erfolgreicher Kalibrierung des Modells wird der Einsatz des ADM 1 für die Prozesssteuerung von Anlagen beschrieben. Für die Steuerung kam ein Algorithmus auf Basis der Fuzzy-Logic zur Anwendung.

Schlüsselwörter: Mathematische Modellierung, ADM1, Grassilage, Roggenganzpflanzensilage, Sensitivitätsanalyse, Parameteridentifikation, Genetischer Algorithmus, Prozesssteuerung, Fuzzy Logic

Abstract: *The paper describes the modeling results of mesophilic and thermophilic anaerobic degradation of two agricultural substrates (grass and rye silages) with the Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1). Linked with the model's calibration through detailed experimental measurements from input data, gas composition and gas production innovative methods for estimation and identification of key model parameters are presented. After successful model calibration the utilization of the ADM1 as process control tool is described. For control of anaerobic digestion a fuzzy-logic based algorithm was developed.*

Keywords: *Mathematical modeling, ADM1, grass silage, rye silage, sensitivity analysis, parameter identification, genetic algorithm, process control, fuzzy logic*

1 Einleitung

Seit dem Inkrafttreten des Erneuerbare Energien Gesetz (EEG) im Jahr 2000 erlebt die Biogasbranche einen starken Auftrieb, der sich insbesondere im Bau leistungsstarker Anlagen widerspiegelt. Aufgrund begrenzter Ressourcen im Bereich Rest- und Abfallstoffe, fiel der Fokus alsbald auf sogenannte Energiepflanzen, deren Kultivierung einzig der Biogasgewinnung dient. Daraus ergibt sich jedoch eine klare Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion. Nach Aussagen des FACHVERBANDES BIOGAS E.V. (2008) ist mit Stand 2008 mit etwa 3900 Biogasanlagen in Deutschland zu rechnen, die eine elektrische Leistung von etwa 1400MW haben. Durch die staatliche Förderung der Energie aus pflanzlicher Biomasse sind derzeit von wissenschaftlicher Seite u.a. Fragen zum Abbau cellulosehaltiger Bestandteile aus Roggen, Mais und Grasschnitt, zum Einsatz von Mischsubstraten zur kostengünstigen und repräsentativen Messdatenerfassung, zur Prozesssteuerung, zum Einsatz von Spurenelementen sowie generell zur Steigerung des Gasertrages zu beantworten.

Bis jetzt sind Publikationen zur anaeroben Monovergärung von Energiepflanzen noch selten. Die Forschungsergebnisse wurden beispielsweise für die Kovergärung von Rinder- und Schweinegülle veröffentlicht. NORDBERG & EDSTRÖM (2005) untersuchten die Kovergärung von Klee mit pasteurisiertem städtischem Abfall und LINDORFER *et al.* (2007) betrachteten die Substrate Schweinegülle, Mais, Weizen und landwirtschaftliche Rückstände aus der Zucker und Gemüseverarbeitung nach. AMON *et al.* (2007) untersuchten die Methanproduktion bei der anaeroben Vergärung von verschiedenen Energiepflanzen. GERIN *et al.* (2008) erforschten die Vergärung von Mais und Gras, LEHTOMÄKI *et al.* (2008) den anaeroben Abbau von Gras in ein- und zweistufigen Systemen. Weitere Publikationen zur Vergärung reiner Energiepflanzen wie Mais, Gras und Zuckerrübensilage sind unter anderem von DEMIREL & SCHERER (2008), PREISLER *et al.* (2007), SPECKMAIER *et al.* (2005) und WEILAND *et al.* (2007) zu finden. Bisher nur wenige Arbeiten sind zur Modellierung landwirtschaftlicher Biogasanlagen veröffentlicht worden. Analysen zur Behandlung und Modellierung von Rindergülle und Kohsubstraten sind von ANGELIDAKI *et al.* (1993, 1999), von AMON *et al.* (2007) für Gülle und Mais, von LÜBKEN *et al.* (2007) zu Gülle und landwirtschaftlichen Kosubstraten und von MYINT *et al.* (2008) für Rindergülle publiziert worden.

Neben der Kalibrierung des ADM 1 (BATSTONE *et al.* 2002) u.a. mit einem genetischen Algorithmus für Grassilage und Roggenganzpflanzensilage, werden nachfolgend zusätzliche Hinweise zur Sensitivität des ADM 1 und zur Identifizierbarkeit der biochemischen Parameter gegeben. Zudem werden verschiedene Szenarien vorgestellt, bei denen eine Prozesssteuerung mit Hilfe der Fuzzy Logic zur Anwendung kommt.

2 Material und Methoden

2.1 Untersuchte Anlagen

Untersuchung der Fermentation von Grassilage

Analysen der Grassilage und der Reaktorbiomasse wurden durch das Institut für Landtechnik und Tierhaltung der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft in Freising (ILT) durchgeführt (siehe Andrade et al. im gleichen Tagungsband). Die 36-Liter-Reaktoren wurden täglich mit behandelter (heterofermentativ) und unbehandelter Silage gefüttert. Die Reaktoren wurden bei 38°C unter mesophilen Bedingungen betrieben. Die Raumbelastung der einzelnen Reaktoren schwankte zwischen 0,3 und 2,5 kgVS/(m³ *d) mit einer durchschnittlichen CSB-Last von 40 gCSB/d. Die maximale Gasproduktion war 35 L/d, mit einem Methangehalt zwischen 50-60% des trockenen Biogases. Durchschnittliche spezifische Gasproduktion war 600 L/kgVS; der pH-Wert wurde zu 8.0 gemessen.

Untersuchung der Fermentation von Roggenganzpflanzensilage

Die Anlage, die Grundlage für die vorgestellte Modellierung ist, wurde vom ATB in Bornim (siehe Klocke, Schönberg und Linke im gleichen Tagungsband) betrieben. Im Rahmen des Verfahrens wurde ein erster Hydrolysereaktor im Einstau und im Perkulationsverfahren betrieben. Nach Speicherung des Hydrolysats wird das flüssige Substrat dem Anaerobfilter zugeführt, der Schwerpunkt der beschriebenen Modellierung mit dem ADM 1 ist. Der Anaerobfilter mit einer Wasserphase von 32L ist mit dem Füllmaterial Bioflow40 gefüllt (390 Partikel). Das Material hat eine spezifische Oberfläche von 305 m²/m³. Modelltechnisch wurden die Biofilmkörper mit der Software AQUASIM (REICHERT et al. 1998) abgebildet, so dass der Biofilmaustrag und die Diffusion der gelösten Substrate in den Film simuliert werden konnten. Es wurde von einer minimalen Biofilmdicke von 50 µm ausgegangen. Der Biomassenabtrag wurde mit nachfolgender Gleichung berechnet:

$$\frac{dL_F}{dt} = k_D \cdot \rho_F \cdot (L_F - L_{F,Base})^3$$

Wenn der Hydrolysereaktor thermophil betrieben wird, liefert der Anaerobfilter im mesophilen Betrieb Gaserträge von etwa 410L/kg_{OS}. Der Methangehalt des Gases liegt im Filter bei 75-80%.

2.2 Anaerobic Digestion Model No. 1

Zur Vereinheitlichung der mathematischen Beschreibung des Anaerobprozesses wurde im Jahre 1997 die IWA-Task-Group on Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes gegründet, aus deren Arbeit das Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM 1) hervorging. Das ADM 1 ist ein hoch komplexes Modell, das durch 19 biochemische Stoffumwandlungsprozesse und 24 Stoffparameter charakterisiert wird. Zusätzlich zu den genannten Prozessen und Parametern sind 6 Prozesse berücksichtigt, die die Dissoziati-

ongleichgewichte der organischen Säuren, des Ammoniumstickstoffs und des Bikarbonats beschreiben. Drei weitere Prozesse beschreiben die Strippung von Methan, Kohlendioxid und Wasserstoff, aus denen der Gasfluss errechnet wird. Mit Hilfe einer Ladungsbilanz kann letztendlich der pH-Wert in der flüssigen Phase bestimmt werden.

Das ADM 1 zeichnet sich durch einen hohen Detailgrad besonders bei der Beschreibung der Umsatzprozesse organischer Säuren (Essig-, Propion-, Butter- und Valeriansäure) aus und kann, sofern Messdaten u.a. zu den organischen Säuren vorliegen, erfolgreich im Bereich einer Prozesssteuerung von Anlagen eingesetzt werden. Neben der CSB- und Stickstoffbilanz wird auch eine Kohlenstoffbilanz berücksichtigt, die u.a. maßgebend für die Berechnung der ausgestripten Menge von CO₂ ist. Für die durchgeführten Berechnungen wurden die Programme AQUASIM (REICHERT 1998) und SIMBA 4.2 (2005) verwendet.

2.3 Zulauffraktionierung

Da bei landwirtschaftlichem Substrat in starkem Maße Frischmasse und organische Trockensubstanz gemessen werden, wurden diese Daten über Korrelationen in den CSB überführt. Zusätzlich kommt der korrekten CSB-Fraktionierung des Zulaufs erhebliche Bedeutung bei, da sie im Modell ganz erheblich den errechneten Gasertrag bestimmt. Es gelten die folgenden Gleichungen:

$$X_{Pr} = (FM \cdot TS \cdot i_{CSB/TS}) \cdot RP \quad [\text{kg}_{CSB}/\text{d}]$$

$$X_{Li} = (FM \cdot TS \cdot i_{CSB/TS}) \cdot RL \quad [\text{kg}_{CSB}/\text{d}]$$

Beide Parameter, Proteine X_{Pr} (kg_{CSB}/d) und Fette X_{Li} (kg_{CSB}/d), hängen von der Frischmasse FM (kg_{FM}/d), dem TS (%) dem Rohproteingehalt RP (% TS) und dem Rohfettgehalt RL (% TS) ab. Die Berechnung der Kohlenhydrate X_{CH} (kg_{CSB}/d) und inerten Materials X_I (kg_{CSB}/d) ist komplexer und basiert auf zusätzlichen Informationen aus der Van-Soest-Analyse (VAN SOEST & WINE 1967).

$$X_I = (FM \cdot TS \cdot i_{CSB/TS}) \cdot (ADL + (ADF - ADL)_{\text{nicht_abb}}) \quad [\text{kg}_{CSB}/\text{d}]$$

Um das inerte Material zu quantifizieren sind Messdaten zu ADL (Acid detergent lignin) und ADF (Acid detergent fibre) notwendig, die Lignin- und Cellulosegehalt beschreiben.

$$X_{CH} = (FM \cdot TS \cdot i_{CSB/TS}) \cdot [(RF + Nfe) - (ADL + (ADF - ADL)_{\text{nicht_abb}})] \quad [\text{kg}_{CSB}/\text{d}]$$

Rohfasergehalt RF (% TS) und Nfe (% TS) repräsentieren die gesamten Kohlenhydrate, wohingegen der hintere Teil der Gleichung den inerten Teil und die nicht abbaubare Cellulose beschreibt (ADF-ADL). Die oben genannten Gleichungen beschreiben die Aufschlüsselung des partikulären CSB, wünschenswert sind weitere Messdaten zu eventuell gelöst vorliegenden Substanzen.

2.4 Sensitivitätsanalyse und genetischer Algorithmus

Im Rahmen dieser Veröffentlichung werden auch Ergebnisse verschiedener Sensitivitätsuntersuchungen zu dem Einfluss der biochemischen Parameter vorgestellt. Basierend auf der Arbeit von KIM et al. (2006) wird die sogenannte SVM-Slope-Technik für stationäre Bedingungen angewendet. Die in KIM et al. (2006) beschriebene Sensitivitätsanalyse bezieht sich auf das Belebtschlammverfahren. In dieser Arbeit wird das Verfahren für die Modellierung anaerober Verfahren umgewandelt, um deren sensitive Parameter zu ermitteln. Grundlage für die Auswertung der Sensitivität sind die folgenden zwei Gleichungen, bei denen EQ ein Qualitätsindex ist, der sich auf die kalibrierten biochemischen Parameter und ausgewählte Ablaufwerte des kalibrierten Modelles bezieht.

$$EQ = \beta_{x1} \cdot X_{e,1} + \beta_{x2} \cdot X_{e,2} + \dots + \beta_{xn} \cdot X_{e,n},$$

wobei X_e die Ablaufkonzentrationen verschiedener Stoffe sind und β_x Gewichtungsfaktoren, die einzelne Ablaufkonzentrationen stärker gewichten als andere. Der Sensitivitätsindex ΔEQ resultiert aus Berechnungen, bei denen jeder biochemische Modellparameter, dessen Sensitivität untersucht werden soll, schrittweise um 10% verändert wird (Ref: bezieht sich auf die kalibrierte Referenzsimulation, Var: auf den variierten Parameter).

$$\begin{aligned} \Delta EQ \cdot t = & \beta_{orgA} \frac{|orgA_{Ref,e} - orgA_{Var,e}|}{orgA_{Ref,e}} + \beta_{TS} \frac{|TS_{Ref,e} - TS_{Var,e}|}{TS_{Ref,e}} + \beta_{CH_4} \frac{|CH_4 \%_{Ref} - CH_4 \%_{Var}|}{CH_4 \%_{Ref}} \\ & + \beta_{CO_2} \frac{|CO_2 \%_{Ref} - CO_2 \%_{Var}|}{CO_2 \%_{Ref}} + \beta_{H_2} \frac{|H_{2Ref} - H_{2Var}|}{H_{2Ref}} + \beta_{gasflow} \frac{|q_{gasfluss,Ref} - q_{gasfluss,Var}|}{q_{gasfluss,Ref}} \end{aligned}$$

Im Rahmen der Kalibrierung biochemischer Parameter des ADM 1 für die Anwendung bei Grassilage wurde zudem ein genetischer Algorithmus verwendet. Auf die Ergebnisse wird hier nicht im Detail eingegangen. Genetische Algorithmen sind leistungsfähige Methoden, die Konzepte biologischer Entwicklungsprozesse, wie Vererbung, Mutation und Selektion auf die Lösung mathematischer Probleme anwenden. Für diese hier vorgestellte Arbeit, die einen genetischen Algorithmus aus der Toolbox 1.0.1 von Matlab 7.0 verwendet, wurden 5 kinetische Parameter des ADM 1 durch den GA optimiert. Jede mögliche einzelne Antwort des GA, ergab somit Werte für die 5 biochemischen Parameter, die dann verwendet wurden, um die einen Simulationslauf durchzuführen. Letztendlich sind 1000 Simulationsläufe für die Parameteroptimierung durchgeführt worden. Die Qualität der Simulation wurde mit nachfolgender Fitnessfunktion bewertet:

$$Fitness \text{ Funktion} = Minimize \left(\sum_{j=1}^N (\log(X_{ij,exp}) - \log(Y_{ij,sim}))^2 \right)$$

wobei N die Anzahl der gemessenen Datenpunkte eines jeden Parameters, X die Messdaten und Y die Simulationsergebnisse sind.

2.6 Fuzzy Logic

Die Implementierung der Prozesssteuerung erfolgte in derselben Softwareumgebung in der auch das ADM1 vorlag. Zur Anwendung kam ein Softwarepaket bestehend aus Matlab, Simulink und Simba.

Mit Hilfe der Fuzzy Logic wurden Regeln aufgestellt, die bei Eintreten des jeweiligen Ereignisses aktiviert werden. Im Rahmen dieser Untersuchung erfolgte die Implementierung der Fuzzy Logic Steuerung rein virtuell, das heißt innerhalb des Simulationsmodells. Die Regelung des anaeroben Prozesses erfolgte durch die Formulierung von Wenn-Dann-Bedingungen.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Zulauffraktionierung

Die richtige Zulauffraktionierung des CSB spielt im ADM 1 eine große Rolle. Sie hat beispielsweise maßgebenden Einfluss auf die Gaszusammensetzung bzw. die Freisetzung von Stickstoff im Zuge der Abbauprozesse. Wichtige Messdaten, die für die Zulauffraktionierung des CSB im ADM 1 herangezogen werden können, sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 1: Messwerte zur Charakterisierung der Zulaufsubstrate

Parameter	Einheit	Grassilage		Roggenganzpflanzensilage
		unbehandelt	heteroferment. behandelt	
TS	[%]	25.9	23.2	34,7
CSB	[kg/m ³]	441	345	369
VFA _{total}	[g/m ³]	11563	15671	8550
pH	[-]	4.6	4.9	4,0
NH ₄ -N*	[g/m ³]	11191	8857	-
Rohprotein RP*	[% TS]	15.1*	15.1*	-
Rohfaser RF*	[% TS]	31.9*	31.9*	-
Rohfett RL*	[% TS]	1.5*	1.5*	-
NfE*	[% TS]	41.8*	41.8*	-
NDF*	[% TS]	62.9*	62.9*	58,2
ADF*	[% TS]	38.0*	38.0*	40,3
ADL*	[% TS]	34.2*	34.2*	7,1

*SPECKMAIER *et al.* (2005)

Die Messwerte der **Tabelle 1** wurden genutzt, um die CSB-Zulauffraktionierung im ADM1 gemäß Kapitel 2.3 festzulegen. Für das Bioleaching-Verfahren wurde der Abbau des gelösten Substrats im Biofilmreaktor modelliert. U.a. wegen der Abbildung der Diffusionsprozesse von der Wassersphase in den Film, kam der gelösten Fraktion für diesen Prozess besondere Bedeutung zu. Die nachfolgende Tabelle fasst die gesamte sich ergebende CSB-Fraktionierung partikulären und gelösten organischen Materials zusammen.

Tabelle 2: Zulauffraktionierung der gesamten CSB-Fraktion im ADM 1 nach dem Desintegrations-schritt unter Berücksichtigung der Messdaten der gelösten CSB-Anteile für die untersuchten Substrate

Parameter	Beschreibung	Einheit	Grassilage		Roggenganz- pflanzensilage
			unbeh.	heterof.	
f_{Si}	Inerter gel. CSB	% CSB _{ges}	2,4	2,4	1,2
f_{Sac}	Essigsäure	% CSB _{ges}	2,6	3,9	25,4
f_{Sfa}	Langkettige Fettsäuren	% CSB _{ges}	0,0	0,0	0,7
f_{Ssu}	Monosaccharide	% CSB _{ges}	0,0	0,0	24,8
f_{Saa}	Aminosäuren	% CSB _{ges}	0,0	0,0	6,3
f_{Spro}	Propionsäure	% CSB _{ges}	0,0	1,0	3,5
f_{Xi}	Inerter partik. CSB	% CSB _{ges}	30,9	30,1	15,3
f_{Xpr}	Proteine	% CSB _{ges}	14,7	14,3	0
f_{Xli}	Fette	% CSB _{ges}	1,5	1,4	0
f_{Xch}	Kohlenhydrate	% CSB _{ges}	47,9	46,8	0
f_{bu}	Buttersäure	% CSB _{ges}	-	-	1,5
f_{va}	Valeriansäure	% CSB _{ges}	-	-	0,2

3.2 Modellkalibrierung

Nachfolgend sind die kalibrierten Parameter des ADM 1 zusammengefasst.

Tabelle 3: Kalibrierte Parameter des ADM 1 für landwirtschaftliches Substrat (Teil 1)

Parameter	Einheit	Roggen- silage	Grassilage meso.	Grassilage thermophil	Prozess
Hydrolyse & Desintegration					
k_{dis}	d^{-1}	0,5	0,26	1,0	Desintegration
$k_{hyd,CH}$	d^{-1}	10	10	-	Hydrolyse Kohlenhydrate
k_{hyd_PR}	d^{-1}	10	10	-	Hydrolyse Proteine
k_{hyd_LI}	d^{-1}	10	10	-	Hydrolyse langk. Fettsäuren
Sonstiges					
k_{dec}	d^{-1}	0,02	0,02	0,04	Decayrate der Biomassen
$K_{S,IN}$	$kMol\ m^{-3}$	1×10^{-4}	1×10^{-4}	1×10^{-4}	Halbsättigungskonzentration NH_3
$pH_{ULacet/acid}$	-	8,5	8,5	8,5	Obere Grenze $pH_{Hemm,50\%}$
$pH_{LLacet/acid}$	-	4	4	4	Untere Grenze $pH_{Hemm,50\%}$
Zuckerfermentation					
$k_{m,su}$	$g_{CSB}g_{CSB}^{-1}d^{-1}$	30	30	70	Aufnahmerate
$K_{S,su}$	$kg_{CSB}\ m^{-3}$	0,5	0,5	1,0	Halbsättigungskonzentration
Y_{su}	$g_{CSB}g_{CSB}^{-1}$	0,10	0,10	0,10	Ertragskoeffizient
Aminosäurenfermentation					
$k_{m,aa}$	$g_{CSB}g_{CSB}^{-1}d^{-1}$	50	50	70	Aufnahmerate
$K_{S,aa}$	$kg_{CSB}\ m^{-3}$	0,3	0,3	0,3	Halbsättigungskonzentration
Y_{aa}	$g_{CSB}g_{CSB}^{-1}$	0,08	0,08	0,08	Ertragskoeffizient
Fettsäurenoxidation					
$k_{m,fa}$	$g_{CSB}g_{CSB}^{-1}d^{-1}$	6	6	10	Aufnahmerate
$K_{S,fa}$	$kg_{CSB}\ m^{-3}$	0,4	0,4	0,4	Halbsättigungskonzentration
Y_{fa}	$g_{CSB}g_{CSB}^{-1}$	0,06	0,06	0,06	Ertragskoeffizient
$K_{I,H_2,fa}$	$kg_{CSB}\ m^{-3}$	5×10^{-6}	5×10^{-6}	5×10^{-6}	Inhibitionskonstante H_2
Butters.-/Valerians.fermentation					
$k_{m,c4+}$	$g_{CSB}g_{CSB}^{-1}d^{-1}$	35	20	30	Aufnahmerate
$K_{S,c4+}$	$kg_{CSB}\ m^{-3}$	0,3	0,3	0,3	Halbsättigungskonzentration
Y_{c4+}	$g_{CSB}g_{CSB}^{-1}$	0,06	0,06	0,06	Ertragskoeffizient
$K_{I,H_2,c4+}$	$kg_{CSB}\ m^{-3}$	1×10^{-4}	$0,54 \times 10^{-7}$	$1,56 \times 10^{-6}$	Inhibitionskonstante H_2
Oxidation Propionsäure					
$k_{m,pro}$	$g_{CSB}g_{CSB}^{-1}d^{-1}$	3,8	13	23,3	Aufnahmerate
$K_{S,pro}$	$kg_{CSB}\ m^{-3}$	0,1	0,1	0,3	Halbsättigungskonzentration
Y_{pro}	$g_{CSB}g_{CSB}^{-1}$	0,04	0,04	0,05	Ertragskoeffizient
$K_{I,H_2,pro}$	$kg_{CSB}\ m^{-3}$	$3,5 \times 10^{-6}$	$0,48 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-6}$	Inhibitionskonstante H_2
Acetoclastische Methanogenese					
$k_{m,ac}$	$g_{CSB}g_{CSB}^{-1}d^{-1}$	17,9	8	16	Aufnahmerate
$K_{S,ac}$	$kg_{CSB}\ m^{-3}$	0,30	0,15	0,02	Halbsättigungskonzentration
Y_{ac}	$g_{CSB}g_{CSB}^{-1}$	0,05	0,05	0,05	Ertragskoeffizient
$pH_{UL\ ac}$	-	8,5	8,5	8,5	Obere Grenze $pH_{Hemm,50\%}$
$pH_{LL\ ac}$	-	6	6	6	Untere Grenze $pH_{Hemm,50\%}$
K_{I,NH_3}	$kMol\ m^{-3}$	0,005	0,0084	0,0011	Inhibitionskonstante NH_3
Hydrogenotrophe Methanogenese					
k_{m,h_2}	$g_{CSB}g_{CSB}^{-1}d^{-1}$	27,2	35	35	Aufnahmerate
K_{S,h_2}	$kg_{CSB}\ m^{-3}$	3×10^{-5}	$4,2 \times 10^{-5}$	$7,75 \times 10^{-4}$	Halbsättigungskonzentration
Y_{h_2}	$g_{CSB}g_{CSB}^{-1}$	0,06	0,06	0,06	Ertragskoeffizient
$pH_{UL\ h_2}$	-	8,5	8,5	8,5	Obere Grenze $pH_{Hemm,50\%}$
$pH_{LL\ h_2}$	-	5	5	5	Untere Grenze $pH_{Hemm,50\%}$

Tabelle 4: Kalibrierte Parameter des ADM 1 für landwirtschaftliches Substrat (Teil 2)

Parameter	Einheit	Roggen-silage	Grassilage mesophil	Grassilage thermophil	Beschreibung
Stöchiometrische Faktoren					
$f_{SI,xc}$	-	0,025	0,025	0,025	Gelöst inert aus Kompositmaterial
$f_{XI,xc}$	-	0,032	0,317	0,317	Partikulär inert Kompositmaterial
$f_{CH,xc}$	-	0,512	0,492	0,492	Kohlenhydrate aus Kompositmaterial
$f_{PR,xc}$	-	0,131	0,151	0,151	Proteine aus Kompositmaterial
$f_{LI,xc}$	-	0,015	0,015	0,015	Langk. Fetts. aus Kompositmaterial
$f_{FA,li}$	-	0,95	0,95	0,95	Kurzk. Fetts. aus langk. Fettsäuren
$f_{H2,su}$	-	0,19	0,19	0,19	Wasserstoff aus Zucker
$f_{BU,su}$	-	0,13	0,13	0,13	Buttersäure aus Zucker
$f_{PRO,su}$	-	0,27	0,27	0,27	Propionsäure aus Zucker
$f_{AC,su}$	-	0,41	0,41	0,41	Essigsäure aus Zucker
$f_{H2,aa}$	-	0,06	0,06	0,06	Wasserstoff aus Aminosäuren
$f_{VA,aa}$	-	0,23	0,23	0,23	Valeriansäure aus Aminosäuren
$f_{BU,aa}$	-	0,26	0,26	0,26	Buttersäure aus Aminosäuren
$f_{PRO,aa}$	-	0,05	0,05	0,05	Propionsäure aus Aminosäuren
$f_{AC,aa}$	-	0,04	0,04	0,04	Essigsäure aus Aminosäuren
$f_{H2,fa}$	-	0,30	0,30	0,30	Wasserstoff aus Zucker
$f_{AC,fa}$	-	0,70	0,70	0,70	Essigsäure aus Zucker
Stickstoffgehalte			Stickstoffgehalte		
N_{XC}	Mol _{NgCSB} ⁻¹	0,0009	0,0011	0,0011	Kompositmaterial
N_{XI}	Mol _{NgCSB} ⁻¹	0	0	0	Inertmaterial
N_{AA}	Mol _{NgCSB} ⁻¹	0,007	0,007	0,007	Aminosäuren und Proteine
$N_{XCH, XLI}$	Mol _{NgCSB} ⁻¹	0	0	0	Kohlenhydrate und Fette
N_{SI}	Mol _{NgCSB} ⁻¹	0	0,001	0,001	Gelöstes Inertmaterial
N_{BM}	Mol _{NgCSB} ⁻¹	0,00571	0,00625	0,00625	Biomasse
Kohlenstoffgehalte			Kohlenstoffgehalte		
C_{XC}	Mol _{cGCSB} ⁻¹	0,0279	0,0279	0,0279	Kompositmaterial
C_{XI}, C_{SI}	Mol _{cGCSB} ⁻¹	0,03	0,03	0,03	Inertmaterial
C_{AA}, C_{XPR}	Mol _{cGCSB} ⁻¹	0,03	0,03	0,03	Aminosäuren und Protein
C_{XCH}	Mol _{cGCSB} ⁻¹	0,0313	0,0313	-	Kohlenhydrate
C_{XLI}	Mol _{cGCSB} ⁻¹	0,022	0,022	-	Langkettige Fettsäuren
C_{SU}	Mol _{cGCSB} ⁻¹	0,0313	0,0313	0,0313	Zucker
C_{FA}	Mol _{cGCSB} ⁻¹	0,0217	0,0217	0,0217	Kurzkettige Fettsäuren
C_{PRO}	Mol _{cGCSB} ⁻¹	0,0268	0,0268	-	Propionsäure
C_{VA}	Mol _{cGCSB} ⁻¹	0,024	0,024	-	Valeriansäure
C_{BU}	Mol _{cGCSB} ⁻¹	0,025	0,025	-	Buttersäure
C_{AC}	Mol _{cGCSB} ⁻¹	0,0213	0,0213	0,0213	Acetat
C_{ME}	Mol _{cGCSB} ⁻¹	0,0156	0,0156	0,0156	Methan
C_{BM}	Mol _{cGCSB} ⁻¹	0,0305	0,0313	0,0313	Biomasse

Es wird deutlich, dass einige Parameter zentrale Größen bei der Kalibrierung des ADM 1 sind. Hierzu gehört die Desintegrationsrate, die maßgebend den Gasfluss und die Dynamik des Gasflusses bestimmt. Daneben spielen drei weitere Größen eine wichtige Rolle bei der modelltechnischen Nachbildung der Fermentation von landwirtschaftlichen Substraten. Die Inhibitionskonstante K_{I,NH_3} beeinflusst die Hemmung des Essigsäureabbaus

durch Ammoniak. Sie ist bei den untersuchten Substraten in vielen Fällen um den Faktor 3-5 höher als bei der Fermentation von Belebtschlamm. Ergebnisse ähnliche Größenordnung sind von ANGELIDAKI *et al.* (1993) bei der Fermentation von Rindergülle und von FENG *et al.* (2006) bei der Vergärung von Schwarzwasser zu finden. Die Hemmkonstanten für Wasserstoff beim Propion- und Buttersäureabbau sind um bis zu zwei Größenordnungen geringer als das bei Belebtschlamm der Fall ist. Allerdings sind Informationen zur Hemmung durch Wasserstoff beim Abbau organischer Säuren, die auch biochemische Parameter belegt sind, nur selten zu finden (z.B. SIEGRIST *et al.* 2002 sowie SCHMIDT & AHRING 1993).

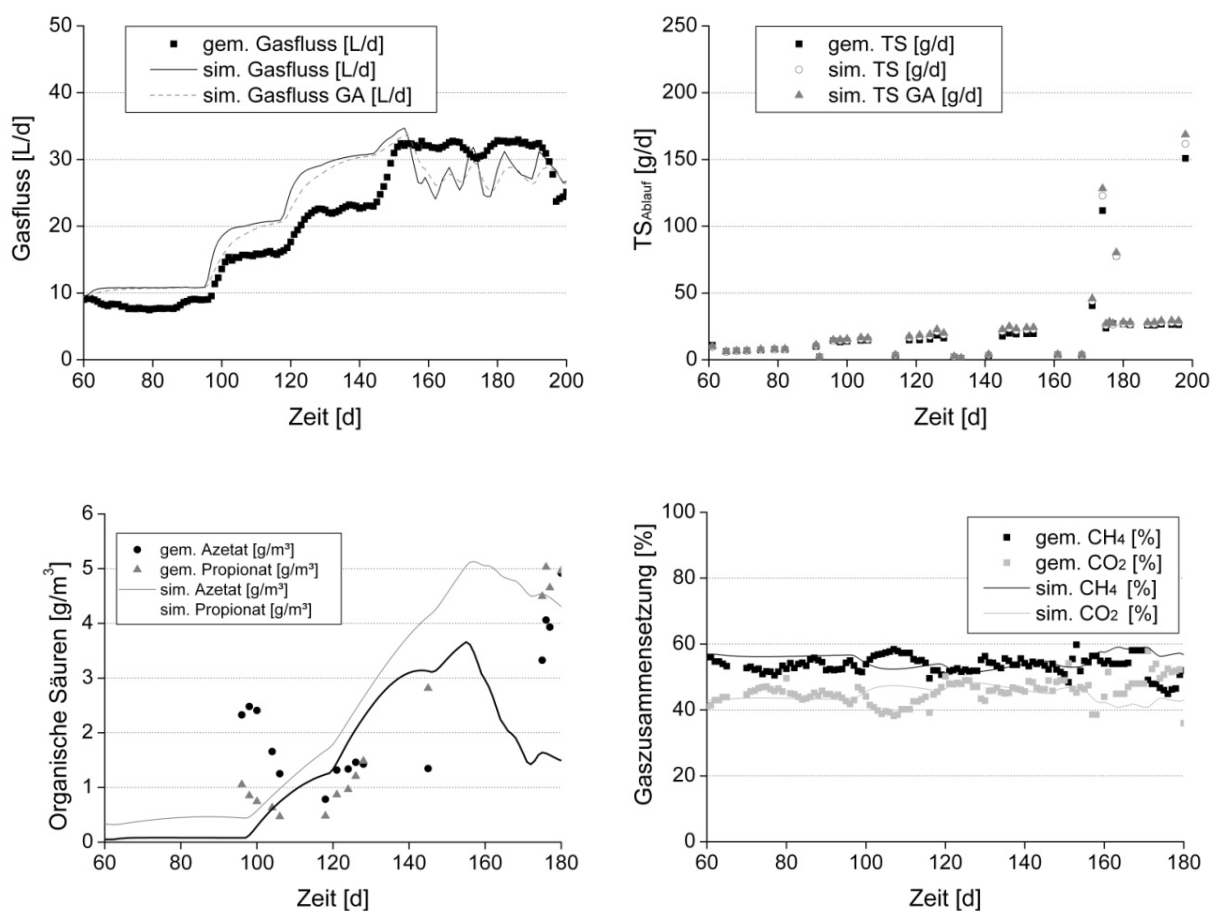


Bild 1: Exemplarische Ergebnisse der mesophilen (oben) und thermophilen Vergärung (unten) von Grassilage

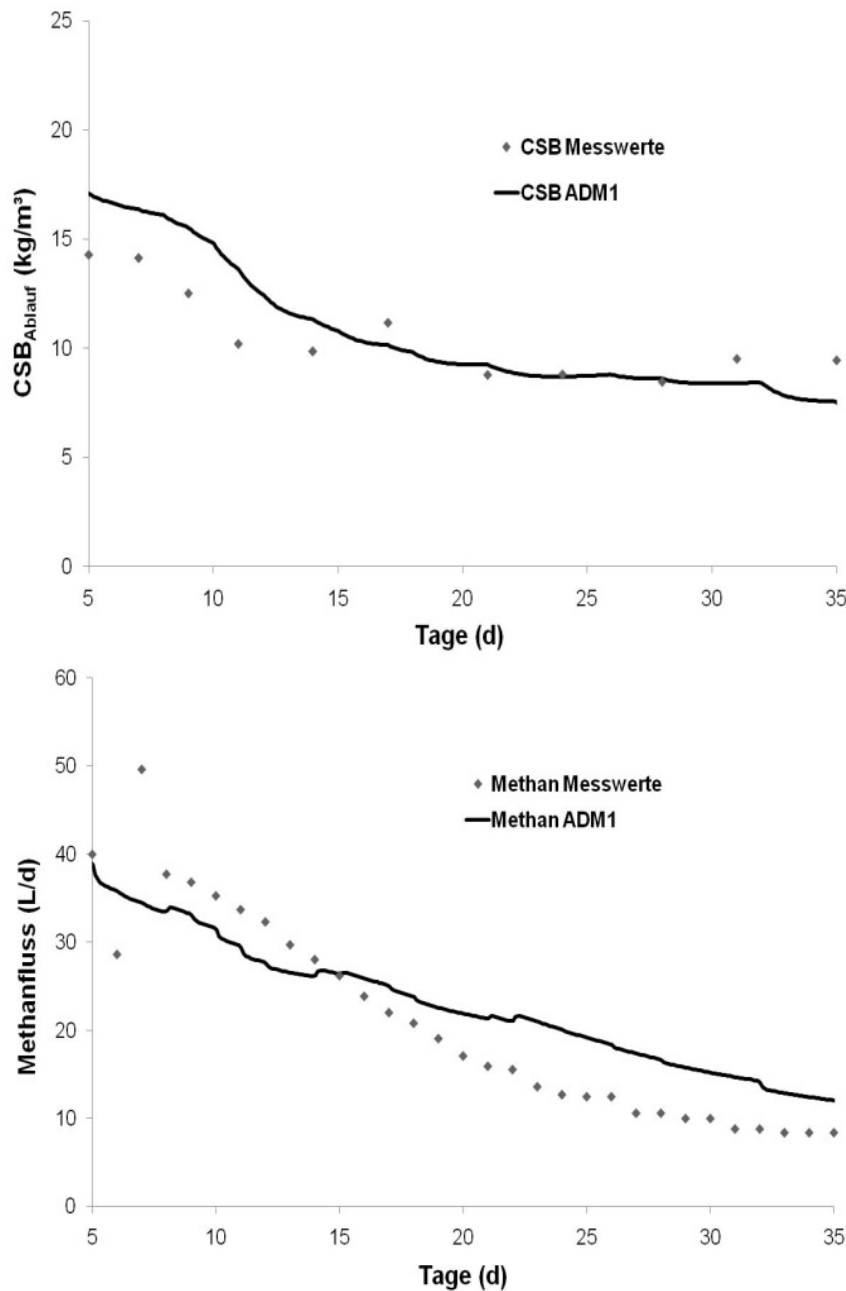


Bild 2: Exemplarische Ergebnisse der mesophilen Vergärung von Roggenganzpflanzensilage im anaeroben Filter

3.3 Genetischer Algorithmus

Für die Kalibrierung des ADM1 bei der mesophilen Vergärung von Grassilage kam ein genetischer Algorithmus zur Anwendung. Für die Bewertung der Simulationsergebnisse kam die in Abschnitt 2.4 beschriebene Fitnessfunktion zur Anwendung. Nach Anwendung des GA verbesserte sich der Qualitätsindex der Fitnessfunktion von 34,94 auf 28,30. Ein geringer Fitness-Faktor bedeutet, dass es nur geringe Abweichungen zwischen gemessenem und simuliertem Wert gibt. Die Verbesserung der Simulationsergebnisse bezog sich auf die Parameter Gasfluss, Wasserstoff, Essig-, Propion- und Buttersäure.

Tabelle 5: Summe der Fehlerquadrate [-], basierend auf dem Logarithmus der Messdaten und dem Logarithmus der Simulationsergebnisse

Parameter	Beschreibung	Manuelle Kalibrierung	GA
Q_{gas}	Gasfluss	1,59	1,21
CH_4	Methan	0,47	0,47
CO_2	Kohlendioxid	0,27	0,25
S_{ac}	Essigsäure	1,86	1,35
S_{pro}	Propionsäure	0,96	0,72
TS	Total Solids	0,15	0,22
HCO_3^-	Hydrogenkarbonat	0,17	0,16
S_{bu}	Buttersäure	0,03	0,01
H_2	Wasserstoff	29,62	23,91
Summe		34,94	28,30

Nur ein Parameter zeigte nach Anwendung des GA schlechtere Ergebnisse. Das war der Parameter TS, der rein visuell keine größere Veränderung zeigte, so dass die Modellergebnisse innerhalb der Messungenauigkeit der Parameter liegt. TS-Ablaufkonzentration und der Gasfluss sind umgekehrt abhängig von der Desintegrationskonstante k_{DIS} . Eine Verbesserung der Modellierung des Gasflusses führt so zu einer verminderten Genauigkeit bei der TS-Ablaufkonzentration. Dennoch kann die Anwendung des GA als sehr positiv bewertet werden, da auch die Abbildung der organischen Säuren besser gelang als mit der Handkalibrierung.

3.4 Sensitivitätsanalyse und Identifizierbarkeit

Sensitivitätsuntersuchungen sind bei mathematischen Modellen, die biochemische Abbauprozesse beschreiben sowohl für CSB-Zulauffraktionierung als auch für die biochemischen Parameter sinnvoll. Durch die Sensitivitätsuntersuchung kann die Kalibrierung des Modells erleichtert werden, aber was noch wichtiger ist, es gibt Hinweise darauf, welche Parameter und Einflüsse auch messtechnisch genauer bestimmt werden sollten. Exemplarisch werden einige Ergebnisse aus der Sensitivitätsanalyse für die mesophile und thermophile Fermentation von Grassilage dargestellt, für die 150 durchgeführte Simulationsläufe ausgewertet wurden.

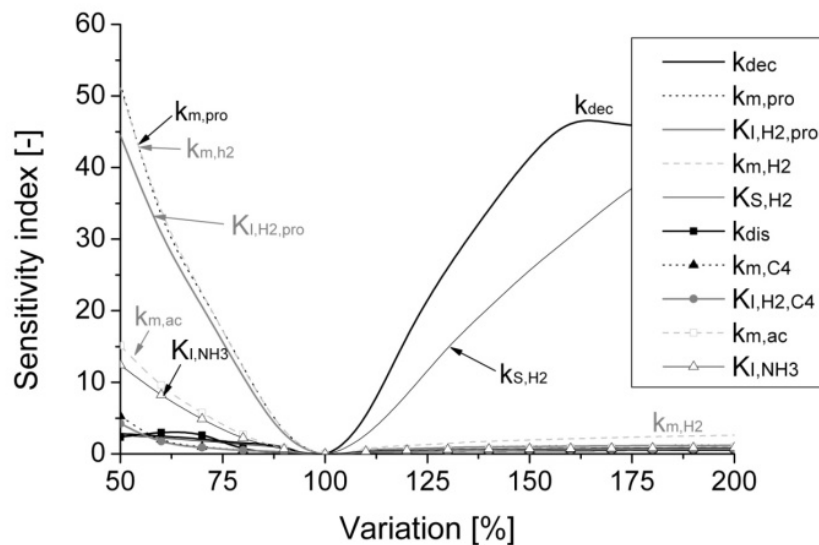


Bild 3: Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse nach der SVM-Slope-Technik für ausgewählte Parameter bei der anaeroben Vergärung von Grassilage

Besonders deutlich wird die starke Sensitivität der Sterberate der verschiedenen Biomassen k_{dec} , der Substrataufnahmeraten von Propionsäure und Wasserstoff, der Halbwertskonstante bei der Wasserstoffaufnahme K_{S,H_2} und der Konstante zur Beschreibung der Inhibierung des Propionsäureumsatzes durch Wasserstoff. Die den Essigsäureabbau beschreibenden Größen $k_{m,ac}$ und K_{I,NH_3} haben eine mittlere Sensitivität.

Untersuchungen für die verschiedenen Substrate machen zudem deutlich, dass sich bei derzeitiger Messdatenlage viele biochemischen Modellparameter nicht eindeutig identifizieren lassen. Ursache hierfür ist die Tatsache, dass beispielsweise die Essigsäurekonzentrationen hauptsächlich von den Parametern Aufnahmerate, Halbwertskonstante und Ammoniakhemmkonstante abhängen. Tatsächlich lassen sich also immer nur Parametersätze angeben, die den Abbau einzelner Stoffgrößen mit ähnliche Güte beschreiben. Die Aufgabe des Modellanwenders ist dann zu entscheiden, welche Wertebereiche der Parameter aus ingenieurwissenschaftlicher und mikrobiologischer Sicht sinnvoll sind. Das gilt in ähnlicher Weise auch für den Propion- und Buttersäureabbau. Das nachfolgende Diagramm macht die Problematik nochmals anschaulich deutlich.

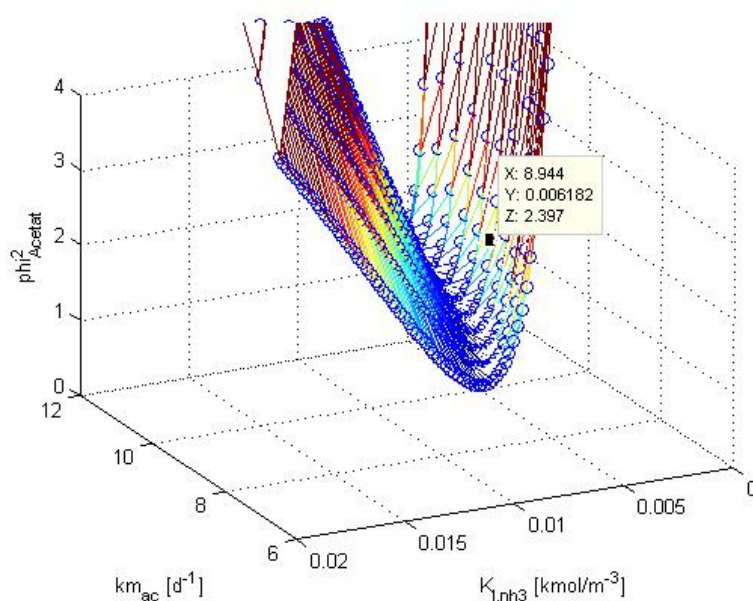


Bild 4: Simulationsgüte des Essigsäureabbaus bezogen auf die Parameter der Essigsäureaufnahme $k_{m,ac}$ und der NH_3 -Inhibitionskonstante K_{I,NH_3} (basierend auf logarithmierten Fehlerquadraten, ermittelt mittels Brute-Force-Methode)

3.5 Prozessoptimierung mit Fuzzy Logic

Basierend auf dem kalibrierten Modell wurde eine Fuzzy Logic Prozesssteuerung entwickelt. Die Anzahl der Steuerungsgrößen wurde auf 4 Parameter begrenzt: Essigsäure, Propionsäure, Methangaskonzentration und pH-Wert. Durch diese Begrenzung wird die Komplexität des Steuerungsmodells in Grenzen gehalten. Für jeden der 4 Parameter wurden Maximal- bzw. Minimalwerte definiert, bei denen ein stabiler Betrieb und eine maximale Prozessstabilität gewährleistet sind. Als Gegenmaßnahme bei Über- bzw. Unterschreiten der Grenzwerte erfolgt eine prozentuale Reduktion des Zulaufstroms. Der in das Simulationsmodell implementierte Steuerungsalgorithmus lässt sich folgendermaßen zusammenfassen:

WENN	Essigsäure	>	1000 mg/l	DANN	ZULAUF*95%
WENN	Propionsäure	>	1500 mg/l	DANN	ZULAUF*90%
WENN	CH ₄ -Gas	<	50 %	DANN	ZULAUF*85%
WENN	pH	<	7	DANN	ZULAUF*80%

Die einzelnen WENN DANN Bedingungen werden im Simulationsmodell beliebig verknüpft. Ist z.B. folgende Bedingung WAHR: WENN Essigsäure > 1000 mg/l UND CH₄-GAS < 50%, wird der Zulauf um 80% reduziert ($0.95 \cdot 0.85$).

Anhand des Steuerungsmodells lässt sich die schrittweise Erhöhung der Fermenterbelastung bis zum Maximalwert optimieren. In einer Simulationsstudie wurde die Zulaufbelastung alle 30 Tage von 0,5 bis 2,0 kg_{OTS}/(m³*d) gesteigert. Obwohl die Belastungssteigerung in einem relativ breiten Zeitraum vorgenommen wurde und die Gasproduktion kor-

respondierend anstieg, kam es im Simulationsmodell zu einem starken Anstieg der Propionsäure.

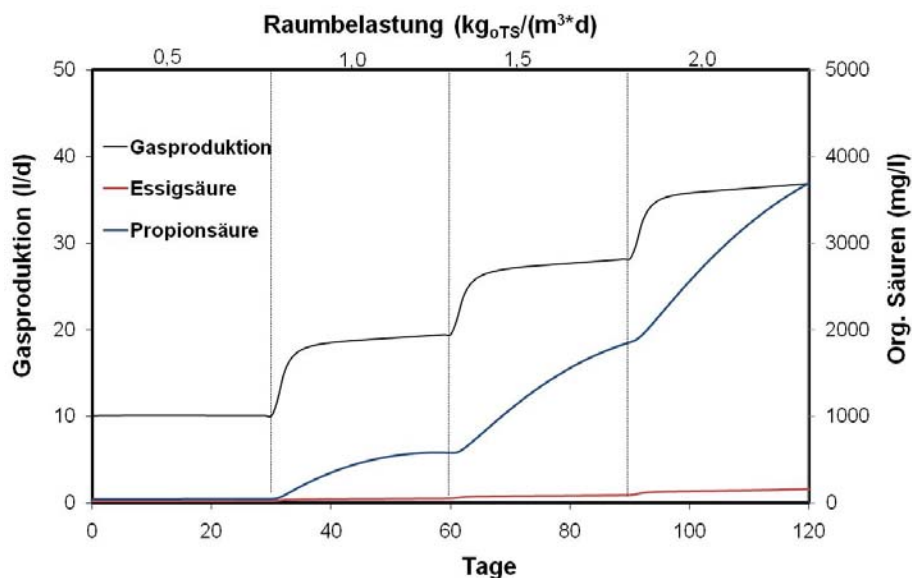


Bild 5: ADM1 Simulationsrechnungen zur schrittweisen Erhöhung der Raumbelastung im Simulationsmodell

Das Fuzzy-Logic-Steuerungsmodell hingegen kann die gewählte Fütterungsstrategie selbständig optimieren, so dass eine Übersäuerung im Fermenter vermieden werden kann.

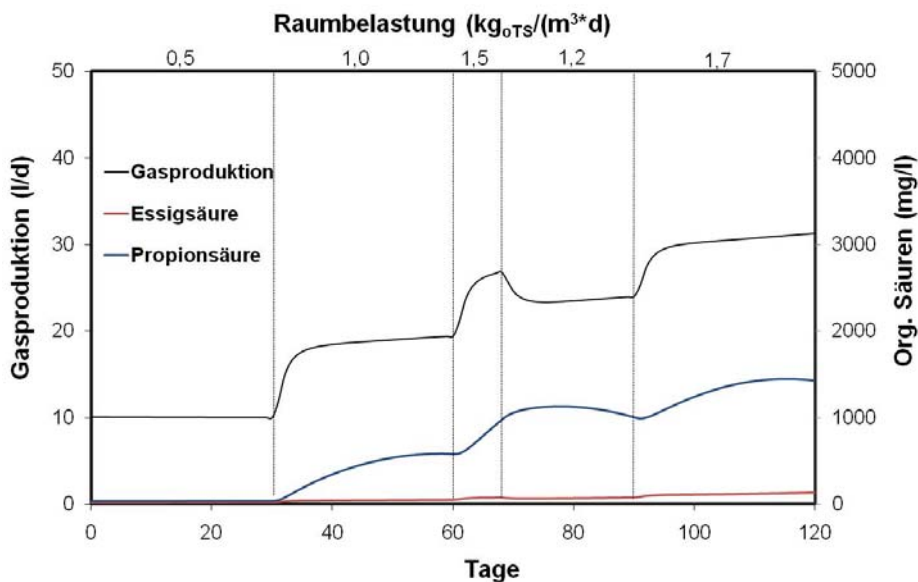


Bild 6: Schrittweise Erhöhung der Raumbelastung im Simulationsmodell mit implementierter Fuzzy-Logic-Steuerung

4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Veröffentlichung wurde die mathematische Modellierung der anaeroben Vergärung von Grassilage und Roggenganzpflanzensilage beschrieben. Für beide Substrate wurden detaillierte Hinweise zusammengestellt, wie die Zulauffraktionierung des CSBs anhand von Messdaten erfolgen sollte, mit welchen Parametern der Stoffabbau kalibriert werden kann und wie sich letztendlich eine erfolgreiche Modellierung des Gasflusses, der Gaszusammensetzung und der Abbildung der organischen Säuren Essig-, Propion- und Buttersäure erreichen lässt. Weitere Hinweise wurden zur Sensitivität und Identifizierbarkeit biochemischer Größen zusammengestellt. Nach erfolgreicher Kalibrierung des Modells, ermöglicht es das ADM 1 mit Hilfe der Fuzzy-Logic-Steuerung, konkrete Steuerungshinweise für den Betrieb von Anaerobanlagen bei verschiedenen Raumbelastungen abzuleiten.

5 Danksagung

Die beschriebene Forschung wurde durch das BMBF, Projektträger Jülich – Projektnummer 03SF0317L – gefördert. Die Autoren danken dem Institut für Landtechnik und Tierhaltung der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft in Freising (ILT), Dr. Gronauer und Dipl.-Ing. D. Andrade, sowie dem Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V., Prof. Linke und Dipl.-Ing. M. Schönberg, für die Bereitstellung der Messdaten. Teile dieses Manuskriptes wurden bereits in Bioresource Technology, Biomass & Bioenergy sowie in der Habilitationsschrift von Prof. Wichern veröffentlicht.

6 Literatur

- AMON T., AMON B., KRYVORUCHKO V., MACHMÜLLER A., HOPFNER-SIXT K., BODIROZA V., HRBEK R., FRIEDEL J., PÖTSCH E., WAGENTRISTL H., SCHREINER M., ZOLLITSCH W. (2007):** Methane production through anaerobic digestion of various energy crops grown in sustainable crop rotations. *Biores. Tech.* 98(17), 3204-3212
- ANDREWS J.F. (1969):** Dynamic model of the anaerobic digestion process. *Am. Soc. Civil Eng.* 95(1969), 95–116
- ANGELIDAKI I., ELLEGARD E., AHRING B.K. (1993):** A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: focusing on ammonia inhibition. *Biotech. Bioeng.* 42, 159-166
- ANGELIDAKI I., ELLEGARD L., AHRING B.K. (1999):** A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas. *Biotech. Bioeng.* 63(3), 363-372
- BATSTONE D.J., KELLER J., ANGELIDAKI I., KALYUZHNYI S.V., PAVLOVSTATHIS S.G., ROZZI A., SANDERS W.T.M., SIEGRIST H., VAVILIN V.A. (2002):** Anaerobic Digestion Model No. 1. IWA Task Group on Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes. IWA Scientific and Technical Report No. 13, ISBN – 1900222787

- DEMIREL B., SCHERER P. (2008):** Production of methane from sugar beet silage without manure addition by a single-stage anaerobic digestion process. *Biomass and Bioeng.* 32(3), 203-209
- FENG Y., BEHRENDT J., WENDLAND C., OTTERPOHL R. (2006)** Parameter analysis and discussion of the IWA ADM 1 for the anaerobic digestion of blackwater. *Wat. Sci. Tech.* 54(4), 139-148
- GERIN P.A., VliegE F., JOSSART J.-M. (2008):** Energy and CO₂ balance of maize and grass as energy crops for anaerobic digestion. *Biores. Tech.* 99(7), 2620-2627
- KIM J.R., KO J.H., LEE J.J., KIM S.H., PARK T.J., KIM C.W., WOO H.J. (2006):** Parameter sensitivity analysis for activated sludge models No. 1 and 3 combined with one-dimensional settling model. *Wat.Sci.Tech.* 53(1), 129-138
- KLOCKE M., NETTMANN E., BERGMANN I., MUNDT K., SOUIDI K., MUMME J., LINKE B. (2008):** Characterization of the methanogenic archaea within two-phase biogas reactor systems operated with plant biomass. *Syst. and Appl. Mic.* 31(3), 190-205
- KOCH K., WICHERN M., HORN H. (2008):** Nachwachsende Rohstoffe in der Energieversorgung - ein Beitrag zum Klimaschutz, Lateinamerika-Seminar, 6.-11.10.08, Buenos Aires und Bariloche, Argentinien
- KOCH K., WICHERN M., HORN H. (2008):** Reproduce the stability criteria VFA/Alkalinity in ADM 1, eingereicht bei Biomass and Bioenergy
- NAUMANN C., BASSLER R. (1993):** Die chemische Untersuchung von Futtermitteln. 3rd. edn. VDLUFAVerlag, Darmstadt
- LEHTOMÄKI A., HUTTUNEN S., LEHTINEN T.M., RINTALA J.A. (2008):** Anaerobic digestion of grass silage in batch leach bed processes for methane production. *Biores. Tech.* 99(8), 3267-3278
- LINDORFER H., PEREZ LOPEZ C., RESCH C., BRAUN R., KIRCHMAYR R. (2007):** The impact of increasing energy crop addition on process performance and residual methane potential in anaerobic digestion. *Wat.Sci.Tech.* 56(10), 55-63
- LÜBKEN M., WICHERN M., SCHLATTMANN M., GRONAUER A., HORN H. (2007):** Modeling the energy balance of an anaerobic digester fed with cattle manure and renewable energy crops. *Wat. Res.* 41 (18), 4085-4096
- MYINT M., NIRMALAKHANDAN N., SPEECE R.E. (2007):** Anaerobic fermentation of cattle manure: Modeling of hydrolysis and acidogenesis, *Wat. Res.* 41(2), 323-332
- NAUMANN C., BASSLER R. (1993):** Die chemische Untersuchung von Futtermitteln. 3rd. edition, VDLUFA-Verlag, Darmstadt
- NORDBERG A., EDSTRÖM M. (2005):** Co-digestion of energy crops and the source-sorted organic fraction of municipal solid waste. *Wat. Sci. Tech.* 52(1-2), 217-222
- PREISSLER D., LEMMER A., OECHSNER H., JUNGBLUTH T. (2007):** Anaerobic digestion of maize silage without manure addition. *VDI Berichte* 2007, 335-340
- REICHERT P. (1998):** AQUASIM 2.0 - Manual. Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG), CH-8600 Dübendorf, Schweiz, ISBN 3-906484-16-5
- SCHMIDT J.E., AHRING B. (1993):** Effects of hydrogen and formate on the degradation of propionate and butyrate in thermophilic granules from an Upflow Anaerobic Sludge Blanket reactor. *Appl. and Env. Mic.* 59(8), 2546-2551
- SIEGRIST H., VOGT D., GARCIA-HERAS J.L., GUJER W. (2002):** Mathematical model for meso- and thermophilic anaerobic sewage sludge digestion. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1113-23
- SIMBA 4.2 (2005):** Software for simulation of biological wastewater treatment, Institute for Automation and Communication e.V. (IFAK), Magdeburg

- SPECKMAIER M., SCHLATTMANN M., METZNER T., GRONAUER A. (2005):** Determination of the biogas yield from co-substrates in discontinuous flow-through processes (in German). Landtechnik 6/2005, 340-341
- VAN SOEST P.J., WINE R.H. (1967):** Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. IV. Determination of plant cell-wall constituents. J. Assoc. Offic. Anal. Chem., 50, 50-59
- WEILAND P., RIEGER C., SCHRÖDER J., KISSEL R., BACHMAIER H., PLOGSTIES V., VOGTHERR J. (2007):** State of the art with production and usage of biogas in energy crops treatment plants (in German). VDI-Berichte 2007, 89-101
- WICHERN M., LÜBKEN M., KOCH K., GEHRING T., FISCHER K., SCHLATTMANN M., GRONAUER A., HORN H. (2008):** Eignung des Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) zur Prozesssteuerung landwirtschaftlicher Biogasanlagen, Buch entstanden aus dem Gülzower Fachgespräch am 15.11.08, „Messen-Steuern-Regeln in der Biogaserzeugung“, Band 27, S.172-194
- WICHERN M., GEHRING T., FISCHER K., LÜBKEN M., KOCH M., GRONAUER A., HORN H. (2008):** Mon-fermentation of grass silage under mesophilic conditions: Measurements and mathematical modeling with ADM 1, Biores. Techn. 100(4), 1675-1681
- WICHERN M., BATSTONE D., GEHRING T., FISCHER K., ANDRADE D., LÜBKEN M., KOCH M., GRONAUER A., HORN H. (2008):** Calibration of ADM 1 to the thermophilic mono-fermentation of grass silage, in Vorbereitung für Bioresource Technology
- WICHERN M. (2009):** Simulation biochemischer Prozesse in der Siedlungswasserwirtschaft, Habilitationsschrift, Veröffentlichung beim Oldenbourg-Verlag, München, Sommer 2009, eingereicht 30.4.2009