

Gülzower Fachgespräche

Band 27

Messen, Steuern, Regeln bei der Biogaserzeugung



Bundesministerium für
Ernährung, Landwirtschaft
und Verbraucherschutz



Güzlöwer Fachgespräche, Band 27

Messen, Steuern, Regeln bei der Biogaserzeugung

15. November 2007, Convention Center, Messe Hannover

Herausgegeben von der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR),
Hofplatz 1, 18276 Güllöw mit Förderung des Bundesministeriums für
Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV)

FNR 2008

Herausgeber

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR)
Hofplatz 1 • 18276 Gülzow
Tel.: 0 38 43/69 30-0
Fax: 0 38 43/69 30-102
E-Mail: info@fnr.de
Internet: www.fnr.de

Redaktion

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR)
Abt. Öffentlichkeitsarbeit

Layout und Herstellung

nova-Institut GmbH, 50354 Hürth
www.nova-institut.de/nr

Druck und Verarbeitung

Media Cologne Kommunikationsmedien GmbH, 50354 Hürth
www.mediacolonne.de

Förderung

Erstellt mit finanziellen Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung,
Landwirtschaft und Verbraucherschutz, Berlin (BMELV).

Für die Ergebnisdarstellung mit Schlussfolgerungen, Konzepten und fachlichen Empfehlungen sowie die Beachtung etwaiger Autorenrechte sind ausschließlich die Verfasser zuständig. Daher können mögliche Fragen, Beanstandungen oder Rechtsansprüche u. ä. nur von den Verfassern bearbeitet werden. Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dergleichen in dieser Veröffentlichung berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei betrachtet und damit von jedermann benutzt werden dürften. Ebenso wenig ist zu entnehmen, ob Patente oder Gebrauchsmusterschutz vorliegen. Die aufgeführten Bewertungen und Vorschläge geben nicht unbedingt die Meinung des Herausgebers wieder.

Inhalt

Vorwort	5
<i>A. Schütte</i>	
Zielsetzung des Fachgesprächs	8
<i>P. Schüsseler</i>	
Wichtige Messdaten für den Prozessablauf und Stand der Technik in der Praxis	17
<i>P. Weiland</i>	
Inline-Mikrowellen-Prozesssensorik zur Bestimmung des Trockenmasseanteils im Biogasfermenter	32
<i>T. Nacke, A. Barthel, D. Haendly, D. Beckmann</i> <i>A. Göller, S. Vogelei</i>	
Entwicklung eines Wasserstoff-Sensors für die Flüssigphase von Biogasanlagen	58
<i>J. Zosel, W. Oelßner, U. Guth, P. Zimmermann, E. Petersson, K. Sensel</i>	
Verwendung eines Propionsäure erkennenden Gas-Sensor- Arrays zur Regelung von Vergärungsprozessen	72
<i>A. Walte, W. Münchmeyer, B. Linke, I. Härtge</i> <i>B. Becker, A. Wehrhan, A. Buchholz</i>	
Online-NIRS-Messung an Biogasanlagen	84
<i>H. Andree, F. Jacobi, E. Hartung</i>	
Kinetik der Biogasgewinnung	100
<i>B. Linke, P. Mähner, G.-R. Vollmer</i>	
Prozessregelung von Vergärungsanlagen mit Hilfe des Parameters Wasserstoff	121
<i>M. Franke, A. Weger, M. Faulstich</i>	

Entwicklung einer Fuzzy-Logik-Regelung für eine Hochdurchsatz-Biogasanlage	146
<i>P. Scherer, S. Ergun, O. Schmidt</i>	
<i>J. Löffelholz, J. Henning-Jacob, G.-R. Vollmer</i>	
Eignung des Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM 1) zur Prozesssteuerung landwirtschaftlicher Biogasanlagen	172
<i>M. Wichern, M. Lübken, K. Koch, T. Gehring, H. Horn</i>	
<i>K. Fischer, M. Schlattmann, A. Gronauer</i>	
Dokumentation von Messdaten auf der Biogasanlage	195
<i>F. Strohmann</i>	
Ergebnisse der Diskussion und Zusammenfassung	202
<i>P. Schüsseler</i>	
Teilnehmerliste	206

Vorwort

Dr.-Ing. A. Schütte

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR)

Im September 2004 führte die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) ein erstes Fachgespräch zum Thema „Prozessoptimierung bei der Biogaserzeugung – Evaluierung des F+E-Bedarfs im Bereich Prozessregelung und Mikrobiologie“ durch. Die sehr fundierten Präsentationen der von der FNR eingeladenen Experten zum Themenblock A „Prozessregelung bei landwirtschaftlichen Biogasanlagen“ befassten sich mit dem Bedarf der landwirtschaftlichen Biogaspraxis an Mess- und Regeltechnik, dem Stand der Entwicklungen im Bereich der Wissenschaft und bei der Umsetzung in die Praxis.

Im Ergebnis des Gesprächs konnten detaillierte Forschungs- und Entwicklungsaufgaben identifiziert werden, die die FNR als Projektträger des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV) veranlasste, einen Förderschwerpunkt zum Thema „Prozessoptimierung bei der Biogaserzeugung im Bereich Prozessregelung und Mikrobiologie“ zu formulieren. Im Anschluss an das Fachgespräch wurde der Förderschwerpunkt auf den Internet-Seiten der FNR veröffentlicht. Seither wurden eine Reihe von Forschungsvorhaben mit dem Themenschwerpunkt „Messen-Steuern-Regeln“ (MSR) in die Förderung über das Förderprogramm „Nachwachsende Rohstoffe“ aufgenommen.

Insgesamt wurde und wird das Thema Prozessoptimierung bei der Biogaserzeugung mit den Möglichkeiten der Mess- und Regeltechnik von der FNR als ein wesentliches Element für eine zukunftsfähige Biogasproduktion eingestuft. Die aktuellen Entwicklungen bei den Substratpreisen zeigen sehr deutlich, wie wichtig ein optimaler Vergärungsprozess nicht zuletzt für die Wirtschaftlichkeit von Biogasanlagen ist. Zu spät erkannte Störungen im Vergärungsprozess können zu Mindererträgen bei der Biogaserzeugung und im Extremfall zum Erliegen des Vergärungsprozesses führen. Im Zusammenhang mit den gestiegenen Substratpreisen können massive wirtschaftliche Einbußen in der Praxis die Folge sein.

Um sich ein aktuelles Bild vom Stand der Entwicklungen im Bereich der Prozessoptimierung durch Einsatz von MSR-Technik machen und weiteren zukünftigen Handlungsbedarf identifizieren zu können, hat die FNR nunmehr erneut Experten zu einem Fachgespräch eingeladen. Das Hauptanliegen des Fachgesprächs „Messen-Steuern-Regeln bei der Biogaserzeugung“ war die Darstellung und Diskussion der aktuellen Forschungsarbeiten und die Identifizierung weiteren Forschungs- und Entwicklungsbedarfs vor dem Hintergrund des Stands der Entwicklungen in der Praxis. Das Expertengespräch „Messen-Steuern-Regeln bei der Biogaserzeugung“ fand am 15. November 2007 im Convention Center der Messe Hannover statt.

Die Präsentationen und Diskussionsbeiträge der insgesamt 32 Teilnehmer aus Wissenschaft, Praxis und Verwaltung zeigten den Entwicklungsfortschritt im Bereich MSR seit dem ersten Fachgespräch der FNR in 2004 auf. Deutlich betont wurde in den Diskussionen, dass in diesem Themenfeld weiterer Handlungsbedarf besteht. So wurde z. B. wie auch schon im ersten Fachgespräch hervorgehoben, dass eine Sensibilisierung der Anlagenbetreiber, -planer und -bauer für die Notwendigkeit einer Mindestausstattung an Messtechnik an Biogasanlagen für einen optimalen Anlagenbetrieb erfolgen muss. Mit der Veröffentlichung der Vortragsbeiträge und der gemeinsamen Diskussionsergebnisse im Rahmen der Schriftenreihe „Gülszower Fachgespräche“ soll ein Stück dazu beigetragen werden, diesem Informationsdefizit zu begegnen.

Weiterhin hat die FNR, unter Berücksichtigung der Beiträge der Gesprächsteilnehmer, einen aktuellen Förderschwerpunkt „Messen-Steuern-Regeln bei der Biogaserzeugung“ formuliert und auf den Internet-Seiten der FNR (www.fnr.de) eingestellt. Die FNR ist bestrebt durch eine koordinierte und zielorientierte Projektförderarbeit ihren Beitrag zu einer optimierten Weiterentwicklung der landwirtschaftlichen Biogaserzeugung zu leisten.

Den Referenten und Teilnehmern des Fachgesprächs danke ich für ihre engagierten Präsentationen, die aktive Gestaltung der anschließenden Diskussionen sowie ihre Rückmeldungen zur Formulierung des aktuellen F+E-Bedarfs. Die FNR wird die Anregungen für die praxisnahe Ausrichtung weiterer Aktivitäten, insbesondere zur zielorientierten Umsetzung des Förderprogramms „Nachwachsende Rohstoffe“ des BMELV, nutzen.

Anschrift des Autors:

Dr.-Ing. A. Schütte

Geschäftsführer

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR)

Hofplatz 1, 18276 Gülzow

E-Mail: info@fnr.de

Zielsetzung des Fachgesprächs „Messen-Steuern-Regeln bei der Biogaserzeugung“

P. Schüsseler

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR)

1 Einleitung

Vom 28. – 29. September 2004 fand in den Räumlichkeiten der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) ein erstes Fachgespräch zum Thema „Prozessoptimierung bei der Biogaserzeugung – Evaluierung des F+E-Bedarfs bei der Prozessregelung und Mikrobiologie“ statt. Im Ergebnis der gemeinsamen Diskussionen der teilnehmenden Experten aus Forschung, Wirtschaft und Verwaltung konnten sehr detaillierte Forschungs- und Entwicklungsaufgaben identifiziert werden. Die Ergebnisse veranlassten die FNR als Projektträger des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV), einen Förderschwerpunkt zum Thema „Prozessoptimierung bei der Biogaserzeugung im Bereich Prozessregelung und Mikrobiologie“ im Rahmen des Förderprogramms „Nachwachsende Rohstoffe“ zu formulieren und auf den Internetseiten der FNR einzustellen. Die im Anschluss initiierten Projekte befassten bzw. befassen sich mit verschiedenen Aspekten des Themenbereichs „Messen-Steuern-Regeln bei der Biogaserzeugung“ und reichen von Labor- bzw. Technikumversuchen bis zur wissenschaftlichen Begleitung von Praxisanlagen. Das zweite Fachgespräch am 15. November 2007 sollte nun dazu dienen, die ersten Ergebnisse aus diesen Projekten vorzustellen, die Ergebnisse gemeinsam mit anderen Experten zu diskutieren und den möglichen weiteren F+E-Bedarf herauszuarbeiten.

2 Einsatzbereich und Potenziale der Biogaserzeugung

Mit der Novellierung des Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG) im Jahr 2004 setzte im Bereich der landwirtschaftlichen Biogaserzeugung ein deutlicher Entwicklungsschub ein. Immer mehr Landwirte und Investoren aus anderen Geschäftsfeldern interessierten sich für die Möglichkeiten der Biogaserzeugung als neue Einkommensquelle. Steigende Anlagenzahlen und -leistungen waren die Folge. Die Zahl der Biogasanlagen in Deutschland wird heute auf etwa 3.700 Anlagen mit einer elektrischen Leistung von rund 1.300 MW_{el} geschätzt. Im Jahr 2000 waren es im Vergleich hierzu nur etwa 1.000 Anlagen mit einer Leistung von rund 80 MW_{el} (siehe Abb. 1). Während Biogas in der Vergangenheit ausschließlich über die dezentrale Kraft-Wärme-Kopplung zu Strom und Wärme umgewandelt wurde, stehen heute über die Verfahren der Gasaufbereitung und gegebenenfalls -einspeisung in das Erdgasnetz neue Nutzungsmöglichkeiten wie die der Verstromung von Biomethan an Standorten mit optimalen Wärmenutzungsmöglichkeiten oder die Treibstoffherzeugung zur Verfügung.

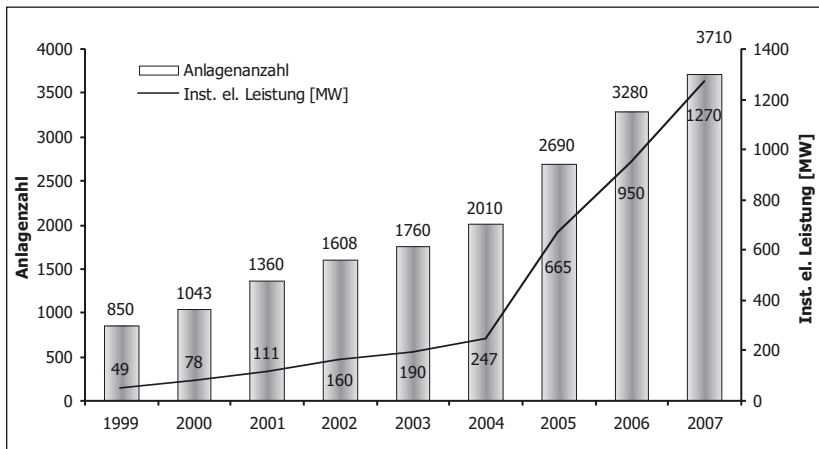


Abb. 1: Entwicklung Biogasanlagen in Deutschland – ergänzt aus ^{[1] [2] [3]}

Während bei den Anlagen vor 2004 überwiegend Gülle und organische Reststoffe als Substrat verwendet wurden, setzen die Anlagenbetreiber heute verstärkt auf den Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen. Neben Körnergetreide, Getreideganzpflanzen, Gras, Corn-Crop-Mix (CCM) oder

in geringen Mengen auch Kartoffeln und Rüben wird heute überwiegend Mais für die Biogaserzeugung angebaut. Der Anbau nachwachsender Rohstoffe stieg in Deutschland in den letzten 10 Jahren von etwa 400.000 ha auf gut 2 Mio. ha (siehe Abb. 2). Der Anteil der hiervon für den Pflanzenanbau für die Biogaserzeugung genutzt wird, lag im Anbaujahr 2007 bei geschätzten 400.000 ha.

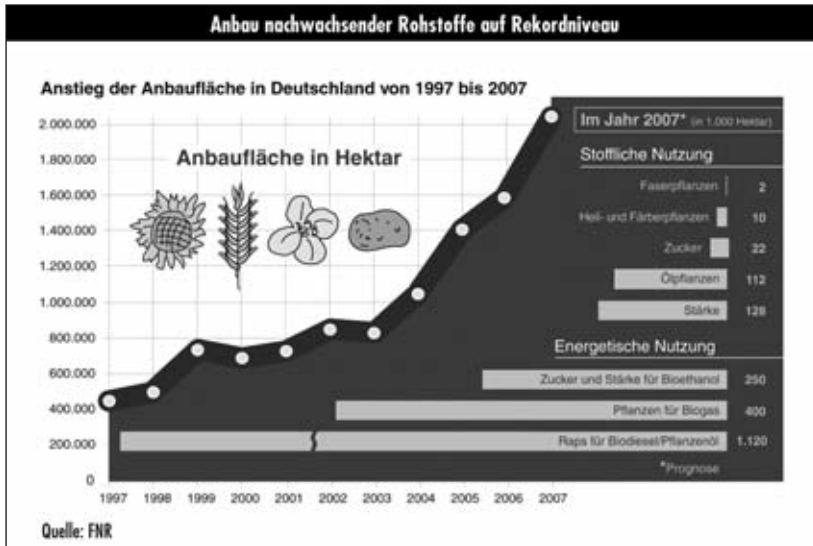


Abb. 2: Entwicklung Anbauflächen nachwachsender Rohstoffe ^[4]

Das verfügbare Flächenpotenzial für den Anbau von nachwachsender Rohstoffe in Deutschland wird vom Bundeslandwirtschaftsministerium kurz- bis mittelfristig auf 2 – 2,5 Mio. ha und langfristig auf bis zu 5 Mio. ha der landwirtschaftlichen Nutzfläche geschätzt.

Für die Erzeugung von Biogas stehen neben den genannten Flächenpotenzialen von Acker- und Grünlandflächen weitere Potenziale für die Erzeugung von Biogas wie z. B. Gülle/Festmist oder organische Reststoffe zur Verfügung. Geht man von einer Nutzung von insgesamt 2 Mio. ha Anbaufläche für die Erzeugung von Energiepflanzen für die Biogaserzeugung aus, dann ergibt sich zusammen mit den tierischen Exkrementen und organischen Reststoffen ein theoretisch verfügbares Energieträgerpotenzial von etwa 417 PJ/a.

Mit dem so berechneten Biogaspotenzial könnten etwa 3 % des vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit für 2006 ^[5] angegebenen Primärenergieverbrauchs von knapp 14.500 PJ/a und etwa 8 % des Stromverbrauchs von 615 TWh/a abgedeckt werden.

3 Aktuelle Probleme und Handlungsbedarf bei der Biogaserzeugung

Die Entwicklungen auf den Agrarmärkten mit einer gesteigerten Nachfrage nach Agrarprodukten auf den Weltmärkten, z. T. mäßigen Ernten, gestiegenen Energiekosten sowie spekulative Einflüssen haben dazu geführt, dass auch die Beschaffungskosten für Bioenergiepflanzen deutlich angestiegen sind. In Deutschland konnte besonders in Regionen mit starkem Viehbesatz ein massiver Anstieg der Pachtpreise für Silomaisanbauflächen und damit eine Steigerung der Beschaffungskosten festgestellt werden. Da bei Biogasanlagen mit hohem Anteil an nachwachsenden Rohstoffen die Beschaffungskosten bis zu 50 % der jährlichen Gesamtkosten verursachen, wirken sich steigende Substratpreise sehr deutlich auf die wirtschaftliche Attraktivität der Biogaserzeugung aus. Abnehmende Gewinne bei bestehenden Anlagen und eine Verringerung der Zuwachsraten insbesondere bei landwirtschaftlichen Biogasanlagen konnten in der Folge im vergangenen Jahr festgestellt werden.

Diese Entwicklungen zeigen die große Bedeutung einer bestmöglichen Substratausnutzung, eines optimierten Anlagenbetriebs und einer energieeffizienten Biogasnutzung. Neben Maßnahmen zur Optimierung des Substrataufschlusses oder zur verbesserten Nutzung der bei der Verstromung anfallenden Wärme gehören die Möglichkeiten der Mess- und Regeltechnik zu den wichtigen Maßnahmen für eine optimale Biogaserzeugung. Noch heute kennt kaum ein Anlagenbetreiber die Prozessdaten seiner Biogasanlage. So werden Störungen im Vergärungsprozess häufig erst erkannt, wenn es für eine Korrektur zu spät ist und massive Ertrageinbußen die Folge sind.

Weitere Probleme, die aktuell diskutiert werden, sind z. B. die einseitige Ausrichtung auf Mais als Hauptenergiepflanze für die Biogaserzeugung, die damit verbundenen möglichen Auswirkungen auf Boden, Grundwasser, Flora und Fauna, die gesunkene Investitionsbereitschaft der Landwirtschaft, die mit den höheren Vergütungssätzen des Novellierungsent-

wurfs zum EEG in Verbindung gebracht werden, sowie die regional unterschiedlich ausgeprägten Akzeptanzprobleme für die Biogaserzeugung.

Im Bereich der Forschungsförderung im Themenbereich der Biogaserzeugung sieht die FNR vor diesem Hintergrund folgenden F+E-Bedarf:

- Auswahl und Erzeugung geeigneter Substrate
- Entwicklung standortgerechter Anbausysteme
- Effizienzsteigerung von Biogasanlagen
 - Verbesserte Substrataufbereitung/-aufschluss
 - Prozessoptimierung durch MSR
 - Optimierte Anlagentechnik und Betriebsweise
 - Entwicklung von Wärmenutzungskonzepten
 - Entwicklung energieeffizienter Biogasverwendungsrouten (BZ, Mikrogasturbine, Biogasaufbereitung/-einspeisung)
 - Sinnvolle Gärrestverwertung
- ökonomische und ökologische Begleituntersuchungen
- Verbesserung der Informationsvermittlung und dadurch Steigerung der Akzeptanz.

4 Förderaktivitäten der FNR zum Thema MSR

Für die Förderung von Forschungs-, Entwicklungs- und Demonstrationsvorhaben wurden vom Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV) im Jahr 2007 insgesamt 50 Mio. € zur Verfügung gestellt.

Ende 2007 wurden durch die FNR im Bereich Biogas etwa 70 Projekte mit einer Fördersumme von über 20 Mio. € gefördert. In der Zielsetzung befassen sich diese Projekte mit den im Förderprogramm formulierten Forschungs- und Entwicklungsaufgaben:

- Bewertung der Eignung verschiedener pflanzlicher und tierischer Biomassen hinsichtlich Vergärbarkeit und Nutzung der Reststoffe,
- Effizienzsteigerung von Biogasanlagen,
- Verbesserung der Gasqualität,
- Entwicklung und Verbesserung der Nutzung von Biogas in stationären Brennstoffzellensystemen,
- Systemanalytische Begleitforschung.

Weitere 45 Projekte mit einer Fördersumme von insgesamt 7,1 Mio. € konnten im Bereich Biogas bereits abgeschlossen werden.

Im Themenschwerpunkt Messen-Steuern-Regeln werden bzw. wurden 27 Projekte finanziell über das Förderprogramm des BMELV unterstützt, davon 15 laufende und 12 abgeschlossene Projekte. Die Fördersumme liegt bei insgesamt 7,2 Mio. €, davon 4,5 Mio. € für die laufenden und 2,7 Mio. € für die abgeschlossenen Projekte. Tab. 1 und 2 zeigt eine Auswahl abgeschlossener und laufender Vorhaben.

FKZ	Thema	Ausführende Stelle	Laufzeit
Abgeschlossene Projekte			
22017900	Wissenschaftliches Messprogramm zur Bewertung von Biogasanlagen im landwirtschaftlichen Bereich	Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL)	01.04.2001 bis 31.08.2004
22011402	Kinetik der Biogasgewinnung aus nR bei kontinuierlicher Prozessführung	Leibniz - Institut für Agrartechnik Bornim e.V. (ATB)	01.10.2003 bis 31.03.2006
22006504; 22017805- 22018005	Verbund: Entwicklung einer prozesstauglichen Online-Messanordnung zur Bestimmung der oTS in Biogasanlagen	Institut für Bioprozess- und Analysenmesstechnik e.V., hf sensor GmbH, Biostrom Breitenworbis GmbH & Co KG, Ingenieurbüro Franke	01.10.2005 bis 30.09.2007
22009104	Verfahrensoptimierung der Biogasgewinnung aus flüssigen biogenen Medien durch anwendungsorientierte Grundlagenforschung mit dem Ziel einer schnellen Markteinführung (Entwicklung eines Wasserstoffsensors für die Flüssigphase von Biogasanlagen)	Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg	01.09.2005 bis 31.08.2007

Tab. 1: Projektbeispiele der FNR zum Thema Messen-Steuern-Regeln (Stand November 2007)

FKZ	Thema	Ausführende Stelle	Laufzeit
Laufende Projekte			
22003405	Bundemessprogramm zur Bewertung neuartiger Biomasse-Biogasanlagen	Johann Heinrich von Thünen-Institut (vTI) - Institut für Agrar-technologie und Biosystemtechnik (ehemals FAL)	01.10.2005 bis 31.12.2008
22015905; 22016605; 22016705	Verbund: Dynamische Regelung von Prozessen zur Vergärung nR unter Verwendung eines Propionsäure erkennenden Gas-Sensor-Arrays	ATB, Airsense Analytics GmbH, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)	01.08.2006 bis 31.07.2009
22010405; 22018606	Verbund: Anwendung einer Fuzzy-Logic-Regelung für eine Hochdurchsatzbiogasanlage	Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg (HAW), FH Nordhausen	01.11.2006 bis 31.10.2009
22011505- 22011905	Verbund: Intensivierung des anaeroben Biomasseabbaus zur Methanproduktion aus nR -u.a. Prozessautomatisierung (Koordinati-on: LfL)	Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL), TU München, Schmack Biogas AG	01.10.2006 bis 30.09.2009
22003606	Modellgestützte Überwachung und Steuerung von Biogasanlagen auf Basis von Nahinfrarotspektroskopie	Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (CAU)	01.09.2006 bis 31.08.2009

Tab. 2: Projektbeispiele der FNR zum Thema Messen-Steuern-Regeln (Stand November 2007)

Nähere Informationen zu den vorstehenden und umseitigen Projekten sind in der Projektdatenbank auf der Homepage der FNR eingestellt (www.fnr.de).

5 F+E-Bedarf nach Fachgespräch 2004

Zu den Zielen des ersten Fachgesprächs im September 2004 zum Thema „Prozessoptimierung bei der Biogaserzeugung – Evaluierung des F+E-Bedarfs um Bereich Prozessregelung“ gehörte die Darstellung des Standes der Technik, die Benennung von Chancen und Risiken, die Identifizierung von Problemen und Defiziten und daraus folgend die Ableitung des FuE-Bedarfs im Themenbereich „Prozessregelung“ und Mikrobiologie.

Im Ergebnis dieses Fachgesprächs konnte folgender F+E-Bedarf im Bereich „Prozessregelung“ identifiziert werden:

- Verifizierung der vorhandenen Messtechnik (u. a. Untersuchung der Mindestparameter für den zuverlässigen Betrieb, modellhafte Verknüpfung der Mindestparameter, Behebung des in der Praxis vorhandenen Informationsdefizites)
- Entwicklung neuer Messtechnik (u. a. VFA (flüchtige Fettsäuren), TAC (Gesamt-Alkalität), Erfassung der Propionsäure, Messung der NH_4 -Konzentration, H_2 -Gehalt) unter Beachtung der Aspekte Robustheit, Kosten, Aussagekraft, Übertragbarkeit Labor-Praxis, Messort und -zeitpunkt
- Anpassung vorhandener bzw. Entwicklung neuer Messtechnik für den Einsatz nachwachsender Rohstoffe in Biogasanlagen
- Standardisierung von Messmethoden und Messtechnik
- Entwicklung und Umsetzung von Regelungssystemen.

Der von den Experten identifizierte F+E-Bedarf wurde als Förderschwerpunkt im Rahmen des Forschungsprogramms „Nachwachsende Rohstoffe“ auf den Internet-Seiten der FNR veröffentlicht.

6 Zielsetzung des Fachgesprächs 2007

Das Hauptziel des Fachgesprächs am 15.11.2007 lag darin, seitens FNR einen aktuellen Einblick in den Status-Quo im Bereich Messen-Steuern-Regeln zu erhalten. Hierzu diente die Darstellung der Forschungsergebnisse bzw. ersten Zwischenergebnisse der verschiedenen Förderprojekte der FNR durch die Projektnehmer. Darüber hinaus sollten die Ergebnisse aus Forschungsprojekten anderer Mittelgeber sowie die Entwicklungen in der Praxis seit dem ersten Fachgespräch in die gemeinsame Ergebnis-

diskussion einfließen. Hier galt es insbesondere die Frage zu beantworten, inwieweit der in 2004 aufgezeigte Handlungsbedarf bis heute in die Praxis umgesetzt werden konnte. Mit Hilfe der Expertenmeinungen sollte anschließend der bestehende bzw. weitere Handlungsbedarf im Bereich Forschung und Entwicklung identifiziert werden.

Da bereits in 2004 die Behebung von Informationsdefiziten als Handlungsbedarf aufgezeigt wurde, hat sich die FNR schon im Vorfeld der Veranstaltung für eine Veröffentlichung der Fachgesprächsinhalte im Rahmen der Schriftenreihe „Gülzower Fachgespräche“ entschieden. Damit steht nun sowohl der Wissenschaft als auch dem interessierten Landwirt, Anlagenbetreiber, Berater oder Anlagenhersteller eine fundierte und aktuelle Informationsschrift zum Thema Messen-Steuern-Regeln zur Verfügung.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) Hrsg. (2007): Erfahrungsbericht 2007 zum Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) gemäß § 20 EEG, Stand: 12.12.2007. Quelle: www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/erfahrungsbericht_eeg_2007.pdf
- [2] Fachverband Biogas e.V. (2007): Biogasnutzung in Deutschland – Entwicklung von 1992 – 2007. Anhang zur Pressemitteilung vom 24.10.2007 zum Thema „2007 deutlich weniger neue Biogasanlagen“. www.biogas.org
- [3] Institut für Energetik und Umwelt gGmbH (IE) (2007): Monitoring zur Wirkung des novellierten Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG) auf die Entwicklung der Stromerzeugung aus Biomasse. Endbericht im Auftrag des BMU.
- [4] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) (2007): Entwicklung des Anbaus von Rohstoffpflanzen. Quelle: http://www.fnr-server.de/cms35/fileadmin/fnr/images/daten-und-fakten/Abb02_cmyk300.zip
- [5] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) Hrsg. (2007): Erneuerbare Energien in Zahlen – nationale und internationale Entwicklung – Stand: Juni 2007. Schriftenreihe Umweltpolitik. Eigenverlag.

Anschrift der Autorin:

Dr. P. Schüsseler

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR)

Hofplatz 1, 18276 Gülzow

E-Mail: p.schuessler@fnr.de

Wichtige Messdaten für den Prozessablauf und Stand der Technik in der Praxis

P. Weiland

Johann Heinrich von Thünen-Institut (vTI)

1 Einleitung

Der anaerobe Abbau von organischen Roh- und Reststoffen ist bekanntlich ein hochkomplexer mehrstufiger Prozess, der von vielfältigen mikrobiologischen, chemischen und physikalischen Einflussgrößen beeinflusst wird. Die Prozesskontrolle erfordert daher die Erfassung verschiedener Messgrößen, um Informationen über den Prozessablauf der verschiedenen Abbauschritte -Hydrolyse, Versäuerung, Acetatbildung und Methanbildung- zu gewinnen. Für die Prozesskontrolle kommt erschwerend hinzu, dass die einzelnen Abbauschritte mit ganz unterschiedlichen Geschwindigkeiten ablaufen, wodurch das dynamische Verhalten des Prozesses sehr stark von der stofflichen Zusammensetzung der eingesetzten Substrate abhängt.

Erfahrungen aus der Vergangenheit haben gezeigt, dass ein zuverlässiger Betrieb von Biogasanlagen mit einer hohen Anlagenverfügbarkeit nur dann erreicht werden kann, wenn die gesamte Prozesskette von den eingespeisten Substraten bis hin zu den erzeugten Produkten durch geeignete Mess- und Kontrolleinrichtungen erfasst wird ^[1]. Durch die Vielfalt der eingesetzten Substrate und deren Zusammensetzung wird einerseits die Überwachung der Prozessführung erheblich erschwert und andererseits kann eine Fülle unterschiedlicher Ursachen zu Prozessstörungen bis hin zu Betriebsausfällen führen. Prozessstörungen können sowohl durch Überlastung der Biologie und Mangel an Makro- und Mikronährstoffen als auch durch Eintrag von Hemmstoffen verursacht werden. Prozessstörungen können aber auch durch anlagentechnische Mängel, wie z. B. eine unzureichende Durchmischung des Fermenterinhalt, hervorgerufen werden.

Um durch Prozessstörungen verursachte lange anhaltende Minderungen in der Gasproduktion zu vermeiden, die sich vor allem auf die Wirtschaftlichkeit des Anlagenbetriebs auswirken, sind insbesondere Frühwarnsysteme erforderlich, die Änderungen im Prozessablauf erkennen, bevor es zu einem Leistungseinbruch oder Betriebsausfall kommt. Daneben müssen zur Einhaltung konstanter Betriebsbedingungen und zur zeitnahen Diagnose der Prozessleistung sowie auch zur gezielten Optimierung des Prozesses eine Reihe von Prozessparametern regelmäßig erfasst werden, die nicht unmittelbar zur Prozesssteuerung genutzt werden. Hierzu gehört beispielsweise die Prozesstemperatur, die großen Einfluss auf die Stoffumsatzleistung hat, jedoch nicht als Regelgröße für Prozessleistung genutzt werden kann, da schnelle Temperaturänderungen einen dramatischen Einbruch in der Stoffumsatzleistung verursachen können.

Bei der Betrachtung der wichtigsten Messdaten für den Prozessablauf muss daher zwischen folgenden Messgrößen unterschieden werden:

- Prozesszustandsgrößen
- Frühwarnparameter zur Vermeidung von Prozessstörungen
- Variable Prozessparameter (Einstellgrößen).

Häufig können Messparameter, die zur Beurteilung des Prozesszustands dienen, durch entsprechende Verknüpfung gleichzeitig als Frühwarnparameter genutzt werden. Besonders günstige Voraussetzungen hierfür liefert z. B. die Prozesskontrolle der Gasphase, über die Veränderungen im Prozess relativ schnell erkannt werden, so dass gezielt gegengesteuert werden kann [2].

2 Kontrollparameter zur Beurteilung des Prozesszustands

Für den regulären Anlagenbetrieb sowie zur Bewertung der Effektivität des Prozesses ist es notwendig, den Anlageninput und die Produkte der Vergärung regelmäßig und möglichst kontinuierlich zu erfassen. Hierzu gehören die Masse und die Zusammensetzung des zugeführten Substrats, die Biogasproduktion und Gaszusammensetzung, die Gärtemperatur sowie verschiedene Milieuparameter in der Flüssigphase, die den anaeroben Abbauprozess beeinflussen.

2.1 Substratmenge und Zusammensetzung

Die in den Fermenter eingebrachte Substratmenge muss möglichst genau erfasst werden, da hiervon die Raumbelastung des Fermenters und die hydraulische Verweilzeit bestimmt werden. Je nach Einbringtechnik stehen hierfür geeignete Wiege- und Durchflussmengenmesseinrichtungen zur Verfügung.

Für die Beurteilung der Prozessleistung und zur Vermeidung von Überlastungen der Biologie sowie von Prozessstörungen infolge einer unausgewogenen Substratzusammensetzung müssen zusätzlich die wesentlichen Stoffdaten der eingesetzten Substratmischung bekannt sein. Zum Mindestumfang der Analysenparameter gehört der Trockensubstanzgehalt (TS), der organische Trockensubstanzgehalt (oTS) sowie der Gesamtstickstoffgehalt (Nges). Von Vorteil ist fernerhin die Kenntnis des durch einen Batch-Test ermittelten Methanertragspotenzials, da sich nur so die Abbauleistung des laufenden Anlagenbetriebs und das nicht ausgeschöpfte Gasertragspotenzial bewerten lässt. Da bei Einsatz nachwachsender Rohstoffe die Substratkosten zu über 50 % an den Gasgestehungskosten beteiligt sind, hat die Ausnutzung des Gaspotenzials entscheidenden Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit.

2.2 Gasproduktion und Gaszusammensetzung

Die Menge und Zusammensetzung des gebildeten Biogases ist von der Fermenterbelastung und der Zusammensetzung der eingesetzten Substrate abhängig und stellt ein wichtiges Bewertungskriterium für die Funktion und Leistung des Prozesses dar. Bei konstantem Substratinput und stabilen Betriebsbedingungen sind die Gasproduktion und das Verhältnis zwischen Methan (CH_4) und Kohlendioxid (CO_2) nahezu konstant, wohingegen bei Prozessüberlastung sowie bei Inhibierung durch Stör- oder Mangelstoffe die Biogasproduktion und der Methangehalt abnehmen. Die Gasproduktion und -zusammensetzung sind daher Prozessparameter, die den Prozesszustand relativ schnell und sicher widerspiegeln und zur Prozesskontrolle genutzt werden können, sofern die Anlage mit einer konstanten Substratzusammensetzung beschickt wird. Die regelmäßige Messung der Gasmenge und des Methangehalts ist fernerhin notwendig, um den Erwartungswert im Gasertrag kontrollieren zu können.

Neben CH_4 und CO_2 ist zur Überwachung und Optimierung der biologischen Entschwefelung eine kontinuierliche Messung von Schwefelwasserstoff (H_2S) und Sauerstoff (O_2) unerlässlich. Der Gasanalyse kommt hierbei auch eine sicherheitsrelevante Funktion zu, da höhere Sauerstoffgehalte im Biogas aus Explosionsschutzgründen vermieden werden müssen und zur Minderung der Aktivität der Methanbakterien beitragen.

Sämtliche Gasanalyseverfahren haben gegenüber der Prozesskontrolle in der Flüssigphase den Vorteil, dass in der Regel keine aufwendige Probenaufbereitung erforderlich ist und daher günstige Voraussetzungen für eine Online-Messung gegeben sind. Zur Analyse von CH_4 und CO_2 sind Infrarot-Messverfahren in einem weiten Messbereich geeignet, während für H_2S und O_2 kostengünstige elektrochemische Verfahren zur Verfügung stehen.

2.3 Gärtemperatur

Die Überwachung der Prozesstemperatur ist wichtig, da eine hohe Stoffumsatzleistung nur bei Einhaltung einer konstanten Gärtemperatur erreicht werden kann. Die optimale Prozesstemperatur hängt von den am Abbau beteiligten Mikroorganismen ab, wobei die mesophilen Bakterien ihr Wachstumsoptimum meist zwischen 36 und 43 °C und die thermophilen Bakterien zwischen 50 und 65 °C haben. Die Gärtemperatur kann nicht zur Prozesssteuerung genutzt werden, da eine schnelle Änderung der Temperatur eine lang anhaltende Störung der Prozessbiologie zur Folge haben kann. Die Prozesstemperatur hat gleichzeitig Auswirkungen auf die Milieubedingungen, da mit steigender Prozesstemperatur das Gleichgewicht zwischen Ammoniak und Ammonium in Richtung Ammoniak verschoben wird. Da Ammoniak bereits bei relativ geringen Konzentrationen hemmend wirkt, haben Temperaturänderungen vor allem bei Verarbeitung proteinreicher Substrate negative Auswirkungen. Aufgrund häufiger Fehlmessungen sollte die Temperatur möglichst an unterschiedlichen Messorten im Fermenter bestimmt werden.

2.4 Trockensubstanzgehalt und Viskosität des Gärgemisches

Der Trockensubstanzgehalt bzw. die Viskosität des Gärgemisches sind wichtige Prozessparameter, von denen die Durchmischung des Fermenterhalts, der Gasaustrag und die Leistungsaufnahme der Rührwerke abhängen [3]. Durch regelmäßige Überwachung können Prozessstörungen durch unvollständige Durchmischung des Fermenterhalts sowie Schäden an Rührwerken vermieden werden. Zwischen dem TS-Gehalt und der Viskosität des Gärgemisches besteht allerdings keine enge Korrelation, da einerseits geringe Feinfaseranteile sowie mit den Substraten eingetragene Pentosane bereits zu einer deutlichen Erhöhung der Viskosität führen können, ohne dass sich dies im TS-Gehalt widerspiegelt. Gleiches gilt für extrazellulär gebildete Biopolymere, die unter bestimmten Prozessbedingungen durch bakterielle Stoffwechselfvorgänge im Gärgemisch angereichert werden. Zur Bestimmung der Viskosität fehlen bisher geeignete Messgeräte, so dass hilfsweise die Leistungsaufnahme der Rührwerke zur Beurteilung von Viskositätsänderungen herangezogen werden muss.

2.5 pH-Wert

Die Aktivität der an der Methanbildung beteiligten Bakterien ist sehr stark vom pH-Wert abhängig, da deren Leistungsoptimum, mit Ausnahme der hydolytischen Bakterien, zwischen 6,8 und 7,5 liegt. Die regelmäßige Messung des pH-Werts ist daher zur Prozesskontrolle erforderlich, obgleich in der Regel der Prozess bei einem ungestörten Betrieb zu einem konstanten pH-Wert führt. Zur Erkennung von Prozessstörungen sowie zur Prozesssteuerung ist der pH-Wert jedoch völlig ungeeignet, da durch die starke Pufferwirkung von Bicarbonat und Ammonium sich der pH-Wert erst bei einer massiven Anreicherung von Stoffwechselprodukten verändert.

Die Kenntnis des pH-Werts ist zur Bewertung des Prozesszustands jedoch auch deshalb notwendig, da organische Säuren und Ammonium nur in der undissoziierten Form toxisch bzw. hemmend sind und das Gleichgewicht zwischen dem dissoziierten und dem undissoziierten Anteil vom pH-Wert abhängt. Daher nimmt die toxische Wirkung von Ammonium mit steigendem pH-Wert und die von organischen Säuren mit sinkendem pH-Wert zu.

2.6 Ammoniumstickstoff

Ammoniak bzw. Ammonium ist ein wichtiger Nährstoff für den Zellaufbau und gleichzeitig ein Produkt des anaeroben Abbaus von Eiweißverbindungen. Da Konzentrationen oberhalb von ca. 100 mg $\text{NH}_3\text{-N}/\text{l}$ bereits den Prozess hemmen können, ist bei Verarbeitung proteinreicher Substrate eine regelmäßige Kontrolle sinnvoll^[4]. Der Anteil an freiem Ammoniak ist dabei vom pH-Wert und der Temperatur abhängig und nimmt bei Erhöhung beider Parameter zu. Daher ist vor allem bei thermophilen Prozessen eine Kontrolle sinnvoll. Zur Messung der Ammoniakkonzentration sind online-Messungen unter Einsatz spezieller Elektroden möglich, aber die Anwendung ist erschwert, sobald hohe Gehalte an suspendierten Feststoffen vorliegen.

3 Kontrollparameter zur Früherkennung von Prozessstörungen

Ein stabiler Vergärungsprozess setzt voraus, dass ein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Abbauschritten besteht, so dass es zu keiner Anreicherung von Stoffwechselzwischenprodukten kommt. Aufgrund der Trägheit des biologischen Systems müssen Störungen im Gleichgewicht frühzeitig erkannt werden, da ein gezielter Eingriff in den Prozess anderenfalls einen lang anhaltenden Leistungseinbruch nicht mehr verhindern kann. Zur Früherkennung einer beginnenden Störung können Messparameter aus der Gas- und Flüssigphase dienen.

3.1 FOS/TAC-Verhältnis

Beim FOS/TAC-Verhältnis handelt es sich um den Quotienten aus der Summe der flüchtigen organischen Säuren (FOS) und dem gesamten anorganischen Carbonat (TAC). Beide Werte können durch einfache Titration einer Probe mittels Schwefelsäure ermittelt werden. Die Höhe des TAC-Wertes gibt dabei an, wie stark der pH-Wert einer Zugabe von Säure widersteht und der FOS-Wert spiegelt näherungsweise den Gehalt an sämtlichen flüchtigen Fettsäuren wider. Die Methode basiert auf der Beobachtung, dass bei Titration einer Hydrogencarbonatlösung mit Schwe-

felsäure der typische pH-Sprung von 5 nach 3 verzögert wird, wenn organische Säuren in der Lösung vorhanden sind. Erfahrungsgemäß kann fernerhin davon ausgegangen werden, dass der Säureverbrauch bis zum pH-Wert von 5 der Carbonat- und Bicarbonatkonzentration entspricht ^[5].

Bei einem FOS/TAC-Wert von $\leq 0,3$ liegt erfahrungsgemäß stets ein stabiler Prozess vor. Der zulässige Grenzwert ist jedoch auch von der Substratart abhängig, weshalb reine NawaRo-Anlagen in der Regel auch bei einem FOS/TAC-Verhältnis zwischen 0,4 und 0,6 noch sicher betrieben werden können. Eine Online-Messung ist prinzipiell möglich, sofern die Probe zuvor von Feststoffen befreit wird. Geeignete Messgeräte sind bisher jedoch noch nicht am Markt verfügbar.

3.2 Redox-Potenzial

Das Redox-Potenzial ergibt sich aus der Summe vieler Einzelreaktionen der Mikroorganismen und spiegelt Änderungen des Oxidations- und Reduktionszustands einzelner Milieukomponenten wider. Das Redoxpotenzial reagiert sehr empfindlich auf Änderungen der Milieubedingungen, so dass vor dem Auftreten von messbaren Änderungen des Gehalts an organischen Säuren das Redoxpotenzial bereits ansteigt. Da das Redox-Potenzial jedoch auch mit dem pH-Wert verknüpft ist, können nur bei konstanten Substrat- und pH-Bedingungen Störungen frühzeitig erkannt werden. Die Messung erfolgt relativ einfach durch Einsatz von Redox-Elektroden, die zur Vermeidung von Störungen infolge Fouling regelmäßig gereinigt werden müssen.

Untersuchungen unter Labor- und Praxisbedingungen haben gezeigt, dass ein Anstieg des Redox-Potenzials wesentlich früher auf eine Prozessstörung hinweist, als dies durch die Bestimmung des FOS/TAC-Verhältnisses möglich ist ^[5]. Abb. 1 zeigt die zeitliche Entwicklung beider Messgrößen am Beispiel einer Monovergärung von Maissilage, bei der es infolge einer unzureichenden Durchmischung zur Anreicherung von Fettsäuren kam. Die Prozessstörung führte bereits am 26. Tag zu einem Anstieg des Redox-Potenzials, während das FOS/TAC-Verhältnis erst nach dem 45. Tag massiv zunimmt.

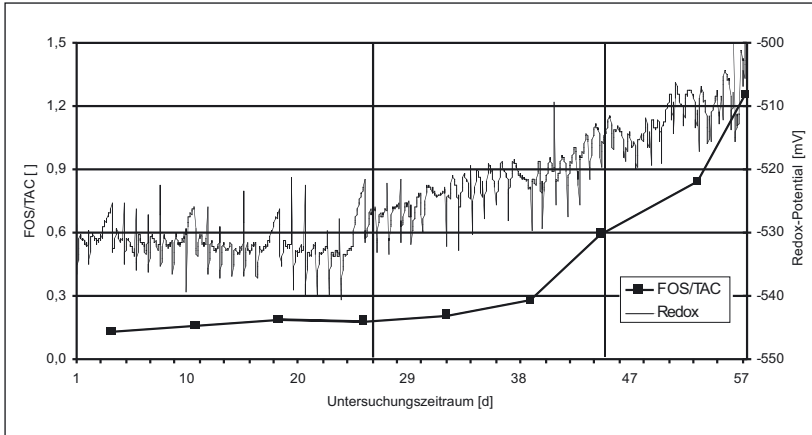


Abb. 1: Zeitliche Entwicklung des Redox-Potenzials und des FOS/TAC-Wertes bei einer Prozessstörung der Monovergärung von Maissilage infolge ungenügender Fermenterdurchmischung

3.3 Organische Säuren

Die Messung der flüchtigen Fettsäuren im Fermenter, die mittels der aceto-genen und methanogenen Bakterien in Methan und Kohlendioxid umgewandelt werden, geben einen direkten Hinweis auf die Aktivität der einzelnen Bakteriengruppen und zu erwartende Prozessstörungen infolge der Anreicherung einzelner Säuren im Gärgemisch. Insbesondere das Verhältnis von Propionsäure zu Essigsäure kann zur Früherkennung von Störungen genutzt werden. In der Regel kann von einer Prozessstörung ausgegangen werden, sobald das Säureverhältnis einen Wert von > 1 erreicht und die Konzentration an Propionsäure den Grenzwert von 1.000 mg/l überschreitet. Der hemmende Effekt der Säuren nimmt dabei mit sinkendem pH-Wert zu.

Als Indikatoren für eine beginnende Prozessstörung kann auch die Anreicherung von i-Buttersäure und i-Valeriansäure genutzt werden, die in der Regel nur bei Prozessstörungen in höherer Konzentration im Gärgemisch anzutreffen sind [6].

Grundsätzlich ist die Höhe der Fettsäurekonzentration sowie das Verhältnis der einzelnen Säuren untereinander bei stabilen Betriebsverhält-

nissen sehr stark von der Art der eingesetzten Substrate abhängig. Als Regelgröße ist daher die Messung der Fettsäurekonzentration nur sehr bedingt geeignet. Hinzu kommt, dass eine Online-Messung mittels Gas- oder Flüssigkeitschromatographie in der Praxis an den hohen Kosten scheitert.

3.4 Wasserstoff in der Gas- und Flüssigphase

Wasserstoff ist ein Zwischenprodukt des anaeroben Abbaus, der den Abbau von Propionsäure energetisch hemmt, sobald der Partialdruck einen Grenzwert von ca. 6 Pa überschreitet. Ein Anstieg der Wasserstoffkonzentration im Biogas gibt daher sehr frühzeitig einen Hinweis auf ein Ungleichgewicht der Abbauschritte, das eine Akkumulation von Propionsäure und damit eine Prozesshemmung zur Folge hat. Aufgrund regelmäßiger Schwankungen der Wasserstoffkonzentration kann nur aus dem Langzeitrend auf eine Störung geschlossen werden, weshalb eine kontinuierliche Messung der Wasserstoffkonzentration zur Früherkennung von Prozessstörungen unerlässlich ist [7]. Für die Messung können elektrochemische Sensoren eingesetzt werden, die jedoch sehr empfindlich gegenüber Schwefelverbindungen im Gas sind, so dass zur Vermeidung von Störungen und Beschädigungen der Sensoren eine vollständige Entschwefelung des Messgases erforderlich ist.

Außer in der Gasphase kann der Wasserstoff auch in der Flüssigphase gemessen werden, wobei aufgrund der geringen Löslichkeit von Wasserstoff sehr hohe Anforderungen an die Messtechnik gestellt werden. Für die Messung können amperometrische Sonden eingesetzt werden, die jedoch vor allem bei hohen Feststoffgehalten im Gärgemisch schnell zum Fouling neigen.

3.5 Unspezifische Messgrößen

Hierzu gehören Messmethoden, die geringe Änderungen der summarischen Gaszusammensetzung erfassen, ohne dass ein unmittelbarer Bezug zu einer Einzelkomponente besteht. Der Einsatz einer elektronischen Nase zur Erkennung von Prozessstörungen stellt einen derartigen Anwendungsfall dar. Die Interpretation der Messergebnisse ist allerdings schwierig und

bedarf einer umfassenden Korrelation mit herkömmlichen Messmethoden. Ähnliches gilt für die Prozessüberwachung mittels Nahinfrarotspektroskopie (NIRS). Diese Methode liefert sehr schnell Informationen über Änderungen der Zusammensetzung des Gärgemisches, jedoch sind zur Interpretation der Messgrößen geeignete Kalibrationsmodelle erforderlich^[8]. Auch eine Korrelation zwischen der Bildung bestimmter organischer Schwefelverbindungen und einer Überlastung des Fermenters wurde vereinzelt beobachtet, aber im Hinblick auf die Prozesskontrolle bisher nicht weiter verfolgt^[9].

4 Variable Messparameter

Zu den wenigen Messgrößen, die variabel eingestellt werden können und die Prozessleistung beeinflussen, gehören die organische Raumbelastung und die hydraulische Verweilzeit. Sofern der Organikgehalt des zugeführten Substrats konstant ist, sind die Raumbelastung und die hydraulische Verweilzeit gekoppelt und nicht unabhängig voneinander einstellbar. Durch Rückführung von Prozessflüssigkeit kann eine Entkopplung der Raumbelastung von der hydraulischen Verweilzeit erreicht werden. Eine genaue Kenntnis der dem Prozess zugeführten einzelnen Stoffströme an Substrat, Rezirkulat und Wasser ist daher zwingend erforderlich, da nur so ein effizienter Anlagenbetrieb erreicht werden kann und Störungen durch Überlastung oder Hemmstoffe kontrolliert abgebaut werden können. Eine Regelung des pH-Werts durch Zugabe von Säuren oder Laugen ist in der Regel nicht erforderlich oder scheidet aus Kostengründen aus. Die Prozesstemperatur wird allgemein konstant gehalten und nicht zur Regelung der Prozessleistung genutzt, da sich kurzfristige Änderungen nachteilig auf die Prozessstabilität und -leistung auswirken.

Insbesondere bei Anlagen, die eine Monovergärung von Mais durchführen, treten gehäuft Prozesshemmungen auf, die auf eine unzureichende Versorgung der Mikroorganismen mit Spurenelementen zurückzuführen sind. Bisher fehlen geeignete Messmethoden um online oder durch laboranalytische Schnelltests die Konzentration der relevanten Spurenelemente zu bestimmen. Daher besteht bisher nur die Möglichkeit, Nährstofflösungen entsprechend der der gebildeten Gasmenge einzuspeisen. Eine Optimierung der Nährstoffversorgung setzt voraus, dass eine exakte Mengenerfassung der Spurenelementzugabe erfolgt.

5 Stand der Messtechnik in der Praxis

Im Rahmen des Bundesmessprogramms zur Bewertung neuartiger Biogasanlagen, wurde der Bestand an Messtechnik bei über 400 Biogasanlagen erhoben, die nach der Novellierung des EEG 2004 gebaut wurden. Die Ergebnisse der Untersuchung in Abb. 2 machen deutlich, dass selbst die in jüngster Zeit errichteten Biogasanlagen teilweise noch immer recht unvollkommen mit der mindesterforderlichen Messtechnik ausgestattet sind, um den Prozessverlauf zu beurteilen und Abweichungen vom Normverlauf rechtzeitig zu erkennen.

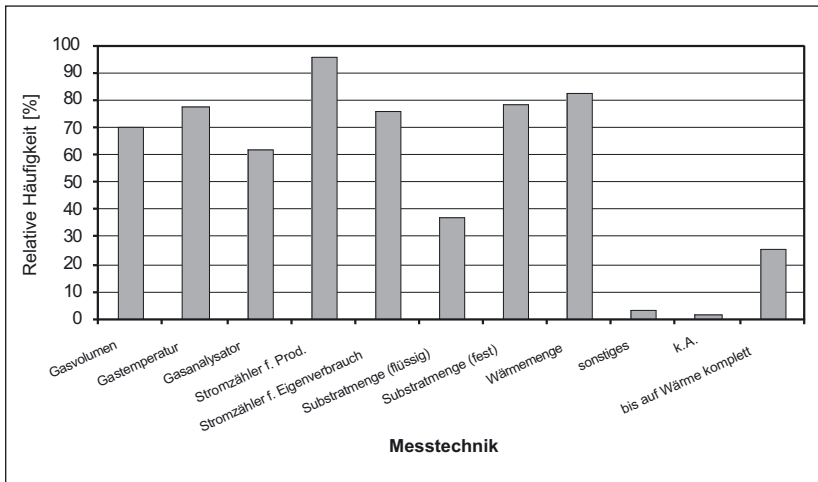


Abb. 2: Einsatzhäufigkeit verschiedener Messtechniken

So werden lediglich bei 60 % der Anlagen Gasanalysatoren eingesetzt, die kontinuierlich Auskunft über die Gasqualität liefern und nur 70 % der Anlagen verfügen über eine Gasvolumenmessung. Somit kann bei vielen Anlagen die auf eine Störung hinweisende Änderung der Gaszusammensetzung nicht bemerkt und der Erwartungswert im Gasertrag nicht kontrolliert werden. Von den zugeführten Substraten wird lediglich die Energiepflanzensilage bei fast 80 % der Anlagen mengenmäßig bestimmt, wohingegen nicht einmal die Hälfte der Anlagen die zugeführte Güllemenge messtechnisch erfasst. Auch interne Rezirkulationsströme werden beim Großteil der Anlagen nicht gemessen.

Messgrößen, die online eine Früherkennung von Störungen ermöglichen, finden bisher kaum Anwendung. Von den über 400 untersuchten Anlagen weisen lediglich zwei Anlagen eine Redox-Potenzialmessung auf. Zunehmend wird jedoch das FOS/TAC-Verhältnis durch Eigenmessung oder in Auftragsvergabe bestimmt. Die Messung der einzelnen flüchtigen Fettsäuren erfolgt ausschließlich durch externe Labore und wird überwiegend nur dann durchgeführt, wenn sich bereits ein deutlicher Einbruch in der Stromproduktion abzeichnet. Insgesamt hat die laboranalytische Prozessüberwachung der Anlagen durch den jeweiligen Anlagenhersteller erheblich an Bedeutung gewonnen.

Interessant ist, dass bezüglich der messtechnischen Ausstattung teilweise erhebliche regionale Unterschiede bestehen. So finden in der südwestlichen Region lediglich bei 20 % der Anlagen Gasanalysatoren Anwendung, wohingegen im Nordwesten bereits über 85 % der Anlagen mit Gasanalysatoren ausgerüstet sind (Abb. 3). Obgleich die Anlagen im Südwesten im Vergleich zum Nordwesten im Durchschnitt eine kleinere Verarbeitungskapazität aufweisen, ist die Ursache für diese Unterschiede offensichtlich weniger auf die Anlagengröße sondern vielmehr auf die unterschiedliche Beratung zurückzuführen, da die Mehrkosten für die Gasanalytik im Verhältnis Anlagengesamtinvestition vernachlässigbar gering ist.

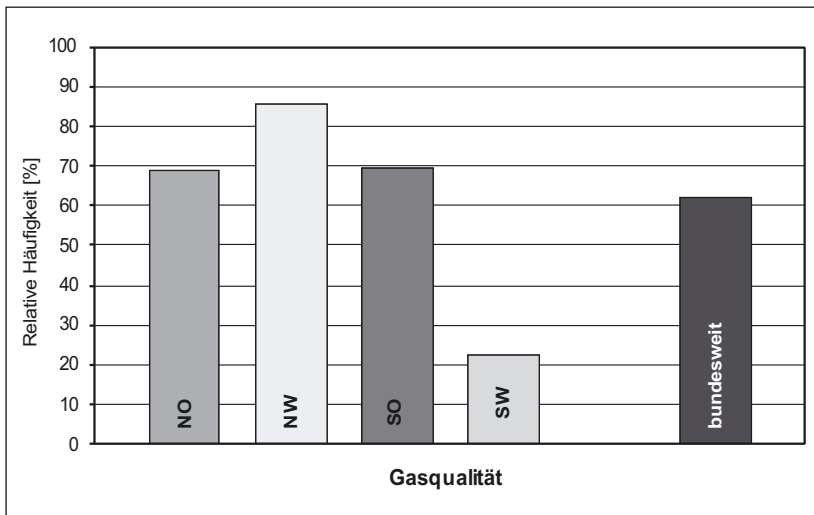


Abb. 3: Regionale Unterschiede bezüglich des Einsatzes von Gasanalysatoren

Ein ähnliches Bild zeichnet sich auf dem Gebiet der Substratmengen- erfassung ab. Lediglich in der nordwestlichen Region erfolgt bei 90 % der Anlagen eine messtechnische Erfassung der eingespeisten Energiepflanzen- silagen, während im Südwesten nur 2/3 der Anlagen über eine Fest- stoffmengenenerfassung verfügen (Abb. 4).

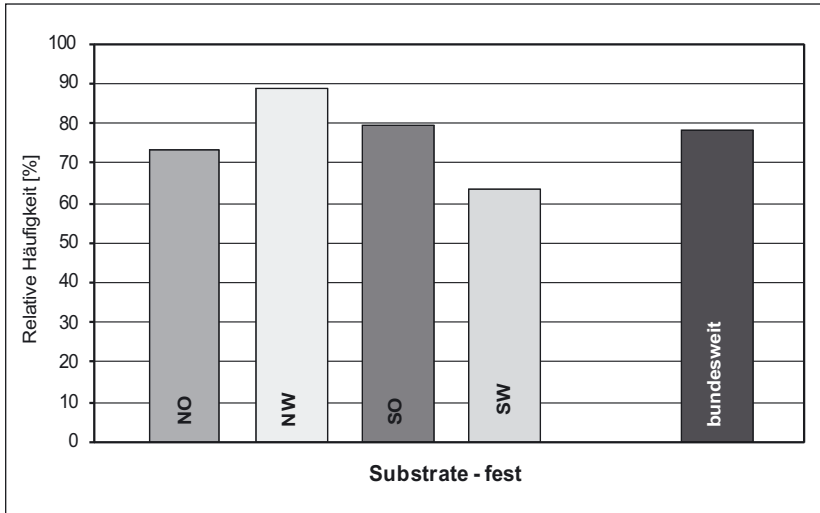


Abb. 4 : Messtechnische Erfassung der eingespeisten festen Substrate in vier Regionen

Noch ungünstiger ist die Situation bei der Mengenerfassung der zugeführten flüssigen Substrate. Da die Gülle insgesamt nur einen geringen Beitrag zur Gasproduktion liefert, wird dieser Substratstrom häufig als untergeordnet betrachtet, weshalb lediglich knapp die Hälfte aller untersuchten Anlagen über entsprechende Messeinrichtungen verfügt. Dabei wird nicht berücksichtigt, dass die Fermenterverweilzeit ganz wesentlich von der Menge der zugeführten flüssigen Substrate abhängt. So findet in der südwestlichen Region nur bei knapp 20 % der Anlagen eine Messung der zugeführten flüssigen Substrate statt und lediglich in der nordöstlichen Region, in der überwiegend sehr hohe Anteile an Gülle eingesetzt werden, erfolgt in etwa 70 % der Anlagen eine kontinuierliche Messung der Zulaufströme (Abb. 5).

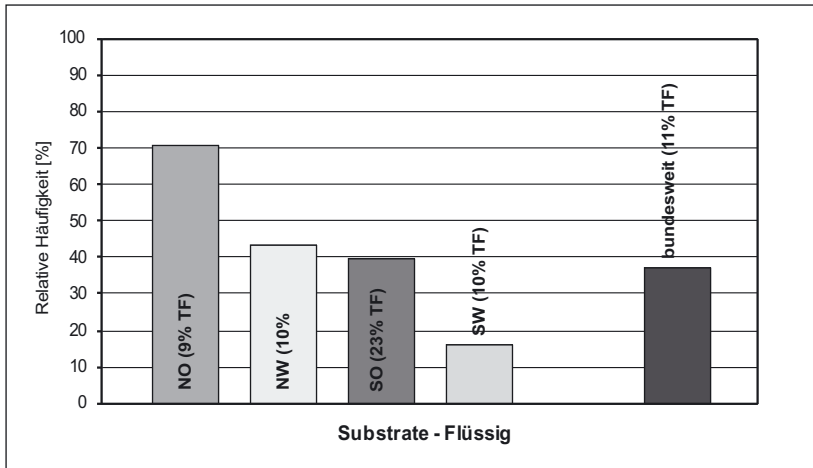


Abb. 5: Messtechnische Erfassung der eingespeisten flüssigen Substrate in vier Regionen (TF= Trockenfermentation ohne Zugabe von Flüssigsubstraten)

Die Ergebnisse des bundesweit durchgeführten Biogasmessprogramms zeigen, dass bei zukünftigen Schulungen von Biogasanlagenbetreibern die Bedeutung der Prozessüberwachung für den wirtschaftlichen Erfolg einer Biogasanlage wesentlich stärker herausgestellt werden muss.

6 Literatur

- [1] Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL): Ergebnisse des Biogasmessprogramms. Hrsg. FNR, Gülzow 2005
- [2] Grepmeier, M.: Prozesssteuerung und -optimierung durch Gasanalyse an Biogasanlagen. Erneuerbare Energie in der Landwirtschaft, Hrsg. M. C. Medenbach, Zeven 2002
- [3] Nacke, T. et al.: Applikationsuntersuchungen eines HF-basierten Messsystems zur Bestimmung des TS-Gehalts in Medien zur anaeroben Biogasproduktion. Feuchtag, Berlin 2004
- [4] Kroiss, H.: Anaerobe Abwasserreinigung. Wiener Mitteilungen, Bd. 62, Wien 1986
- [5] Weiland, P.; Rieger, Ch.: Prozessstörungen frühzeitig erkennen. Biogas Journal 9 (2006), 4, 18
- [6] Ahring, B.K., Sandberg, M. et al.: Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digesters. Appl. Microbiol. Biotechnol 43(1995),43, 559
- [7] Prechtel, P., Weger, A. et al.: Wasserstoff steuert Gärprozess. Biogas Journal 1 (2006), 1, 10

- [8] Holm-Nielsen, J. B., Andree, H. et al.: Transflexive embedded near infrared monitoring intermediates in anaerobic digestion/biogas processes. *J Near Infrared Spectroscopy* 15 (2007), 2, 123
- [9] Ahrens, T.; Weiland, P.: Optimierung der Spurengasanalytik von Biogasen zur Bewertung und Weiterentwicklung von Gasaufbereitungstechniken. Abschlussbericht zum BMBF-Projekt „ReGasNet“, Az.: 01SF0306, Braunschweig 2007.

Anschrift des Autors:

Prof. Dr.-Ing. P. Weiland

Johann Heinrich von Thünen-Institut (vTI)

Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik

Bundesallee 50, 38116 Braunschweig

E-Mail: peter.weiland@vti.bund.de

Inline-Mikrowellen-Prozesssensorik zur Bestimmung des Trockenmasseanteils im Biogasfermenter

T. Nacke, A. Barthel, D. Haendly, D. Beckmann
Institut für Bioprozess- und Analysenmesstechnik e.V. (iba)

A. Göller, S. Vogelei
hf sensor GmbH

1 Einleitung

Durch die steigenden Rohölpreise gewinnt die Biogastechnologie zunehmend an Bedeutung und es werden in verstärktem Maße Energiepflanzen von Stilllegungsflächen als Co-Substrate zusammen mit biologischen Abfällen vergoren. Dabei kann es durch das energetisch wechselnde Angebot

Tab. 1: Verkürzte Übersicht zu den TS-, oTS-Gehalten verschiedener Substrate ^[1]

Substrat	TS-Gehalt (%)	davon oTS (%)	Methanertrag (l/kg oTS)
Bioabfall	60 – 75	30 – 70	300 – 900
Fett (Fettabscheider)	2 – 70	77 – 99	bis 1300
Getreide	84 – 88	95	600 – 800
Getreidestroh	85 – 90	85 – 89	250 – 450
Geflügelkot	10 – 35	70 – 80	300 – 600
Grünschnitt	12 – 42	87 – 93	450 – 750
Kartoffeln, ganz	20 – 25	90	450 – 500
Rindergülle	6 – 12	68 – 85	150 – 400
Mais	30 – 42	95 – 97	390 – 400
Schweinegülle	2,5 – 10	60 – 85	300 – 450

an Substraten sowie Schwankungen in der Dosiermenge, des Trockensubstanzgehaltes (TS) und des organischen Anteils (oTS) zu Schwankungen in der Gasausbeute (siehe Tab. 1), zur Destabilisierung des Prozesses bis hin zum kompletten Prozessversagen kommen.

Zur Gewährleistung einer stabilen Betriebsweise mit einer hohen Gasausbeute und Gasqualität ist es deshalb notwendig, den Prozess unter marktwirtschaftlichen Gesichtspunkten messtechnisch zu begleiten und über ein robustes Prozessmodell steuernd einzugreifen [2].

Die Gründe für eine bisher noch unzureichende Ausstattung mit Messtechnik liegen neben der Vermeidung höherer Investitionskosten auch im Mangel an robusten und langzeitstabilen Messsystemen, mit denen die komplexen biochemischen Prozessparameter online bestimmt werden können. Gegenwärtig kommen neben der Messung der Fermentertemperatur zunehmend Messsysteme zur Bestimmung der Gasmenge und der prozentualen Zusammensetzung (CH_4 -, CO_2 -, und O_2 -Anteile) zum Einsatz. Um zusätzlich detaillierte Aussagen über den Prozesszustand zu bekommen, erfolgen Offline-Analysen zur TS- und oTS-Bestimmung und zur Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren (VFA). Diese Prozessparameter können aber nur bedingt unter Zuhilfenahme von Expertensystemen [3] [4] Aussagen zum biochemischen Prozessverlauf liefern. Bei diesen Ansätzen ist weiterhin nachteilig, dass zur Charakterisierung des Prozesszustandes die Generierung einer Sprungantwort durch wenige über den Tag verteilte Stoßbeschickungen notwendig ist, welche eine suboptimale Fahrweise der Anlage bedingen.

1.1 Bedeutung der Stoffparameter TS und oTS für das Prozessverhalten von Biogasanlagen

Durch den Mangel an robuster Messtechnik werden die meisten Biogasanlagen nicht optimal gefahren, d. h. bei einer Unterlast ist die Zudosierung zu gering und die resultierenden Stromausbeuten entsprechen nicht den Planungsvorgaben. In den Fermentationsanlagen findet sich der TS-Anteil als Prozessschlamm in den verschiedensten Ausprägungen (fest, pastös, gelöst) wieder. Er bildet somit die Siedlungs- und Nahrungsgrundlage der am stofflichen Abbau beteiligten Mikroorganismen.

Durch die enge Verbindung des TS- und organischen TS-Gehaltes mit den Prozessparametern Faulraumbelastung, hydraulische Verweilzeit und

Gasausbeute, nimmt die Bestimmung dieser Parameter eine wichtige Stellung beim Monitoring des biologischen Prozessverhaltens ein.

Reaktorbelastung	$B_R = \frac{oTS_Z}{V_F \cdot t}$	$\frac{oTS_Z}{V_F}$ B_R	zugeführte org. Fracht Flüssigkeitsvolumen des Fermenters Raumbelastung
Biogasausbeute	$Y_{BG} = \frac{V_{BG}}{oTS_Z \cdot t}$	$\frac{Y_{BG}}{V_Z}$	Biogasausbeute tägliche Substratzugabe
Hydraulische Verweilzeit	$\tau = \frac{V_F}{V_Z} \cdot t$	$\frac{V_F}{t}$ τ	Fermentervolumen Zeit hydraulische Verweilzeit

Die Reaktor- oder Faulraumbelastung bezeichnet die tägliche Beschikungsmenge an vergärbarem Gut (oTS), bezogen auf das Faulvolumen. Die Faulraumbelastung gibt in kg/m³ an, wie viel oTS in einem Kubikmeter Gärsubstrat im Fermenter enthalten ist.

Die Biogasausbeute wird auf die Gaserzeugung je kg organischer Trockensubstanz (m³ Biogas/kg oTS bzw. auf m³ Methan/kg oTS) bezogen. Sie hängt von mehreren Einflussfaktoren ab. Die zwei wichtigsten sind a) die hydraulische Verweilzeit (Zeitdauer, wie lange ein Substrat in einem Gärbehälter verbleibt) und b) die stoffliche Zusammensetzung der tierischen und pflanzlichen Substrate (Anteile: Fette, Proteine, Kohlenhydrate).

In Verbindung mit der Fermentertemperatur ist die Verweilzeit der entscheidende Faktor für den Umsetzungsgrad der Biomasse zu Biogas und den Masseabbau. Bei kurzen Verweilzeiten werden nur die leicht abbaubaren Stoffe methanisiert. Bei längeren Verweilzeiten von 20 und mehr Tagen können auch mittel bis schwer abbaubare Stoffe zu Biogas umgewandelt werden.

Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit zur messtechnischen Erfassung der TS- und oTS-Gehalte der Fermentersubstrate. Die Kenntnis des TS-Gehaltes im Fermenter ist auch für die Auslegung der Rührwerke wichtig, da bei höheren Trockensubstanzgehalten die Pump- und Rührfähigkeit nicht mehr gewährleistet werden kann. Werden diese Daten auch von den Input-Materialien und der Fermentergülle am Ausgang einer Anlage erfasst, so lassen sich unter Beachtung des Methangehaltes und des Wirkungsgrades des Blockheizkraftwerkes Bilanzgleichungen aufstellen,

mit denen Biogasanlagen bezüglich der Abbauleistung, der Gasbildungsanteile im Haupt- und Nachfermenter besser charakterisiert werden können [5].

1.2 Offline-Bestimmung des Anteils der TS und oTS durch Wäge-Trocknungsverfahren

Bei der anaeroben Vergärung von Bioabfällen zu energetisch verwertbarem Biogas hat der Trockensubstanzgehalt (TS-Gehalt) einen wichtigen Einfluss auf das Prozessgeschehen. Üblicherweise wird der TS und oTS mit einem zweistufigen Wäge-Trocknungsverfahren bestimmt (DIN 38414-S2/3) [6] und [7]. Der nicht-wässrige Anteil im Substrat wird allgemein als Trockensubstanzgehalt (kg/m^3) bezeichnet und meist in Prozent angegeben.

Aus der Differenzbildung der zuvor bestimmten TS-Menge mit dem Glührückstand (Veraschen der Probe) lässt sich der Gehalt der oTS und TS errechnen. Bei $550\text{ }^\circ\text{C}$ verbrennen organische Verbindungen hauptsächlich zu Kohlendioxid und Wasser. Weiterhin entstehen in kleineren Mengen Gase. Die Abbildungen 1 und 2 verdeutlichen die einzelnen Schritte.

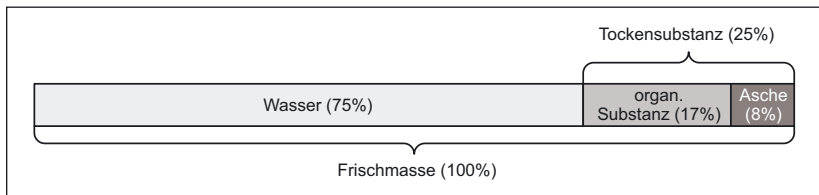


Abb. 1: Darstellung der stofflichen Zusammensetzung von Biogassubstraten bezogen auf den prozentualen Trockensubstanzanteil am Beispiel eines Modellsubstrates.

Die Offline-Messung ist sehr zeitintensiv und zeigt bei der Heterogenität der Proben oft eine unzureichende Reproduzierbarkeit. Eine kontinuierlich arbeitende Online-Bestimmung hat somit ein erhebliches Potenzial zur verbesserten Prozesskontrolle und zur Steigerung der Biogasausbeute.

Bisher erfolgt die TS/oTS-Bestimmung der Fermentersubstrate nur durch eine manuelle Probenahme mit anschließender Untersuchung im Labor mit Hilfe des Trockenschrankverfahrens nach DIN 38414-S2/3. Durch den Transport und der Analysendauer entstehen große zeitliche

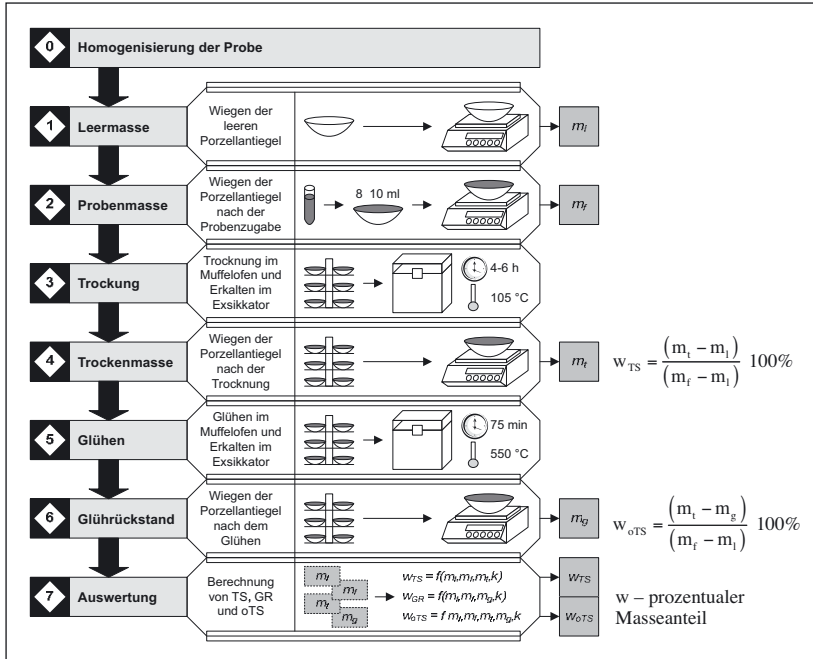


Abb. 2: Prinzipieller Ablauf des Wäge-Trocknungsverfahrens nach DIN 38414-S2/3

Verzögerungen, so dass kein direkter Eingriff in die aktuellen Zudosierarbeiten möglich ist.

1.3 Lösungsansatz für ein prozesstaugliches Online-Messverfahren zur Bestimmung des TS

Zur Lösung dieses Problems bietet sich die Adaption der Mikrowellen- (MW) Sensorik an. Die MW-Messtechnik hat sich zur Bestimmung der Wasseranteile in Materialien der Bauindustrie ein breites Applikationsfeld erschlossen [8] [9]. Die physikalischen Voraussetzungen für die Bestimmbarkeit von TS-Gehalten mittels MW sind in den herausragenden dielektrischen Eigenschaften des Wassers zu finden.

Wasser ist ein polares Molekül, d. h. die räumlichen Schwerpunkte der Ionenladungen fallen innerhalb des Moleküls nicht zusammen. Dieser

Effekt wird makroskopisch durch die physikalische Größe Dielektrizitätskonstante (DK) gekennzeichnet und ist bei Wasser sehr stark ausgeprägt (DK von Wasser ca. 80). Die relativen DK der Co-Substrate sind wesentlich kleiner, sie liegen im Bereich für die DK-Werte von 2 bis 10. Wegen des großen Unterschiedes zum Wasser lassen sich bereits kleine suspendierte Feststoffmengen gut detektieren.

Diese Messmethode ermöglicht im Gegensatz zu optischen Methoden Messungen unabhängig vom Trübungsgrad in einem hohen Dynamikbereich ab einigen Prozenten TS und in einem großen Volumenanteil. Da MW ohne größere Dämpfung Kunststoffe durchdringen können, lassen sich auch Messanordnungen realisieren, die ohne direkten Kontakt mit den zu untersuchenden Medien funktionsfähig und langzeitstabil sind, so dass sie auch ohne die bekannten Problemstellungen wie Besiedlung, Verblockung u. Ä. von empfindlichen Sensoroberflächen funktionieren.

2 Entwicklung und Installation einer MW-Sensorik zur Inline-TS-Bestimmung

2.1 MW-Wirkprinzip zur Bestimmung von Materialeigenschaften

Aus der Vielzahl der aus der Literatur bekannten hochfrequenz- und mikrowellentechnischen Wirkprinzipien, die sich für die Bestimmung von Materialparameter nutzen lassen, sind hauptsächlich nur aresonante Streufeld- und Strahlungsfeldanordnungen in Verbindung mit Reflexionsmessungen (Abbildung 3) nutzbar. Auch Transmissionsanordnungen sind vorstellbar, allerdings ist hierbei die sehr hohe Dämpfung der wasserhaltigen Medien im Fermenter zu berücksichtigen, welche die maximal durchstrahlbare Dicke stark einschränkt.

Bei reflektiv arbeitenden Anordnungen wird durch eine Antenne eine elektromagnetische Welle ins Material eingestrahlt oder es breitet sich das elektromagnetische Feld einer Streufeld-Anordnung (z. B. offene Leitung) in das Material aus. Gemessen wird sowohl die in das Material hineinlaufende elektromagnetische Welle als auch die vom Material reflektierte Welle.

Für eine sichere Auswertung der Reflexionseigenschaften sollten multi-frequente Messungen zur Anwendung kommen, bei denen der Reflexionsfaktor an mehreren Frequenzpunkten ermittelt wird. Entsprechend der

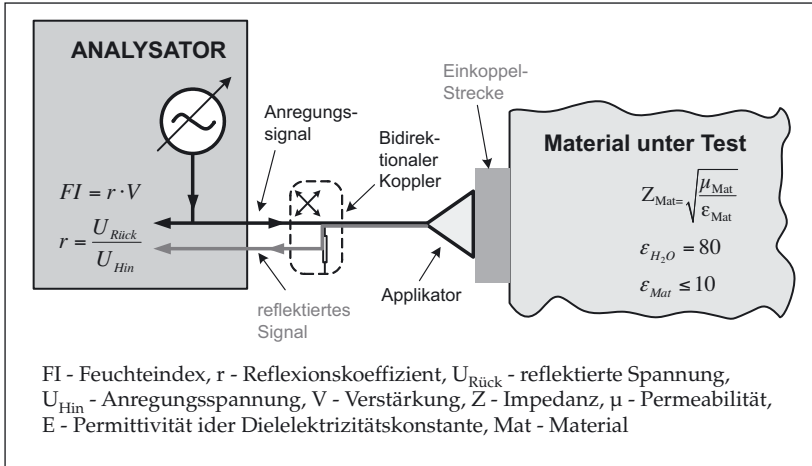


Abb. 3: Mikrowellenbasierte Bestimmung von Materialparametern nach dem Reflexionsprinzip

aktuellen technischen Möglichkeiten und unter Beachtung von wirtschaftlichen Gesichtspunkten lassen sich spektroskopische Messungen vorrangig in einem schmalen Frequenzband durchführen. Die erreichbare Bandbreitenvariation der Messfrequenz ist dabei nicht größer als 10 % und bedeutet bei einer Mittenfrequenz von 2,4 GHz einen nutzbaren Frequenzbereich von $\pm 0,2$ GHz. Damit ist eine höhere Stabilität der Reflexionsmessung gegeben.

2.2. Technische Realisierung eines Prozess-Sensors und Installation an einer Biogasanlage

In Kooperation mit der hf sensor GmbH Leipzig erfolgte die Entwicklung und Applikation eines auf MW basierenden Messsystems, bestehend aus Messkopf mit austauschbarem Applikator (Abbildung 4). Diese sind für unterschiedliche Anwendungen geeignet: a) im direkten Kontakt zum Messgut und b) bis e) für den nicht-berührenden Einsatz.

Der nutzbare Frequenzbereich beträgt 2,2 – 2,6 GHz für den Frequenzsweep und kann mit 80 kHz aufgelöst werden. Die Messköpfe können direkt von einem PC über eine RS485-Schnittstelle angesteuert

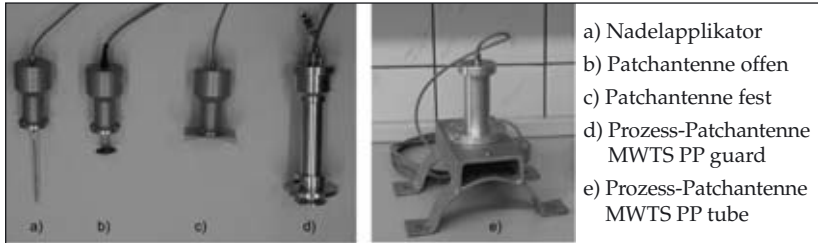


Abb. 4: Darstellung der eingesetzten MW-TS-Sensoren a) Nadelapplikator, bestehend aus einer 17 cm langen open-end Koaxialleitung mit 8 mm Durchmesser, b) bis e) – Patchantenne, 4,5 cm Außendurchmesser)

werden und ein Sweep über den Messbereich dauert mit Datenübertragung ca. eine Sekunde. Zusätzlich können auch analoge Messsignale über eine standardisierte Stromschnittstelle (4 bis 20 mA) ausgegeben werden. Die Abbildung 5 stellt das Blockschema und die Abbildung 7 die praktische Ausführung des Messsystems dar.

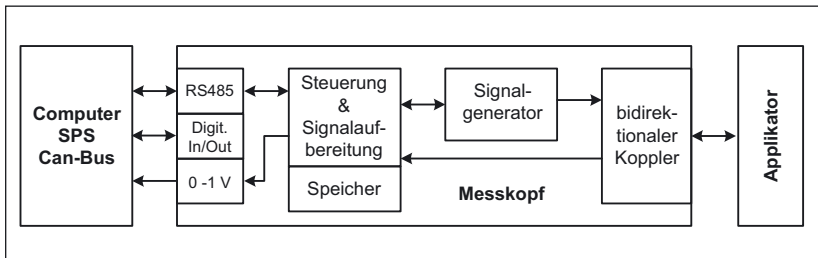


Abb. 5: Blockschaltbild des MW-Messsystems

Ein typischer Frequenzgangverlauf für den Nadelsensor und die Patchantenne ist in Abbildung 6 zu sehen. Gegenüber Wasser ($\epsilon = 80$) können elektromagnetische Wellen Luft ($\epsilon = 1$) fast ungedämpft durchdringen. Dies bedeutet, dass der Frequenzgang anderer Stoffe zwischen diesen Bereichen liegt. Das Diagramm in Abbildung 6 gibt auch ohne Normierung den Dynamikbereich dieser Messtechnik und den sensorabhängigen Dynamikbereich gut wieder.

Für den Praxiseinsatz der Messanordnungen mit Patchantennen wurden zwei Ausführungsformen für die Montage an Behältern (MWTS PP guard) und Rohrleitungen (MWTS PP tube) entwickelt.

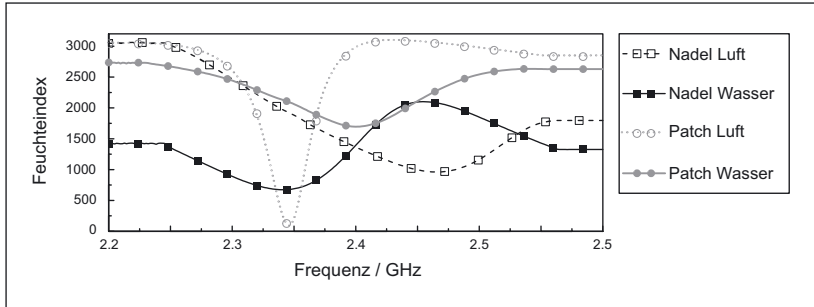


Abb. 6: Frequenzgänge von Patch- und Nadelapplikator gegenüber Luft und Wasser

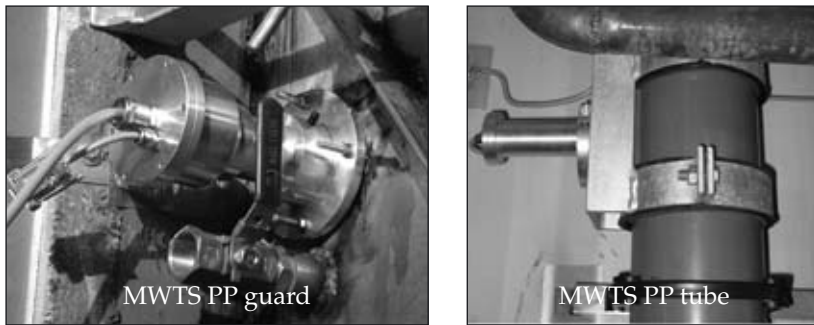


Abb. 7: Konfektionierter MW-Prozesssensor zur nicht kontaktierenden Trockensubstanzbestimmung in Behältern und Rohrleitungen

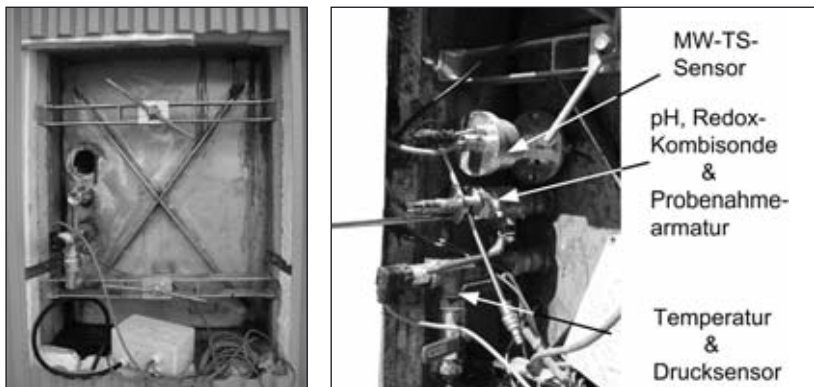


Abb. 8: Instrumentierung am Mannloch

Bei der Installation der MWTS PP guard direkt an der Fermenterwand ist zu beachten, dass bereits vor der Inbetriebnahme bzw. Füllung des Fermenters ein Führungsrohr (Durchmesser 60 mm) zur Aufnahme des Sensors installiert sein muss. Die Clamp-On-Anordnung ermöglicht die Installation des MWTS PP tube an geeigneten Kunststoffrohren auch zu einem späteren Zeitpunkt. Bei allen Installationen ist die Entnahme von relevanten Proben aus dem Prozess eine wichtige Voraussetzung für die erfolgreiche Kalibration. In Abbildung 8 ist die Installation eines MWTS PP guard-Messsystems in der Biogasanlage Breitenworbis dargestellt.

2.3 Versuchsdurchführung und Generierung einer Datenbasis

Zur Durchführung der umfangreichen Versuchsreihen mit den realen Proben aus der Biogasanlage Breitenworbis und Modellsubstanzen wurde ein Labormessplatz (Abbildung 9) aufgebaut. Mit der Labormessanlage sind TS-/oTS-Variationsversuche in kleinem Maßstab und in einem extrem großen TS-Bereich möglich. Mit diesem Messaufbau können in kurzer Zeit auch Versuche im Überlastbereich durchgeführt werden, ohne die Prozesssicherheit der Biogasanlage zu gefährden. Zur Vermeidung von störenden Temperatureinflüssen, Materialinhomogenitäten und Materialsedimentation bei den Laboruntersuchungen wurden die zu untersuchenden Proben temperiert und durchmischt.



Abb. 9: Labor-Versuchsaufbau, links mit MW-Nadelsensor und rechts mit Patchantenne, 1 Thermostat, 2 Rührer, 3 Mess-PC, 4a beheiztes Probengefäß (Glasdoppelmantel), 4b beheiztes Probengefäß (Kunststoffrohr mit Schlauchheizung), 5a MW-Sensor mit Nadelantenne, 5b MW-Sensor mit Patchantenne

Zur Sicherstellung von reproduzierbaren Bedingungen für die Generierung einer Datenmatrix als Ausgangspunkt für die Modellentwicklung von Kalibrationsroutinen wurde in einem ersten Schritt auf Modellsubstrate wie Säuglingsnahrung, Tomatenmark und Spinat (Protein, Fett, Eiweiß) zurückgegriffen. Dieser Schritt war notwendig, um die Messempfindlichkeit der Messtechnik zu bestimmen, da die materialtypische Streubreite der realen Inputmaterialien bei der Co-Fermentation (Tabelle 1) keine Versuchswiederholung mit der gleichen stofflichen Zusammensetzung ermöglicht. Die Durchführung erfolgte auf Basis einer statistischen Versuchsplanung in Form von Faktorenversuchen. Um praxisrelevante Ergebnisse zu erhalten wurden über die gesamte Projektlaufzeit von über 2 Jahren insgesamt 640 Tagesproben über den Probenahmestutzen des Mannloches aus dem Hauptfermenter zur Analyse entnommen. Die Messergebnisse wurden zusammen mit den zur Verfügung stehenden Prozessdaten der Biogasanlage in einer Datenbank gespeichert. Abbildung 10 zeigt in einer Übersicht die Datenerfassung und Datenspeicherung an der Biogasanlage Breitenworbis.

Durch die Verfügbarkeit von Online-Daten mit großer zeitlicher Dichte wurde eine Datenbasis geschaffen, mit der die Biogasanlage bezüglich ihres

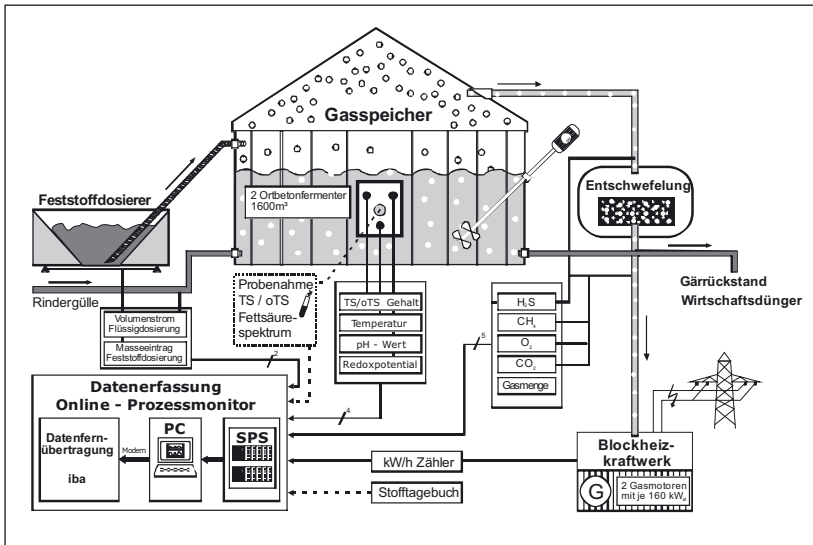


Abb. 10: Prozessdatenerfassung an der Biogasanlage Breitenworbis

Prozessverhaltens im laufenden Prozess und auch zu einem späteren Zeitpunkt bewertet werden kann. Damit können Erkenntnisse gesammelt werden, die es ermöglichen: a) Störquellen zu definieren, b) Unsicherheiten bezüglich der Schwankungen bei der Gasproduktion zu bestimmen, c) die Beschickung zu verbessern, d) Anlagenkomponenten zu bewerten und e) die Effizienz der Anlage zu optimieren.

Für die Validierung der Kalibrationsmodelle mit realen Werten wurden in zwei zeitlich getrennten Zeiträumen 162 bzw. 72 Tagesproben aus der Biogasanlage verwendet. Damit konnte eine Praxisrelevanz für einen Zeitraum von fast einem kompletten Kalenderjahr sichergestellt werden. Als Referenz wurde der TS- und oTS-Wert nach DIN 38414-S2/3 bestimmt. Probevolumina von ca. 20 ml wurden 2 h bei 105 °C getrocknet und anschließend 2 h bei 550 °C verglüht. Im Falle einer 5-fachen Bestimmung der homogenisierten Tagesproben liegt das 95 %-ige Konfidenzintervall (CI) des TS-Wertes bei CI = 0,093 % und des oTS-Wertes bei 0,088 %.

2.4 Datenvorverarbeitung und Entwicklung von Kalibrationsmodellen

Da mit der verfügbaren MW-Messtechnik innerhalb einer Sekunde ein Spektralbereich von 2,2 bis 2,6 GHz mit einer hohen Amplituden- und Frequenzauflösung ausgelesen werden kann, liegt es nahe, den Informationsgehalt des gesamten Spektrums für die stoffabhängige Kalibration des Messsystems zu nutzen. Die dabei anfallenden großen Datenmengen lassen sich nur unter Anwendung von statistischen Auswertungsmethoden mit multivariaten Modellansätzen in einem vertretbaren Aufwand bearbeiten. Die Anwendung traditioneller univariater Verfahren (Modelle, die nur auf einem einzelnen Wert beruhen z. B. lineare Regression) reicht nicht aus, da mit diesen Methoden keine Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Einflussfaktoren berücksichtigt werden können, wie dies bei der komplexen Zusammensetzung des Biogassubstrates der Fall ist. Der Gesamtalgorithmus von der statistischen Versuchsplanung, der Datenverarbeitung, der multivariaten Modellentwicklung bis hin zur Implementierung in ein Online-Monitoring-System, ist in Abbildung 11 dargestellt.

Ist eine Wissensdatenbank auf Basis eines statistischen Versuchsplanes aufgebaut, sind Data-Mining-Methoden geeignete Verfahren, um Zusammenhänge und Muster in den Daten zu analysieren. Danach steht die Erkenntnis zur Verfügung, welche spezifischen Messvariablen aus dem

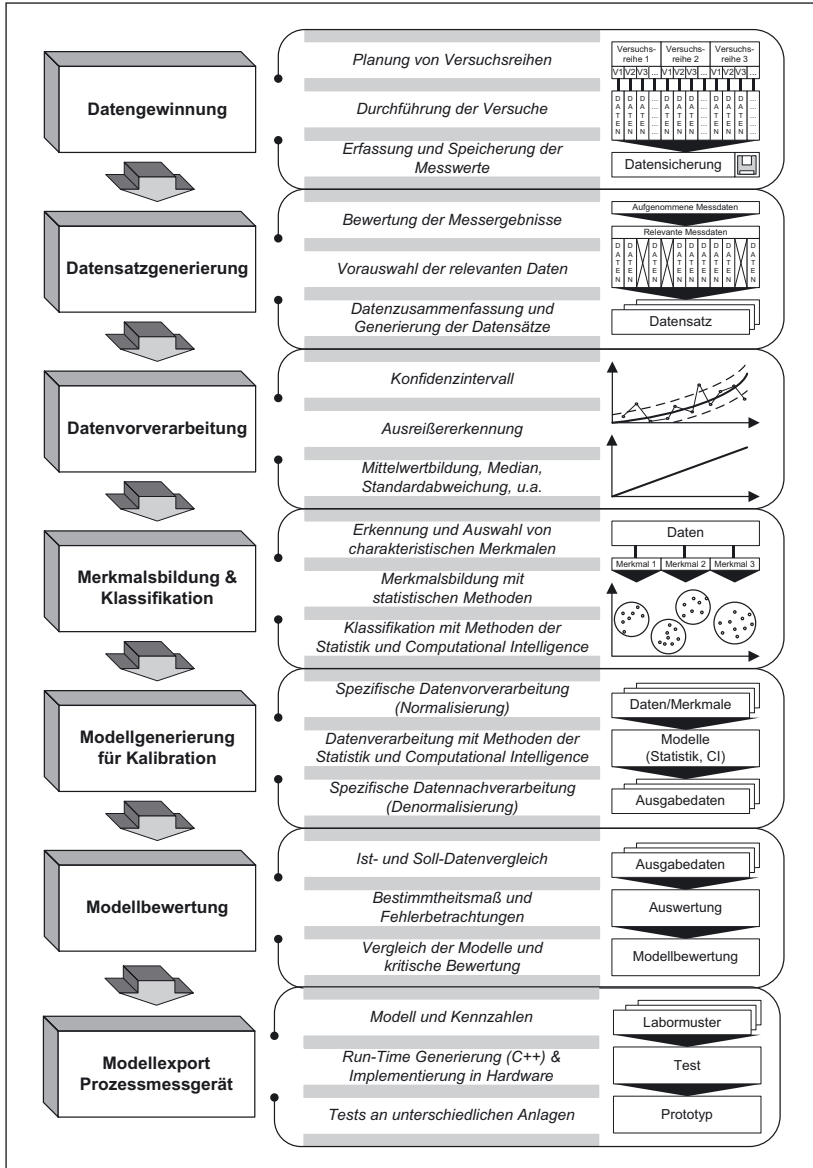


Abb. 11: Gesamtalgorithmus zur Entwicklung eines Online-TS-Monitoringsystems

Spektrum die Qualität und die Leistung eines Regressionsmodells für die Sensorik Kalibrierung wesentlich beeinflussen. Die programmtechnische Umsetzung erfolgte in Form von selbst entwickelten interaktiven Oberflächen zur Dateneingabe und Modellgenerierung mit MATLAB der Fa. MathWorks Inc.

Um den Umfang der technischen Erläuterungen nicht zu weit auszuweiten, sollen an dieser Stelle nur Erläuterungen zu den Sensordaten und den entwickelten Kalibrationsmodellen und deren Bewertung erfolgen.

Durch die Verfügbarkeit von Spektren in Form von resonanten Kurven mit ihren charakteristischen Kurvenverläufen sind multivariate Verfahren zur Datenmodellierung für Klassifizierungen und Regressionen gut geeignet [9] [10]. Die Ermittlung von signifikanten Merkmalen aus den Spektren der Vorversuche und Tagesproben erfolgte durch eine manuelle, selbstdefinierte Merkmalsgenerierung (Abbildung 12) und durch die Anwendung der Hauptkomponentenanalyse (engl. Principal Component Analysis - PCA).

Bei der Merkmalsselektion (Merkmale 1 bis 6 in Abbildung 12) wurden nur solche Merkmale berücksichtigt, bei denen der Betrag der Korrelation zwischen Merkmal und oTS-Gehalt von größer 0,8 vorlag.

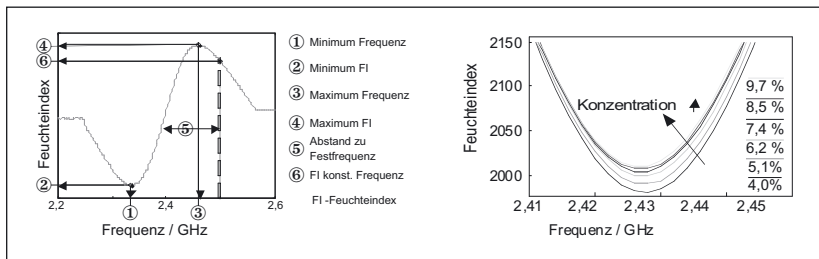


Abb. 12: Frequenzspektren, linkes Bild – typisches resonantes Spektrum mit der Darstellung der selektierten Merkmale, rechtes Bild – einen Ausschnitt aus einem Spektrum mit steigendem TS

Einen automatisierten Ansatz zur Merkmalsextraktion der gemessenen Spektren bietet die PCA. Sie berechnet aus den vielen Variablen (FI-Werte) der Spektren wenige unabhängige Einflussgrößen, die sog. Hauptkomponenten (Principal Component, PC). Bei der Anwendung der PCA erfolgt die Zerlegung der normalisierten Eingangsdatenmatrix in eine sogenannte Scorematrix und in die gesuchte Faktorenmatrix. Die Faktorenmatrix

dient der Transformation der aufgenommenen Spektren in einen neuen Faktorenraum (Scorematrix), der die Scores (Hauptkomponenten) als Vektoren enthält. Sie werden zusammen mit den Zielgrößen der angebundenen Kalibrationsmethode zugeführt. Die Ermittlung der Hauptkomponenten erfolgt nach dem Kriterium der maximalen Varianz, wobei jede hinzukommende PC das Maximum an Varianz beschreibt, das durch die vorangegangenen Komponenten nicht erfasst wurde. Die wesentlichen Ziele der PCA sind neben der Merkmalsextraktion die Dekorrelation und Reduktion der Daten. Gleichzeitig wird für ein direkt angeschlossenes Kalibrationsmodell, auf Basis von Methoden der „Computational Intelligence“, der Numerik und Statistik ein stabileres Ergebnis erzielt. Die Computational Intelligence fasst drei biologisch motivierte Fachgebiete der Informationsverarbeitung zusammen – Künstliche Neuronale Netze, Fuzzy Logik und Evolutionäre Algorithmen.

Die oben beschriebenen Merkmale bildeten dann die Eingangsvariablen für Entwicklung und Test von 6 unterschiedlichen Kalibrationsmodellen:

1. FFA&QR (Festfrequenzanalyse & Quadratische Regression)
2. MG&MLR (Merkmalsgenerierung & Multivariate Lineare Regression)
3. MG&KNN (MG & Künstliches Neuronales Netz als Multilayer Feed Forward Network)
4. PCA&MLR (PCA & MLR entspricht insgesamt einer PCR Principal Component Regression)
5. PCA&KNN
6. PLSR (Partial Least Square Regression).

Die PLSR ist vereinfacht eine Kombination aus modifizierter PCA und multipler linearer Regression. In Abbildung 13 ist der allgemeine Ablauf zur Modellgenerierung, Testung und Übertragung in eine störsichere prozessfeste Form für ein Prozessmesssystem dargestellt. Nach erfolgreichen Tests der Kalibrationsroutinen mit Modellsubstanzen erfolgte der Praxistest mit 162 bzw. 72 Tagesproben aus der Biogasanlage Breitenworbis. Für die Generierung und Validierung der Modelle wurde der Datensatz geteilt. Zur Generierung der Modelle wurde die erste Hälfte der Datensätze verwendet. Die anschließende Validierung erfolgte mit dem zweiten unabhängigen Teil der Datensätze, die nicht bei die Entwicklung der Kalibrationsroutinen verwendet wurden.

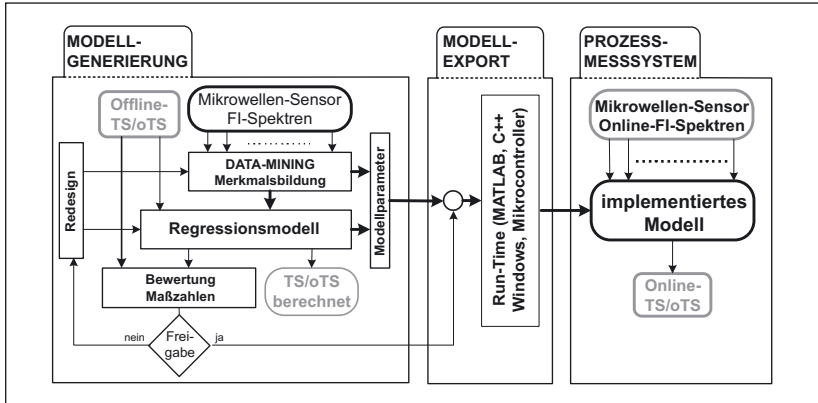


Abb. 13: Schematischer Ablauf der Entwicklung von Kalibrationsroutinen zur Modellierung, Kalibration/Validation und Modellexport

Eine wichtige Phase zur Überprüfung der Modelle auf ihre Funktionalität stellt deren Bewertung dar. Die Qualität der Kalibrierung, d. h. die Bestimmung der Genauigkeit der angenäherten Ausgabewerte durch die Regressionsfunktion, kann mit unterschiedlichen berechneten Werten bzw. Maßzahlen bewertet werden. Bei einer einfachen multiplen linearen Regression genügt in der Regel die Angabe des Standardfehlers der Kalibration, unter Einbeziehung der Freiheitsgrade ^[11] ^[12]. Da bei multivariaten Regressionen eine unbekannte Anzahl von Freiheitsgraden verloren gehen, wurden Maßzahlen zur Bewertung der Kalibrationsmodelle ausgewählt.

Insgesamt kamen 6 unterschiedliche Maßzahlen

- Residuen,
- mittlerer quadratischer Fehler – MSE,
- Wurzel des mittleren quadratischen Fehlers – RMSE,
- Korrelationskoeffizient,
- Bestimmtheitsmaß und die
- graphische Überprüfung durch eine Modellkorrelation

für die Bestimmung von Fehlergrößen bei der Kalibrierung zur Anwendung. Eine ausführliche Beschreibung der Kalibrationsmodelle, ihre Anwendung und Tests, einschließlich des mathematischen Hintergrundes, würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Darum soll an dieser Stelle auf weiterführende Literatur verwiesen werden. ^[11] ^[13] ^[14] enthalten teilweise sehr praxisorientierte und einprägsame Darstellungen.

3 Ergebnisse

Wie schon im Punkt 2.3 beschrieben, standen für die Entwicklung und Validierung der Kalibrationsmodelle ein dichter Datensatz (ca. 640 Tagesproben in 2 Jahren aus der Anlage Breitenworbis) zur Verfügung. Diese konnten in Verbindung mit der automatisierten Datenerfassung (Abbildung 10) für weitere Auswertungen genutzt werden. Abbildung 15 zeigt in einem Diagramm den zeitlichen Verlauf, das Verhältnis von TS und oTS und die abgegebene elektrische Leistung.

Eine Analyse der Korrelation zwischen TS und oTS über die 638 Tageswerte ergab einen Korrelationskoeffizient von 0.972. Diese gute Übereinstimmung resultiert aus der für ländliche Anlagen typischen Substratzufuhr nach Rezeptursteuerung, einer optimalen Durchmischung des Inputmaterials bei einer Verweilzeit von ca. 20 Tagen und dem großen Fermentervolumen von 1.600 m³ des Hauptfermenters. Durch die Fermenterdimensionierung und Prozessführung entsteht somit ein großes integrales Prozessverhalten, welches sich u. a. im Verhältnis von TS und oTS und im zeitlichen Verhalten ausdrückt. Aus der guten Korrelation kann weiterhin abgeleitet werden, dass über geeignete Regressionsfunktionen die numerische Bestimmung des TS und oTS möglich ist. Voraussetzung ist natürlich ein Sensor bzw. ein Messsystem, welches physikalisch wässrige und nichtwässrige Anteile in einer Suspension unterscheiden kann.

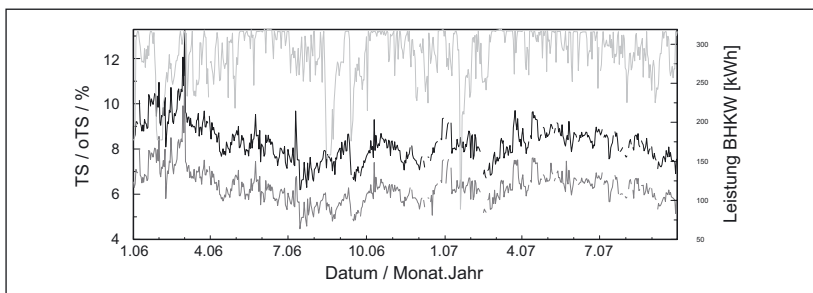


Abb. 14: Zeitlicher Verlauf der abgegebenen Leistung (obere – Kurve) und der offline bestimmten TS/oTS-Gehalte des Hauptfermenters (TS – mittlere Kurve, oTS – untere Kurve)

Im Rahmen von vergleichenden Untersuchungen zwischen TS und der Vergütung auf Basis der in das Netz eingespeisten Leistung ergaben sich

die in Abbildung 15 dargestellten Zusammenhänge. Um der Bildung von Schaum entgegenzuwirken, wurde die Zugabe von Hühnerkot zyklisch reduziert. Erst nach ca. drei Monaten brach der Stromerlös signifikant zusammen. Die Reduzierung von ca. 2 % TS führte nach 3,5 Monaten zu einem maximalen Tagesverlust von bis zu 600 €. Zu diesem Zeitpunkt wurde die Anlage in Unterlast gefahren. Eine verstärkte Zufuhr von Input-Materialien führte dann, bezogen auf die Gasbildungsrate, zu einer schnelleren Systemantwort der Anlage. Aus dem zyklischen Prozessverhalten kann die Erkenntnis abgeleitet werden, dass bei Vorhandensein eines Datensatzes, bestehend aus den TS- und oTS-Werten sowie der elektrischen Leistung mit einer hohen zeitlichen Dichte von mindestens einem Tageswert, eine begrenzte Vorhersage des Prozessverlaufs erfolgen kann.

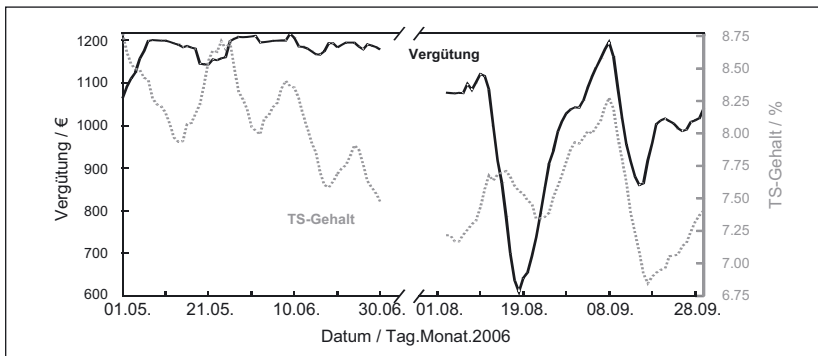


Abb. 15: Biogaserträge in Abhängigkeit vom TS-Gehalt (offline) der Biogasanlage Breitenworbis

Abbildung 16 stellt beispielhaft für eine Vielzahl von Versuchen mit den in Abbildung 9 abgebildeten Messaufbauten den Zusammenhang zwischen dem steigenden Anteil der TS und den FI-Einheiten bei einer Festfrequenz dar. Die Frequenzen wurden nach dem Merkmal der maximalen Änderung ausgewählt (siehe Abbildung 12).

Als Ausgangsmaterial wurde Biogassgülle aus Breitenworbis mit einem Grund-TS-Gehalt von 6,48 % verwendet, in welches aufkonzentriertes Biogassubstrat bzw. Modellschubstanzen mit hoher TS zugegeben wurde. Diese Darstellung zeigt die Leistungsfähigkeit dieser Messmethode mit ausgewählten Substanzen. Bei Zweiphasengemischen wird eine hohe Reproduzierbarkeit erreicht. Jedoch konnten unter den realen Bedingun-

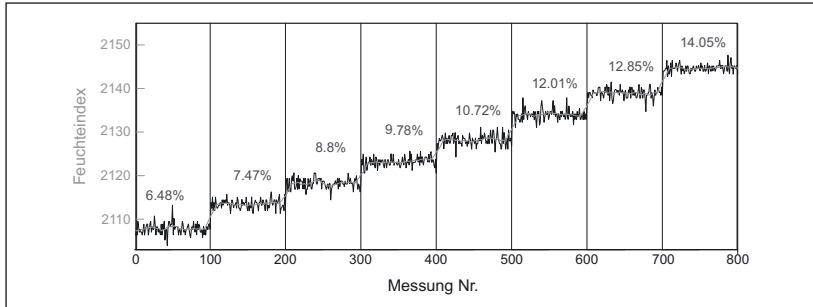


Abb. 16: Darstellung des Zusammenhangs zwischen FI-Einheiten und TS (Modellsubstanz Milasan) bei der Festfrequenzauswertung von 2,53 GHz

gen der Biogasanlage, mit den unterschiedlichsten Substratgemischen diese Auflösung nicht immer erreicht werden. Dies verdeutlichen auch die Ergebnisse der Festfrequenzauswertungen in Verbindung mit einer quadratischen Regression (FFA&QR) in den Abbildungen 17 und 18 und eines RMSE von 0,5 für den Nadelsensor und 0,3 für die Patchantenne (Abbildung 19 a und 19 b).

In den Abbildungen 16 und 17 sind die Validierungsergebnisse, für die zum Einsatz gekommenen Modelle, aus den Versuchen mit dem Nadelsensor (Abbildung 17) und mit der Patchantenne (Abbildung 18) dargestellt. Die Kalibrationsmodelle in Form MG&KNN bzw. PCA&KNN und PLSR zeigen bei den ersten Versuchsreihen mit dem Nadelsensor die besten Ergebnisse bezüglich des mittleren quadratischen Fehlers und wurden dann bei der weiteren Projektbearbeitung mit der Patchantenne verstärkt genutzt.

Es ist sehr wichtig, dass die Modelle für den praktischen Einsatz einer kritischen Betrachtung bezüglich ihrer spezifischen Eigenschaften unterzogen werden ^{[11][12]}. Neben der wichtigen Aussage zum Fehler sollte auch der Aufwand für eine Nachkalibration und der Rechenaufwand Beachtung finden. Abbildung 19 zeigt die Leistungsfähigkeit der Modelle durch Angabe und Vergleich des RMSE bei der Validierung und Kalibrierung und in Abbildung 20 bezüglich der Anzahl der Koeffizienten für das mathematische Regressionsmodell.

Neuronale Netze zeigen gute Approximationseigenschaften und können nichtlineare Zusammenhänge verarbeiten. Sie benötigen aber eine große Anzahl an Referenzdatensätzen, welche nur durch eine intensive

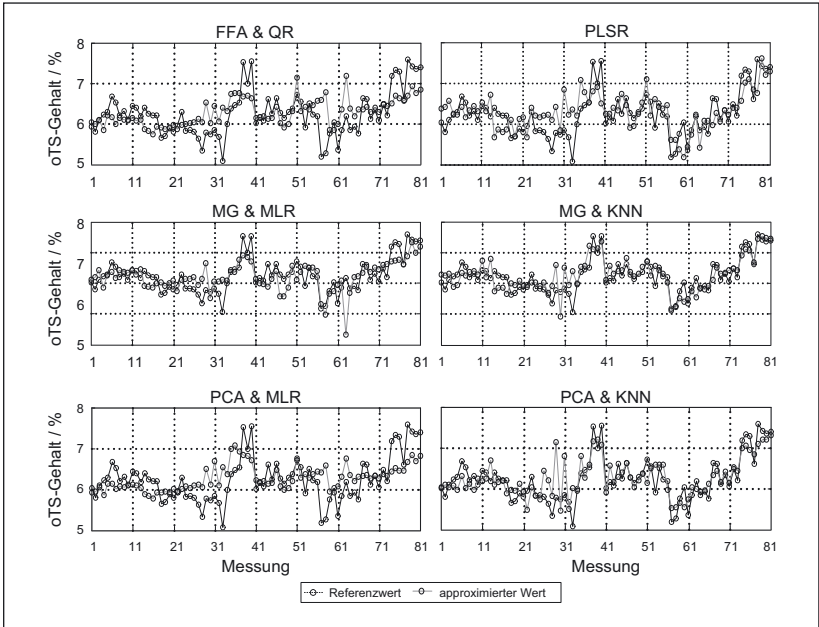


Abb. 17: oTS-Modellvalidierung für den Nadelsensor mit 81 Tagesproben, Vergleich der Referenzwerte (Offline-Werte) mit den approximierten Werten

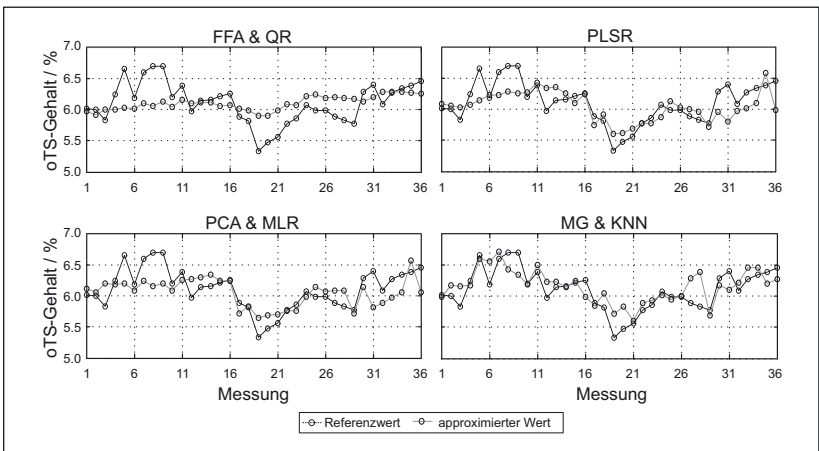


Abb. 18: oTS-Modellvalidierung für die Patchantenne mit 36 Tagesproben, Vergleich der Referenzwerte mit den approximierten Werten

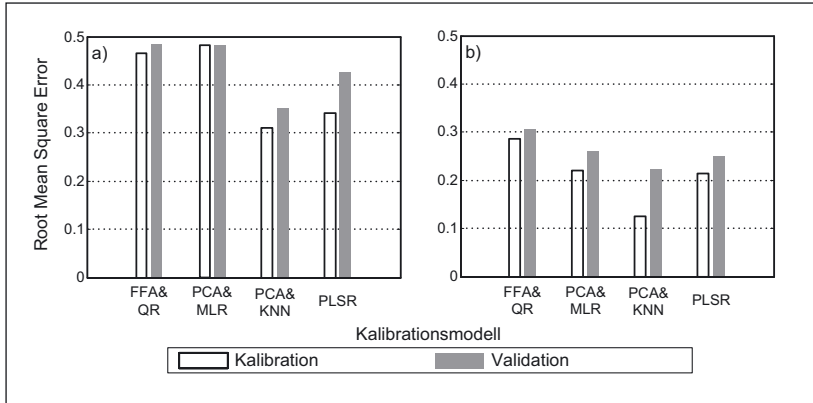


Abb. 19: Vergleich der Kalibrationsmodelle bezüglich der mittleren Fehler der Kalibration bei der Modellbildung und Validation, a) Nadelapplikator, b) Patchantenne

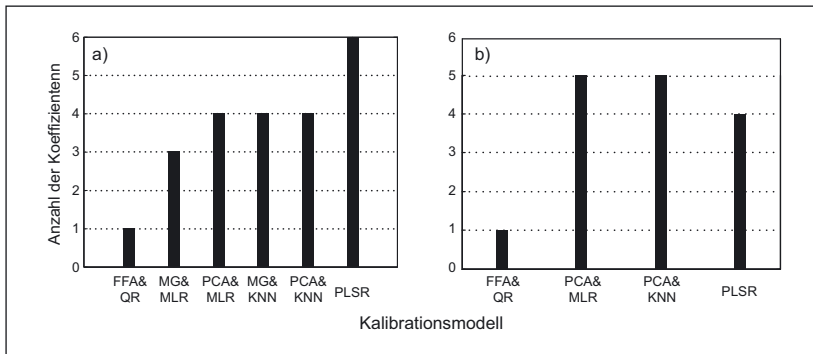


Abb. 20: Vergleich der Kalibrationsmodelle bezüglich ihrer Koeffizientenanzahl a) Nadelapplikator, b) Patchantenne

Versuchsplanung und Versuchsdurchführung umsetzbar sind und bei dem nach Möglichkeit alle Prozesszustände abgedeckt sein sollten. Die Umsetzung der großen Anzahl an Freiheitsgraden bedarf eines erheblichen Zeitaufwandes. Es kann unter Umständen zu einer Fehlanpassung kommen („auswendig lernen des Netzes“). Dem gegenüber benötigt das PLSR-Modell weniger Referenzdatensätze und die Anzahl der Freiheitsgrade ist auf die Definition der Faktorenzahl begrenzt. Es benötigt gegen-

über einem KNN auch weniger Referenzdaten auf Basis von Versuchen für die Erstellung eines Kalibrationsmodells.

Allgemein ist der Rechenaufwand bei der Modellgenerierung in der Kalibrationsphase größer als bei der Validation. Sofern die Messwertausgabe in Echtzeit erfolgen muss, ist der Rechenaufwand das wichtigste Entscheidungskriterium für die Modellübertragung in ein Prozessanalyzer. Die Anwendung als Vorhersageverfahren für den TS- oder oTS-Gehalt im Biogasfermenter ist aber kein echtzeitkritischer Bereich, so dass die getesteten Modelle prinzipiell alle übertragbar sind.

Aus diesem Grund fiel die Entscheidung, das PLSR-Modell in eine selbständig ablaufende Run-Time in einen Industrie-PC zu implementieren und weiter direkt am Prozess zu testen. Die Abbildung 21 zeigt das Funktionsmuster. Über einen Digital-Analog-Datenkonverter gibt der Industrie-PC ein Signal des aktuellen oTS-Wertes an den Eingang der SPS der Biogasanlage ab, welcher dann auf dem Leitsystem der Anlage zur Anzeige gebracht wird.



Abb. 21: Installation des Industrie-PCs mit implementiertem PLSR-Kalibrationsmodell zum Inline-Prozessmonitoring des oTS-Gehaltes mit der MWTS PP guard Sonde am Mannloch der Biogasanlage Breitenworbis

Gegenwärtig erfolgt die Übertragung und Implementierung des PLSR und PCA&KNN Modells in das Mikrocontrollersystem HCS12D von Freescale (ehemals Motorola). Die Testung soll Anfang 2008 erfolgen. Nach erfolgreichem Test kann ein kostengünstiges und robustes Prozessmesssystem zum Online-Monitoring des TS- und oTS-Gehaltes an Biogasanlagen erstellt werden.

4 Zusammenfassung

Die vorgestellte, auf MW basierende, Inline-Prozesssensorik zur Bestimmung der TS bzw. der oTS an Biogasanlagen erfüllt unter Berücksichtigung eines vertretbaren Investitionsvolumens die Anforderungen an eine moderne Prozessanalytik:

- Das Messverfahren ermöglicht sowohl eine hohe Messempfindlichkeit als auch einen großen TS-Bereich.
- Messtechnische Abdeckung des kompletten Messbereichs der Nassfermentation ($5\% < TS < 13\%$).
- Die in verschiedenen Varianten konzipierten Sensoren liefern im Bruchteil von Sekunden den gewünschten TS-Wert.
- Bei einer Eindringtiefe von bis zu 6 cm wird ein Wechselwirkungsvolumen von etwa 20 cm^3 abgedeckt.
- Die Messtechnik ist gut für den Dauereinsatz geeignet. Da die MW-TS-Sonde ohne Medienkontakt arbeitet, können sich keine Ablagerungen auf den Sensoroberflächen bilden und es sind unterbrechungsfreie langzeitstabile Messungen möglich.
- Spektroskopische Messungen gestatten durch die multivariate Datenauswertung auch die Gewinnung weiterer Informationen vom Messgut.
- Die kundenspezifischen Material-Kalibrationen ermöglichen genaue und reproduzierbare Messungen.
- Die Messergebnisse sind über analoge und digitale Schnittstellen protokollierbar und stehen dem Leitsystem sofort zur Verfügung, so dass auch kleine Änderungen im Anlagenverhalten präsentiert werden können.
- Die Daten werden protokolliert, so dass durch eine spätere Analyse die Zuordnung zum Anlagenverhalten möglich ist.
- Neben der Prozessüberwachung im industriellen Bereich eignen sie

sich auch sehr gut für die Online TS-Bestimmung in Labor- und Technikumsanlagen.

- Weiterhin lassen sich auf einfache Weise auch dynamische Vorgänge untersuchen oder Absetz- und Durchmischungsvorgänge beobachten.

Zielsetzung der Installation von Inline-MW-Prozesssensorik zur Bestimmung des Trockenmasseanteils im Biogasfermenter ist die Optimierung des Verhaltens einer Biogasanlage bezüglich einer hohen und gleichmäßigen Biogasausbeute. Durch die Verfügbarkeit von Online-Daten sollen Erkenntnisse gesammelt werden, die es ermöglichen:

- Störquellen zu definieren,
- Unsicherheiten bezüglich der Schwankungen bei der Gasproduktion zu bestimmen,
- die Beschickung zu optimieren und
- Anlagenkomponenten zu bewerten.

Die MW-TS/oTS-Sensorik wird dann einen größeren Beitrag zur Effizienzsteigerung einer Biogasanlage beitragen, wenn diese in Verbindung mit in Echtzeit verfügbaren Messdaten und dem fachlichen und wirtschaftlichen Expertenwissen zur Entwicklung von Regelsystemen für die automatisierte Prozessführung genutzt wird.

Die Installation der MW-TS-Prozessmesstechnik zur Erfassung und Bilanzierung der Stoffströme an Biogasanlagen kann hierbei einen weitergehenden Beitrag leisten.

In der Verfeinerung und Weiterentwicklung dieser Technologie und unter Anwendung ausgefeilter mehrparametrischer Kalibrierungsroutinen liegt ein großes Potential für die zukünftige Online-Bestimmung von Stoffgemischen in feuchter Umgebung. Das Einsatzspektrum von MW-Sensoren erstreckt sich von der Biomedizintechnik (z. B. Bestimmung des Wassergehaltes von Tumoren), der Lebensmitteltechnik (z. B. Untersuchungen zur Frische und Qualität von Fleisch), der Abwassertechnik (Bestimmung des Schlammindex, Wasseranteil im Klärschlamm, speziell bei der Trocknung) bis zur chemischen Verfahrenstechnik (dielektrische Prozessanalytik bei der Synthese, Verarbeitung und Alterung von Kunststoffen und organischen Lösungsmitteln).

5 Danksagung

In der vorliegenden Arbeit wird ein Projekt mit dem FKZ: 22006504 beschrieben, welches dank der Förderung durch das Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz und der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. durchgeführt werden konnte.

6 Literatur

- [1] Eggsglöß, W., Kraschinski, S. (2001) Biogas 2, Rationalisierungskuratorium für Landwirtschaft.
- [2] Gottschau, T. (2001) Ergebnisse der Diskussion und Zusammenfassung. Gülzower Fachgespräche: Bd. 15, Energetische Nutzung von Biogas: Stand der Technik und Optimierungspotenzial, Hrsg. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., S. 108 – 112.
- [3] Patzwahl, S., Kramer, K-D., Nacke, T. (2004) Realisierung mikrocontrollerbasierter Prozessführungssysteme am Beispiel eines Prozessmonitors für die anaerobe Biogasfermentation. at – Automatisierungstechnik, 52, 10, S. 489 – 500.
- [4] Zimmermann, C., Kopsike, G. (2003) Prozesskontrolle durch dynamische Betriebsführung. BIOGAS Journal, 1, S.12 – 15.
- [5] Reinhold, G. (2005) Masse- und Trockensubstanzbilanz in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Neue Landwirtschaft, 12, 68 – 72.
- [6] DIN 38414-S2 (1985) Bestimmung des Wassergehaltes und des Trockenrückstandes bzw. der Trockensubstanz, DEV, 15. Lieferung.
- [7] DIN 38414-S3 (1985) Bestimmung des Glührückstandes und des Glührückverlustes der Trockenmasse eines Schlammes, DEV, 15. Lieferung.
- [8] Kupfer, K. (1997) Dielektrische Eigenschaften von Wasser-Feststoff-Gemischen. In: Materialfeuchtmessung. Kontakt u. Studium Bd. 513, S. 24 – 45.
- [9] Göller, A. (1997) Design und Anwendung von Mikrowellen-Applikatoren. In: Materialfeuchtmessung. Kontakt u. Studium Bd. 513, S.155 – 163.
- [10] Daschner, F. (2002) Multivariate Messdatenverarbeitung für die dielektrische Spektroskopie mit Mikrowellen zur Bestimmung der Zusammensetzung von Lebensmitteln. Aachen, Shaker Verlag.
- [11] Kessler, W. (2007) Multivariate Datenanalyse für die Pharma-, Bio- und Prozessanalyse. WILEY-VCH Verlag Weinheim.
- [12] Haendly, D. (2007) Multivariate Datenanalytik zur Entwicklung von Kalibrationsmodellen für die Online-Trockenmassebestimmung im Biogasfermenter mittels Mikrowellensensorik. Diplomarbeit, iba e.V.
- [13] Backhaus, K., Erichson, Plinke, W. (2006) Multivariate Analysemethoden. Springer, Berlin.
- [14] Martens, H., Naes, T. (1989) Multivariate Calibration. John Wiley and Sons.

Anschrift der Autoren:

T. Nacke, A. Barthel, D. Haendly, D. Beckmann

Institut für Bioprozess- und Analysenmesstechnik e.V. (iba)

Rosenhof, 37308 Heilbad Heiligenstadt

E-Mail: thomas.nacke@iba-heiligenstadt.de

Dr. A. Göller, S. Vogeley

hf sensor GmbH

Weißenfels Str. 67, 04229 Leipzig

E-Mail: sales@hf-sensor.de

Entwicklung eines Wasserstoff-Sensors für die Flüssigphase von Biogasanlagen

J. Zosel, W. Oelfner, U. Guth

Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg (KSI)

P. Zimmermann

TEB Ingenieurbüro Peter Zimmermann, Berlin

E. Petersson, K. Sensel

Institut für Agrar- und Stadtökologische Projekte an der Humboldt-Universität zu Berlin (IASP)

1 Einleitung und Zielstellung

Für die Entwicklung komplexer Regelverfahren zur Optimierung der Biogasgewinnung aus flüssigen biogenen Medien werden robuste, langzeitstabile Wasserstoffsensoren benötigt, die in der Flüssigphase von Biogasanlagen eingesetzt werden können. Solche Sensoren müssen bei Umgebungstemperaturen bis 55 °C und Drücken bis 2 bar den Wasserstoff-Partialdruck zwischen 100 und 3.000 Pa mit der Genauigkeit 2 % vom Messbereichsendwert erfassen können und insbesondere gegenüber Schwefelwasserstoff eine hohe Selektivität und Standfestigkeit aufweisen.

Durch die Entwicklung, Herstellung und Erprobung solcher Sensoren im Labor als auch in einer Biogas-Laboranlage sollen neue wissenschaftliche Erkenntnisse zur Relevanz des gelösten Wasserstoffs als Prozessführungsgröße in Biogasanlagen gewonnen werden.

Zur Umsetzung dieser Zielstellung wurden im KSI sowohl membranbedeckte amperometrische Sensoren als auch H₂-Sensoren auf der Basis fester Elektrolyte entwickelt, hergestellt und im Labor erprobt. Um Versuchsmuster der Sensoren unter praxisnahen Bedingungen zu testen und die Relevanz der Gelöst-Wasserstoff-Konzentration $c(\text{H}_2)_{\text{gel}}$ für die Stabilität von Biogas-Prozessanlagen näher zu untersuchen, wurde gemeinsam mit

dem IASP und dem TEB speziell für diesen Zweck eine Biogas-Laboranlage entwickelt, im KSI hergestellt und im IASP erprobt und betrieben.

2 Experimentelles

2.1 Gelöst-Wasserstoff-Sensor

Für die Messung der Konzentration des in flüssigen Biogasmedien gelösten Wasserstoffs wurden sowohl membranbedeckte amperometrische H_2 -Sensoren mit Flüssigelektrolyt als auch membranbedeckte Trägergas-Sensoren unter Verwendung eines hochempfindlichen H_2 -Festelektrolytsensors in Betracht gezogen. Die zunächst favorisierte Lösung für die hochempfindliche Messung der H_2 -Konzentration in der Flüssigphase von Biogasanlagen sieht vor, dass ein gezielt für diesen Anwendungsfall entwickelter membranbedeckter amperometrischer elektrochemischer H_2 -Sensor mit einer unteren Nachweisgrenze $< 100 \text{ Pa } H_2$ und einer Lebensdauer > 6 Monate direkt in der Flüssigphase eingesetzt wird. Bei einem solchen Sensor diffundiert der im Medium gelöste Wasserstoff durch eine für H_2 permeable Kunststoffmembran in den Sensorelektrolyt und wird an der unmittelbar hinter der Membran angeordneten Anode oxidiert. Die Polarisationsspannung der Anode wird so hoch gewählt, dass der durch die Membran diffundierende Wasserstoff an der Anode vollständig umgesetzt wird. Der sich in diesem Falle einstellende Diffusionsgrenzstrom ist dem Partialdruck des Wasserstoffs in der Messlösung proportional und kann daher nach entsprechender Kalibrierung des Sensors als Maß für die H_2 -Konzentration in der Messlösung ausgewertet werden. Der in Abbildung 1 gezeigte Elektrodenträger eines amperometrischen Wasserstoffsensors befindet sich mit dem Sensorelektrolyten in einem robusten Gehäuse aus Edelstahl.

Neben der Entwicklung eines membranbedeckten amperometrischen Sensors besteht ein weiterer erfolgversprechender Lösungsansatz in der

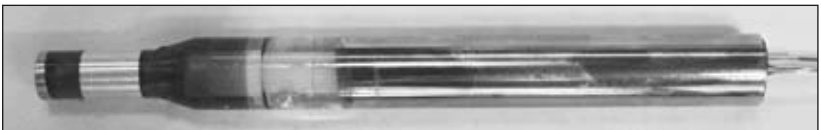


Abb. 1: Elektrodenträger des amperometrischen Wasserstoffsensors

Schaffung eines membranbedeckten Trägergas-Sensors. Ein solcher Sensor beruht auf dem Prinzip der Gasdiffusion aus der Flüssigkeit durch eine Membran in ein Trägergas. In diesem Gasstrom wird ein hochempfindlicher Gassensor zur selektiven Bestimmung von Wasserstoff angeordnet. Da im KSI bereits Erfahrungen mit Festelektrolytsensoren für oxidierbare Gase vorliegen, wurden miniaturisierte Sensoren nach diesem Messprinzip entwickelt und hinsichtlich ihrer Sensitivität und Selektivität für

die Messung von Wasserstoff optimiert. Ein Versuchsmuster eines solchen Festelektrolyt-Sensors ist in Abbildung 2 gezeigt. Sein Messprinzip beruht auf der Einstellung eines Mischpotentials an einer katalytisch inaktiven Messelektrode als Ergebnis eines dynamischen Gleichgewichts zwischen elektrochemischer H_2 -Oxidation und O_2 -Reduktion an der Dreiphasengrenze Festelektrolyt/Elektrode/Gasgemisch ^[1].



Abb. 2: Sensorchip eines H_2 -Festelektrolytsensors

2.2 Biogas-Laboranlage

Zur praxisnahen experimentellen Erprobung der H_2 -Sensoren wurde die in Abbildung 3 dargestellte Biogas-Laboranlage konzipiert, aufgebaut und in Betrieb genommen ^[2]. Sie besteht im Wesentlichen aus

- zwei elektrisch beheizten, thermostatisierbaren Glasreaktoren mit 30 l Fassungsvermögen,
- einem Multiparameter-Messsystem zur Bestimmung von H_2 , CO_2 , CH_4 und Volumenstrom in der Gasphase sowie H_2 (gelöst), pH-Wert und Temperatur in der Flüssigphase
- und einem PC mit Messkarte zur Steuerung der Anlage und zur Auswertung und graphischen Darstellung aller Messdaten.

Sämtliche Sensoren, die Rührerwelle, die Einfüllöffnung und die Gasab-

leitung sind durch die Reaktordeckel geführt. Montage- und Servicearbeiten sind somit einfach möglich, und in der Reaktorwand sind keinerlei Durchbrüche erforderlich. Durch den symmetrischen Aufbau mit zwei baugleichen Reaktoren können Versuche durchgeführt werden, bei denen beispielsweise ein Reaktor stabil betrieben und am anderen Reaktor Variationen vorgenommen werden. Auf diese Weise erzielte Ergebnisse können im Vergleich zu singulären und dazu häufig noch zeitlich versetzten Versuchen mit höherer Sicherheit bewertet werden.

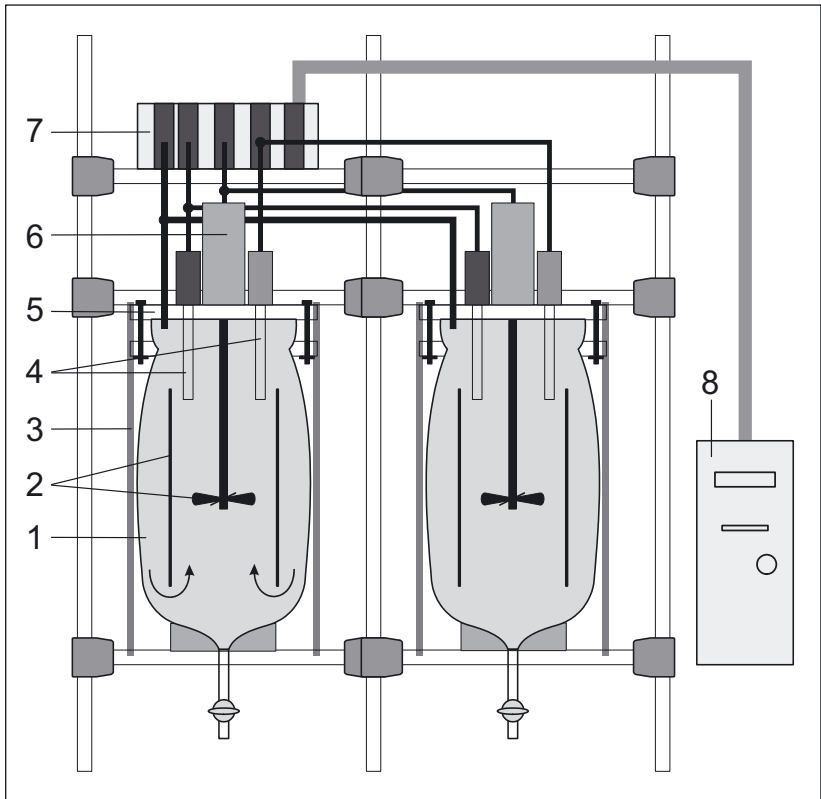


Abb. 3: Schematischer Aufbau der Biogas-Laboranlage

1 Glasreaktoren, 2 Rührwerk und Umwurftopf, 3 Wärmedämmung, 4 H_2 -, pH- und Temperatursensor, 5 Kunststoffdeckel, 6 Rührermotor mit Getriebe, 7 Multiparameter-Messsystem, 8 PC mit Messkarte

Eine weitere Zielstellung für die Konstruktion der Biogasanlage bestand in der Verwirklichung kurzer Ansprechzeiten im Bereich $t_{90} < 5$ min bei der Messung wesentlicher Parameter des Biogasprozesses. Dazu waren entsprechend geeignete Sensoren auszuwählen und zu konstruieren sowie alle für den Gastransport notwendigen Volumina so weit wie möglich zu minimieren. Die angestrebten kurzen Ansprechzeiten sind notwendig, um beide Reaktoren durch Umschalten der Gaswege mit denselben Gassensoren beurteilen und um dynamische Prozesse insbesondere nach dem Füttern mit hoher zeitlicher Auflösung verfolgen zu können.

An der Biogas-Laboranlage wurden im Hinblick auf die Entwicklung des Gelöst-Wasserstoff-Sensors insbesondere dessen Membranmaterialien und Elektrolytzusammensetzung optimiert sowie die Sensitivität, das zeitli-

Tab. 1: Sensoren und Offline-Analysenmethoden zur Kontrolle des Biogas-Prozesses

A) Online-Sensorik					
Messgröße	Sensor	Messbereich	Genauigkeit	Ansprechzeit t_{90} / s	Hersteller/ Bemerkung
CH ₄	IR-Sensor AGM 10	0...100 Vol.-%	± 2 % vom Messbereich	< 30	Sensors Europe GmbH/ ein Sensor für beide Reaktoren
CO ₂	IR-Sensor AGM 32	0...100 Vol.-%	± 2 % vom Messbereich	< 30	Sensors Europe GmbH/ ein Sensor für beide Reaktoren
H ₂ (Biogas)	Elektro- chemisch T3HYE	0...2 Vol.-%	± 2 % vom Signal	< 70	City Techno- logy / ein Sen- sor für beide Reaktoren
Volumen- strom	therm. Masse- strom 5860S/BC	0...250 ml/min	< 1 % vom Messbereich	< 10	Brooks Instr. / ein Sensor für beide Reaktoren
Temperatur	PT 1000 / Glasfühler	0...100 °C	< 0,5% vom Messbereich	< 30	Sensortechnik Meinsberg
pH-Wert	Glaselektrode GA151/SE23	pH 0...14	< 0,1 pH	< 30	Sensortechnik Meinsberg

B) Offline-Analysenmethoden			
Messgröße	Methode	Genauigkeit	Bemerkungen
organische Trockensubstanz (oTS)	DIN EN 12879	$\pm 3 \%$	DIN EN 12879 (Abkühlung ohne Deckgefäß) Nach Abweichung vom Mittelwert
Konz. flüchtiger org. Säuren (FOS)	Titration mit H_2SO_4	$\pm 2 \%$	Methodenbeschreibung durch die Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL) siehe ^[3]
Gesamtes anorg. Karbonat (TAC)			
Gesamt-Stickstoff	nach Kjeldahl	$\pm 4 \%$	Nach Abweichung vom Standard
Ammonium-Stickstoff (NH ₄ -N)	nach Kjeldahl	$\pm 7 \%$	Nach Abweichung vom Standard

che Ansprechverhalten der Sensoren und Querempfindlichkeiten gegen die Sensorfunktion möglicherweise störende Inhaltsstoffe der Biogamedien bestimmt.

Für die Überwachung des Biogas-Prozesses wurden neben den zu entwickelnden Sensoren für den gelösten Wasserstoff die in Tabelle 1 aufgeführten kommerziellen Sensoren (online) und Analysenmethoden (offline) eingesetzt.

Der gesamte Versuchszeitraum, in dem die Biogas-Laboranlage mit Substrat beschickt und mittels der in Tabelle 1 genannten Sensoren und Messmethoden überwacht wurde, kann unter Maßgabe der Raumbelastung in drei Phasen eingeteilt werden. Im ersten Versuchsabschnitt bei $t = 0 \dots 100$ d wurde die Anlage mit $B_R < 2,5 \text{ kg oTS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ angefahren. Im zweiten Versuchsabschnitt bei $t = 100 \dots 280$ d wurde der Prozess bei einer Belastung zwischen $2,5 \dots 3,2 \text{ kg oTS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ gefahren, um eine Stabilisierung des Prozesses zu sichern. Im dritten Versuchsabschnitt bei $t = 280 \dots 410$ d wurden die Grundbelastung in beiden Reaktoren auf $B_R \approx 4,5 \text{ kg oTS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ erhöht und bei Reaktor 2 zusätzlich kurzzeitige Extrembelastungen (shock loads) bis $B_R = 8 \text{ kg oTS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ zugegeben. Das täglich einmal

zugeführte Fütterungssubstrat bestand aus gefilterter Rindergülle (25 %), Zucker (74 %) und Milchpulver (1 %) mit den in Klammern angegebenen Anteilen am gesamten Aufkommen der organischen Trockensubstanz.

3 Ergebnisse

3.1 Verhalten der Biogas-Laboranlage

Der Verlauf von Biogas- und Methanvolumenstrom während der gesamten Versuchsdauer sowie die durch die Fütterung eingestellte Raumbelastung sind in Abbildung 4 gezeigt. Die Biogasproduktion hängt während aller drei Versuchsphasen erwartungsgemäß direkt von der Raumbelastung ab. Im Mittel betrug der Methangehalt des in beiden Reaktoren der Laboranlage erzeugten Biogases 60 Vol.-%.

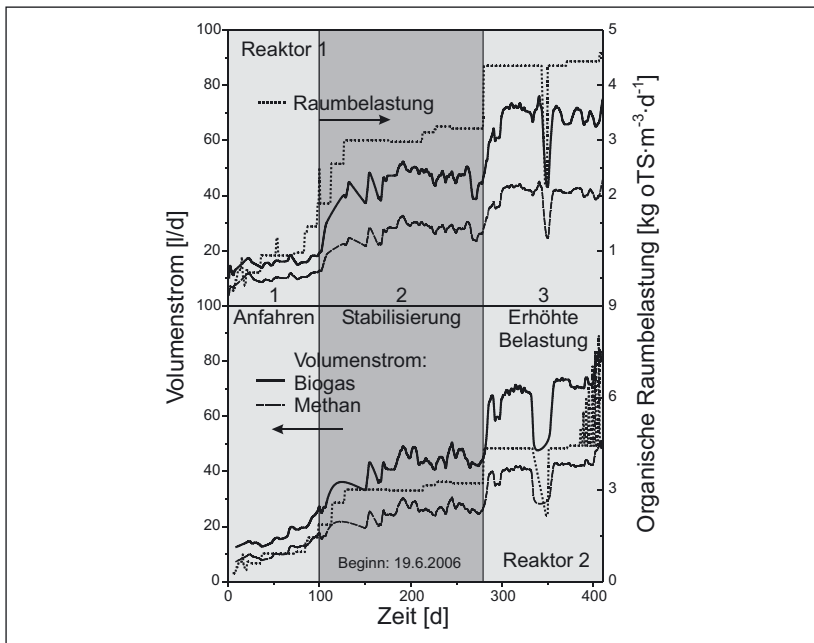


Abb. 4: Biogas- und Methanvolumenstrom als Mittelwerte über 7 Tage und Raumbelastung in beiden Reaktoren

Die Ergebnisse in Abbildung 4 zeigen, dass ein kontinuierlicher Betrieb zweier nahezu synchron laufender Reaktoren als Basis für die oben beschriebene Vergleichbarkeit der Ergebnisse erreicht wurde. Während aller in Reaktor 2 zum Ende des Beobachtungszeitraums von 410 d beaufschlagten shock loads blieb der Biogas-Prozess stabil. Die Methanproduktion reagierte mit einer Verzögerung von etwa 20 Tagen auf diese Steigerung der Zufuhr organischer Substanz. Diese Zeitdauer entspricht etwa der mittleren Verweilzeit.

Die normierten Signale der Gassensoren nach Umschalten zwischen den Reaktoren ist für die drei gemessenen Komponenten CH_4 , CO_2 und H_2 in Abbildung 5 an zwei exemplarischen Umschaltvorgängen verdeutlicht. Die Kurven zeigen, dass die Ansprechzeiten des gesamten IR-Gasmesssystems $t_{90} < 2$ min betragen. Da der H_2 -Sensor eine größere Ansprechzeit aufweist, werden hier nach ca. 5 min 90 % des Endsignals erreicht. Auf diese Weise ist gewährleistet, dass während einer Schaltphase von 12...15 min zuverlässige Messwerte aus einem Reaktor gewonnen werden.

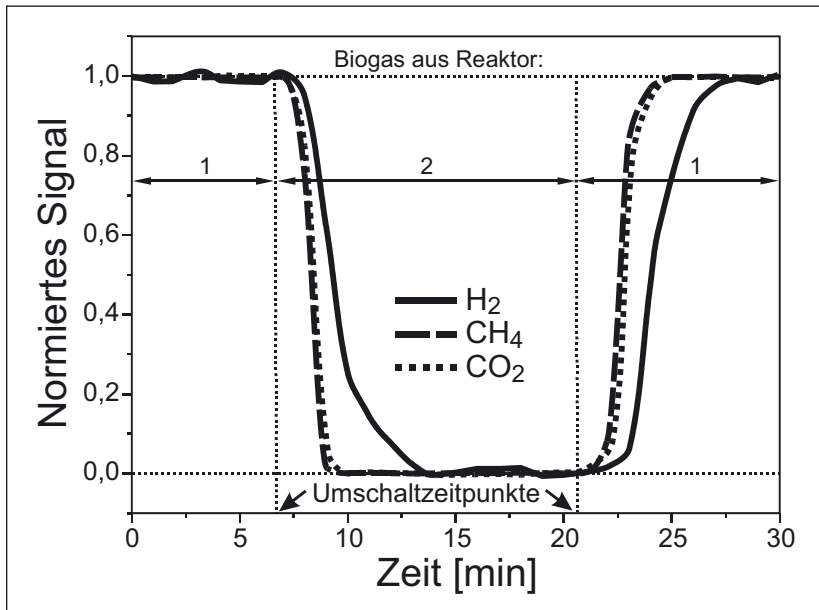


Abb. 5: Ansprechverhalten der Gassensoren im Biogaskvolumenstrom nach dem Umschalten auf den anderen Reaktor

Durch die geringe Ansprechzeit der Sensoren können auch dynamische Prozesse in den Reaktoren mit hoher zeitlicher Auflösung verfolgt werden. So wurde, wie in Abbildung 6 gezeigt, über längere Messzeiträume ein signifikanter Anstieg des Biogas-Volumenstroms beobachtet, wenn die Werte für die Reaktortemperatur während der Regelung im Band zwischen 37,5 und etwa 38 °C lagen. Nach der Fütterung steigt schlagartig der Volumenstrom auf bis zu 5fache Werte an, und das Verhältnis von CO₂ zu CH₄ ändert sich signifikant. Offensichtlich führen die schnell abbaubaren Bestandteile des Mischsubstrates zu niedrigeren CH₄-Konzentrationen.

Grundsätzlich werden für die Ermittlung kinetischer Daten für die Umsätze bestimmter Populationen von Mikroorganismen Systeme mit sehr kurzer Ansprechzeit benötigt. Die vorliegende Biogas-Laboranlage erfüllt diese Anforderung bereits in einem hohen Maß.

3.2 Entwicklung des Wasserstoffsensors

Zur Eignungsprüfung der für den amperometrischen Wasserstoffsensor verwendeten Materialien wurden umfangreiche Voruntersuchungen durchgeführt. Die Innenelektrolytlösung wurde bezüglich des Dampfdrucks und des Einlaufverhaltens optimiert. Versuchsmuster der Sensoren wiesen bei allen ausgewählten Membranmaterialien ein lineares, reproduzierbares

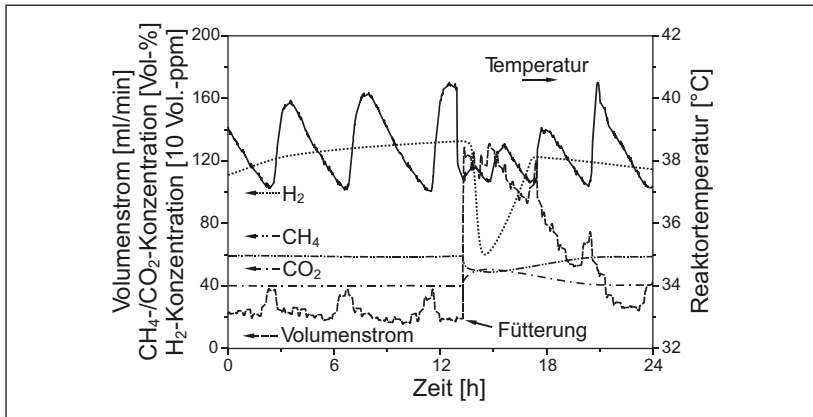


Abb. 6: Typischer Tagesverlauf der Biogasproduktion, der Reaktortemperatur und der Gaskonzentrationen in der Labor-Biogasanlage

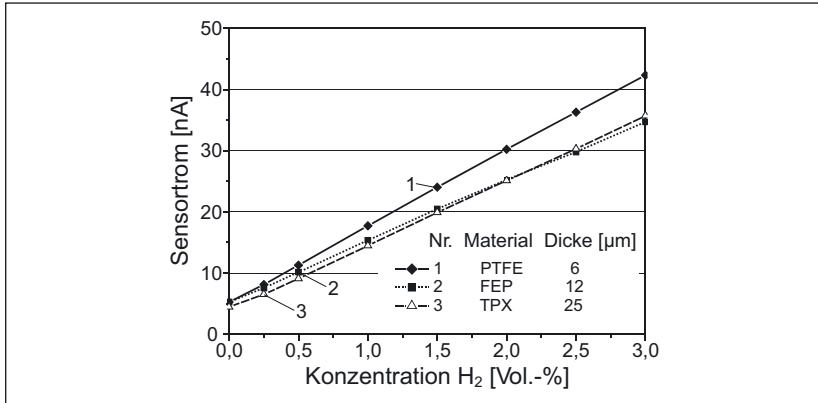


Abb. 7: Sensorkennlinien amperometrischer H_2 -Sensoren mit verschiedenen Membranen

und schnelles Ansprechen auf H_2 -Konzentrationen bis 3 Vol.-% auf. Gemäß Abbildung 7 beträgt die Empfindlichkeit des Sensors etwa 13 nA/Vol.-% H_2 bei Verwendung von PTFE-Membranen.

Das Messverhalten von Mischpotentialsensoren auf der Basis fester Elektrolyte, die für den Wasserstoffsensoren mit Trägergasstrom benötigt

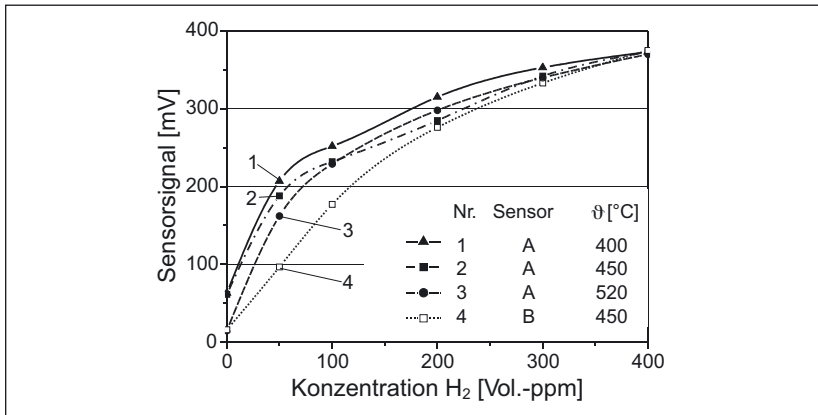


Abb. 8: Signal selbstbeheizter gassymmetrischer Sensoren in Abhängigkeit von der Sensortemperatur, Messelektrode: Au/Ta_2O_5 , Referenzelektrode: Pt, O_2 -Konzentration: 21 Vol.-%, Volumenstrom: 30 ml/min (Standardbedingungen)

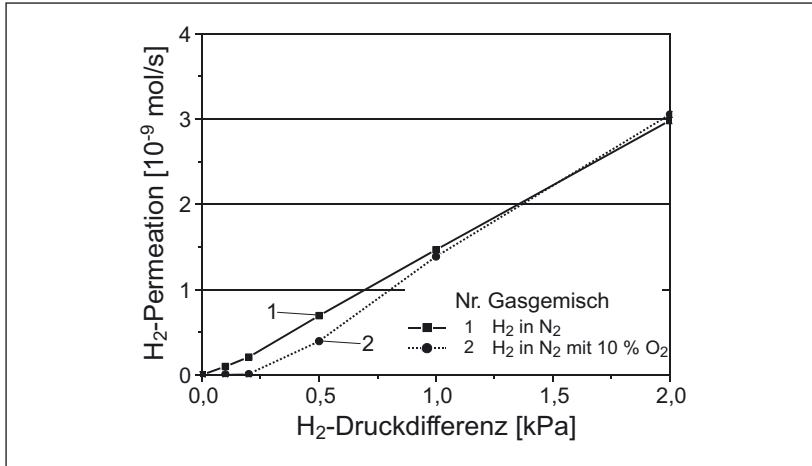


Abb. 9: Permeationsstrom von Wasserstoff durch eine Palladiummembran in Abhängigkeit von der H₂-Druckdifferenz und dem Sauerstoffgehalt des Messgases

werden, ist in Abbildung 8 gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Sensoren eine Empfindlichkeit von mehreren mV/Vol.-ppm H₂ aufweisen. Die Temperaturabhängigkeit des Sensorsignals ist relativ gering. Auch im Hinblick auf den für die korrekte Messung benötigten geringen Volumenstrom sind diese Sensoren für die geplante Applikation geeignet.

Die in Abbildung 9 gezeigte Diffusion von Wasserstoff durch die geträgerte Pd-Membran hängt weitgehend linear von der Wasserstoffpartialdruckdifferenz ab. Dieses Verhalten steht im Widerspruch zu vielen Literaturangaben und ist auf die geringe Membrandicke und die niedrige Temperatur des Experimentes zurückzuführen. Ist im H₂-führenden Gasstrom Sauerstoff enthalten, kommt es offenbar bei niedrigen H₂-Konzentrationen zur katalytischen Oxidation des Wasserstoffs auf der Membranoberfläche. Derartig hohe Sauerstoffkonzentrationen sind in Gasströmen aus Biogasanlagen jedoch nicht zu erwarten. Die Messungen zeigen, dass der Sensor eine hohe Sensitivität gegenüber Wasserstoff von $S > 4$ mV/Vol.-ppm, eine niedrige untere Detektionsgrenze von $\varphi(\text{H}_2) < 10$ Vol.-ppm und eine geringe Querempfindlichkeit zu anderen oxidierbaren Gasen, beispielsweise Propen, aufweist. Der Festelektrolytsensor zeichnet sich durch eine kurze Ansprechzeit $t_{90} < 1$ s aus, die allerdings durch die Membran deutlich verlängert wird.

3.3 Einsatz von Wasserstoffsensoren in der Biogas-Laboranlage

Erste Tests amperometrischer membranbedeckter Wasserstoffsensoren gemäß Abbildung 1 in der in Abbildung 3 gezeigten Biogas-Laboranlage

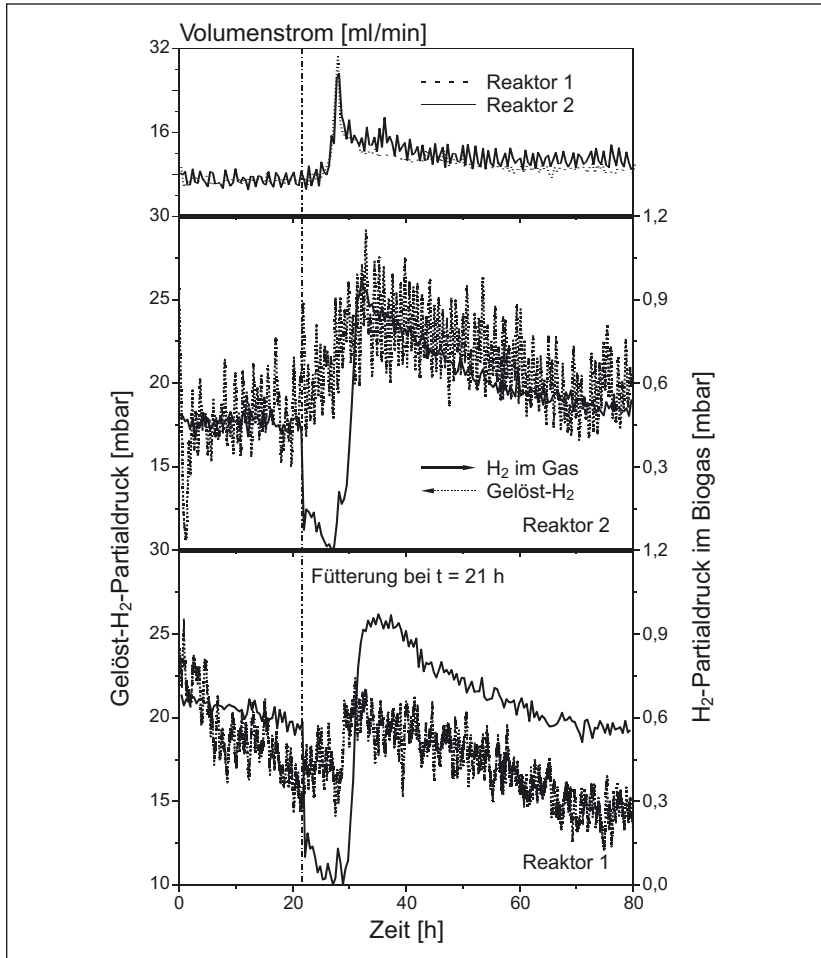


Abb. 10: Partialdruckverläufe des gelösten Wasserstoffs und des Wasserstoffs in der Gasphase vor und nach einer Fütterung in beiden Biogasreaktoren im Vergleich zu den Biogasvolumenströmen in beiden Reaktoren

erbrachten für beide Reaktoren die in Abbildung 10 gezeigten Kurvenverläufe bezüglich der im Biogasmedium und im Biogas selbst gemessenen Wasserstoffpartialdrücke.

Die in Abbildung 10 dargestellten Kurvenverläufe für die Wasserstoffpartialdrücke wiederholten sich bei einer Reihe von Fütterungen in ähnlicher Weise. Die gemessenen hohen Partialdruckunterschiede zwischen dem im Biogasmedium gelösten Wasserstoff und dem Wasserstoff im abgeführten Biogas wurden auch bei anderen Untersuchungen gefunden [4]. Eventuelle Querempfindlichkeiten der Messung im Biogasmedium bzw. in der Gasphase werden z. Z. untersucht.

Weiterhin zeigt sich, dass der Partialdruck des gelösten Wasserstoffs bereits kurz nach der Fütterung messbar ansteigt, während in der Gasphase nach der Fütterung zunächst ein steiler Abfall des Wasserstoffpartialdrucks auf Werte unter 0,2 mbar zu beobachten ist. Etwa 6...8 h nach der Fütterung steigt die H_2 -Konzentration in der Gasphase wieder an und verläuft 20 h nach der Fütterung mit ähnlichem Anstieg wie die Gelöst- H_2 -Konzentration.

Nach dem erfolgreichen Einsatz der Gelöst- H_2 -Sensoren in der Biogas-Laboranlage sollen nun die organische Raumbelastung in einem Reaktor schrittweise erhöht und die Verläufe der H_2 -Partialdrücke hinsichtlich ihrer Eignung als Frühwarnparameter überprüft werden.

4 Schlussfolgerungen

Elektrochemische Sensoren für die Messung von gelöstem Wasserstoff in flüssigen biogenen Medien wurden im Rahmen eines Verbundprojektes in verschiedenen Modifikationen entwickelt und in Modellmedien sowie in einer speziell dafür entwickelten Biogas-Laboranlage erprobt. Versuchsmuster der neuen Wasserstoffsensoren mit der unteren Messgrenze $p(H_2) = 100 \text{ Pa}$ weisen eine lineare Kennlinie, hohe Langzeitstabilität, geringe Querempfindlichkeiten und Ansprechzeiten $t_{90} < 2 \text{ min}$ auf. Mit den amperometrischen Sensoren wurden in dem gewählten Mischsubstrat aus Rindergülle, Zucker und Milchpulver bis zu 50fach höhere Wasserstoffpartialdrücke gemessen als in der überstehenden Gasphase. Ein für die Stabilität des Gärprozesses gefährlicher Anstieg des Wasserstoffpartialdrucks kann mit den neu entwickelten Sensoren im Biogasmedium deutlich eher detektiert werden als im abgeführten Biogas.

5 Literatur

- [1] J. Zosel, G. Schiffel, F. Gerlach, K. Ahlborn, U. Sasum, V. Vashook, U. Guth: Electrode materials for potentiometric hydrogen sensors. *Solid State Ionics*, 177 (2006) 2301 – 2304.
- [2] J. Zosel, W. Oelßner, U. Guth, D. Erdmann, K. SENSEL, P. Zimmermann: Biogas-Laboranlage zur Verfahrensoptimierung der Biogasgewinnung aus flüssigen biogenen Medien. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 79 (2007) 1339.
- [3] Hrsg. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.: Ergebnisse des Biogas-Messprogramms, Gülzow (2005) S. 161.
- [4] A. Pauss, G. Andre, M. Perrier, S. R. Guiot: Liquid-to-Gas Mass Transfer in Anaerobic Processes: Inevitable Transfer Limitations of Methane and Hydrogen in the Biomechanation Process. *Appl. Environ. Microb.*, 56 (1990) 1636 – 1644.

6 Danksagung

Das diesem Beitrag zugrunde liegende Vorhaben „Verfahrensoptimierung der Biogasgewinnung aus flüssigen biogenen Medien durch anwendungsorientierte Grundlagenforschung mit dem Ziel einer schnellen Markteinführung“ wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz und unter dem Förderkennzeichen 22009104 gefördert. Die Autoren danken für die Förderung.

Anschrift der Autoren:

Dr. J. Zosel, W. Oelßner, Prof. Dr. U. Guth

Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg (KSI)

Kurt-Schwabe-Str. 4, 04720 Ziegra-Knobelsdorf

E-Mail: info@ksi-meinsberg.de

P. Zimmermann

TEB Ingenieurbüro Peter Zimmermann

Mühltaler Str. 6, 12555 Berlin

E. Petersson, K. SENSEL

Institut für Agrar- und Stadtökologische Projekte an der Humboldt-Universität zu Berlin (IASP)

Invalidenstr. 42, 10115 Berlin

E-Mail: iasp@agrار.hu-berlin.de

Verwendung eines Propionsäure erkennenden Gas-Sensor-Arrays zur Regelung von Vergärungsprozessen

*A. Walte, W. Münchmeyer
Airsense Analytics GmbH*

*B. Linke, I. Hürtge
Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V. (ATB)*

*B. Becker, A. Wehrhan, A. Buchholz
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)*

1 Einleitung

Biogas wird in Deutschland in ca. 3.700 Fermenteranlagen (Stand 2007), im Wesentlichen durch die Fermentation von Maissilage, Schweine- oder Rindergülle, erzeugt. Die leichtabbaubaren Bestandteile des Ursprungsmaterials werden dabei mittels eines komplexen vierstufigen bakteriellen Abbaus zur Biogas umgesetzt. Die typische Zusammensetzung ist 55..70 % Methan, 30..35 % Kohlendioxid, 1..5 % Wasser und andere Gase (z. B. Schwefelwasserstoff und organische Verbindungen). Mit der Kofermentation von biologischen Wertstoffen wie z. B. Maissilage wird die Gaserzeugung verbessert. Durch eine nicht fachgerechte Dosierung des Substrates kann es zu einer Übersäuerung des Gärprozesses kommen. Wird die mikrobiologische Population durch die Übersäuerung derart gestört, können mehrwöchige Produktionsausfälle folgen, bis ein neues Gleichgewicht im Fermenter eingestellt ist. Die Steuerung der meisten Anlagen erfolgt z. Z. auf Grundlage von Erfahrungswerten, teilweise am Grenzbereich dessen was die mikrobiologische Population vertragen kann. Zur Erfassung einer frühzeitigen Übersäuerung der Anlagen ist die Entwicklung eines Früherkennungssystems notwendig. Im Folgenden werden erste Ergebnisse der Anwendung eines Gas-Sensoren-Array-Systems an Bioreaktoren beschrieben.

Das Verbund-Vorhaben wird von der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., welche Projektträger des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz ist, gefördert. (FNR-Nr. 22016705).

Verbundpartner sind das ATB, Abteilung Bioverfahrenstechnik, welche die Fermenter-Versuchsaufbauten zur Verfügung stellt und die Prozesskinetik und Prozessoptimierung bei der Biogasgewinnung untersucht, die BAM, Abteilung Organisch-chemische Analytik, Referenzmaterialien, welche Verfahren zur chemischen Referenzanalytik erarbeitet, die Gerätemuster testet und Kalibrierstandards für die Messgeräte erstellt und die Airsense Analytics GmbH, welche die Gas-Sensor-Array Systeme konzipiert und herstellt.

2 Geräte

Gas-Sensoren-Arrays sind unter dem Begriff „Elektronische Nasen“ bereits seit einigen Jahren im Einsatz. Die Grundidee ist einfach: durch eine Kombination (Array) chemisch sensitiver Sensoren wird ein Gas vermessen und an Hand der Sensorantwort sofort durch Vergleich mit vorher gespeicherten Daten klassifiziert. Der besondere Reiz dieser Geräte liegt in der schnellen qualitativen Beurteilung des Probengases ohne eine aufwendige und zeitraubende Laboranalytik. Die Analyse und die klassifizierende Entscheidung erfolgen sofort.

Geräte auf dieser Basis werden bereits mit guten Ergebnissen in unterschiedlichsten Anwendungen eingesetzt. Der Einsatz als Frühwarnsystem, teilweise unter rauen Umgebungsbedingungen erfordert die Anpassung der Technik (Probenahmeverfahren) und eine genaue Einstellung des Verfahrens.

Die elektronische Nase von Airsense verfügt über ein Sensorarray auf der Basis von 10 Metalloxidsensoren. Es werden Dickschichtsensoren aus unterschiedlichen Halbleitermaterialien und Dotierungen eingesetzt. Die Temperatur lässt sich für jeden Sensor einzeln einstellen.

Der Einsatz von Metalloxiden hat sich bei Umweltuntersuchungen als günstig herausgestellt da die Betriebstemperatur genügend hoch ist (250...550 °C), um auch weniger flüchtige Substanzen detektieren zu können. Besonders gerätetechnische Maßnahmen können die Arbeitsbedingungen für die Sensoren so weit verbessern, dass der Messbetrieb auch unter rauen Umweltbedingungen oder auch unter industriellen Bedingungen

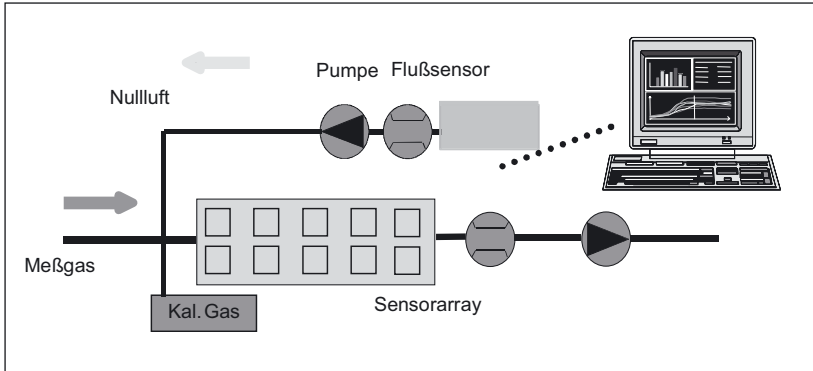


Abb. 1: Gasflussdiagramm der PEN-2

gen möglich wird. So ist z. B. das Meßsystem mit einem Probenahme-system, das die Analyseparameter in dieser Zielstellung entscheidend verbessert, ausgestattet. Abbildung 1 zeigt den Gasfluss im Gerät. Eine automatische Überwachung der Sensorsignale und die geregelte Zuführung von sauberem Nullgas (Nullluft) im Einlassbereich nach einem patentierten Verfahren führen zu Vorteilen in vielfältiger Hinsicht:

1. Konzentrationsunterschiede aufgrund von Schwankungen im Probengas können ausgeglichen werden. Eine Regelungsfunktion im Einlassbereich sorgt dafür, dass Schwankungen in der Konzentration ausgeglichen und somit eine sichere Entscheidung herbeigeführt wird. Dieses Verfahren hat seine Grenzen falls sich auf Grund starker Temperaturschwankungen das Probengas in seiner Zusammensetzung deutlich ändert. Dennoch wird in der Regel eine entscheidende Stabilisierung der Analyseergebnisse herbeigeführt.
2. Durch die Überwachung der Gas-Konzentrationen bereits im Einlassbereich wird ein schonender Betrieb für die Sensoren herbeigeführt. Die Belastung der Sensoren durch die Messgase ist eingeschränkt, so dass die Lebensdauer erheblich verbessert wird. Dadurch wird auch die langzeitige Drift minimiert.
3. Die schnell agierende Regelung bietet eine Schutzfunktion. Bei plötzlich auftretenden Prozesszuständen (Störungen) mit hohen Konzentrationen kann das Probengas schon im Anfangsstadium abgewiesen werden kann. Somit ist die Sensorik innerhalb kürzester Zeit wieder einsatzbereit.

4. Eine kontinuierliche Begrenzung der Konzentrationen in der Sensor-kammer führt dazu, dass die Sensoren auch nur eine kurze Zeit benötigen, um nach einer Messung wieder die Basislinie zu erreichen. Eine sehr schnelle Zykluszeit wird erreicht.

3 Voruntersuchungen

Das System ist vor Beginn des aktuellen Projektes an Versuchsreaktoren mit Rindergülle am ATB in Potsdam zum Einsatz gekommen. Das Biogas wurde bei unterschiedlichen Betriebszuständen direkt vermessen. Da die verwendeten Metall-Oxid-Sensoren Sauerstoff benötigen ist das Biogas 1 : 10, bzw. 1 : 100 mit gereinigter Umgebungsluft verdünnt worden. Abbildung 2 zeigt eine Skizze des Versuchsaufbaus und Abbildung 3 das entsprechende Foto des Bioreaktors mit dem Messsystem.

Das Biogas des Rindergüllefermenters wurde über mehrere Monate vermessen, um eine statistisch relevante Datenbasis zu erhalten. Abbildung 4 zeigt exemplarisch die Sensorsignale nach 20 Tagen störfreiem Betrieb eines Biogasreaktors. Sensor 10, ein selektiver Methansensor, zeigt den stärksten Ausschlag. Zum Vergleich zeigt Abbildung 5 das Messsignal nach einer Überdosierung des Kosubstrates. Andere Sensoren reagieren stärker, wodurch sich das Muster der Sensorsignale ändert.

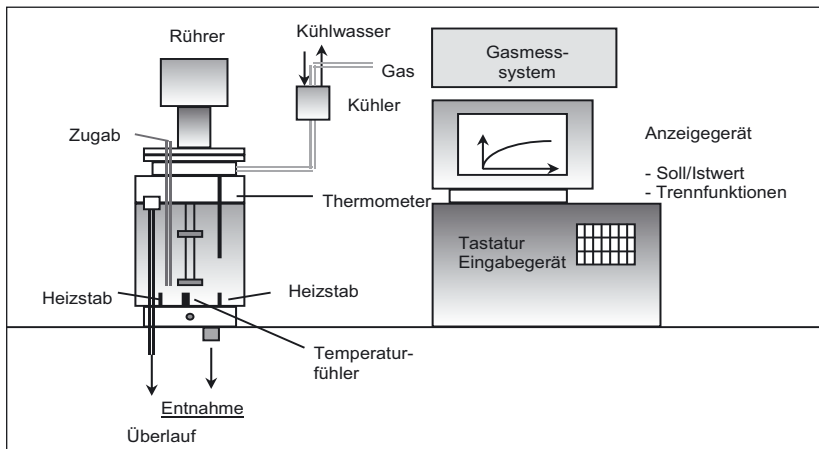


Abb. 2: Skizze des Versuchsaufbaus

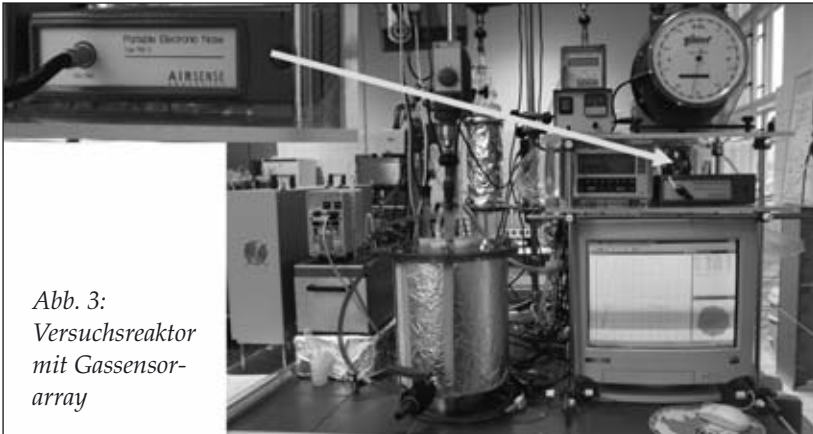


Abb. 3:
Versuchsreaktor
mit Gassensor-
array

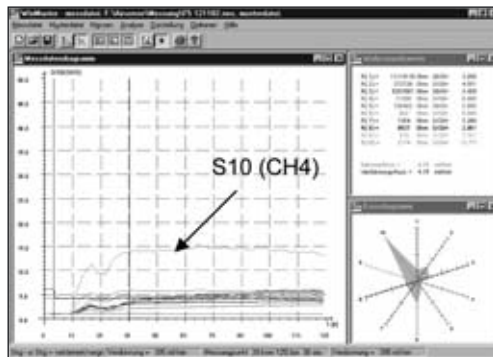


Abb. 4: Messsignale bei
Normalbetrieb. Hauptkom-
ponente ist Methan

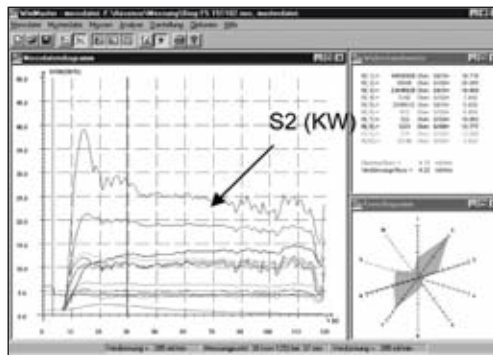


Abb. 5: Messsignale bei
Dosierung mit Kosubstrat.
Im Gas sind jetzt auch
Kohlenwasserstoffe (KW)
vorhanden.

Eine Unterscheidung zwischen dem Biogas bei Normalbetrieb und dem Biogas während einer Stoss-Dosierung ist möglich. Zusätzlich lässt sich unterscheiden ob Rindergülle (Gülle) oder Mischungen mit Maissilage (1 : 1 Maissilage-Rindergülle) oder Rübensilage (1 : 1 Rübensilage-Rindergülle) dosiert werden (hier nicht dargestellt).

Mit dem Probenahmeverfahren über die Gasphase und dem Standard-Messsystem lässt sich eine Überdosierung feststellen. Nicht jede Dosierung führt zu einer Übersäuerung der Anlage. Eine Unterscheidung zwischen einer Überdosierung und einer Übersäuerung ist mit dem Verfahren nicht möglich, so dass eine weitere Entwicklung notwendig war.

4 Weiterentwicklung des Messsystems

Um festzustellen, welche Sensoren bei einer Übersäuerung reagieren sind Messungen vor und nach einer Dosierung der Bioreaktoren mit Propionsäure durchgeführt worden. Anhand der Daten konnte das Sensorarray-System von einem Array aus 10 Sensoren auf ein Array mit 3 Sensoren reduziert werden.

Eine Verbesserung der Selektivität kann aber auch über eine optimierte Probenahme erfolgen. Die direkte Messung des Biogases hat den Vorteil, dass die Probenahme einfach ist. Allerdings ist der chemische Untergrund sehr groß, da die Hauptkomponenten des Biogases in höheren Konzentrationen vorliegen, als die Übersäuerung anzeigenden Carbonsäuren. Die mit dem Gas-Sensoren-Array messbaren Änderungen in der Konzentration der Hauptkomponenten wie z. B. Methan, H_2 , Wasser, CO_2 und H_2S korrelieren jedoch nicht direkt mit dem Zustand einer anfänglichen Übersäuerung.

Abbildung 6 zeigt die Messsignale bei der direkten Messung des Biogases nach einer Dosierung des Reaktors mit Propionsäure. Abbildung 7 zeigt die Signale bei der Analyse des Dampftraumes (Headspace) der Flüssigphase nach der Dosierung des Reaktors mit Propionsäure. Hierzu ist die Flüssigphase aus dem Reaktor entnommen und vermessen worden. Da hierbei die gasförmigen Hauptkomponenten des Biogases nicht mehr als Hauptbestandteile vorhanden sind, ist der chemische Untergrund und das Messsignal der Sensoren wesentlich geringer. Durch diese Methode der Probenahme wird der Anteil der Propionsäure im Messgas gegenüber den anderen gasförmigen Komponenten erhöht.

Abb. 6: Sensorsignale beim Messen von der Gasphase des Bioreaktors nach der Dosierung von Propionsäure

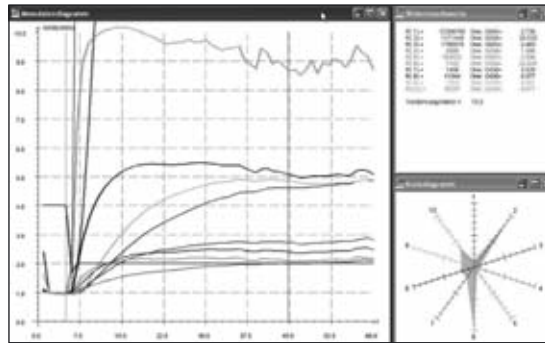


Abb. 7: Sensorsignale beim Messen von der Flüssigphase des Bioreaktors nach der Dosierung von Propionsäure

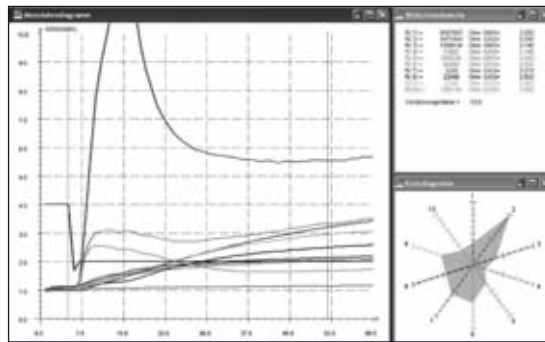


Abbildung 8 zeigt den Verlauf der Propionsäurekonzentration bei einer Übersäuerung eines Fermenters. Die gaschromatographischen Messungen, die im Labor ermittelt worden sind, sind den Sensorsignalen eines der drei Sensoren des neuen Sensorarraysystems gegenübergestellt. Die hohe Korrelation ist deutlich zu erkennen.

Die aus den Voruntersuchungen gewonnenen Erkenntnisse, dass die organischen Säuren wesentlich besser über die wässrige Phase erfasst werden und somit eine Unterscheidung zwischen Übersäuerung und „Normalzustand“ mit dem Sensorenarray möglich ist, fließen in der Entwicklung eines neuen Gerätes ein. Hierbei ist das Probennahmeverfahren zu verbessern und das Sensorenarray so zu optimieren, dass auch eine Unterscheidung zwischen Propionsäure und Essigsäure möglich ist. Letztere ist zur Beurteilung des Fermenters auch wichtig, da Essigsäure als Ausgangssubstanz für die Methanogenese entscheidend ist. Essigsäure reichert sich an, sobald dieser Prozess gehemmt wird.

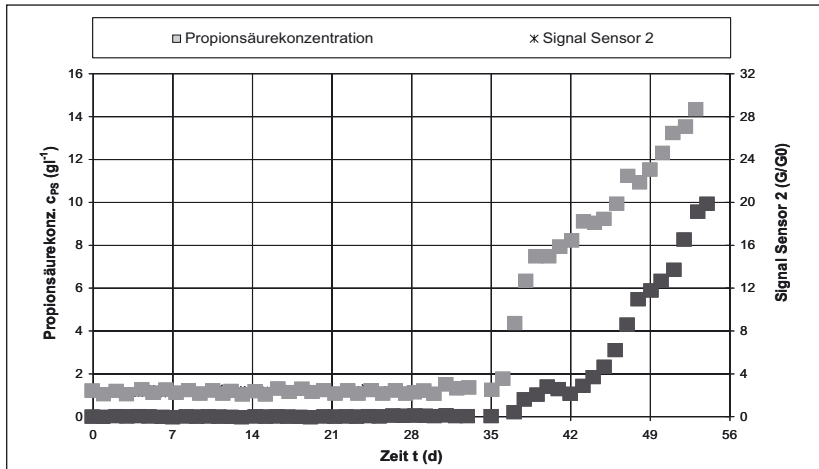


Abb. 8: Anstieg der Propionsäurekonzentration (untere blaue Linie) bei Übersäuerung eines Fermenters. Die Konzentration der Propionsäure ist mittels gaschromatographischer Verfahren im Labor ermittelt worden. Das Sensorsignal eines der Sensoren (rote obere Linie) ist zum Vergleich auch dargestellt worden.

5 Aktueller Stand der Entwicklung

Im laufenden Vorhaben (Beginn 1.8.06, Ende 31.7.09) werden bei der BAM Verfahren zur chemischen Analyse der Carbonsäuren entwickelt. Die folgende Abbildung 9 zeigt beispielhaft eine gaschromatographische Trennung einer wässrigen Carbonsäure-Mischung.

Am ATB sind für erste Grundlagenuntersuchungen vier baugleiche Fermenter mit verschiedenen Fermentaten und unterschiedlichen Temperaturbedingungen aufgebaut worden. Ein Fermenter ist mit Rindergülle und Maissilage, einer mit Schweinegülle und Maissilage, zwei weitere nur mit Maissilage befüllt worden. Ein Fermenter mit Maissilage ist mesophil ($T = 37^\circ\text{C}$) und der andere thermophil ($T = 55^\circ\text{C}$) betrieben worden. Abbildung 10 zeigt skizzenhaft den Aufbau der Anlage. Der Rührkesselreaktor umfasst ein Volumen von 76 Litern. Die Versuchsreaktoren verfügen auch über eine Dosiereinheit über welche definiert Propionsäure zudosiert werden kann. So lässt sich z. B. die Reaktion des Reaktors auf kurzfristig hohe Dosen einzelner Carbonsäuren untersuchen.

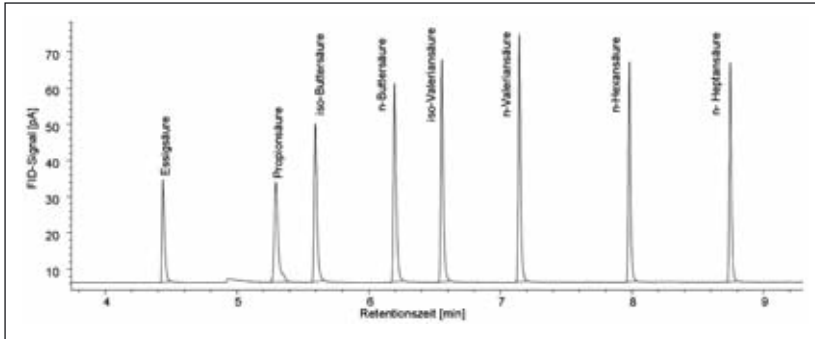


Abb. 9: Gaschromatographische Analyse (GC-FID) einer wässrigen Lösung (0,05 g/L, je Carbonsäure).

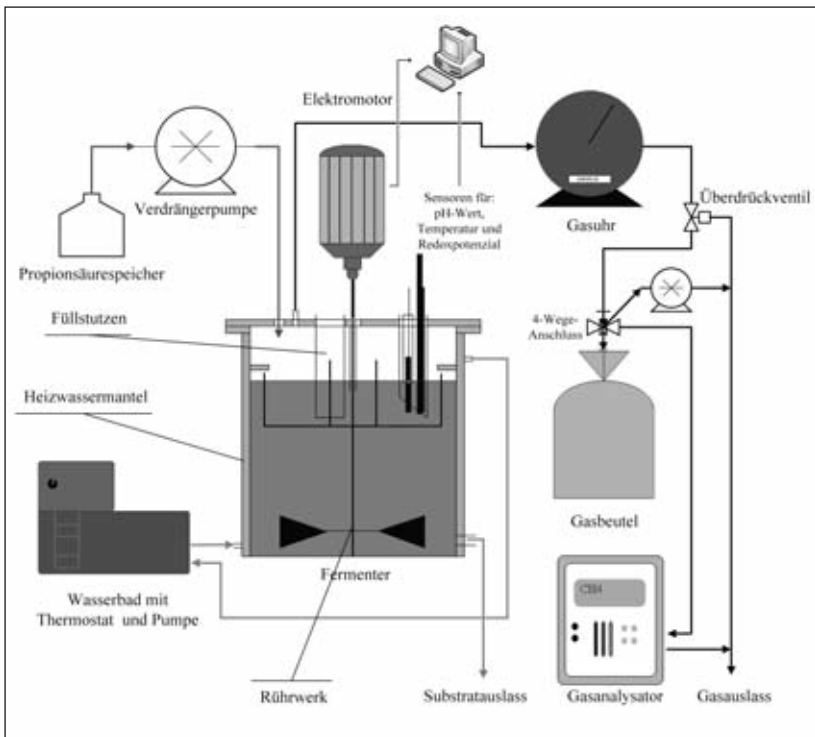


Abb. 10: Aufbau eines Versuchsfermenters am ATB in Potsdam

Abbildung 11 zeigt beispielhaft den Verlauf der charakteristischen Größen eines Fermenters bei einer kontinuierlich ansteigenden Dosierung des Reaktors mit Maissilage. Es ist deutlich zu erkennen, dass ab einem Zeitpunkt ($t = 80$ d) der Fermenter übersäuert und dass mit einer zeitlichen Versetzung die Ausbeute an Methan abfällt (blauer Pfeil). Wenn ein Abfall an der Methanausbeute erkannt wird, ist es in der Praxis sehr häufig schon zu spät um den Reaktor wieder zu stabilisieren. In der Abbildung ist deutlich zu erkennen, dass die Carbonsäuren (Gesamtsäuren und Propionsäure sind dargestellt) schon wesentlich früher ansteigen (weißer Pfeil), so dass der Betreiber rechtzeitig eingreifen kann, um z. B. die Dosierung der Maissilage zu reduzieren oder zu stoppen.

Bei Airsense wird ein neues Funktionsmuster auf Basis eines Sensorarrays aus 3 Metalloxidsensoren erstellt. Das System wird über ein Display verfügen, welches die Essigsäure- und die Propionsäurekonzentrationen in g/L anzeigen wird. Die Nachweisgrenze des Gerätes wird im Bereich von 0,2 g/L liegen und somit in einer Größenordnung unterhalb der für Biogas-Fermenter kritischen Konzentrationen.

Die Analyse erfolgt über die Untersuchung des Kopfraumes (Head-space) der flüssigen Proben. Nach einer Vorabmessung mit einem Standard (Kalibrierflüssigkeit der BAM) wird die Probe vermessen. Das Ergebnis

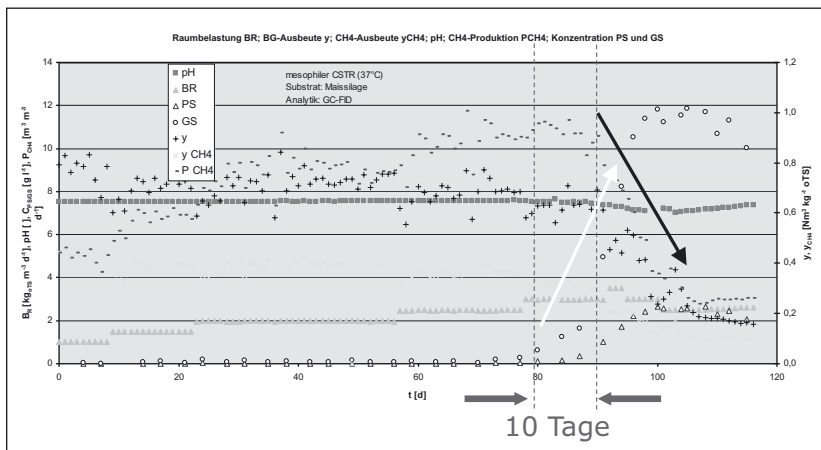


Abb. 11: Verlauf der charakteristischen Kenngrößen eines Biogasreaktors bei steigender Dosierung des Substrates (Maissilage). Ein Anstieg der Carbonsäuren wurde ca. 10 Tage vor dem Abfall der Methanausbeute gemessen.

soll nach ca. 3 min vorliegen. Das Funktionsmuster soll ab Dezember 2007 an der BAM evaluiert werden. Abbildung 12 zeigt das Innenleben des Funktionsmusters (Stand Nov. 2007)

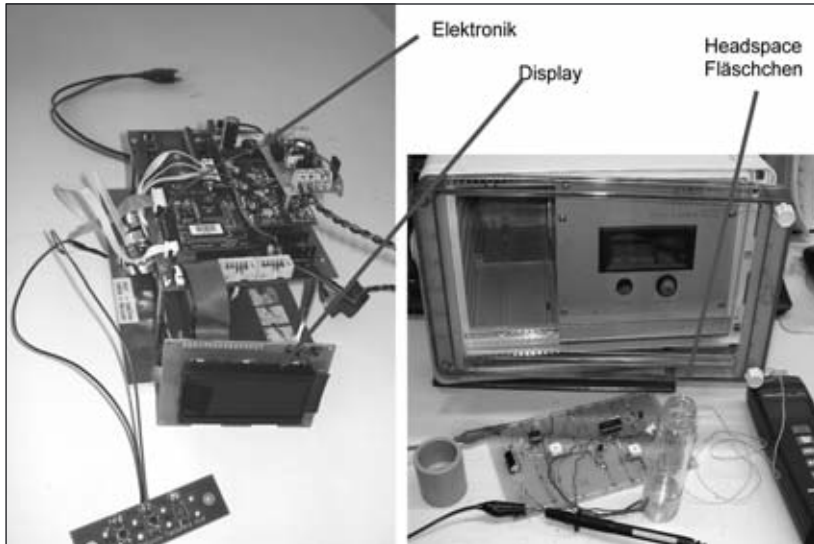


Abb. 12: Funktionsmuster des neuen Propionsäuresensors. Die Probe aus dem Reaktor wird in Fläschchen überführt, der Dampfraum wird anschließend mit dem System analysiert. Nach 3 min wird die Konzentration der Essig- und Propionsäure angezeigt.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Mehrere hundert Messungen bei in Biogasfermentern des ATB belegen, dass die Qualität des Biogases mit einem Gassensorarraysystem erfasst werden kann. Eine Unterscheidung zwischen einer Überdosierung/ Übersäuerung und dem „Normal-Zustand“ des Bioreaktors ist mit dem Sensorarray möglich. Hierfür ist ein kleineres Sensorarray-System mit nur 3 Sensoren aufgebaut worden.

Eine Erfassung der Übersäuerung der Biogasanlagen kann durch die Analyse des flüssigen Substrates erfolgen. Erste Ergebnisse sind sehr viel versprechend. Das Gerät wird bei der BAM demnächst untersucht, sodass

Mess-Verfahren einschließlich der Kalibrierrountinen entwickelt werden können. Weitere Versuche an den Versuchsreaktoren am ATB stehen noch aus.

Anschrift der Autoren:

Dr.-Ing. A. Walte, W. Münchmeyer

Airsense Analytics GmbH

Hagenower Str. 73, 19061 Schwerin

E-Mail: info@airsense.com

Prof. Dr. agr. B. Linke, I. Härtge

Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V. (ATB)

Abteilung Bioverfahrenstechnik

Max Eyth Allee 100, 14469 Potsdam

E-Mail: atb@atb-potsdam.de

Dr. B. Becker, Dr. A. Wehrhan, A. Buchholz

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Richard-Willstätter-Str.11, 12489 Berlin

E-Mail: info@bam.de

Online-NIRS-Messung an Biogasanlagen

*H. Andree, F. Jacobi, E. Hartung
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel*

1 Einleitung

Die Novellierung des EEG (2004) hat – mit anhaltendem Trend – zu einem massiven Anstieg in Anzahl, Größe und Leistung der Biogasanlagen geführt. Deren nachhaltig wirtschaftlicher Betrieb setzt zunehmend eine bestmögliche Ausnutzung der Substrate und eine auf das BHKW abgestimmte, quantitativ und qualitativ konstante Biogaslieferung voraus. Damit steigen die Anforderungen an die Prozesskontrolle und die Prozessführung.

Bezogen auf den Fermentationsprozess sind bislang kontinuierlich arbeitende Sensorsysteme überwiegend im Bereich der Gasanalyse verfügbar, vereinzelt werden auch TS-, pH- und Redoxsonden eingesetzt. Die Kontrolle der zugeführten Rohsubstrate und des Fermenterinhalt wird derzeit jedoch noch überwiegend punktuell, mit konventionellen nasschemischen Methoden durchgeführt. Die Intervalle und die Repräsentativität der Stichprobenentnahme werden der räumlichen und zeitlichen Heterogenität der komplexen Biogassubstrate und des Prozesses kaum gerecht. Darüber hinaus liegen die Analyseergebnisse erst mit Verzug, als retrospektive Betrachtung vor und sind daher für eine zeitnahe Beurteilung des Prozesses sowie zur kurzfristigen Ableitung von Maßnahmen nur eingeschränkt verwertbar.

2 Nahinfrarotspektroskopie

Eine Alternative zur diskontinuierlichen und verzögerten Inhaltsstoffanalyse besteht in der Nahinfrarotspektroskopie (NIRS), die als prozessanalytische Technologie zur kontinuierlichen Charakterisierung suspensiver organischer Substrate im Biogasprozess grundsätzlich geeignet ist ^{[1] [2] [3] [4] [5]}.

Hierbei wird folgendes Prinzip genutzt: Trifft elektromagnetische Strahlung auf Materie, so kann sie Übergänge zwischen spezifischen Energieniveaus der Moleküle verursachen. Dabei wird Strahlung absorbiert. Der Bereich der Nahinfrarotstrahlung von 800 nm bis 2500 nm wird durch die Oberton- und Kombinationsschwingungen von zumeist organischen Molekülen mit O-H, N-H, C-H oder COOH-Bindungen teilweise absorbiert. Die Differenz aus eingestrahelter und in der Probe absorbiertes Energie, kann als diffuse Reflexion aufgezeichnet werden. Dabei entstehen charakteristische Spektren für das jeweilige Substrat (Abbildung 1).

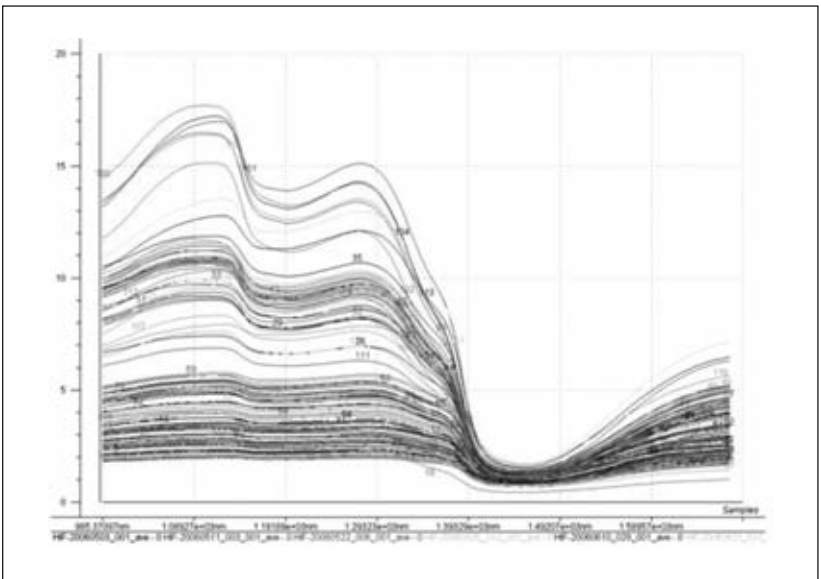


Abb. 1: Typische NIRS-Reflexionsspektren von Fermentationssubstraten in unterschiedlichen Stufen des Biogasprozesses

Die einzelnen Reflexionsbanden sind breit und nicht exakt lokalisiert, die Analyse erfolgt mit statistischen Verfahren (Chemometrie), indem Datensätze mit bekannten Konzentrationen der interessierenden Stoffe (Referenzen) mit den spektralen Daten der Proben mittels multivariater statistischer Methoden verrechnet werden ^[6]:

Kalibration: X-Data (Spektren) + Y-Data (Referenzen) → Modell

Werden die so erstellten Schätzmodelle (Kalibrierungen) in der Spektrometersoftware hinterlegt, können die entsprechenden Inhaltsstoffe direkt online ermittelt und ausgegeben werden:

Online-Schätzer: X-Data (Spektren) + **Modell \hat{Y} -Data** (Messwerte)

Grundsätzlich ist es möglich zu einem spektralen Datensatz mehrere Schätzmodelle zu entwickeln, sofern für die entsprechenden Parameter robuste und reproduzierbare Zusammenhänge zwischen spektraler Information und Schätzgrößen vorliegen. Dies zu überprüfen und zuverlässige NIRS-Schätzmodelle dauerhaft zu gewährleisten ist eine der Hauptaufgaben der Kalibrierung und Validierung. Plakativ ausgedrückt, bedeutet dies: das NIRS-Messverfahren muss grundsätzlich für die jeweiligen Messparameter und die Messsituation angelernt werden. Der Lernprozess muss sich verändernden Situationen, z. B. neue Substrate, neue Schätzparameter, Variationen in der Messumgebung u. a., anpassen.

2.1 Online-NIRS-Analyse

Im Bereich der Biogastechnik ist es mit NIRS-Sensorik prinzipiell möglich Leitparameter der Substratmischung im Zulauf sowie des Gärsubstrates im Ablauf, kontinuierlich und in Echtzeit (beim Durchfluss zwischen den Prozessstufen einer Biogasanlage), zu erfassen und zu überwachen. Wesentliche Parameter des Biogasprozesses die derzeit zur Bilanzierung der Stoffströme und zur Charakterisierung der Prozessstabilität herangezogen werden sind grundsätzlich mit NIRS messbar (Abbildung 2).

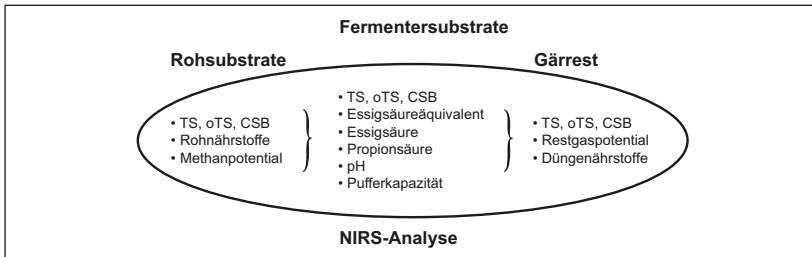


Abb. 1: Relevante Parameter des Biogasprozesses, die mit Nahinfrarotspektroskopie im Prozess online analysiert werden können

Der Vorteil und die Stärke der Nahinfrarotspektroskopie ergeben sich hierbei vor allem durch:

- sehr schnellen Einzelmessungen ($\ll 1s$),
- hohe Messdichte (quasi kontinuierlich),
- sofortige Verfügbarkeit der Ergebnisse (Echtzeitmessung),
- digitale Ausgabe der Ergebnisse,
- simultane Erfassung mehrerer Größen,
- Messung an unbehandeltem Rohmaterial.

Das NIRS-Messverfahren ist weitestgehend verschleißfrei und wartungsarm, daher kann der NIR-Sensor direkt in den Stoffstrom des Prozesses integriert werden und dort berührungslos fließendes Material spektral erfassen.

Der Einsatz von NIRS als prozessanalytische Technologie ist in vielen Sektoren, wie beispielsweise in der chemischen, pharmazeutischen und lebensmittelverarbeitenden Industrie, bereits Standard [7]. Im landwirtschaftlichen Bereich wird NIRS als absätziges Verfahren in der Charakterisierung von Druschfrüchten und Futtermitteln bereits als Standardmethode im Labor eingesetzt [8] [9]. Aufgrund der technologischen Weiterentwicklung der NIRS-Sensoren, sind derzeit viele landwirtschaftliche NIRS-Anwendungen auf dem Sprung vom Labor ins Feld.

3 NIRS – Messtechnik

Der Grundsätzliche Aufbau der NIRS-Messtechnik besteht aus Spektrometer, Messkopf und Messkonfiguration. Die Ausführung im Detail ergibt sich aus den Anforderungen der zu untersuchenden Substrate und der Messumgebung. Weiterhin müssen eine Referenzprobennahme möglich und für die zu kalibrierenden Parameter geeignete Referenzanalysemethoden verfügbar sein.

3.1 NIRS-Spektrometer

Für den Einsatz als Prozessanalytoren im Feld oder in Anlagen, haben sich mit deutlichen Vorteilen die Diodenzeilenarray-Spektrometer bewährt, da sie keine beweglichen Komponenten besitzen. Damit ist dieser Gerätetyp sehr robust gegen Vibrationen und raue Umweltbedingungen. Mittler-

weile werden Diodenzeilenarray-Spektrometer von einer Vielzahl an Herstellern angeboten. Ein typischer Messbereich (abgeleitet aus der Entwicklung der Diodenzeilenarrays) ist 960 nm – 1.700 nm, mit einer Auflösung von 256 Kanälen, andere Ausprägungen sind möglich.

Die in den letzten Jahren, in vielen Anwendungen stark gewachsene Verbreitung dieser Geräte, hat zu deutlich sinkenden Preisen geführt, so dass die relative Vorzüglichkeit von NIRS-Technologien mittlerweile auch für den Biogasprozess gegeben ist.

Die Spektrometer werden entweder als Kompaktgeräte mit integriertem, oder mit einem über Lichtwellenleiter abgesetzten Messkopf, angeboten. Letztere Variante hat gewisse Vorteile, da hierbei die Möglichkeit besteht, über einen zwischengeschalteten Multiplexer, mit einem Spektrometer mehrere Messstellen zu erfassen. Die Entfernung zwischen dem Standort des Spektrometers und den einzelnen Messstellen kann bis zu 100 m betragen. Darüber hinaus ist der Messkopf wesentlich kompakter als ein vollständig ausgerüstetes Spektrometer und kann auch an wenig zugänglichen Messorten noch eingebaut werden.

3.2 NIRS-Messkopf

Die Spezifikation und der Aufbau des Messkopfes ergeben sich aus den Eigenschaften des zu messenden Substrates und den Anforderungen des Messortes. Der Messkopf muss prinzipiell in der Lage sein, ein für den Stoffstrom repräsentatives, reproduzierbares und robustes optisches Signal zu erzeugen.

Im Biogasbereich liegen grundsätzlich heterogene, grob strukturierte, zum Teil stark absorbierende, feste, flüssige oder suspensive Stoffströme, mit hohen organischen Anteilen vor. Eine einfache Messsonde mit Y-Faser, d. h. Licht wird über eine Kernfaser zur Spitze der Messsonde und das reflektierte Licht über umgebende Faserbündel zum Spektrometer zurück geleitet, hat sich bei der Applikation der Messsonden in Rohrleitungen von Biogasanlagen nicht bewährt ^[6]. Dabei können nur geringe Flächen (< 1 mm²) der vorbei fließenden Probe erfasst werden. Da weiterhin die Eindringtiefe des eingestrahlt Lichtes bei Fermentersubstraten aufgrund der hohen optischen Dichte des Materiales sehr gering ist (< 2 mm), hat man mit einfachen Messsonden auch bei hoher zeitlicher Auflösung der einzelnen Messungen nur eine geringe Repräsentativität der Messung,

vor allem bei heterogenen grob strukturierten Stoffströmen, wie sie für den Biogasprozess typisch sind.

Aus diesen Vorüberlegungen heraus wurde im Institut für Landwirtschaftliche Verfahrenstechnik der Universität Kiel ein Messkopf mit einem Messfleckdurchmesser von 15 mm entwickelt. Der schematische Aufbau und das damit realisierte Messprinzip der diffusen Reflexion sind in Abbildung 2 dargestellt.

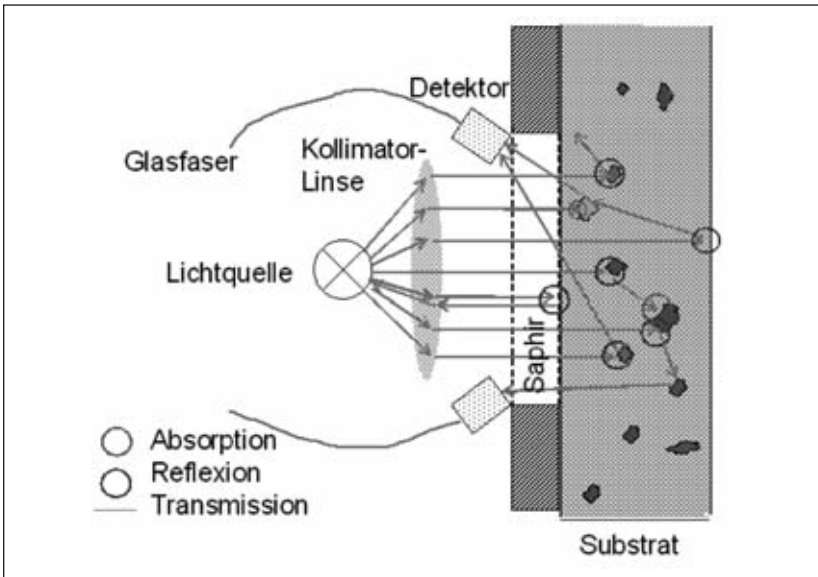


Abb. 2: Schematischer Aufbau eines NIRS-Messkopfes, mit integrierter Lampe und Aufzeichnung der diffusen Reflexion über Detektoren im 45°-Winkel

Zur hinreichenden Ausleuchtung der Messfläche von etwa 170 mm² ist es erforderlich die NIR-Lampe direkt vor dem Messfenster zu positionieren. Über eine Kollimatorlinse wird das eingestrahelte Licht planparallel gebündelt. Die 45°-Position des Detektors stellt sicher, dass nur wenig Streulicht das aufgezeichnete NIR-Signal der Probe überlagert.

Da die NIR-Leuchtmittel (Lampen), wie auch die gesamte Messstrecke, in Abhängigkeit von den Veränderungen in der Messumgebung in der Leistung geringfügig über die Zeit variieren, muss durch regelmäßigen Abgleich des Messbereiches (Schwarzmessung = 0 % Reflexion und

Weißmessung = 100 % Reflexion, über Standards) die Konstanz der Reflexionsspektren, auch bei Änderungen in den Messbedingungen, gewährleistet sein. Derzeit wird dieser Abgleich noch überwiegend manuell, in periodischen Abständen durchgeführt. Soll der Messkopf jedoch als kontinuierlich arbeitender Prozessanalysator auf der Anlage eingesetzt werden, müsste dies zukünftig automatisiert werden.

3.3 Messstelle

Ein nach den o. a. Kriterien aufgebauter Messkopf kann beliebig, sowohl an Rohrleitungen, als auch an Feststoffförderaggregaten eingebaut werden. Voraussetzung ist ein Messflansch mit eingebautem Messfenster zur Aufnahme des Messkopfes. Um eine hinreichende Kratzfestigkeit des Messfensters zu gewährleisten empfiehlt sich Saphirglas. Weitere Vorteile von Saphir ergeben sich durch die sehr glatte Oberfläche, die das Risiko von Verschmutzungen, bzw. das Entstehen von Biofilmen weitestgehend ausschließt. Beim Einbau des Flansches in Rohrleitungen von Biogasanlagen muss bei der Materialauswahl, der Verarbeitung und dem Einbau die Druckstufe der Anlage von bis zu 20 bar gewährleistet sein.

3.4 Datenbehandlung

Wird die NIRS-Messstelle an einer zentralen, mehrere Substrattypen fördernde Leitung, montiert, ist es erforderlich die Stoffstrominformation mit den kontinuierlich aufgezeichneten Spektren zu koppeln. Dies ist aus 2 zentralen Gründen notwendig:

- In der Kalibrierphase muss eine eindeutige Zuordnung von Spektren und Referenzanalysen sicher möglich sein.
- Nachdem Kalibrationen zu Stoffströmen und zugehörigen Parametern erstellt sind, müssen den jeweiligen Stoffströmen, die zur Online-Schätzung zugehörigen Kalibrationsmodelle zugeordnet werden.

Industrielle Anlagensteuerungen bieten hier gute Voraussetzungen das NIRS-Messsystem mit dem Prozessleitsystem zu koppeln.

3.5 Referenzproben und -analysen

Einer der wesentlichen Vorteile des NIRS-Messverfahrens liegt darin, dass es sich hierbei um ein indirektes Messverfahren handelt und mit den spektralen Informationen, simultan mehrere Parameter geschätzt werden können. Der Nachteil ist aber der zunächst hohe analytische Aufwand zur Erstellung der Kalibrationsdatensätze. Für viele der im Biogasprozess relevanten Parameter ist derzeit die Standardisierung der Analysemethoden im Labor noch unzureichend und die Genauigkeit der Laborergebnisse unbefriedigend. Die Genauigkeit des NIRS-Messverfahrens hängt in hohem Maße von der Güte der Referenzanalysen ab, da Analysefehler implizit in die Kalibration mit eingehen.

Ein weiteres Kriterium zur Erstellung eines robusten NIRS-Schätzmodells ist die Spannweite der Referenzdaten. Gute Schätzmodelle, die über einen bestimmten Messbereich ihre Gültigkeit haben sollen, erfordern auch Referenzanalysen, die diesen Bereich abdecken. Hier besteht ein Problem darin, dass zur Entwicklung von Schätzmodellen für Praxisanlagen, diese eine oftmals unzureichende Variation in den zu schätzenden Parameter zeigen. Konstanz in den Zustandsgrößen des Biogasprozesses sind zwar gut für den Anlagenbetrieb, jedoch eine ungünstige Voraussetzung zur NIRS Kalibrierung.

Zur Erstellung von Schätzmodellen, die über weite Konzentrationsbereiche ihre Gültigkeit haben, muss bei der Auswahl der Beprobungszeitpunkte, entweder durch gezielte Variation des Biogasprozesses oder durch das Abwarten natürlicher Schwankungen im Prozess (i. d. R. über längere Zeiträume) eine hinreichende Variation im Kalibrationsdatensatz erreicht werden. Es lassen sich keine NIRS-Schätzmodelle erstellen, wenn die Spannweiten der Messgrößen im Kalibrationsdatensatz geringer sind als der analytische Messfehler der jeweiligen Referenzanalyse.

Eine Kalibrationserstellung im Labor würde zwar einerseits eine gezielte Spreizung der Messgrößen ermöglichen, diese Schätzmodelle sind jedoch nur eingeschränkt auf die Anwendung in der Biogasanlage übertragbar, da dort eine andere Messkonfiguration besteht, die implizit in die spektralen Daten mit eingeht. Eine weitere Alternative besteht in der anlagenübergreifenden Kalibrierung, sofern in den einzelnen Anlagen jeweils identische Hardware und Messkonfigurationen vorliegen. Am Institut für Landwirtschaftliche Verfahrenstechnik der Uni Kiel vorliegende Erfahrungen sind in dieser Hinsicht viel versprechend.

4 Online-NIRS-Messung an einer Biogasanlage

Aktuell wird die Online-NIRS-Messung an Biogasanlagen, in einem von der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. geförderten Forschungsprojekt (FKZ 22003606), am Institut für Landwirtschaftliche Verfahrenstechnik der Universität Kiel bearbeitet. Die Untersuchungen erfolgen an einer praktischen Biogasanlage des Kooperationspartners in Schleswig-Holstein. Die Anlagenkonfiguration ist in Abbildung 3 dargestellt.

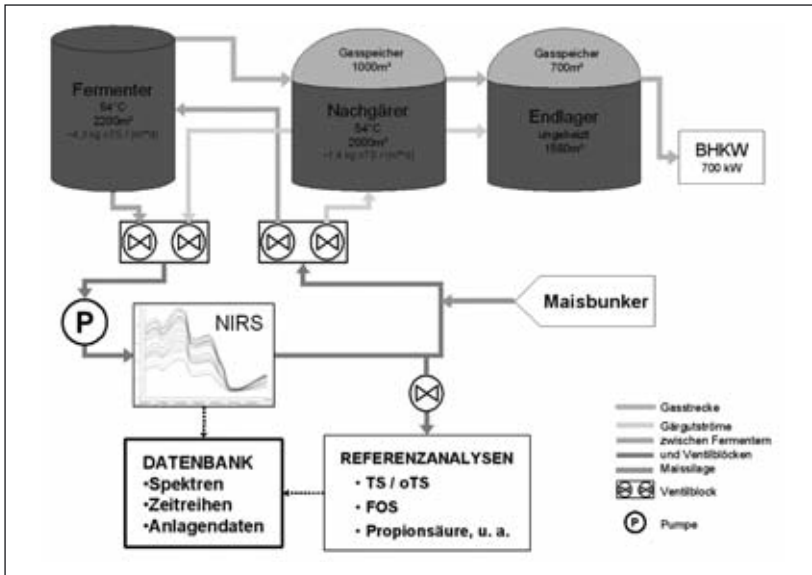


Abb. 3: Biogasanlage mit Online-NIRS-Messtechnik, Anlagenkonfiguration und Datenverarbeitung

Dabei handelt es sich um eine Nassvergärung in einer zweistufigen 700 kW Biogasanlage mit Maismonofermentation und thermophiler Betriebsweise. Der Hauptfermenter wird über ein zentrales Rührwerk kontinuierlich gerührt und entspricht somit dem Konzept des voll durchmischten Reaktors, der Nachgärer wird periodisch über höhenverstellbare Tauchrührer durchmischt. Die Gastrecke geht vom Hauptfermenter, über Nachgärer und Endlager in das BHKW. Zwischen den einzelnen Anlagenstufen sind jeweils Durchflussmengenmesser und Gasanlysa-

toren installiert. Die Fütterung der Maissilage erfolgt aus einem mit Wiegezellen ausgestatteten Maisbunker, indem der Mais in den fließenden Substratstrom (wahlweise aus dem Hauptfermenter oder dem Nachgärer) über eine Schnecke eingepresst wird.

Durchschnittliche Fütterungsraten für Maissilage sind $\sim 3.5 \text{ kg TS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d}^1)$ für den Hauptfermenter und $\sim 1.2 \text{ kg TS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d}^1)$ für den Nachgärer, mit Fütterungsintervallen von 2 h für den Hauptfermenter und 4 h für den Nachgärer. Zurzeit werden etwa 10 % des Hauptfermentervolumens täglich aus dem Nachgärer rezirkuliert. Daher ergeben sich ausreichend lange Pumpvorgänge von durchschnittlich 30 min, die eine repräsentative Gärguterfassung über den NIRS-Sensor ermöglichen.

Die relative Vorzüglichkeit der Anlage zur Evaluierung des online-NIRS-Messverfahrens ergibt sich vor allem durch die Realisierung eines zentralen Pumpenkonzeptes. Das hydraulische Leitungssystem der Anlage ist so ausgelegt, dass alle Reaktionsräume über eine zentrale Pumpe miteinander verbunden sind. Sämtliche Stoffströme der Anlage werden über diese Pumpe gefördert. Damit ist für die NIRS-Erfassung ein zentraler Messort definiert.

4.1 Einbau des NIR-Sensors und Messungen

Die Biogasanlage wurde im Sommer 2006 in Betrieb genommen. Im Februar/März 2007 wurde im Pumpenhaus der Anlage, zwischen Hauptfermenter und Nachgärer, die NIRS-Sensorik installiert (Abbildung 4).

Um ein Entmischen des Stoffstromes vor der NIRS-Messstelle aufgrund laminarer Strömung zu vermeiden, wurde an einer waagerechten Rohrleitung unmittelbar nach der Pumpe ein Bypass in gleicher Dimensionierung wie das Rohrleitungssystem gelegt, d. h. es wird in senkrecht aufströmender Flussrichtung gemessen.

Es wird ein Diodenzeilenarray-Spektrometer der Firma Polytec, mit einem Messbereich 960 – 1.700 nm und 256 Kanälen eingesetzt. In das Spektrometergehäuse ist ein Multiplexer mit zwei Eingängen integriert. Der Ausgang des Multiplexers mündet in das Spektrometermodul. So können zwei Messstellen auf der Anlage simultan überwacht werden. Die Entfernung der Messstelle 1 (Abbildung 4: links) zum Spektrometer ist über eine Lichtwellenleiter von 5 m Länge überbrückt. Die Entfernung zur zweiten Messstelle am Maisbunker außerhalb des Pumpenhauses (im September 2007 eingerichtet) beträgt 25 m.



Abb. 4: NIRS-Messstelle (links) und Spektrometer (rechts) im Pumpenhaus der Biogasanlage in Linnau

Die Steuerung des Spektrometers, incl. der Aufzeichnung der Spektren, erfolgt über einen Messrechner (Abbildung 4: mitte, rechts). Spektren werden im Millisekundenbereich gemessen und über einen Zeitraum von jeweils 20 s gemittelt und gespeichert.

Die Einstellung des Messbereiches (Schwarz- und Weißabgleich) zur Korrektur von Veränderungen in Hardware und Messstrecke erfolgt in wöchentlichen Abständen manuell. Ebenso die Ziehung von Referenzproben, über einen Probenhahn oberhalb der Messstelle (Abbildung 4: links, oben), die nach Entnahme zur Standardisierung sofort gefroren und bis zur Analyse im Labor bei $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert werden. Derzeit werden laboranalytisch Trockensubstanz, organische Trockensubstanz, Essigsäureäquivalent, Essigsäure und Propionsäure sowie die freien organischen Säuren (FOS) und die Pufferkapazität (TAC) von Fermenter und Nachgärer wöchentlich ermittelt.

4.2 Ergebnisse

Bislang liegen Kalibrationen zum Gärgutstrom aus dem Hauptfermenter vor. Die Gegenüberstellung von ausgewählten Parametern der mit NIRS geschätzten und der Laboraten für die Kalibrierdatensätze ist in Abbildung 5 dargestellt.

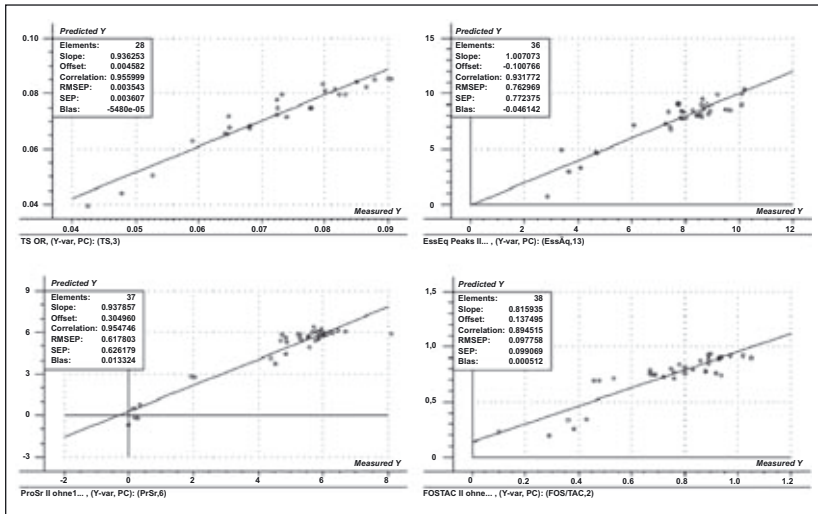


Abb. 5: Gegenüberstellung von geschätzten und laboranalytisch bestimmten Werten zur Beurteilung der Modelle für die Parameter Trockensubstanz (TS) – oben, links, Essigsäureäquivalent (EssÄq) – oben, rechts, Propionsäure (PrSr) – unten, links und Pufferkapazität (FOS/TAC) – unten, rechts

Die Spannweite der Werte für TS liegt zwischen 4 % und 9 %, für Essigsäureäquivalent zwischen 2,5 g/kg und 10 g/kg, für Propionsäure zwischen 0 g/kg und 8 g/kg und das FOS/TAC-Verhältnis 0,1 und 1. Damit ergibt sich ein für den Kalibrationsdatensatz erfreuliches Bild. Es sind Spannweiten vorhanden, die deutlich über dem Analysefehler der Labormethoden liegen. Die einzelnen Proben sind gleichmäßig über den Konzentrationsbereich verteilt.

Die mit diesen Daten erzeugten Kalibrationsmodelle wurden genutzt, um aus den aufgezeichneten Spektren Zeitreihen zu plotten. Diese sind für oTS, Essigsäureäquivalent und Propionsäure über einen Zeitraum vom

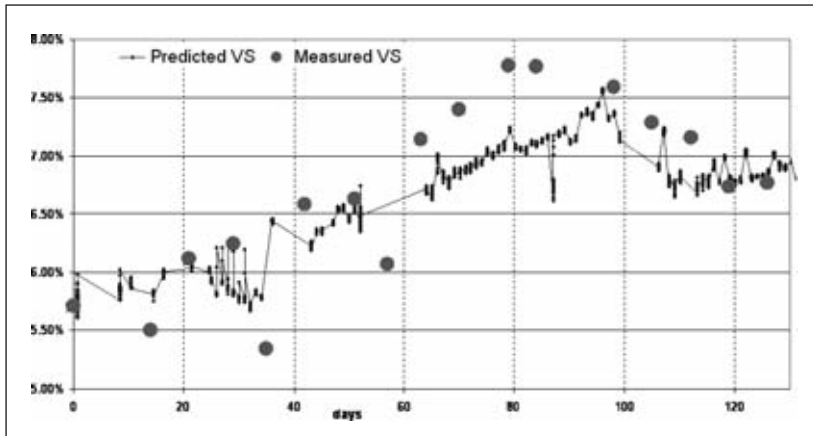


Abb. 6: Zeitverläufe der Messwerte (Punkte) und anhand der Spektren geschätzter Werte (Graph) für die organische Trockensubstanz

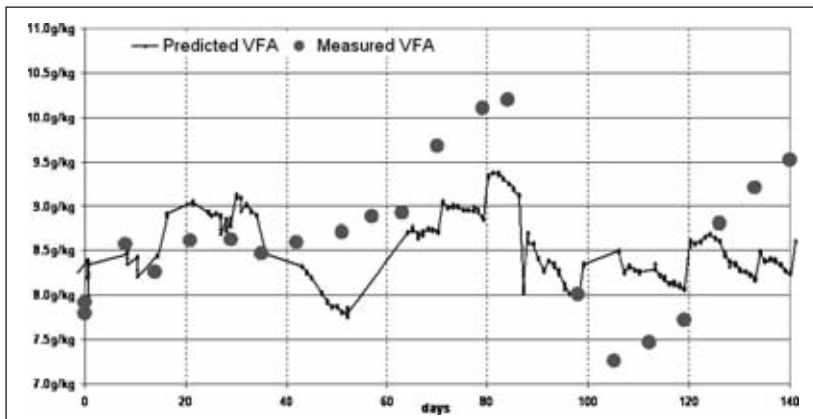


Abb. 7: Zeitverläufe der Messwerte (Punkte) und anhand der Spektren geschätzter Werte (Graph) für das Essigsäureäquivalent

120, bzw. 140 Tage als Tagesmittelwerte in Abbildung 6 bis 8 dargestellt. Der Vergleich der mit NIRS geschätzten Werte in Relation zu den im Labor gemessenen Werten zeigt eine gute Übereinstimmung im Anzeigen von Trends und Verläufen. Die absolute Messgenauigkeit für einzelne Proben ist noch zu verbessern.

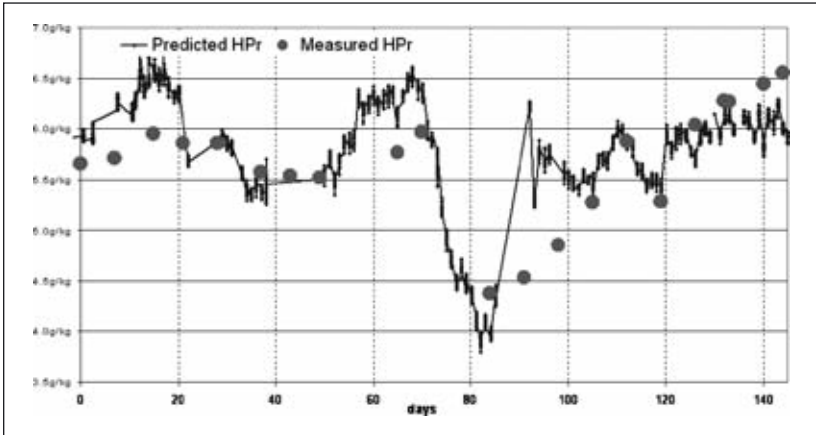


Abb. 8: Zeitverläufe der Messwerte (Punkte) und anhand der Spektren geschätzter Werte (Graph) für die Propionsäure

Ausgehend von der derzeit oft gehörten Einschätzung, dass nicht allein die absolute Größe eines oder mehrerer Prozessparameter zur Beurteilung des Prozesszustandes entscheidend ist (und es hierzu auch keine allgemeingültigen Grenzwerte gibt), sondern vielmehr die zeitlichen Verläufe derselben, so liegt hier eine wesentliche Stärke der NIRS-Prozessüberwachung. Mit dem NIRS-Verfahren können hochaufgelöste Zeitreihen erstellt werden. Die Einzelwerte beruhen nicht auf einzelnen Stichproben, deren Repräsentativität oftmals nicht hinreichend abzuschätzen ist, sondern es wird über die kontinuierliche Überwachung sämtlicher Volumenströme eine hohe Repräsentativität für den Prozess sichergestellt. Damit steigt die Sicherheit in der Ableitung von Maßnahmen, da zeitnah die Entwicklung des oder der Parameter in erforderlicher Auflösung beobachtet werden kann.

Darüber hinaus können eingeleitete Maßnahmen auch sofort in ihrer Wirkung beurteilt werden und damit Ruhe in die Prozessführung einkehren.

5 Ausblick

Wie sich an den exemplarischen Daten des oben angeführten Projektes zeigt, ist NIRS nicht nur im Labor zur Analyse von Biogassubstraten geeignet, sondern auch an der Biogasanlage im Online-Modus. Die Potentiale

dieser Messtechnik sind groß und ausbaufähig – bislang steht die Entwicklung noch am Anfang. Die expandierenden Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten in diesem Sektor helfen sicherlich die bislang noch eher hypothetischen Möglichkeiten zu konkretisieren und den Nutzen zu konkretisieren.

Es lässt sich bereits jetzt abschätzen, dass die Online-NIRS-Analyse des Biogasprozesses, zukünftig wesentlich zur Verbesserung des Verständnisses der anaeroben Fermentation, sowohl im Labor wie auch im industriellen Maßstab beitragen kann. Dies vor allem wenn es um die Erstellung der Datengrundlage zur Identifikation der Systemdynamik geht wie auch als Grundlage zur modellgestützten Regelungen für Biogasanlagen. Voraussetzungen hierfür sind:

- Identifikation und Benennung der relevanten Leitparameter,
- eine weitergehende Standardisierung der Analysemethoden für die Referenzanalysen,
- eine Standardisierung des NIRS-Messverfahrens und
- eine Weiterentwicklung der Grundlagen zur mathematischen Modellierung des industriellen Biogasprozesses.

Ein auf Nahinfrarotspektroskopie beruhendes Biogasanlagen-Monitoring ist kurzfristig, eine NIRS-basierte und modellgestützte Regelung mittelfristig realisierbar.

6 Referenzen

- [1] M. Hansson, A. Nordberg, I. Sundh, B. Mathisen. Solid Waste – Early warning of disturbances in a laboratory scale MSW biogas process. *Water Science and Technology*, 45, 255 – 260, (2002).
- [2] A. Nordberg, M. Hansson, I Sundh, E. Nordkvist, H. Carlsson, B. Mathisen. Anaerobic digestion of solid waste - Monitoring of a biogas process using electronic gas sensors and near-infrared spectroscopy (NIR) *Water Science and Technology*, 41, 1 – 8, (2000).
- [3] Y. Zhang, Z. Zhang, N. Sugiura, T. Maekawa. Monitoring of methanogen density using near-infrared spectroscopy. *Biomass and Bioenergy*, 22, 489 – 495, (2002).
- [4] J. B. Holm-Nielsen, H. Andree, H. Lindorfer and K. H. Esbensen. Transflexive embedded near infrared Monitoring for key process intermediates in anaerobic digestion/biogas production. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 15 (2), 123 – 135, (2007).

- [5] E. Thiessen, H. Andree and E. Hartung. Optimised Biogas Production by Means of Near Infrared Spectroscopy. World Congress: Agricultural Engineering for a Better World, 3. – 7.9.06 Bonn, VDI-Berichte Nr. 1958, (2006)
- [6] M. Madsen. Full-scale anaerobic digestion monitoring using on-line acoustic chemometrics, near infrared spectroscopy, and recurrent loop process sampling – a Process Analytical Chemometrics (PAC) feasibility study. Master thesis, Industrial Biotechnology, Aalborg University, Esbjerg Institute of Technology (2007).
- [7] W. Kessler. Multivariate Datenanalyse für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, (2007).
- [8] Y. Roggo, P. Chalus, L. Maurer, C. Lema-Martinez, A. Edmond and N. Jent. A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical technologies. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 44(3), 683-70, (2007).
- [9] S.M. Abram. Future applications for NIRS: mixed feeds. In: Marten, G.C., Shenk, J.S., Barton II, F.E. (Eds.) Near Infrared Reflectance Spectroscopy (NIRS) Analysis of Forage Quality. USDA-ARS Agriculture Handbook No. 643, pp. 55–56, (1989)
- [10] P. Tillmann, H. Horst, J. Danier, P. Dieterle, P. Philipps. Analysis of mixed feeds and their components using near infrared spectroscopy. In: Davies, A.M.C., Cho, R.K. (Eds.), Proceedings of the 10th International Conference on Near Infrared Spectroscopy. NIR Publications, Chichester, West Sussex, UK, pp. 291 – 294, (2002).

Anschrift der Autoren:

Dr. H. Andree, F. Jacobi, Prof. Dr. E. Hartung

Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Institut für Landwirtschaftliche Verfahrenstechnik

Max-Eyth-Str. 6, 24118 Kiel

E-Mail: ilv@ilv.uni-kiel.de

Kinetik der Biogasgewinnung

B. Linke, P. Mähnert

Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V. (ATB)

G.-R. Vollmer

BTN Biotechnologie Nordhausen GmbH

1 Einleitung und Zielstellung

Die Landwirtschaft kann mit der Erzeugung und Nutzung von Biogas als universellen Energieträger einen wertvollen Beitrag zum Klimaschutz leisten und damit die im Strategiepapier der Europäischen Union vom Januar 2007 formulierten Ziele zur Reduzierung der CO₂-Emissionen unterstützen. Die überwiegende Anzahl landwirtschaftlicher Biogasanlagen wird mit Mischungen aus Gülle, Festmist, Futterresten und nachwachsenden Rohstoffen (NawaRos) als Kofermentationsanlagen betrieben ^[1]. Bedingt durch den Einsatz von Gülle als Grundsubstrat hat sich die Biogasgewinnung in kontinuierlich beschickten Rührkessel-Fermentern durchgesetzt. Dieser Reaktortyp ist auch bei der Monofermentation von Silagen einsetzbar, da der Gärrest noch pumpfähig bleibt. Als Reaktortyp kann darüber hinaus auch der Pfpfenstromreaktor (System KOMPOGAS oder LINDE) eingesetzt werden ^[2]. Praxisrelevant sind auch satzweise arbeitende Systeme mit Perkolation oder Einstau von Prozessflüssigkeit in „Garagen-Fermentern“, die bei Fermentationszeiten von etwa 3 Wochen zufriedenstellende Biogasausbeuten liefern ^[3].

Ein wichtiger Bemessungsparameter für den Rührkessel ist die Belastung des Fermentervolumens mit organischer Substanz, die als oTS-Raumbelastung definiert ist. Steigende Raumbelastungen haben einen Rückgang der Biogasausbeute zur Folge, was am Beispiel von Gülle nachgewiesen wurde ^{[4] [5] [6]}. Im Hinblick auf die Übertragbarkeit von Laborergebnissen auf die Praxis gibt es unterschiedliche Einschätzungen. Während Biogas-Gärtests in verschiedenen Fermentersystemen gezeigt haben, dass sowohl bei der Übertragung von Batch- auf Durchflussbetrieb

als auch bei der Übertragung von kleineren auf größere Fermentervolumina mit Abschlägen in der Gasproduktion zu rechnen ist ^[7], konnten bei gleichen Raumbelastungen oder mittleren Verweilzeiten die im Labor ermittelten Gaserträge in den Praxisanlagen bestätigt werden ^[8]. Mit der vorliegenden Arbeit soll ein Beitrag dazu geleistet werden, wie sich eine Belastungssteigerung am Beispiel von Maissilage, Rübensilage und Roggen-Ganzpflanzensilage auf die Biogasproduktion mit Rinder- und Schweinegülle in Mono- und Kofermentation auswirkt. Eine weitere Zielstellung bestand in der Entwicklung eines einfachen Bemessungsansatzes, der den Einfluss der Raumbelastung auf die Biogasausbeute hinreichend genau beschreibt und damit den Anforderungen der Praxis genügt ^[9].

2 Entwicklung eines einfachen Bemessungsansatzes

Geht man davon aus, dass Substrat in einem Reaktor ohne wesentliche Prozesshemmung mit einer von der Substratkonzentration abhängigen Reaktionsgeschwindigkeit $r(c)$ abgebaut wird, dann ist die Masse des Biogases m_g das Produkt aus der Masse des Reaktorinhaltes und $r(c)$. Die Masse des Reaktorinhaltes ist wiederum das Produkt aus Reaktorvolumen V_R und Dichte des Reaktorinhaltes ρ_a (Gl. 1). Für vollständig durchmischte Systeme gilt, dass die Konzentration und die Dichte im Reaktor denen des Ablaufs entsprechen.

$$m_g = V_R \cdot \rho_a \cdot r(c)$$

Gleichung 1

Die Reaktionsgeschwindigkeit des Substratabbaus soll nach Gl. 2 einer Reaktion erster Ordnung ^{[10] [11]} mit einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k entsprechen. Damit ist $r(c)$ linear abhängig von der Ablaufkonzentration c_A , die bei vollständiger Durchmischung der Konzentration im Reaktor entspricht.

$$r(c) = k \cdot c_A$$

Gleichung 2

Da sich das Reaktorvolumen V_R nach Gl. 3 aus der Zulaufmenge m_0 , der Zulaufkonzentration c_0 sowie der Raumbelastung B_R berechnen lässt, ergibt sich für die Masse des Biogases Gl. 4.

$$V_R = \frac{m_0 \cdot c_0}{B_R} \quad \text{Gleichung 3}$$

$$m_g = m_0 \cdot \frac{c_0}{B_R} \cdot \rho_A \cdot k \cdot c_A \quad \text{Gleichung 4}$$

Darüber hinaus lässt sich m_g über das Volumen des täglich produzierten Biogases multipliziert mit der Dichte des Biogases ρ_g berechnen. Dabei entspricht das Volumen des täglich produzierten Biogases dem Produkt aus y_B und der täglichen oTS-Zugabemasse $m_0 \cdot c_0$ (Gl. 5).

$$m_g = y_B \cdot \rho_g \cdot m_0 \cdot c_0 \quad \text{Gleichung 5}$$

Gleichsetzung der Gl. 4 und Gl. 5 führt zu Gl. 6 und damit zu Gl. 7.

$$\frac{c_0}{B_R} \cdot \rho_A \cdot k \cdot c_A = y_B \cdot \rho_g \cdot c_0 \quad \text{Gleichung 6}$$

$$y_B = \frac{c_0}{B_R} \cdot \frac{\rho_A}{\rho_g} \cdot k \cdot \frac{c_A}{c_0} \quad \text{Gleichung 7}$$

Zwischen c_A und c_0 sowie der oTS-Biogasausbeute y_B und der maximalen Biogasausbeute y_{\max} besteht die in Abb. 1 dargestellte Korrelation, wenn man davon ausgeht, dass die abbaubare oTS vollständig zu Biogas umgesetzt wird. Mit als Produkt aus \bar{k} und ρ_A/ρ_g ergibt sich Gl. 8 und damit Gl. 9, aus denen die Biogasausbeute berechnet werden kann.

Der Wert für y_{\max} ist substratspezifisch und kann z. B. durch einen einfachen Gärtest bestimmt werden. Die Dichte des Ablaufes kann vereinfach-

$$y_B = \frac{c_0}{B_R} \cdot \bar{k} \cdot \left(\frac{y_{\max} - y_B}{y_{\max}} \right) \quad \text{Gleichung 8}$$

$$y_B = y_{\max} \cdot \frac{\bar{k} \cdot c_0}{\bar{k} \cdot c_0 + y_{\max} \cdot B_R} \quad \text{Gleichung 9}$$

chend mit 1.000 kg m^{-3} gleichgesetzt werden. Die Dichte des Biogases hängt von der jeweiligen Gaszusammensetzung ab, während die Zulaufkonzentration durch den oTS-Gehalt des Input-Materials vorgegeben ist.

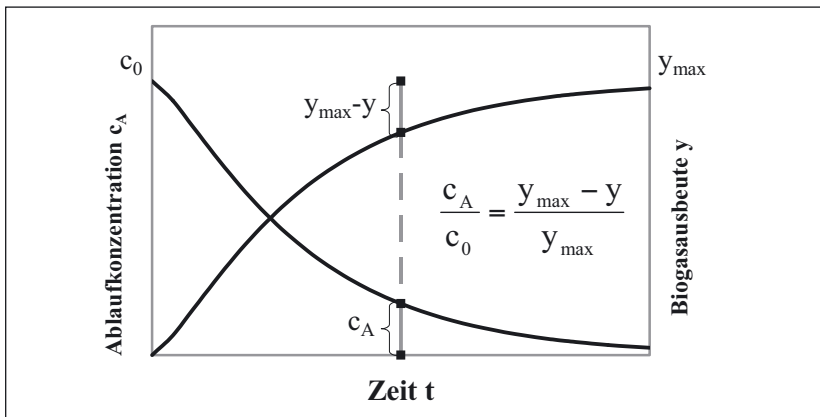


Abb. 1: Zusammenhang zwischen Biogasausbeute y_B und Ablaufkonzentration c_A in Bezug auf maximale Biogasausbeute y_{\max} und Zulaufkonzentration c_0

3 Material und Methoden

3.1 Versuchsdurchführung

Bei der kontinuierlichen Vergärung erfolgt eine stetige Substratzugabe, so dass das Verfahren wie in der Praxis beliebig fortgesetzt werden kann. Bei

den Versuchen im Labormaßstab handelte es sich um eine semi-kontinuierliche Vergärung, da die Zugabe portioniert nur einmal täglich erfolgte. Der Einfachheit halber wird im Folgenden jedoch von kontinuierlicher Vergärung gesprochen. Für die Versuche wurden zehn vollständig durchmischte Rührkesselreaktoren mit einem Nutzvolumen von 8 l eingesetzt (Abb. 2). Während am ATB Rindergülle zum Einsatz kam, wurde bei der BTN Nordhausen Schweinegülle für die Kofermentation verwendet. Identisch für die Versuche waren an beiden Einrichtungen die Maissilage, Rübensilage und Roggen-Ganzpflanzensilage.

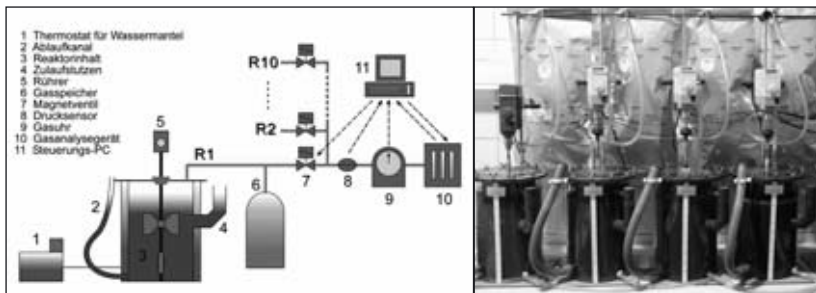


Abb. 2: Schematische Darstellung und Foto der kontinuierlich betriebenen Laboranlage

Die Temperierung der Reaktoren auf 35 °C (mesophiler Prozess) bzw. 55 °C (thermophiler Prozess) erfolgte über thermostatbeheizte Wassermantel, wobei ein Thermostat jeweils fünf Reaktoren beheizte. Die Durchmischung des Reaktorinhaltes wurde über zeitschaltuhrgesteuerte Rührwerke (Fa. IKA, Staufen) mit Stahl-Rührstäben gewährleistet. Das Rühren erfolgte in den ersten Monaten eines Versuchs jeweils stündlich für 15 Minuten im Drehzahlbereich von 50 – 100 min⁻¹. Bei den Vergärungen von Maissilage und Roggen-GPS wurde die Rührhäufigkeit bei höherer Raumbelastung verdoppelt. In den letzten Monaten eines Versuches wurde bei allen Reaktoren mindestens zweimal stündlich für 15 Minuten bzw. dauerhaft gerührt. Die Substrate wurden an sechs Tagen je Woche einmal täglich etwa zur gleichen Zeit über einen in halber Höhe angebrachten und in den Fermenterinhalt eintauchenden Zulaufstutzen zugegeben. Zur Erfassung der Gasmenge und -zusammensetzung des jeweils produzierten Biogases diente eine automatische, prozessgesteuerte Datenerfassung. Die kontinuierlichen Versuche wurden als Langzeit-Versuche durchgeführt, um praxisnah den

Einfluss der Raumbelastung auf die Biogasausbeute zu untersuchen. Um darüber hinaus die Bedeutung der Temperatur zu ermitteln, wurden die Versuche im ersten Versuchsjahr (2004) bei 35 °C (mesophil) und im zweiten Jahr (2005) bei 55 °C (thermophil) durchgeführt. Je Institut wurden zehn Reaktoren (R1 – R10) eingesetzt, so dass drei NawaRos jeweils in Monovergärung sowie als Kovergärung in zwei Mischungen mit Gülle untersucht werden konnten. Die Mischungsverhältnisse NawaRo zu Gülle betragen dabei 1 : 2 bzw. 2 : 1 auf der Basis von oTS. Demnach bestand die oTS einer Mischung jeweils aus 33 % bzw. 67 % aus dem NawaRo.

3.2 Eingesetzte Substrate

Zu Beginn jedes kontinuierlichen Versuches wurden die Laborreaktoren mit Impfgülle befüllt, damit die Biomethanisierung sicher und schnell einsetzen konnte. Dieses methanogene Impfmateriale war Ablauf aus Praxis-Biogasanlagen, die bei mesophilen Temperaturen betrieben wurden. Vor den mesophilen Versuchsreihen wurde das Impfmateriale in die Reaktoren gefüllt, auf 35 °C temperiert und einige Tage stehen gelassen, bis nur noch sehr geringe Mengen Biogas gebildet wurden. Bei den thermophilen Versuchen wurden ebenfalls Reaktorabläufe aus mesophil betriebenen Biogasanlagen eingesetzt, da keine entsprechenden Biogasanlagen in der Praxis gefunden werden konnten, die thermophil auf Basis von Rinder- und Schweinegülle nur NawaRos einsetzen. Die mesophilen Reaktorabläufe wurden in einem 100 l Tank (ATB) bzw. in den Reaktoren (BTN) 14 Tage bei 55 °C gelagert, damit sich eine thermophile Bakterienkultur für den Versuchsbeginn entwickeln konnte.

Die am ATB eingesetzte Impfgülle stammte aus der Biogasanlage der Rhinmilch GmbH bei Fehrbellin (Land Brandenburg), die auf Basis von Rindergülle betrieben wurde und als Kosubstrate Mais- und Grassilage einsetzte. Die an der BTN für die mesophilen Versuche eingesetzte Impfgülle wurde der Biogasanlage der Van Asten Tierzucht Nordhausen GmbH & Co KG in Nordhausen (Land Thüringen) entnommen. Diese Biogasanlage wurde auf Basis von Schweinegülle mit Zusatz von Maissilage und Roggenmehl betrieben. Die Analysenergebnisse der eingesetzten Impfgüllen sind in Tab. 1 dargestellt. Für Ammonium-Stickstoff $\text{NH}_4\text{-N}$, Gesamtstickstoff N_{ges} und Phosphor P sind die Mittelwerte der ersten Ablaufprobe aus den zehn Reaktoren angegeben.

Tab. 1: Analyseergebnisse der eingesetzten Impfgüllen

Impfgülle auf Basis von	Eingesetzt für Prozess	pH	LF [mS/cm]	TS [%]	oTS [% TS]	NH ₄ -N [g/kg]	N _{ges} [g/kg]	P [g/kg]	org. Sr. [g/kg]
Rindergülle (ATB)	mesophil	7,7	19,9	5,5	74,0	2,1	3,8	0,55	2,6
Rindergülle (ATB)	thermophil	8,0	20,1	4,0	69,8	2,1	3,2	0,32	2,1
Schweinegülle (BTN)	mesophil	8,2	–	4,4	63,6	4,6	4,7	–	1,0
Schweinegülle (BTN)	thermophil	8,2	–	4,9	72,0	2,1	3,2	–	0,5

Die am ATB bei den kontinuierlichen Versuchen als Grundsubstrat für die Kovergärungen und als alleiniges Substrat eingesetzte Rindergülle stammte von der Milchviehanlage Rhinmilch GmbH. In Abständen von 4–8 Monaten wurde jeweils frische Gülle aus der Güllegrube unterhalb des Tretmiststalls der Milchrinder entnommen.

In Tab. 2 sind neben den gemittelten Werten der Rindergüllen für die kontinuierlichen Versuche die Einzelanalysen der bei den Batch-Versuchen eingesetzten Rindergüllen dargestellt. Die TS- und oTS-Gehalte liegen in allen Fällen im Bereich des Mittelwertes der jeweiligen Lieferung.

Die an der BTN bei den kontinuierlichen Versuchen eingesetzte Schweinegülle (Tab. 3) stammte von der Van Asten Tierzucht Nordhausen GmbH & Co KG. Die Schweine wurden dort in einer Flatdeck-Aufstallung gehalten und mit Flüssigfutter ernährt. Die dabei anfallende Gülle wurde nach Bedarf aus den Stallungen in den Rohgüllebehälter der Biogasanlage gepumpt.

Der verwendete Mais (*Zea mays*) wurde im Gemisch 1 : 1 der Sorten Lincoln und Cascadas auf Lehm mit 49 Bodenpunkten nach Winterweizen und Gelbsenf bei Nordhausen angebaut, am 22.08.2003 im Reifestadium „Ende Teigreife“ geerntet und mit Hilfe der effektiven Mikroorganismen EM-A als Siliermittel konserviert. Der Roggen (*Secale cereale*) der Sorte Avanti wurde auf Sand mit 22 Bodenpunkten nach Winterroggen am

Tab. 2: Lieferungen und Analysenergebnisse der am ATB eingesetzten Rindergüllen. Mittelwerte von n Proben mit Standardabweichung s

Rindergülle (RG)	Ein-gesetzt ab	Versuch	n	pH [-]	LF [$\frac{mS}{cm}$]	TS [%]	oTS [% TS]	NH ₄ -N [$\frac{g}{kg}$]	N _{ges} [$\frac{g}{kg}$]	org. Sr. [$\frac{g}{kg}$]
RG 1	11.02.04	kont. Verg.	14	7,2	18,0	8,0	79,8	1,8	3,9	8,0
RG 2	09.07.04	kont. Verg.	13	6,9	16,3	9,9	83,0	1,8	4,3	9,9
RG 3	08.11.04	kont. Verg.	11	6,9	15,0	8,9	81,9	1,4	3,6	6,2
RG 4	17.06.05	kont. Verg.	17	6,8	16,8	7,1	78,7	1,4	3,1	8,1
RG 2004 ($\pm s$)	11.02.04-22.12.04	meso-phile Verg.	34	7,0 $\pm 0,3$	16,7 $\pm 1,5$	9,0 $\pm 1,0$	81,5 $\pm 1,6$	1,7 $\pm 0,2$	4,0 $\pm 0,3$	8,4 $\pm 2,2$
RG 2005 ($\pm s$)	07.02.05-18.01.06	thermo-phile Verg.	21	6,8 $\pm 0,2$	16,4 $\pm 1,0$	7,4 $\pm 0,8$	79,2 $\pm 1,3$	1,4 $\pm 0,2$	3,2 $\pm 0,3$	7,6 $\pm 1,6$

1) Angabe Lieferung - Kanister

Tab. 3: Gemittelte Analysenergebnisse der an der BTN eingesetzten Schweinegülle. Mittelwerte von n Proben

Schweinegülle (SG)	Ein-gesetzt ab	Versuch	n	pH [-]	TS [%]	oTS [% TS]	NH ₄ -N [$\frac{g}{kg}$]	N _{ges} [$\frac{g}{kg}$]	org. Sr. [$\frac{g}{kg}$]
SG 2004/2005	21.04.04-24.03.05	mesophile Vergärung	18	7,7	6,0	72,8	4,1	5,5	6,2
SG 2005/2006	14.06.05-03.06.06	thermophile Vergärung	9	7,6	5,1	81,6	–	–	5,6

18.08.2002 bei Liessow, Mecklenburg gedrillt. Der Anbau erfolgte ohne Beikrautregulierung und mit Hilfe einer Düngung von $20 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ Schweinegülle sowie 110 kg ha^{-1} Stickstoff. Die Ernte erfolgte als Ganzpflanze am 28.05.2003 im Reifestadium „nach Ährenschieben“.

Bei der Rübensilage wurde ein Silieren am ATB dem Bezug aus der Praxis vorgezogen, um einen möglichst hohen oTS-Gehalt in der Trockensubstanz und damit unverfälschte Ergebnisse ermöglichen zu können. In

der Praxis werden bei Futterrüben in der Regel große Mengen an Sand mit einsiliert. Um dies zu vermeiden, wurden die Rüben am ATB gewaschen und von Sand befreit. Anschließend wurden sie gehäckselt, in 100 l Fässer und 10 l Siliereimer gefüllt und luftdicht abgeschlossen (Tab. 4).

Tab. 4: Durchschnittliche Analyseergebnisse der NawaRos

Substrat / Prozess	n*	TS [%]	oTS [% TS]	oTS [% FM]	pH [-]	NH ₄ -N [$\frac{g}{kg}$]	Zucker [% TS]	XP [% TS]	XL [% TS]	XF [% TS]	Säuren [$\frac{g}{kg}$]
Maissilage											
ATB mesophil	20;9	31,0	94,7	29,3	3,7	0,33	5,0	9,5	2,6	24,6	4,3
ATB thermophil	13;4	31,6	95,1	30,1	3,4	0,34	3,9	10,0	2,7	24,4	7,4
BTN mesophil	8;8	27,5	91,1	25,1	3,8	–	–	–	–	–	10,4
BTN thermophil	12;11	29,8	95,0	28,3	3,8	–	–	–	–	–	8,4
Rübensilage											
ATB mesophil	28;14	13,1	92,0	12,1	3,7	0,17	26,9	7,8	0,5	8,0	10,7
ATB thermophil	12;8	11,5	90,1	10,4	3,4	0,41	30,9	14,4	0,7	7,9	6,9
BTN mesophil	8;8	13,3	91,4	12,2	3,9	–	–	–	–	–	17,5
BTN thermophil	6;4	15,0	93,3	14,0	3,6	–	–	–	–	–	15,9
Roggen-GPS											
ATB mesophil	22;7	21,8	88,8	19,3	4,6	1,73	1,0	10,4	3,7	31,9	11,9
ATB thermophil	10;4	22,4	87,7	19,6	4,4	1,16	1,4	11,3	3,7	35,3	8,7
BTN mesophil	8;6	25,4	88,1	22,4	4,4	–	–	–	–	–	18,7
BTN thermophil	6;6	23,3	87,6	20,4	4,7	–	–	–	–	–	20,7

*(Anzahl TS- und oTS-Analysen; Anzahl sonstige Analysen)

3.3 Berechnungsmethoden

Bei der Auswertung des kontinuierlichen Biogasprozesses wurden die in Abb. 3 dargestellten Grundgleichungen und Bemessungsparameter verwendet.

Die Biogasausbeute y_B in m^3 pro kg oTS sowie die Biogasbildungsrate r in m^3 Biogas pro m^3 Reaktorvolumen und Tag werden in Normvolumen angegeben. Eine Umrechnung auf trockenes Gas wurde nicht vorgenommen, da das Gas vor Eintritt in die Gasuhr bereits in einem Gasbeutel gespeichert worden war und durch PVC-Schläuche und eine Kondensatfalle aus Glas geleitet worden ist.

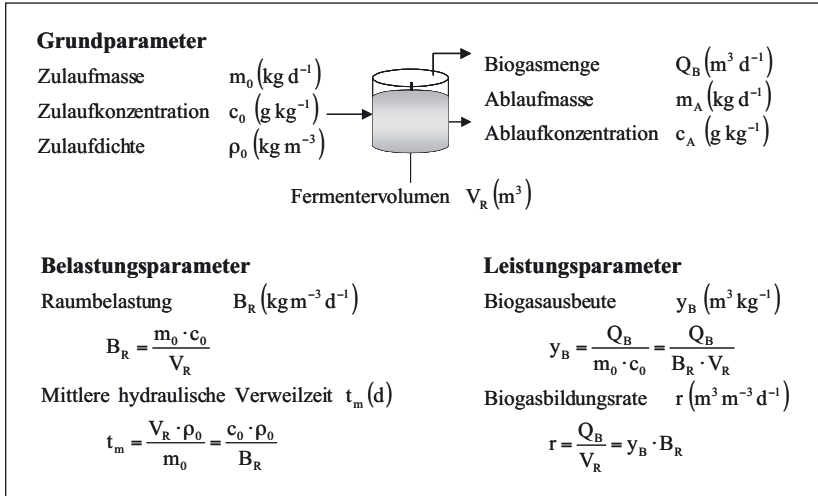


Abb. 3: Grund- und Bemessungsparameter im kontinuierlichen Biogasprozess

Die Dichte des Biogases ρ_g hängt von dessen Zusammensetzung an Methan CH_4 und Kohlendioxid CO_2 ab. Geht man davon aus, dass das Biogas nur aus CH_4 und CO_2 besteht und diese sich wie ideale Gase mit den Dichten bei 0 °C von ρ_{CH_4} mit 0,714 kg m⁻³ und ρ_{CO_2} mit 1,964 kg m⁻³ verhalten, so ergibt sich ρ_g nach Gl. 10.

$$\rho_g = \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{CH}_4} + p_{\text{CO}_2}} \cdot 0,714 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} + \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CH}_4} + p_{\text{CO}_2}} \cdot 1,964 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

ρ_g : Dichte des Biogases (kg m⁻³)
 p_{CH_4} , p_{CO_2} : Anteil von Methan bzw. Kohlendioxid im Biogas

Gleichung 10

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Einfache Gärtests

Als Beispiel für den zeitlichen Verlauf der Biogasbildung im einfachen Gärtest sind die Biogas-Summenkurven y und die spezifischen Biogasraten von ausgewählten Varianten für Maissilage, Rübensilage, Roggen-GPS

und Rindergülle in Abb. 4 dargestellt. Über einen Zeitraum von 28 Tagen wurde das Biogaspotential der bei den kontinuierlichen Versuchen eingesetzten Substrate im mesophilen Bereich ermittelt.

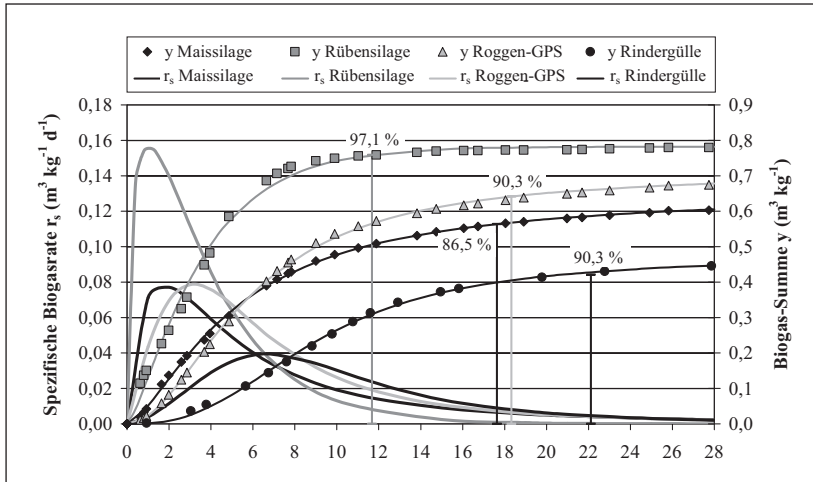


Abb. 4: Spezifische Biogasrate r_s , Biogas-Summenkurve y und Zeitpunkt des erfüllten Abbruchkriteriums nach VDI-Richtlinie t_{Grenz} ausgewählter Batch-Versuche mit Mais-, Rübensilage, Roggen-GPS und Rindergülle

Bei Rübensilage, Roggen-GPS und Maissilage setzt die Biogasproduktion nach Zugabe zum Impfschlamm sehr schnell ein, so dass in den Biogas-Summenkurven in den ersten sieben bis zehn Tagen ein steiler Anstieg, also eine hohe Gasproduktion, zu verzeichnen ist. Anschließend wird der Verlauf flacher, da die tägliche Biogasproduktion nur noch gering ist. Bei der Rindergülle setzt die Biogasproduktion etwas verzögert ein und der Verlauf der Biogas-Summenkurve flacht erst nach etwa 14 Tagen ab. Bei allen Varianten handelt es sich nach der VDI-Richtlinie 4630 um typische Verläufe von Gasbildungskurven. Die erhöhte Abbaugeschwindigkeit und der höhere Wert für y_{max} bei Rübensilage gegenüber Rindergülle bewirkt auch ein früheres Erreichen des Abbruchkriteriums t_{Grenz} . Bei der Rübensilage beträgt die spezifische Biogasrate bereits nach 11,7 Tagen nur noch 1 % des bis zu diesem Zeitpunkt angefallenen Biogasgesamtolumens, während Rindergülle erst nach 22,2 Tagen das 1 % Abbruchkriterium erreicht. Nach dieser Zeit sind erst 90,3 % von y_{max} erzielt,

während Rübensilage zum Zeitpunkt t_{Grenz} schon 97,1 % des Maximalwertes erreicht. Für Maissilage und Roggen-GPS liegen die entsprechenden Abbruchzeiten bei 17,6 und 18,3 Tagen. Zu diesen Zeitpunkten betragen die Gasausbeuten $0,72$ und $0,82 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ und erreichen 86,5 bzw. 90,3 % des Maximums. Dies verdeutlicht, dass auch definierte Abbruchkriterien keine Verallgemeinerung erlauben, welcher Anteil von y_{max} innerhalb eines Batch-Versuchs im Labormaßstab erzielt werden kann.

4.2 Kontinuierliche Belastungssteigerungsversuche

Mesophiler Betrieb

Die wöchentlich gemittelten oTS-Biogasausbeuten bei der mesophilen Vergärung der NawaRos als Monosubstrat und Kosubstrat mit Rindergülle sind am Beispiel von Maissilage in Abhängigkeit von B_R in Abb. 5 dargestellt. Die Werte bei einer Raumbelastung von Null entsprechen den Maximalwerten aus Gärtest, die sich bei unendlichen langer Gärzeit ergeben.

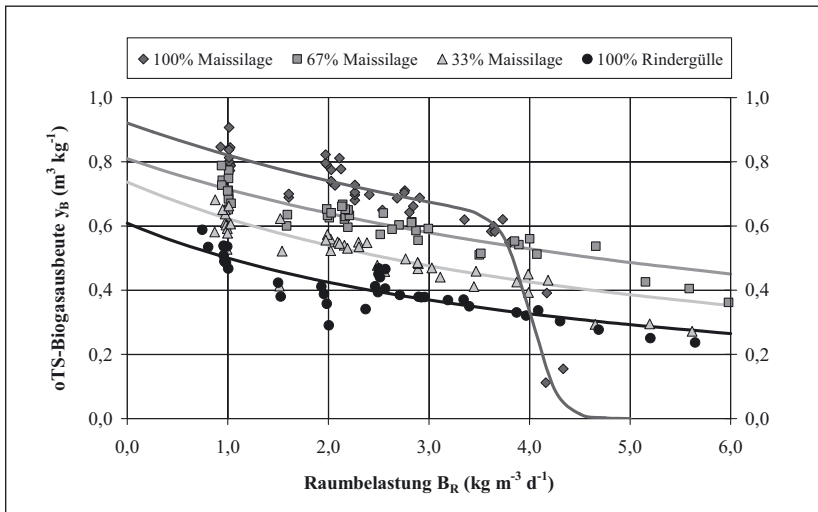


Abb. 5: oTS-Biogasausbeuten y_B bei mesophiler Vergärung von Maissilage als Mono- und Kosubstrat mit Rindergülle in Abhängigkeit von der Raumbelastung B_R

Erwartungsgemäß lieferte die Maissilage als Monosubstrat die höchste Biogasausbeute und Rindergülle ohne Maissilage den geringsten Wert. Bei allen Varianten geht die Biogasausbeute mit steigender Belastung zurück und wird bei der Monovergärung von Maissilage bei einer Belastung von etwa $3,8 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ instabil. Interessant ist der annähernd parallele Verlauf der Kurven und die höhere Belastbarkeit der Fermenter, die mit Gülle beschickt worden sind.

In Abb. 6 sind y_B in Abhängigkeit von B_R bei den Monovergärungen der NawaRos bzw. der Vergärung reiner Gülle jeweils für die Versuche mit Impfmaterail auf Basis von Rindergülle bzw. Schweinegülle gegenübergestellt. Die Kurven der Monovergärung von Rübensilage und Roggen-GPS zeigen für Impfmaterail auf Basis von Rinder- und Schweinegülle ähnliche Verläufe.

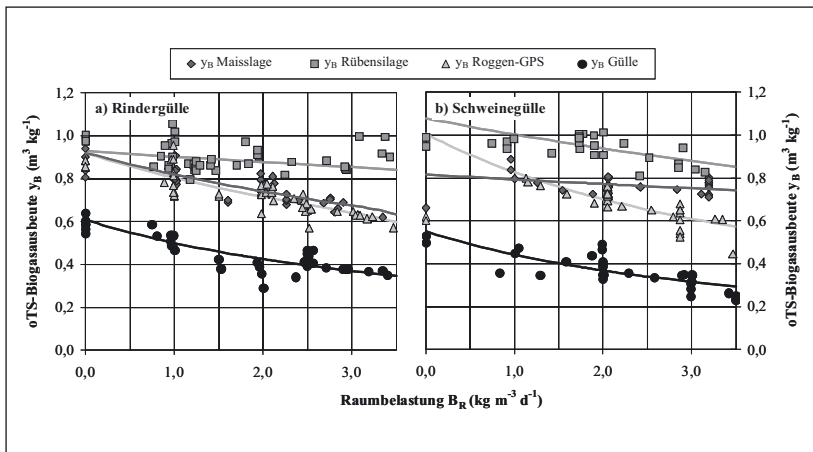


Abb. 6: oTS-Biogasausbeuten y_B bei mesophiler Vergärung von Mais-, Rübensilage und Roggensilage als Monosubstrat sowie reiner Gülle in Abhängigkeit von der Raumbelastung B_R bis $B_{R,k}$ bei Versuchen mit Impfgülle auf Basis von a) Rindergülle und b) Schweinegülle

Die experimentell ermittelten Daten für alle Versuche wurden einer Kurvenanpassung entsprechend Gl. 9 unterzogen. Aus den Koeffizienten der Kurvenanpassung und unter Berücksichtigung der eingesetzten oTS-Konzentration sowie der Gaszusammensetzung lassen sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ermitteln (Tabelle 4).

Tab. 5: Ergebnisse der Kurvenanpassungen bei der mesophilen Vergärung von NawaRos als Mono- und Kosubstrat mit Rinder- und Schweinegülle: Zulaufkonzentration c_0 , Dichte des Biogases ρ_g , Bestimmtheitsmaß der Anpassung R^2 , maximale Biogasausbeute y_{max} und Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k

Anteil in Mischung	Rindergülle					Schweinegülle				
	c_0 [$\frac{g}{kg}$]	ρ_g [$\frac{kg}{m^3}$]	R^2 [%]	y_{max} [$\frac{m^3}{kg}$]	k [d^{-1}]	c_0 [$\frac{g}{kg}$]	ρ_g [$\frac{kg}{m^3}$]	R^2 [%]	y_{max} [$\frac{m^3}{kg}$]	k [d^{-1}]
100 % Maissilage	292	1,279	59,7	0,92	0,033	253	1,286	14,8	0,82	0,147
67 % Maissilage	147	1,253	80,0	0,81	0,052	99	1,258	31,1	0,69	0,301
33 % Maissilage	97	1,224	84,4	0,74	0,051	60	1,205	52,5	0,62	0,119
100 % Rübensilage	124	1,258	7,9	0,93	0,316	114	1,293	40,5	1,08	0,162
67 % Rübensilage	100	1,245	13,7	0,80	0,252	73	1,237	47,0	0,89	0,155
33 % Rübensilage	84	1,221	69,2	0,73	0,113	55	1,192	49,8	0,73	0,105
100 % Roggen-GPS	198	1,232	58,6	0,92	0,040	202	1,237	68,3	1,01	0,028
67 % Roggen-GPS	125	1,219	81,9	0,82	0,052	92	1,219	80,8	0,88	0,052
33 % Roggen-GPS	92	1,199	86,5	0,73	0,054	59	1,181	82,0	0,81	0,057
100 % Gülle	72	1,175	65,2	0,61	0,046	44	1,116	51,2	0,55	0,057

Besonders bei der Monovergärung von Maissilage unterscheiden sich die Werte für y_{max} und k mit 0,9 und $0,8 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oTS}$ bzw. 0,03 und $0,15 \text{ d}^{-1}$ bei der Verwendung von Impfschlamm auf Basis von Rinder- bzw. Schweinegülle wesentlich. Dadurch wird deutlich, dass die Abbaubarkeit der Substrate nicht nur vom Inputmaterial, der Versuchsdurchführung und der Prozesstemperatur abhängt, sondern auch von der Bakterienpopulation, die über das Impfmateriale den Biogasprozess auch im Folgenden beeinflusst.

Thermophiler Betrieb

Abb. 7 stellt einen Vergleich der thermophilen Monovergärung beim Einsatz von Impfgülle auf Basis von Rinder- bzw. Schweinegülle graphisch dar. Es wird ersichtlich, dass auch hier der Verlauf der y_B -Kurven in Abhängigkeit von B_R nicht allein substratabhängig ist, sondern auch von anderen Faktoren beeinflusst wird.

Bei der Monovergärung von Roggen-GPS ist ein sehr steiler Abfall von y_B bei gesteigerten B_R zu beobachten, der sich in einem relativ niedrigen

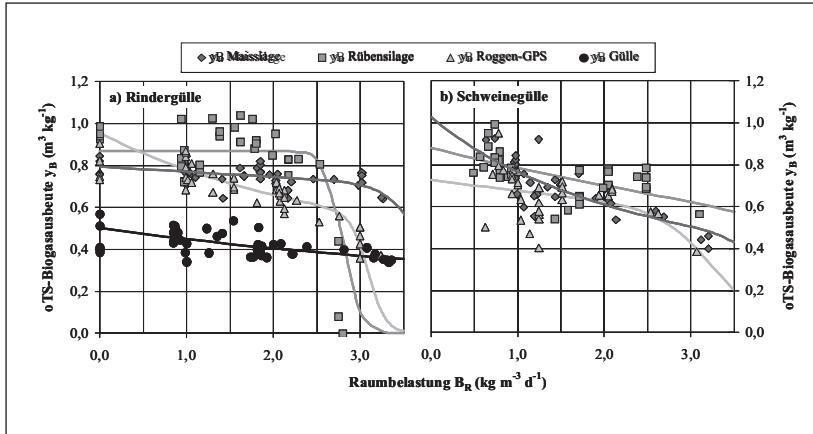


Abb. 7: oTS-Biogasausbeuten y_B bei thermophiler Vergärung von Mais-, Rüb- und Roggensilage als Monosubstrat sowie reiner Gülle in Abhängigkeit von der Raumbelastung B_R bis $B_{R,k}$ bei Versuchen mit Impfgülle auf Basis von a) Rindergülle und b) Schweinegülle

k von $0,03 \text{ d}^{-1}$ auswirkt. Auch y_{\max} ist mit $0,96 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ im Vergleich zu den Batch-Ergebnissen relativ hoch. Im Vergleich zur mesophilen NawaRo-Vergärung auf Basis von Rindergülle fällt y_{\max} bei der thermophilen Vergärung in der Regel niedriger aus. Hier werden bei der Vergärung von Mais- und Rübensilage maximale Gasausbeuten bei der Monovergärung in Höhe von $0,80$ bzw. $0,87 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ oTS erzielt. Die Kovergärungen ergeben y_{\max} von ca. $0,7$ bzw. $0,6 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ bei 67% bzw. 33% Kosubstrat in der Mischung mit Rindergülle.

Bei der reinen Rindergülle fällt y_{\max} mit $0,5 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ oTS deutlich niedriger aus. In allen Fällen der thermophilen Vergärung gibt es jedoch entweder keine Abnahme von y_B bei gesteigerter B_R , oder k ist sehr groß, was wiederum eine sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit bedeutet. Demnach sind die Gasausbeuten auch bei höheren B_R fast noch maximal. Auf der anderen Seite tritt bei der thermophilen Mono-Vergärung eine ausgeprägte Hemmung bei B_R -Werten von jeweils unter $3,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ deutlich früher ein als bei der mesophilen Vergärung.

Tab. 6: Ergebnisse der Kurvenanpassungen bei der thermophilen Vergärung von NawaRos als Mono- und Kosubstrat mit Rinder- und Schweinegülle: Zulaufkonzentration c_0 , Dichte des Biogases ρ_g , Bestimmtheitsmaß der Anpassung R^2 , maximale Biogasausbeute y_{max} und Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k

Anteil in Mischung	Rindergülle					Schweinegülle				
	c_0 [$\frac{g}{kg}$]	ρ_g [$\frac{kg}{m^3}$]	R^2 [%]	y_{max} [$\frac{m^3}{kg}$]	k [d^{-1}]	c_0 [$\frac{g}{kg}$]	ρ_g [$\frac{kg}{m^3}$]	R^2 [%]	y_{max} [$\frac{m^3}{kg}$]	k [d^{-1}]
100 % Maissilage	299	1,270	12,8	0,80	0,101	285	1,243	40,3	1,03	0,013
67 % Maissilage	127	1,250	15,1	0,68	0,247	102	1,255	2)	2)	2)
33 % Maissilage	81	1,228	14,6	0,58	0,273	62	1,193	2)	2)	2)
100 % Rübensilage	106	1,261	1)	0,87	1)	136	1,232	29,5	0,88	0,065
67 % Rübensilage	83	1,227	1)	0,74	1)	82	1,224	2)	2)	2)
33 % Rübensilage	68	1,212	1)	0,62	1)	58	1,219	2)	2)	2)
100 % Roggen-GPS	202	1,238	59,3	0,96	0,026	208	1,234	1)	0,73	2)
67 % Roggen-GPS	112	1,226	37,7	0,76	0,089	96	1,222	2)	2)	2)
33 % Roggen-GPS	77	1,213	41,6	0,66	0,092	60	1,217	2)	2)	2)
100 % Gülle	58	1,196	39,1	0,50	0,086	44	1,204	2)	2)	2)

1) Varianzanalyse erlaubt keine Kurvenanpassung über Gl. 26 mit P-Wert $< 0,05$

2) Gasausbeuten wurden aufgrund zu starker Prozesshemmungen nicht ausgewertet

Die Kurvenanpassungen an die thermophilen Varianten der Maissilage-Vergärung auf Basis von Rindergülle zeigen mit geringen R^2 von 12,8 – 15,1 % und hohen k -Werten von 0,10 – 0,27 d^{-1} , dass sich B_R nur sehr geringfügig auf y_B gemäß Gl. 9 auswirkt (Tab. 3). Bei der Vergärung von Rübensilage besagt die Varianzanalyse zur Regression, dass die Streuung der y_B -Werte in Abhängigkeit von B_R nicht durch Gl. 9 begründet werden kann, da die jeweiligen P-Werte größer sind als 0,05. In diesen Fällen wirkt sich B_R bis zu $B_{R,k}$, also nicht wesentlich auf die Gasausbeute aus. Da der t-Test bezüglich des Parameters y_{max} jedoch ergibt, dass der P-Wert kleiner als 0,0001 ist, wird diese Größe ebenfalls als auswertbar angesehen.

4.3 Biogasausbeuten von Mischungen

Bei den mesophilen Versuchen (Abb. 5) ist deutlich zu erkennen, dass mit der Monovergärung der NawaRos die höchsten und mit der Vergärung

der reinen Gülle die niedrigsten Biogasausbeuten erzielt werden. Die y_B -Kurven der Kovergärungs-Varianten verlaufen dabei in gleichen Abständen zwischen den beiden Extremen. Dieser Zusammenhang wird deutlich, wenn man y_B mehrerer Mischungen bei einer festgelegten B_R über den Anteil der oTS aus dem Kosubstrat bezogen auf die oTS in der Mischung p_E abträgt. In Abb. 8 sind für die mesophile Vergärung die y_B aller Varianten bei B_R von $3 \pm 0,25 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ dargestellt.

In allen Fällen besteht ein linearer Zusammenhang zwischen y_B und p_E . Die B_R -abhängige Biogasausbeute einer Mischung aus NawaRo und Gülle lässt sich also bei gegebenem Anteil der oTS aus dem NawaRo bei Kenntnis der Gasausbeuten der Einzelsubstrate berechnen (Gl. 11). Dabei ist zu beachten, dass sich die Gasausbeuten der Einzelsubstrate y_K und y_G auf die gleiche B_R beziehen müssen wie die für die Vergärung der Mischung angestrebte B_R .

$$y_M = y_G + (y_K - y_G) \cdot p_E$$

y_M : oTS-Biogasausbeute aus der Gülle-Kosubstrat-Mischung M

y_G : oTS-Biogasausbeute aus der Gülle G

y_K : oTS-Biogasausbeute aus dem Kosubstrat K

p_E : Anteil oTS aus dem Kosubstrat in der Mischung mit Gülle Gleichung 11

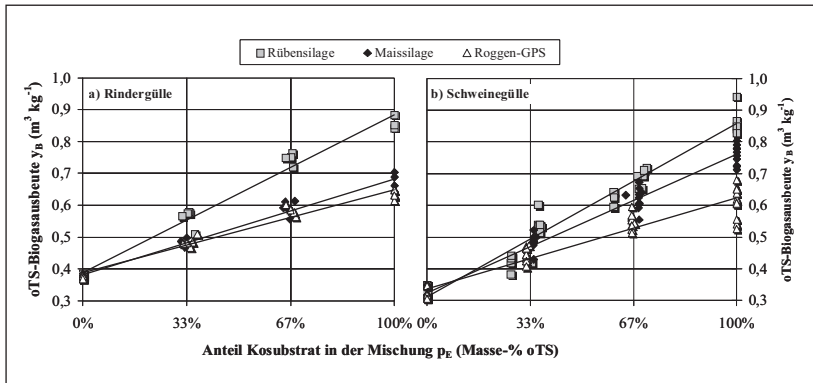


Abb. 8: oTS-Biogasausbeuten y_B bei verschiedenen oTS-Anteilen aus NawaRos in der Mischung mit a) Rindergülle und b) Schweinegülle bei einer Raumbelastung von $3 \pm 0,25 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$

Die Versuchsergebnisse belegen, dass es bei der Vergärung von NawaRos und Gülle hinsichtlich y_B zu keinen Synergieeffekten kommt. Mögliche Synergieeffekte können sich jedoch hinsichtlich der Prozessstabilität bei höheren BR positiv bemerkbar machen, wenn bei Mischungen mit Gülle die Pufferkapazität zum Tragen kommt [12].

4.4 Anteilige Biogausausbeute Fermenter/Nachgärer

In der Praxis findet man häufig die Kombination aus Fermenter und ebenfalls gasdicht ausgeführtem Nachgärer. Wie in den Versuchen gezeigt werden konnte, nimmt mit steigender Raumbelastung die Biogausausbeute im Fermenter ab, so dass noch abbaubare organische Verbindungen im Gärrest enthalten sind. Deshalb lohnt sich die Anordnung eines dem Fermenter nachgeschalteten Nachgärers. Welche Größe für den Nachgärer gewählt werden sollte ist abhängig vom der im Fermenter erzielten Biogausausbeute. Definiert man den Quotienten in Gl. 9 als Wirkungsgrad des Fermenters (Gl. 12), substituiert in Gl. 12 durch und stellt nach dem Volumen des Fermenters um, erhält man Gl. 13.

$$\eta = \frac{y}{y_m} = \frac{k' \cdot c_0}{k' \cdot c_0 + y_m \cdot B_R} \quad \text{Gleichung 12}$$

$$V_F = y_m \frac{m_0 \cdot \eta^F}{k' \cdot (1 - \eta^F)} \quad \text{Gleichung 13}$$

Analog ergibt sich unter Berücksichtigung des Wirkungsgrades für Fermenter und Nachgärer das Volumen für Fermenter und Nachgärer aus Gl. 14.

$$V_F + V_N = y_m \frac{m_0 \cdot \eta^{F+N}}{k' \cdot (1 - \eta^{F+N})} \quad \text{Gleichung 14}$$

Bildet man den Quotienten und definiert erhält man eine Bestimmungsgleichung für den Wirkungsgrad der Biogausausbeute aus Fermenter und Nachgärer (Gl. 15).

$$\eta^{F+N} = \eta^F \cdot \frac{q + 1}{q \cdot \eta^F + 1}$$

Gleichung 15

Für verschiedene Wirkungsgrade des Fermenters im Bereich von 0,6 bis 0,9 lassen sich die in Abhängigkeit vom Volumenverhältnis Nachgärer zu Fermenter erzielbaren Anteile darstellen (Abb. 9). Werden z. B. bei der Vergärung von Rindergülle bei einer oTS-Raubelastung von etwa $3 \text{ kg m}^{-3}\text{d}^{-1}$ nur etwa 60 % des Maximums erzielt, dann kann die Biogausausbeute auf insgesamt 75 % des Maximums erhöht werden, wenn der Reaktorablauf des ersten Fermenters in einem gleich großen Nachgärer bei der gleichen Fermentationstemperatur weiter vergoren wird. Welcher Anteil von y_m im Fermenter erreicht wird, hängt von den eingesetzten Substraten und der jeweils gewählten Belastung des Fermenters ab.

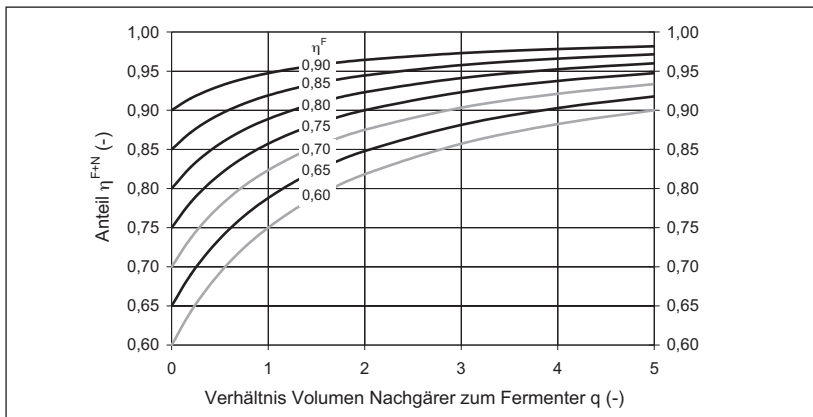


Abb. 9: Anteil der im Fermenter und Nachgärer erzielbaren Biogausausbeute η^{F+N} in Abhängigkeit vom Verhältnis Volumen Nachgärer zu Volumen Fermenter q bei unterschiedlichen Werten für η^F

5 Ausblick

Die im Rahmen des Verbundprojektes erarbeiteten Versuchsergebnisse beschreiben die Kinetik der Biogasgewinnung in vollständig durchmischten Fermentern, die überwiegend zur Biogasgewinnung in der Landwirt-

schaft eingesetzt werden. Der entwickelte einfache Bemessungsansatz erlaubt die Ermittlung der Biogas- und Methanausbeute in Abhängigkeit von der Belastung des Fermenters mit Hilfe einfach zu bestimmender Parameter. Am Beispiel von Mais-, Roggen- und Rübensilage sowie von Rinder- und Schweinegülle im meso- und thermophilen Bereich werden konkrete Bemessungsparameter genannt. Die substrat- und prozessspezifischen Parameter im kontinuierlichen Prozess geben Auskunft darüber, welcher Anteil von der maximalen Biogasausbeute bei gegebener Raumbelastung erzielt werden kann, bzw. welche Raumbelastung notwendig ist, um den gewünschten Anteil zu erhalten. Eine Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei der Vergärung von NawaRos legt nahe, dass der Rohfaseranteil einen Einfluss hat. Eine Betrachtung weiterer Inhaltsstoffe von Ganzpflanzensilage auf das spezifische Methanbildungsvermögen und die Geschwindigkeit des Substratabbaus sollte durchgeführt werden. Geringe Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten haben einen deutlich reduzierten Substratabbau und damit noch ein hohes Biogaspotential des Gärrestes zur Folge, das insbesondere noch bei hohen Belastungen anzutreffen ist. In diesen Fällen ist aus ökonomischen und ökologischen Gründen die gasdichte Lagerung des Gärrestes zu empfehlen. Ein wichtiges Forschungsfeld stellt die Analyse der am Biogasprozess beteiligten mikrobiellen Biozönose dar, deren komplexes Zusammenwirken in Prozess der Methanogenese in landwirtschaftlichen Biogasanlagen noch weitgehend unbekannt ist und ein tieferes Verständnis der geschwindigkeitsbestimmenden Teilreaktionen Möglichkeiten für eine Optimierung des Verfahrens der Biogasgewinnung insbesondere aus NawaRos eröffnet.

6 Danksagung

Die dargestellten Ergebnisse beruhen auf dem Verbundprojekt „Kinetik der Biogasgewinnung aus nachwachsenden Rohstoffen bei kontinuierlicher Prozessführung als Grundlage für die Bemessung von landwirtschaftlichen Biogasanlagen“, das über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR) mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz gefördert wurde.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Ergebnisse der Biogas-Messprogramms, Hrsg. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. Gülzow, 2005
- [2] Weiland, P.: Stand der Technik bei der Trockenfermentation – Aktuelle Entwicklungen, Gülzower Fachgespräche Band 24, Hrsg. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. Gülzow, 2006
- [3] Linke, B.; Heiermann, M.; Mumme, J.: Ergebnisse aus der wissenschaftlichen Begleitung der Pilotanlagen Pirow und Clausnitz, Gülzower Fachgespräche Band 24, Hrsg. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. Gülzow, 2006
- [4] Chowdhury, R.B.S.; Uddin, B.; Chowdhury, A.K. : Testing of kinetic models of biogas production for a semicontinuous digester using cowdung as feedstock. *Journal of Scientific & Industrial Research* 54; 8; S. 437 – 442, 1995
- [5] Linke, B. (1997): A model for anaerobic digestion of animal waste slurries. *Environmental Technology* 18; 8; S. 849 – 854.
- [6] Demirer, G.N.; Chen, S.: Effect of retention time and organic loading rate on anaerobic acidification and biogasification of dairy manure. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79; 12; S. 1381 – 1387, 2004
- [7] Schlattmann, M.; Speckmaier, M.; Gronauer, A. : Biogas-Gärtests in verschiedenen Fermentertypen. *Landtechnik* 59; 6; S. 338 – 339, 2004
- [8] Lemmer, A.; Oechsner, H.: Kofermentation von Gras und Silomais.
- [9] Mähner, P: <http://edoc.hu-berlin.de/dissertationen/maehner-pia-2007-07-23/PDF/maehner.pdf>
Landtechnik 56; 6; S. 412 – 413, 2001
- [10] Gunaseelan, V.N.: Anaerobic digestion of biomass for methane production: A review. *Biomass & Bioenergy* 13; 1-2; S. 83 – 114, 1997
- [11] Linke, B.; Mähner, P.: Einfluss der Raumbelastung auf die Gasausbeute von Gülle und Nachwachsenden Rohstoffen. Biogas – Nachwachsende Rohstoffe, 14. Jahrestagung des Fachverbandes Biogas e.V.; 11.-14.01.2005 in Nürnberg; S. 33 – 46, 2005
- [12] Schattner, S.; Gronauer, A. (2000): Methanbildung verschiedener Substrate - Kenntnisstand und offene Fragen. In: *Energetische Nutzung von Biogas: Stand der Technik und Optimierungspotenzial*, Gülzower Fachgespräche Band 15; Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Hrsg.); Weimar; S. 28 – 38.

Anschrift der Autoren:

Prof. Dr. agr. B. Linke, Dr. rer. agr. P. Mähner

Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V. (ATB)

Max-Eyth-Allee 100, 14469 Potsdam

E-Mail: atb@atb-potsdam.de

Prof. Dr. G.-R. Vollmer

BTN Biotechnologie Nordhausen GmbH

Kommunikationsweg 11, 99734 Nordhausen

E-Mail: BTN-GmbH@t-online.de

Prozessregelung von Vergärungsanlagen mit Hilfe des Parameters Wasserstoff

*M. Franke, A. Weger, M. Faulstich
ATZ Entwicklungszentrum*

1 Einleitung

Die Biogaserzeugung gewinnt seit der Novellierung des Erneuerbare Energien Gesetzes (EEG) im Jahr 2004 in Deutschland immer stärker an Bedeutung ^[1]. Dies ist vor allem an einer starken Zunahme der Biogasanlagen mit der daraus resultierenden Zunahme an installierter elektrischer Leistung erkennbar ^[1].

Der im EEG verankerte NaWaRo-Bonus führte dazu, dass die bisher vorwiegend mit Monochargen wie z. B. Gülle, Klärschlamm oder Bioabfällen beschickten Vergärungsanlagen zunehmend mit Co-Substraten beaufschlagt werden, die zu höheren Anforderungen an die Verfahrenstechnik sowie die Steuerung der Substratdosierung führen ^[1]. Da Ausfälle oder Mindererträge der Biogasproduktion, bedingt durch Fehler bei der Substratdosierung, zu hohen finanziellen Einbußen führen, ist die frühzeitige Erkennung von Prozessstörungen von elementarer Bedeutung.

Die derzeitige Praxis der Prozessüberwachung anhand von Einflussparametern wie pH-Wert, Biogausausbeute und Konzentration kurzkettiger organischer Säuren erfordert teilweise einen relativ hohen analytischen Aufwand, der zu Verzögerungen bei der Prozessdiagnose führt und dazu beiträgt, dass Biogasanlagen in der Praxis häufig nicht im Bereich der wirtschaftlich optimalen maximalen Raumbelastung betrieben werden.

Das von der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe geförderte F&E-Vorhaben mit dem Titel „Mathematische Modellierung von Vergärungsprozessen“ (FKZ 22016200) hatte daher das Ziel, eine automatisierte Prozessregelung und -steuerung anhand online erfassbarer Parameter zu entwickeln, die durch die frühzeitige Erkennung von Prozessstörungen zu einer Steigerung der Effizienz landwirtschaftlicher Biogasanlagen beitra-

gen und die in der Praxis häufig beobachteten Mindererträge oder sogar Ausfälle der Biogasproduktion durch fehlerhafte Substratdosierung verhindern soll.

2 Mikrobiologische Grundlagen

2.1 Anaerober Abbau organischer Stoffgruppen

Der anaerobe biologische Abbau von Biopolymeren erfordert eine mutualistische Vergesellschaftung verschiedener anaerober Bakteriengruppen, die das entsprechende Substrat schrittweise über syntrophe, stoffwechselphysiologisch und energetisch bedingte Wechselwirkungen zu Biogas umsetzen.

Die Biopolymere werden, wie in Abbildung 1 schematisch dargestellt, über einen vierstufigen Abbauprozess aus Hydrolyse, Acidogenese, Acetogenese und Methanogenese zu den Endprodukten Methan und Kohlendioxid umgesetzt.

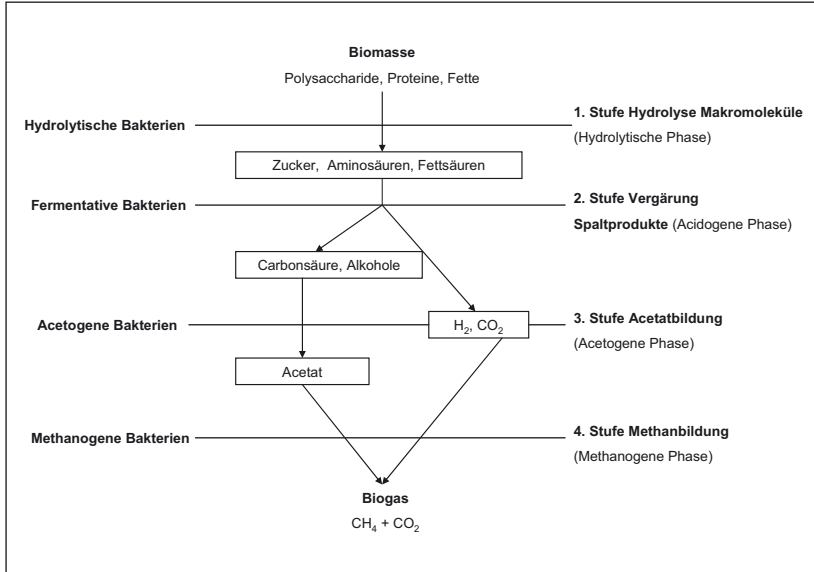


Abb. 1: Vierstufiger anaerober Abbau nach [2] [3] [4] [5] [6]

In der Hydrolyse-Phase werden hochmolekulare, oft partikulär vorliegende, organische Verbindungen durch Exoenzyme (z. B. Cellulasen, Amylasen, Proteasen, Lipasen) fermentativer Bakterien in lösliche, zellmembran-permeable monomere oder oligomere Spaltprodukte überführt.

Fakultativ und obligat anaerob lebende Bakterien, oftmals identisch mit den hydrolysierenden Bakterien, verstoffwechseln in der Acidogenen Phase die Hydrolyseprodukte (z. B. Mono-, Disaccharide, Di-, Oligopeptide, Aminosäuren, Glycerin, langkettige Fettsäuren) intrazellulär zu kurzketigen Fettsäuren, Alkoholen, Wasserstoff und Kohlendioxid.

In der sich anschließenden Acetogenen-Phase werden diese organischen Säuren und Alkohole von den acetogenen Bakterien aufgenommen und nach β -Oxidation als Essigsäure, Wasserstoff und Kohlendioxid wieder ausgeschieden.

In der methanogenen Phase reduzieren die methanogenen Bakterien Kohlendioxid mit Wasserstoff zu Methan und setzen Essigsäure zu Methan und Kohlendioxid um.

Die Steuerung der Acidogenen- und Acetogenen-Phase geschieht hauptsächlich über den Wasserstoffpartialdruck, den lediglich Methanbakterien und Sulfatreduzierer erniedrigen können. Unter Standardbedingungen ist beispielsweise die Acetogenese von Propionsäure eine endergone Reaktion. Damit die β -Oxidation ablaufen kann, müsste Energie zugeführt werden.

In einem funktionierenden natürlichen oder künstlichen Ökosystem wird durch syntrophe Wechselwirkungen zwischen den acetogenen Mikroorganismen und Wasserstoff- und/oder Acetat verbrauchenden methanogenen oder sulfatreduzierenden Bakterien das chemische Gleichgewicht derart verschoben, dass die Reaktion exergon wird.

Damit wird deutlich, dass aus thermodynamischen Gründen für die β -Oxidation von flüchtigen organischen Säuren und anderen organischen Verbindungen durch acetogene Mikroorganismen ein niedriger Wasserstoffpartialdruck erforderlich ist.

Einen vollständigen anaeroben Abbau bis zum Methan ermöglicht deshalb erst eine räumlich enge, syntrophe Wechselbeziehung aus Wasserstoffproduzenten (acetogene Bakterien) und Wasserstoffkonsumenten (Methanbakterien). Durch diesen Interspecies-Wasserstoff-Transfer wird sowohl die Art als auch die Menge von Stoffwechselendprodukten der fermentativen Bakterienflora beeinflusst.

Bei einem niedrigen Wasserstoffpartialdruck produzieren viele fermentative Bakterien bei der Umsetzung von Kohlenhydraten ausschließlich Metabolite wie Essigsäure, Ameisensäure, Wasserstoff und Kohlendioxid, die direkt von Methanbakterien verwertet werden können [7].

Die Methanbildung erfolgt zu etwa 70 % durch den Abbau von Essigsäure und zu etwa 30 % durch eine Redoxreaktion aus Wasserstoff und Kohlendioxid [8]. Bei steigendem Wasserstoffpartialdruck, bewirkt durch hohe Substratkonzentrationen oder eine Hemmung der Methanogenese, beispielsweise durch den Eintrag von Detergentien, werden stärker reduzierte Produkte wie längerkettige flüchtige Fettsäuren und Alkohole gebildet.

Die ATP-Bildung und das Wachstum der beteiligten Mikroorganismen sind auch bei niedrigem Wasserstoffpartialdruck nur sehr gering. Dies bewirkt lange Generationszeiten und niedrige Zellerträge für die syntroph lebenden acetogenen und methanogenen Bakterien. Die Generationszeiten für methanogene Propionsäure abbauende syntrophe Gemeinschaften liegen bei 4 bis 10 Tagen [9].

Tabelle 1 zeigt eine Aufstellung ausgewählter methanogener Reaktionen und Energiefreisetzung unter Standardbedingungen [2] [4].

Tab. 1: Ausgewählte methanogene Reaktionen und Energiefreisetzung unter Standardbedingungen [2] [4]

Reaktion	$\Delta G^{0'}$ [kJ/mol _{Methan}]
$4 \text{ H}_2 + \text{CO}_2 \implies \text{CH}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$	-135,6 alle Spezies
$4 \text{ HCOOH} \implies \text{CH}_4 + 3 \text{ CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$	-130,1 viele Spezies
$\text{CH}_3\text{COOH} \implies \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-31,0 wenige Spezies
$2 \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}_2 \implies \text{CH}_4 + 2 \text{ CH}_3\text{COOH}$	-116,3 k. A.

Für technische anaerobe Abbauprozesse spielt die Methanbildung aus Wasserstoff und Essigsäure die größte Rolle. Ungefähr 30 % des in Faulschlamm gebildeten Methans stammen aus der Verwertung von Wasserstoff, ca. 70 % werden aus Acetat gebildet. Acetogene und methanogene Organismen weisen einen sehr engen pH-Toleranzbereich von pH 6,8 – 7,5 auf.

2.2 Bedeutung des Wasserstoffpartialdrucks

Der Wasserstoffpartialdruck (p_{H_2}) im Fermenter spielt eine zentrale Rolle bei der Steuerung von Acidogenese und Acetogenese [4] [10]. Der im Fermenter vorliegende Wasserstoffpartialdruck wird dabei durch das Gleichgewicht zwischen der Bildung molekularen Wasserstoffs durch acidogene und acetogene Mikroorganismen und der H_2 -Aufnahme durch H_2 -verwendende Methanbakterien und Sulfatreduzierer bestimmt.

Ein ausreichender interspezifischer H_2 -Transfer wird dabei durch eine räumlich enge Vergesellschaftung der beteiligten Bakterienarten erreicht [2] [4] [5]. Während der Acidogenese beeinflusst der Wasserstoffpartialdruck das Spektrum der gebildeten Stoffwechselprodukte.

Bei einem $p_{\text{H}_2} < 10^{-4}$ bar und neutralem pH-Wert werden Kohlenhydrate von den acidogenen Bakterien überwiegend zu Essigsäure, Kohlendioxid und molekularem Wasserstoff umgesetzt, die von Methanbakterien direkt zur Bildung von Biogas genutzt werden können [3] [5] [10]. Die Bildung reduzierter Stoffwechselprodukte unterbleibt nahezu vollständig.

Steigt der Wasserstoffpartialdruck infolge einer erhöhten Substratzufuhr an, so entstehen vermehrt Propionsäure, Buttersäure und andere länger-kettige organische Säuren [2] [4].

Der Mechanismus der Entstehung von Wasserstoff im anaeroben Milieu wird am Beispiel des anaeroben Abbaus von Fetten in Abbildung 2 verdeutlicht [11].

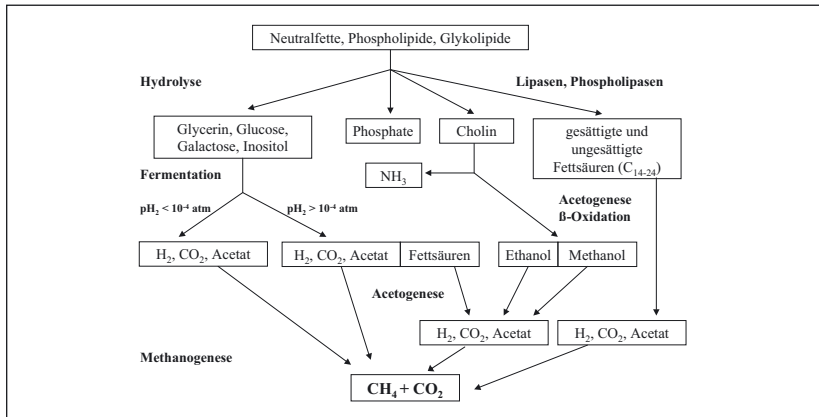


Abb. 2: Anaerober Abbau von Fetten und Lipiden [11]

Die Hydrolyse der Esterbindungen zwischen den langkettigen Fettsäuren und der Alkoholkomponente durch verschiedene Lipasen stellt den ersten, in der Regel abbaulimitierenden, Schritt beim anaeroben Fettabbau dar. Als Produkte entstehen unter anderem Glycerin, Hexosen, Cholin, Phosphat und langkettige (C14-24), gesättigte sowie ungesättigte Fettsäuren.

Ein weiterer Abbau der Fettsäuren durch β -Oxidation zu Acetat ist aus thermodynamischen Gründen nur durch syntrophe Wasserstoff produzierende und Wasserstoff verbrauchende Bakterien möglich.

So erfolgt die Umsetzung von Propionat zu Acetat ^[12] und der Abbau von geradzahligen Fettsäuren zu Acetat und Wasserstoff sowie der ungeradzahligen Fettsäuren zu Acetat, Propionat und Wasserstoff ^[13] durch syntrophe Cokulturen.

In Abbildung 3 ist die Abhängigkeit des Energiegewinns acetogener Reaktionen sowie des methanogenen Verbrauchs von H_2 vom Wasserstoffpartialdruck bei pH-Wert 7,0 und $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ nach ^[3] ^[5] in einem Diagramm schematisch dargestellt.

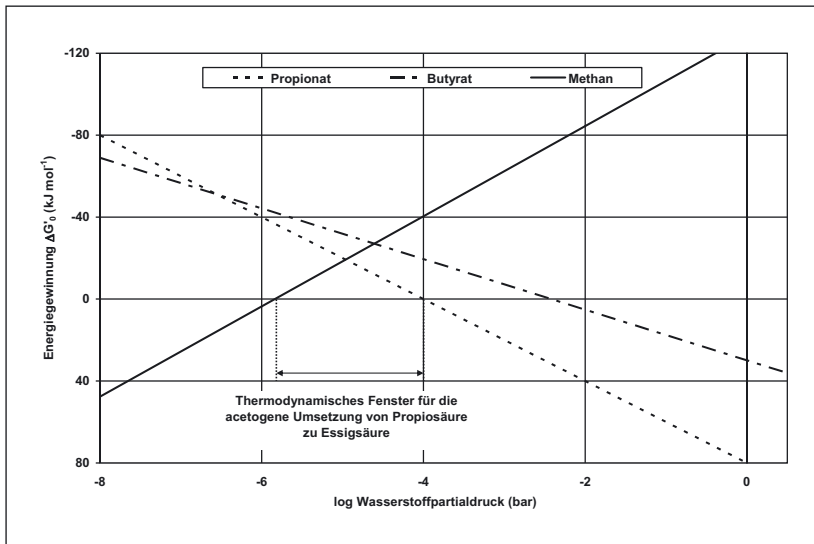


Abb. 3: Abhängigkeit des Energiegewinns acetogener Reaktionen und des methanogenen Verbrauchs von H_2 vom H_2 -Partialdruck bei pH-Wert = 7,0 und $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ nach ^[3] ^[5]

Im Unterschied zu den mikrobiellen Umsetzungen in der Acidogenese ist für die Umsetzung flüchtiger Fettsäuren bzw. anderer reduzierter Gärprodukte aus der Acidogenese durch acetogene Bakterien ein geringer Wasserstoffpartialdruck zwingend erforderlich ^{[2] [3] [5]}.

Die acetogenen Reaktionen sind substratabhängig erst ab einem bestimmten H_2 -Partialdruck mit einem Energiegewinn für die beteiligten Bakterien verbunden. Die Gesamtheit der acetogenen Reaktionen läuft nur bei Wasserstoffpartialdrücken $\leq 10^{-4}$ bar exergon ab ^{[2] [3] [5]}.

Für die zur Entfernung des dabei gebildeten molekularen Wasserstoffs notwendige Methanbildung ist dagegen ein Mindestpartialdruck für Wasserstoff erforderlich, so dass sich je nach Ausgangsstoff ein thermodynamisches Fenster ergibt, in dem beide Reaktionsschritte gleichzeitig ablaufen können.

Aufgrund des relativ kleinen thermodynamischen Fensters stellt der Abbau von Propionsäure in der Acetogenese häufig den geschwindigkeitslimitierenden Schritt im Vergärungsprozess dar ^{[2] [4] [5]}.

Bei einer zu hohen Substratzufuhr führt die verstärkte Wasserstofffreisetzung in der fermentativen Abbaustufe zu einer Überschreitung der H_2 -Aufnahmekapazität der methanogenen Stufe und einer Steigerung des Wasserstoffpartialdrucks.

Die daraufhin vermehrt gebildeten reduzierten Stoffwechselprodukte aus der Acidogenese können nicht mehr in vollem Umfang zu Essigsäure umgesetzt werden. Dies führt zu einer Erhöhung der Säurekonzentration im Fermenter bzw. in Abhängigkeit der Pufferkapazität zu einer Absenkung des pH-Wertes.

Die dadurch hervorgerufene Hemmung der methanogenen Organismen führt zu einer weiteren Abnahme des Wasserstoffverbrauchs und damit letztendlich zu einer Verstärkung des Hemmeffekts, sofern keine Reduzierung der Substratzufuhr erfolgt.

Anderweitige Hemmungen der Methanogenese können durch die Herabsetzung des H_2 -Verbrauchs im Fermenter auf ähnliche Weise zu einem Zusammenbruch der Biogasbildung führen ^{[2] [3] [4] [5]}.

3 Material und Methoden

3.1 Inocula und Modellsubstrate

Um eine praxisnahe Einsetzbarkeit des zu entwickelnden Steuerungsmodells gewährleisten zu können, wurden die nachfolgend erläuterten Untersuchungen an einer großen Bandbreite vergärbare Energiepflanzen sowie landwirtschaftlicher Ab- und Nebenprodukte durchgeführt.

Die eingesetzten Modellsubstrate Grasschnitt, Hähnchen-Festmist, Maissilage, Getreidekorn und Zuckerrübenschnitzel wurden einer Eingangsanalyse unterzogen, um Substratveränderungen im Verlauf der Versuche quantifizieren zu können.

Für die Modellsubstrate Grasschnitt und Hähnchen-Festmist wurde als Inoculum frischer, flüssiger Separatorablauf aus einer vom ATZ Entwicklungszentrum betreuten Biogasanlage entnommen.

Als Inoculum für die Modellsubstrate Getreidekorn, Maissilage und Zuckerrübenschnitzel wurden Misch-Inocula aus Faulschlamm einer kommunalen Kläranlage und des Separatorablaufs verwendet. Die Inocula wurden analog zu den Modellsubstraten zu Versuchsbeginn einer Eingangsanalyse unterzogen.

3.2 Anaerobe Batch-Ansätze

Zur Ermittlung des theoretisch maximal möglichen Biogaspotenzials sowie des Abbauverhaltens der eingesetzten Substrate bei den nachfolgend beschriebenen kontinuierlichen Versuchen wurden am ATZ Entwicklungszentrum Batch-Ansätze in Anlehnung an DIN 38414 S8 durchgeführt^[14].

Für die Batch-Ansätze wurden Schliffgefäße mit einem Nennvolumen von 250 ml verwendet, in die jeweils 200 g Inoculum inklusive einer definierten Substratmenge als organische Belastung eingewogen wurden.

Die Versuchsansätze wurden bei 37 °C thermostatisiert, mit einem Magnetrührfisch kontinuierlich gemischt und der zeitliche Verlauf der Biogasproduktion über 21 Versuchstage mit einem aufgesetzten Eudiometer erfasst^[14].

Über den zeitlichen Verlauf der Biogasproduktion, die produzierten Gasmengen sowie die Analysen vor und nach Versuchsdurchführung waren vergleichende Aussagen unter den eingesetzten Substraten möglich.

Abbildung 4 zeigt ein Foto der verwendeten Versuchsaapparaturen für die anaeroben Batch-Ansätze am ATZ Entwicklungszentrum ^[14].

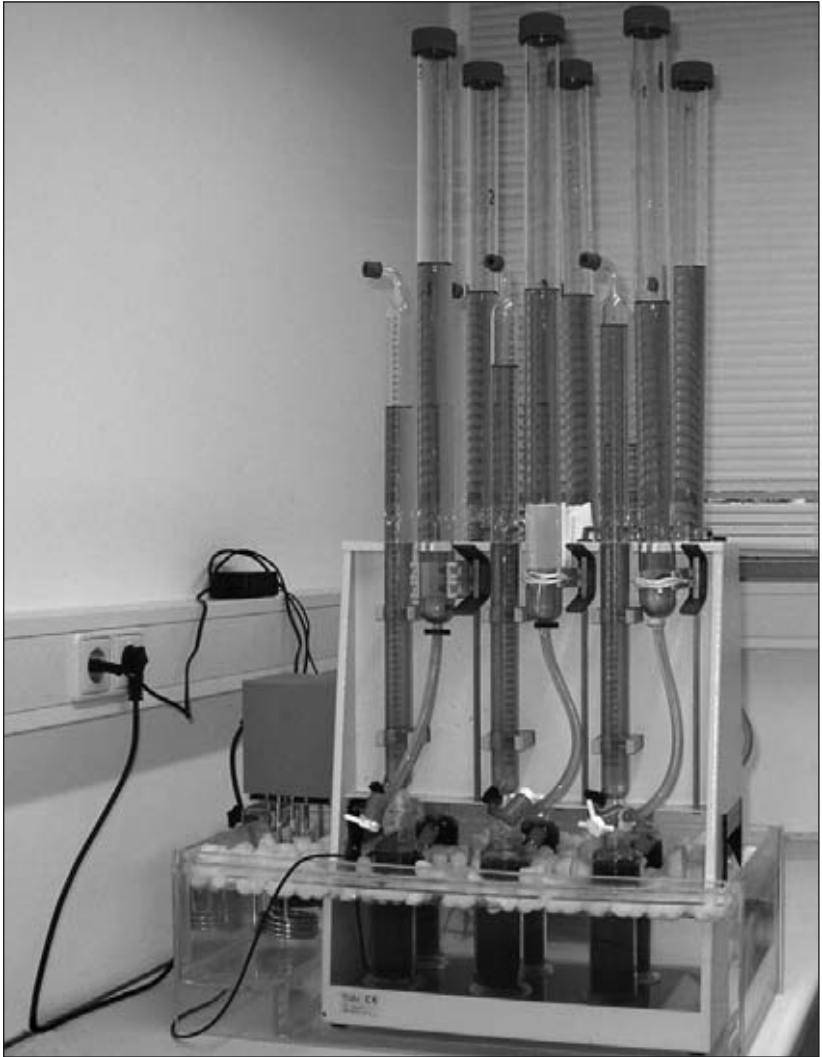


Abb. 4: Versuchsaapparaturen für die anaeroben Batch-Ansätze am ATZ Entwicklungszentrum ^[14]

3.3 Kontinuierlich betriebene Versuchsreaktoren

3.3.1 Versuchsaufbau

Zur Durchführung der kontinuierlichen Vergärungsversuche wurden am ATZ Entwicklungszentrum fünf baugleiche Versuchsreaktoren mit einem Nutzvolumen von je ca. 10 l entwickelt und gebaut (Abbildung 5).



Abb. 5: Foto der kontinuierlich betriebenen Vergärungsreaktoren

Abbildung 6 zeigt exemplarisch ein Verfahrensfliessbild für einen dieser Versuchsreaktoren.

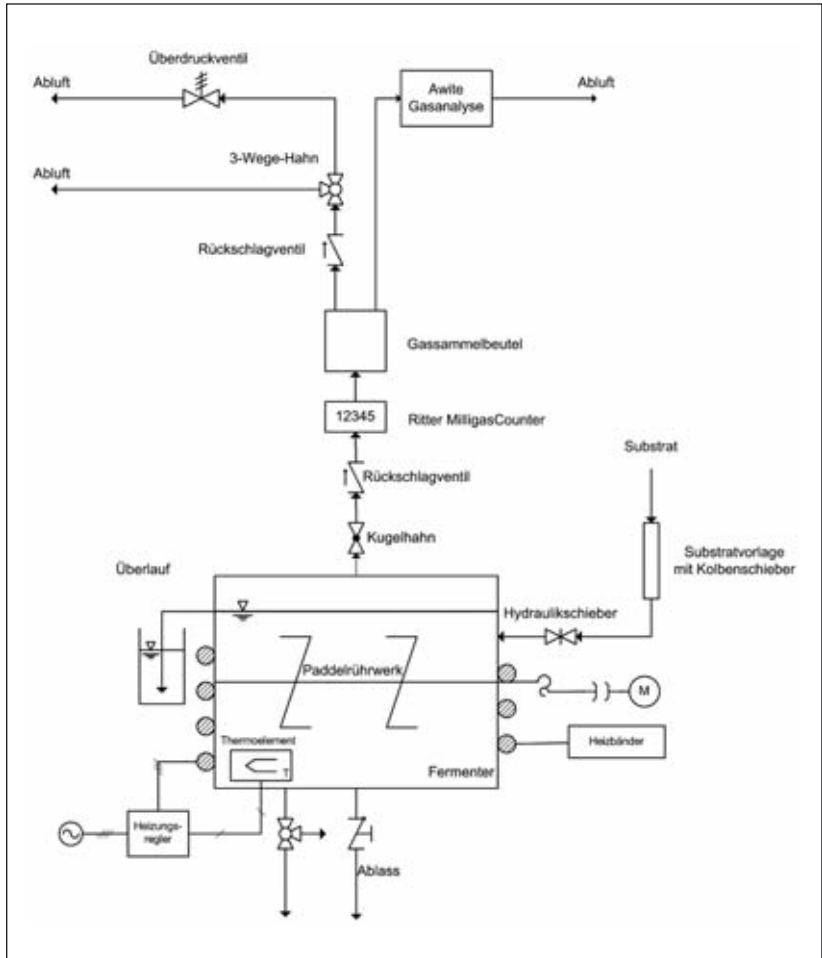


Abb. 6: Fließbild eines kontinuierlich betriebenen Vergärungsreaktors.

Das Substrat wurde über eine Substratvorlage mit Kolbenschieber in den thermostatisierten Fermenter eingebracht, kontinuierlich durchmischt und im mesophilen Temperaturbereich betrieben.

Das Biogas wurde zur Beprobung auf die Parameter CH_4 , H_2 und H_2S zwischengespeichert und konnte von dort aus dem Analysengerät zugeführt oder aber bei Überschreitung eines definierten Druckes, über einen Aktivkohlefilter an die Umgebung abgegeben werden.

3.3.2 Simulation einer organischen Überlastung

Die Simulierung einer organischen Überlastung erfolgte durch eine schrittweise Erhöhung der Substratzufuhr. Der Nachweis der organischen Überlastung wurde anhand der Biogasproduktion und -qualität sowie der Konzentration kurzkettiger organischer Säuren geführt. Parallel wurde der Verlauf der H_2 -Konzentration im Biogas erfasst, um dessen Eignung für die frühzeitige Indikation einer Prozessstörung erfassen zu können.

Als maximale Raumbelastung wurde die Raumbelastung betrachtet, bei der gerade noch eine stabile Prozessführung ohne Anzeichen einer organischen Überlastung des Fermenters möglich war.

3.3.3 Modellansätze zur Fermentersteuerung

Ziel der Modellansätze war es, eine Steuerung basierend auf der H_2 -Konzentration im Biogas zu entwickeln. Es sollte untersucht werden, ob durch Überwachung der H_2 -Konzentration im Biogas eine Überschreitung der maximalen Raumbelastung unabhängig vom eingesetzten Substrat erkannt, bzw. durch Drosselung der Substratzufuhr verhindert werden kann, um somit einen stabilen Betrieb von Fermentern bei möglichst maximaler Raumbelastung mit einfachem Mess- und Kontrollaufwand zu ermöglichen.

In Verbindung mit den Versuchen zur Optimierung der Anfahrstrategie sollte eine unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten optimale Prozessführung gewährleistet werden.

In einem ersten Modellansatz wurde eine so genannte „kritische“ H_2 -Konzentration im Biogas als Regelgröße verwendet. Solange diese zuvor ermittelte Konzentration unterschritten wurde, wurde die Substratzufuhr weiter gesteigert ^{[10] [15]}. Bei Überschreitung des Grenzwertes wurde die Substratzufuhr bis zur Unterschreitung der kritischen H_2 -Konzentration ausgesetzt bzw. reduziert ^{[10] [15]}.

Da das Steuerungsmodell im Praxisbetrieb nicht auf die aufwändige Ermittlung der maximalen Raumbelastung und der daraus abgeleiteten H_2 -Konzentration angewiesen sein soll, wurde ein zweiter Modellansatz erarbeitet. Die Raumbelastung wurde unter Beobachtung des Reaktionsverhaltens der H_2 -Konzentration im Biogas kontinuierlich gesteigert. Anhand des Verlaufes der H_2 -Konzentration sollte untersucht und geprüft werden, ob eine Überschreitung der maximalen Raumbelastung indiziert werden konnte.

3.4 Analysenprogramm

Um die bei der kontinuierlichen anaeroben Umsetzung der Organik zu Biogas ablaufenden Vorgänge möglichst exakt zu erfassen, wurden umfangreiche Analysen und Messungen durchgeführt, die in Tabelle 2 zusammenfassend dargestellt sind [13] [14] [16] [17].

Tab. 2: Analysenprogramm [13] [14] [16] [17]

Analyseparameter	Einheit	Inocula	Substrat	Fermenter	Biogas	Literatur
TS-Gehalt	[%]	X	X	X		[17]
oTS-Gehalt	[%TS]	X	X	X		[13]
pH-Wert	[-]	X	X	X		
TN (Gesamtstickstoff)	[mg/kg]	X	X	X		
NH ₄ -N	[mg/kg]	X	X	X		
Organische Säuren	[mg/l]	X	X	X		
Mikroskopie (Methanogene Mikroorganismen)	[+]	X		X		
Biogasvolumen	[l]				X	
CH ₄ -Gehalt	[Vol.-%]				X	
H ₂ S-Gehalt	[ppm]				X	
H ₂ -Gehalt	[ppm]				X	
Batch-Ansätze	[l]	X	X			[14]

4 Ergebnisse

Auf Grundlage der im Kapitel „Material und Methoden“ beschriebenen Herangehensweise wurden folgende Ergebnisse erzielt.

Für die Modellsubstrate Grasschnitt und Hähnchen-Festmist wurde als Inoculum organisch höher belasteter Separatorablauf einer vom ATZ-Entwicklungszentrum betreuten Biogasanlage verwendet. Da beide Modellsubstrate in dieser Anlage vergoren werden, konnte von einer adaptierten Biozönose mit entsprechend schnellem Anfahrverhalten ausgegangen werden.

Für die drei Modellsubstrate Getreidekorn, Maissilage und Zuckerrübenschnitzel wurden organisch geringer belastete Misch-Inocula aus ausgefaultem Klärschlamm und flüssigem Separatorablauf verwendet.

Um die maximale Biogasproduktion für jedes Modellsubstrat zu ermitteln, wurden Batch-Ansätze zur Abschätzung des Biogaspotenzials für die kontinuierlichen Vergärungsversuche durchgeführt [14].

Die ermittelten Biogausausbeuten der Modellsubstrate in den Batch-Ansätzen betragen zwischen ca. $470 \text{ Nm}^3/\text{Mg}_{\text{oTS}}$ für Maissilage und ca. $800 \text{ Nm}^3/\text{Mg}_{\text{oTS}}$ für Zuckerrübenschnitzel.

Vergleicht man die erhaltenen Ergebnisse mit den angegebenen Literaturwerten [18] [19] [20], so wird deutlich, dass die erzielte Biogasproduktion für die einzelnen Modellsubstrate der Batch-Ansätze sehr gut mit den Literaturwerten übereinstimmen.

Die erhaltenen Ergebnisse der Batch-Ansätze können somit sehr gut zur Abschätzung der Biogasproduktion für die einzelnen Raumbelastungsstufen der quasi-kontinuierlichen Vergärungsversuche herangezogen werden.

Die in Abbildung 7 dargestellten Gassummenkurven zeigen anhand der auf die zugeführte oTS-Fracht bezogenen Biogasproduktion, dass die Modellsubstrate in den Batch-Ansätzen sehr zügig umgesetzt wurden und keinerlei Hemmeinflüssen unterlagen.

Der steile Kurvenanstieg der kumulierten Biogasproduktion verdeutlicht die gute Abbaubarkeit der einzelnen Modellsubstrate. Lediglich für das Modellsubstrat Maissilage wurde eine verzögerte Biogasproduktion beobachtet, beginnend am 2. Versuchstag, die im weiteren Verlauf jedoch ohne weitere Hemmeinflüsse abließ.

Die maximale Biogasproduktion bezogen auf die zugeführte oTS-Fracht konnte bereits nach ca. 7–9 Versuchstagen für Zuckerrübenschnitzel und

Getreidekorn erreicht werden. Vermutlich ging dies auf die hohe Bioverfügbarkeit des organischen Anteils dieser Substrate zurück, was die schnellen Umsatzraten zu Biogas erklären würde.

Eine Ausnahme bildeten die Versuchsreihen mit Maissilage, Grasschnitt und Hähnchen-Festmist bei denen die maximale Biogasproduktion erst ca. am 17. – 19. Versuchstag erreicht wurde. Es wurde vermutet, dass durch den teilweise hohen Faseranteil dieser Modellsubstrate die Bioverfügbarkeit im Gegensatz zu den oben genannten Modellsubstraten niedriger war, was zu einer verzögerten Biogasproduktion führte.

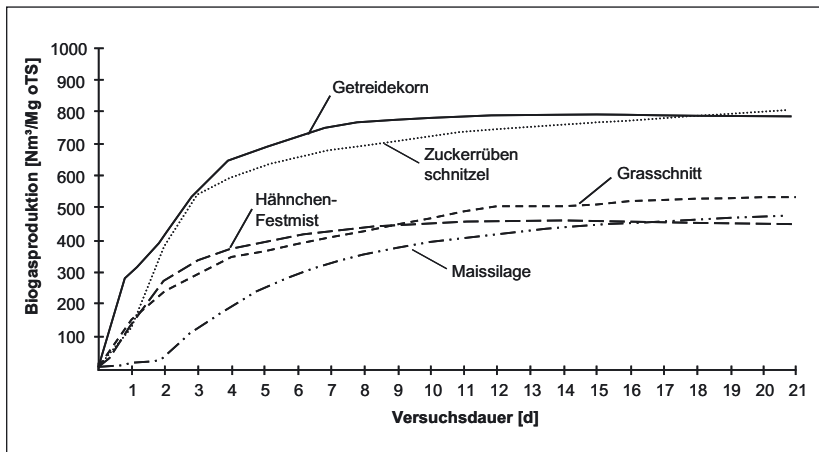


Abb. 7: Biogasproduktion der unterschiedlichen Modellsubstrate bezogen auf die zugeführte oTS-Fracht über den Versuchszeitraum von 21 Tagen.

Die kontinuierlichen Versuche in den vom ATZ Entwicklungszentrum aufgebauten kontinuierlich betriebenen Versuchreaktoren wurden im Juli 2004 gestartet und bis zum Februar 2006 über einen Versuchszeitraum von ca. 18 Monaten betrieben. Zunächst erfolgte das Einfahren der Versuchreaktoren zur Entwicklung gut ausgeprägter methanogener Biozönosen zur Durchführung der kontinuierlichen Vergärungsversuche.

Zur Beurteilung der Eignung der H_2 -Konzentration im Biogas als Parameter zur Fermentersteuerung wurde durch die bewusste Herbeiführung einer organischen Überlastung eine Prozessstörung simuliert und das Verhalten der H_2 -Konzentration im Vergleich zu den konventionellen Prozessindikatoren Biogasproduktion und Essigsäurekonzentration beurteilt.

Das Ziel der kontinuierlichen Versuche für die Praxis bestand darin, Biogasanlagen schneller auf ihre maximale Raumbelastung durch eine geeignete Anfahrstrategie hochzufahren und anhand des Steuerungsparameters H_2 -Konzentration unter stabilen Prozessbedingungen zu betreiben.

Grasschnitt

Abbildung 8 zeigt die Verläufe der Biogasproduktion, Essigsäurekonzentration (HAc) und der H_2 -Konzentration (H_2 -Konz.) im Biogas am Beispiel des Modellsubstrates Grasschnitt für ausgewählte Raumbelastungen. Die Diskussion der Kurvenverläufe erfolgt beispielhaft anhand einiger charakteristischer Abschnitte.

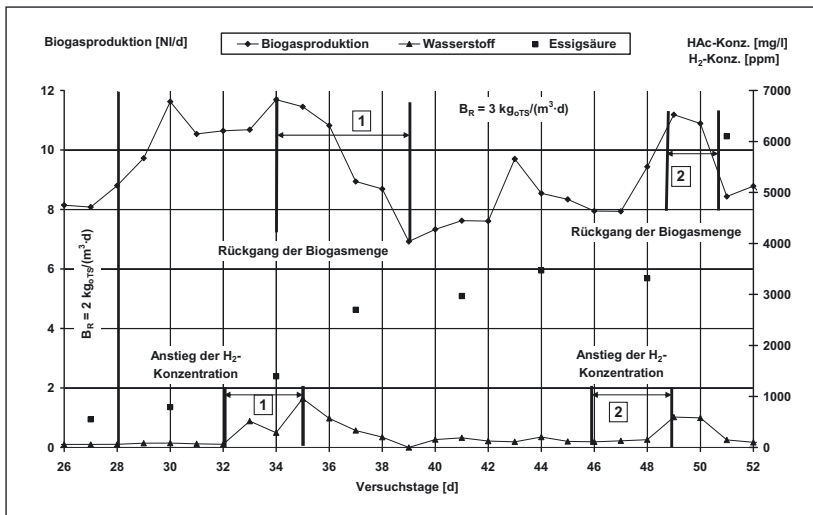


Abb. 8: Tägliche Biogasproduktion, HAc-Konzentration und H_2 -Konzentration im Biogas für ausgewählte Raumbelastungen.

Im Zeitraum 1 zwischen dem 32. und 35. Versuchstag stieg die H_2 -Konzentration nach Steigerung der Raumbelastung von $BR = 2 \text{ kg}_{\text{oTS}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ auf $3 \text{ kg}_{\text{oTS}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ von 63 ppm auf 958 ppm drastisch an und deutete entsprechend des in Kapitel 2.2 beschriebenen Einflusses steigender Wasserstoffpartialdrücke auf anaerobe Biozönosen auf eine sich ausbildende Prozessstörung hin.

Der Verlauf der Biogasproduktion wies ab dem 34. Versuchstag einen

Einbruch auf, und bestätigte mit dem gleichzeitigen Anstieg der Essigsäurekonzentration von 1394 mg/l auf 2700 mg/l, dass eine kurzzeitige Hemmung des anaeroben Abbauprozesses vorlag.

Diese Hemmung konnte bereits mit einer Vorlaufzeit von 1 – 2 Tagen durch den Anstieg der H_2 -Konzentration angezeigt werden und hätte damit in der Praxis die frühzeitige Einleitung von Gegenmaßnahmen ermöglicht.

Dieser Zusammenhang konnte im Zeitraum 2 reproduziert werden. Dort wurde erneut ein Anstieg der H_2 -Konzentration von 130 ppm auf 595 ppm ab dem 47. Versuchstag gemessen. Analog zu Zeitraum 1, konnte 1 bis 2 Tage später eine Erhöhung der Essigsäurekonzentration von 3317 mg/l bis auf 6100 mg/l und in der Folge ein Einbruch der Biogasproduktion beobachtet werden.

Tabelle 3 zeigt anhand der über die beiden Raumbelastungsstufen gemittelten H_2 -Konzentration sowie der summierten Biogasproduktion bezogen auf zugeführte oTS-Fracht, dass die maximale Raumbelastung offensichtlich im Bereich zwischen $B_R = 2 - 3 \text{ kg}_{\text{oTS}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ überschritten wurde.

Während die H_2 -Konzentration in diesem Bereich von ca. 60 ppm auf ca. 260 ppm anstieg, ging die Biogasproduktion in diesem Zeitraum von $380 \text{ Nm}^3/\text{Mg}_{\text{oTS}}$ auf ca. $340 \text{ Nm}^3/\text{Mg}_{\text{oTS}}$ zurück und lag damit deutlich unterhalb der in dem Batch-Ansatz nachgewiesenen Biogasproduktion von ca. $540 \text{ Nm}^3/\text{Mg}_{\text{oTS}}$.

Tab. 3: Durchschnittliche H_2 -Konzentrationen und Biogasproduktion bezogen auf zugeführte oTS-Fracht bei unterschiedlichen Raumbelastungen für Grasschnitt für die konventionelle Anfahrstrategie.

Raumbelastung B_R [$\text{kg}_{\text{oTS}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$]	Durchschnittliche H_2 -Konz. [ppm]	Biogasproduktion [$\text{Nm}^3/\text{Mg}_{\text{oTS}}$]
2	57	380
3	257	339

Hähnchen-Festmist

In Abbildung 9 wurde der Verlauf der Biogasproduktion, Essigsäure- und H_2 -Konzentration für ausgewählte Raumbelastungen untersucht, um zu prüfen, ob der am Modellssubstrat Grasschnitt nachgewiesenen funktionale Zusammenhang zwischen einem frühzeitigen Anstieg der H_2 -Konzentration

tration verbunden mit einem nachfolgenden Rückgang der Biogasproduktion reproduziert werden kann.

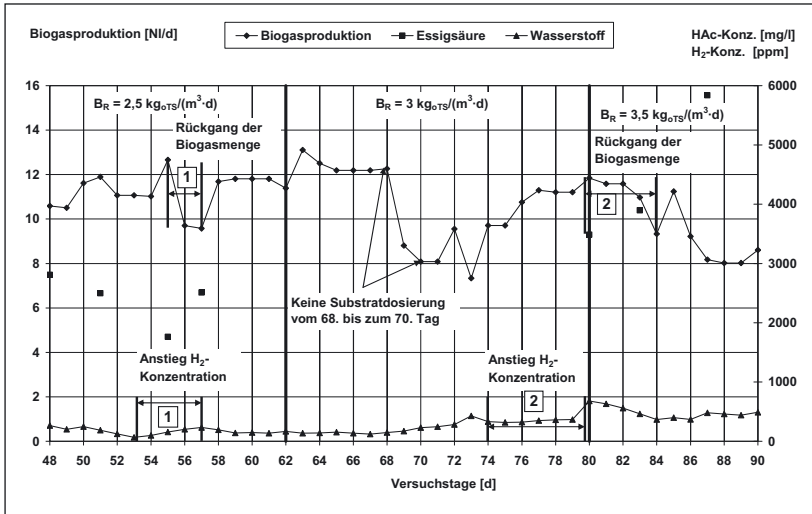


Abb. 9: Tägliche Biogasproduktion, Essigsäurekonzentration und H₂-Konzentration im Biogas bei unterschiedlichen Raum- belastungen für Hähnchen-Fest-mist für die konventionelle Anfahrstrategie.

Im Zeitraum 1 ab dem 53. Versuchstag bei $B_R = 2,5 \text{ kg}_{\text{oTS}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ stieg die H₂-Konzentration im Biogas von 65 ppm auf 233 ppm an. Ähnlich wie bei den Versuchen mit dem Modellsubstrat Grasschnitt konnte auch hier mit einer Verzögerung von ca. 1 – 2 Tagen ab dem 55. Versuchstag ein Rückgang der Biogasproduktion bis zum 57. Versuchstag festgestellt werden. Die Essigsäurekonzentration stieg im selben Versuchszeitraum von 1762 mg/l auf 2510 mg/l bis zum 57. Versuchstag an.

Eine beginnende Hemmung konnte somit analog zu den Versuchen mit Grasschnitt bereits am 53. Versuchstag durch die H₂-Konzentration erkannt werden, zeitverzögert stieg dazu die Essigsäurekonzentration ab dem 55. Versuchstag ebenfalls an. Im Anschluss daran sank die H₂-Konzentration im Biogas wieder ab, was wiederum einen Anstieg der Biogasproduktion im weiteren Versuchsverlauf zur Folge hatte.

Im Zeitraum 2 ab dem 74. – 80. Versuchstag bei $B_R = 3 \text{ kg}_{\text{oTS}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ wurde erneut ein Anstieg der H₂-Konzentration im Biogas beobachtet.

Die H_2 -Konzentration stieg von 330 ppm auf den einen Wert von 680 ppm an, die tägliche Biogasproduktion fiel parallel dazu mit einer zeitlichen Verzögerung von ca. 1 – 2 Tagen kontinuierlich vom 80. – 84. Versuchstag ab.

Wie bereits beim Modellsubstrat Grasschnitt beobachtet wurde, stieg kurze Zeit später die Essigsäurekonzentration von 3500 mg/l (80. Versuchstag) bis auf 13.000 mg/l zum Versuchsende hin an und bestätigte eindeutig die zuvor durch den Anstieg der H_2 -Konzentration indizierte Prozessstörung.

Tabelle 4 zeigt deutlich, dass die Überschreitung der für diese Versuche ermittelten maximalen Raumbelastung im Bereich zwischen $B_R = 3 \text{ kg}_{\text{oTS}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ und $B_R = 3,5 \text{ kg}_{\text{oTS}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ stattgefunden haben muss.

Tab. 4: Durchschnittliche H_2 -Konzentrationen und Biogasproduktion bezogen auf zugeführte oTS-Fracht bei unterschiedlichen Raumbelastungen für Hähnchen-Festmist für die konventionelle Anfahrstrategie.

Raumbelastung B_R [$\text{kg}_{\text{oTS}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$]	Durchschnittliche H_2 -Konz. [ppm]	Biogasproduktion [$\text{Nm}^3/\text{Mg}_{\text{oTS}}$]
2,5	171	473
3	237	451
3,5	471	282

In diesem Bereich stieg die durchschnittliche H_2 -Konzentration von 237 auf 471 ppm. Die Biogasausbeute sank im gleichen Zeitraum von 451 $\text{Nm}^3/\text{Mg}_{\text{oTS}}$ auf 282 $\text{Nm}^3/\text{Mg}_{\text{oTS}}$ und fiel damit im Vergleich zu der im Batch-Ansatz nachgewiesenen Biogasproduktion von ca. 460 $\text{Nm}^3/\text{Mg}_{\text{oTS}}$ deutlich in Bereiche ab, die als nicht mehr prozessstabil eingestuft werden können.

Fazit zu den kontinuierlichen Vergärungsversuchen:

Die kontinuierlichen Versuche mit gezielter Simulierung einer organischen Überlastung haben gezeigt, dass ein funktionaler Zusammenhang zwischen der H_2 -Konzentration, der Biogasproduktion und der Raumbelastung besteht, der die frühzeitige Indikation von Prozessstörungen anhand des Parameters H_2 -Konzentration im Biogas ermöglicht.

5 Ansätze für ein Wasserstoffmodell zur Fermentersteuerung

Der in Kapitel 4 aufgezeigte funktionale Zusammenhang zwischen H_2 -Konzentration und Biogasausbeuten der einzelnen Raumbelastungsstufen soll nun in Kapitel 5 zur Entwicklung eines „Wasserstoffmodells“ genutzt werden, um eine zuverlässige Prozessdiagnose zur Fermentersteuerung zu ermöglichen.

Es wurden zwei Ansätze zur Modellentwicklung und zur Fermentersteuerung verfolgt und im Technikumsmaßstab anhand der beiden Modellsubstrate Zuckerrübenschnitzel und Maissilage getestet.

5.1 Anlagenregelung mittels kritischer H_2 -Konzentration (Modellansatz 1)

Die Regelung der Substratzufuhr anhand der H_2 -Konzentration im Biogas wurde mit dem Modellsubstrat Zuckerrübenschnitzel durchgeführt ^[10] [15] [21].

Als kritische H_2 -Konzentration wurde die zuvor bei maximaler Raumbelastung erarbeitete H_2 -Konzentration festgelegt, bei der noch ein stabiler Betrieb der Reaktoren gewährleistet war.

Der Steuerungsansatz wurde ausgehend von der in diesen Versuchen für Zuckerrübenschnitzel festgelegten maximalen Raumbelastung gestartet.

Die Substratzufuhr erfolgte abhängig von der gemessenen H_2 -Konzentration. Die H_2 -Konzentration wurde zwischen den einzelnen Dosierintervallen regelmäßig gemessen. Ausschlaggebend für die Substratzufuhr war die letzte gemessene H_2 -Konzentration vor dem Dosierzeitpunkt.

Lag die gemessene H_2 -Konzentration unterhalb der festgelegten kritischen H_2 -Konzentration so erfolgte eine Erhöhung der Substratmenge, lag sie oberhalb der kritischen H_2 -Konzentration wurde die Substratmenge reduziert.

Gleichzeitig wurden dem Versuchsreaktor regelmäßig Proben entnommen, um die ablaufenden Prozesse analytisch zu begleiten und anschließend auszuwerten, zusätzlich zur H_2 -Konzentration wurde noch der Methangehalt gemessen und die Biogasproduktion erfasst.

Fazit zur Anlagenregelung mittels kritischer H_2 -Konzentration:

Die Versuchsergebnisse zeigten, dass die Anlagenregelung mittels kritischer H_2 -Konzentration grundsätzlich möglich ist. Allerdings erfordert der Modellansatz zuvor die Ermittlung der maximalen Raumbelastung, um daraus die kritische H_2 -Konzentration ableiten zu können. Da dies in der Praxis teilweise nicht realisierbar ist, wurde ein zweiter Modellansatz gewählt, der unabhängig von der maximalen Raumbelastung die Indizierung von Prozessstörungen anhand der H_2 -Konzentration im Biogas ermöglichen sollte.

5.2 Anlagenregelung anhand der H_2 -Konzentration bei kontinuierlicher Belastungssteigerung (Modellansatz 2)

In Modellansatz 2 sollte geprüft werden, ob möglicherweise anhand charakteristischer Veränderungen der H_2 -Konzentration eine von der Raumbelastung unabhängige Prozessdiagnose möglich ist. Dazu wurde die organische Belastung kontinuierlich und unabhängig von der kritischen H_2 -Konzentration gesteigert.

Weiterhin sollte durch die von der kritischen H_2 -Konzentration unabhängige Steigerung der Substratzufuhr ein schnelleres Erreichen der maximalen Raumbelastung ermöglicht werden, um die Wirtschaftlichkeit von Biogasanlagen in der Praxis zu steigern.

Die Versuche wurden ausgehend von der im Überlastfall ermittelten maximalen Raumbelastung gestartet, da das Ziel darin bestand, Auffälligkeiten der H_2 -Konzentration im Überlastbereich herauszuarbeiten.

Fazit der Anlagenregelung anhand der H_2 -Konzentration bei kontinuierlicher Belastungssteigerung

Im Ergebnis dieses 2. Modellansatzes konnte festgehalten werden, dass das Reaktionsverhalten der H_2 -Konzentration für zwei verschiedene Substrate ähnlich war und dass steigende Raumbelastungen durch steigende H_2 -Konzentrationen gekennzeichnet waren.

Die Indikation einer Prozessstörung erwies sich jedoch aufgrund der im Technikumsmaßstab sehr kurzen Dosierintervalle und die nur schwach ausgeprägten H_2 -Peaks als schwierig. Die Verifizierung dieses Modellansatzes erfordert daher weitere Untersuchungen im Technikumsmaßstab sowie an verschiedenen großtechnischen Biogasanlagen.

6 Ausblick

Die innerhalb des von der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe geförderten Vorhabens „Mathematische Modellierung von Vergärungsprozessen“ (FKZ 22016200) erarbeiteten Erkenntnisse bilden eine wertvolle Grundlage für das Verständnis von Vergärungsprozessen sowie für die Steuerung der Substratzufuhr in Biogasanlagen.

Das Vorhaben leistet einen Beitrag zur Optimierung der energetischen Nutzung nachwachsender Rohstoffe durch die Früherkennung bzw. Verhinderung von Prozessstörungen und kann so den stabilen Betrieb landwirtschaftlicher Biogasanlagen im Bereich der maximalen Raumbelastung ermöglichen.

Die Nutzbarmachung der bisher im Technikumsmaßstab gewonnenen Erkenntnisse erfordert jedoch weitere Untersuchungen an verschiedenen großtechnischen Anlagen sowie begleitende Untersuchungen im Technikumsmaßstab.

Die Untersuchungen großtechnischer Anlagen sollten den Einfluss verschiedenster Betriebszustände von der Anfahrphase bis zum stabilen Dauerbetrieb bei variierenden Belastungsstufen auf die H_2 -Konzentration erfassen.

Die Untersuchungen im Technikumsmaßstab sind zur Ableitung reproduzierbarer Zusammenhänge an realen Substratmischungen erforderlich, um die noch nicht umfassend geklärten Einflüsse schwankender Substratmengen und -zusammensetzungen nachvollziehen zu können.

Gelingt es, das wasserstoffbasierte Modell zur Substratdosierung in die Praxis zu implementieren, könnte die Wirtschaftlichkeit der seit der Novelisierung des EEG stetig steigenden Zahl landwirtschaftlicher Biogasanlagen bei unverändertem Substratdurchsatz maßgeblich gesteigert werden.

Aufgrund der viel versprechenden Ergebnisse des vorgestellten F&E-Vorhabens plant das ATZ Entwicklungszentrum die Fortführung des Vorhabens mit dem Ziel der großtechnischen Realisierung einer Mess- und Regelstrategie für landwirtschaftliche Biogasanlagen mit finanzieller Unterstützung durch die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe.

7 Zusammenfassung

Seit Novellierung des EEG im Jahr 2004 ist die Zahl der Biogasanlagen (BGA) in Deutschland stark gestiegen, wobei der zunehmende Einsatz von Co-Substraten zu höheren Anforderungen an die Verfahrenstechnik sowie die Substratdosierung führen.

Derzeit werden in der Praxis die Parameter Biogasproduktion, Konzentration kurzkettiger organischer Säuren und pH-Wert zur Prozesssteuerung genutzt. Der relativ hohe analytische Aufwand führt jedoch zu Zeitverzögerungen bei der Prozessdiagnose und trägt dazu bei, dass Biogasanlagen häufig nicht im wirtschaftlich optimalen Bereich der maximalen Raumbelastung betrieben werden. Da Ausfälle bzw. Mindererträge der Biogasproduktion durch fehlerhafte Substratdosierung die Rentabilität von Biogasanlagen erheblich beeinträchtigen, ist die frühzeitige Erkennung von Prozessstörungen jedoch von elementarer Bedeutung.

Vor diesem Hintergrund hatte das durch die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR) geförderte Forschungsvorhaben „Mathematische Modellierung von Vergärungsprozessen“ (FKZ 22016200) zum Ziel, ein möglichst universell in der Praxis anwendbares Modell zur Prozesssteuerung von landwirtschaftlichen Biogasanlagen zu entwickeln.

Zur Entwicklung eines Steuerungsmodells wurden im Technikumsmaßstab Batch-Ansätze und kontinuierliche Vergärungsversuche durchgeführt und die Parameter H_2 -Konzentration im Biogas, Biogasproduktion und Essigsäurekonzentration erfasst.

Dabei konnte ein funktionaler Zusammenhang zwischen dem einfach und online erfassbaren Parameter H_2 -Konzentration im Biogas und der Raumbelastung herausgearbeitet werden, der zur Diagnose von Prozessstörungen genutzt werden kann.

Daher wurden basierend auf der Steuergröße H_2 -Konzentration im Biogas zwei verschiedene Modellansätze zur Substratdosierung entwickelt und erprobt, die eine frühzeitige Indikation von Prozessstörungen ermöglichen. Die innerhalb des Vorhabens erarbeiteten Ergebnisse stellen damit eine wertvolle Grundlage für die Prozesssteuerung von Biogasanlagen dar und bieten ein großes Potenzial zur Steigerung der Wirtschaftlichkeit landwirtschaftlicher Biogasanlagen.

Aufgrund der viel versprechenden Ergebnisse des vorgestellten F&E-Vorhabens plant das ATZ Entwicklungszentrum die Fortführung des Vorhabens mit dem Ziel der großtechnischen Realisierung einer Mess- und

Regelstrategie für landwirtschaftliche Biogasanlagen mit finanzieller Unterstützung durch die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe.

8 Danksagung

Das ATZ Entwicklungszentrum dankt der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., Gülzow für die finanzielle Unterstützung des F&E-Vorhabens mit dem Titel „Mathematische Modellierung von Vergärungsprozessen“ (FKZ 22016200).

9 Literaturquellen

- [1] Ott, M., Gomez, C. d. C. (2005): „Stand und Perspektiven der Biogasnutzung.“, Martin Faulstich (Hrsg.), Band 1 – Energie aus Biomasse und Abfall, Reihe Verfahren & Werkstoffe für die Energietechnik – Sulzbach-Rosenberg, S. 102ff.
- [2] Bischofsberger, W., Dichtl, N., Rosenwinkel, K.-H., Seyfried, C.F., Böhneke, B. (Hrsg.) (2005): „Anaerobtechnik.“ 2., vollständig überarbeitete Auflage – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag. ISBN 3-540-06850-3
- [3] Mudrack, K., Kunst, S. (2003): „Biologie der Abwasserreinigung.“, 5. Auflage – Heidelberg, Berlin: Spektrum Akademischer Verlag. ISBN 3-8274-1427-X
- [4] Gallert, C., Winter, J. (1998): „Mikrobiologie anaerober Gärprozesse.“, DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V. (Hrsg.): DECHEMA-Fachgespräche Umweltschutz: Technik anaerober Prozesse – Frankfurt am Main. ISBN 3-926959-95-9
- [5] Thome-Kozmiensky, K. J. (-): „Biogas Anaerobtechnik in der Abfallwirtschaft.“ Berlin: EF-Verlag für Energie- und Umweltschutz.
- [6] Hartmann, L. (-): „Biologische Abwasserreinigung.“ 3. Auflage. Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, HongKong, Barcelona, Budapest: Springer-Verlag.
- [7] Gallert, C., Winter, J., (1998): „Mikrobiologie anaerober Gärungsprozesse.“ Technik anaerober Prozesse; Dechema-Fachgespräche Umweltschutz, Märkl, H., Stegmann, R., (Hrsg.), Hamburg, 7. – 9. 10. 1998, Tagungsband, S. 19 – 34.
- [8] ATV, (1993): „Technologische Beurteilungskriterien zur anaeroben Abwasserbehandlung.“ 2. Arbeitsbericht des ATV-Fachausschusses 7.5., Anaerobe Verfahren zur Behandlung von Industrieabwässern; Korrespondenz Abwasser, 40. Jahrgang, Heft 2, S. 217 – 223.
- [9] McInerney, M.J., (1999): „Anaerobic metabolisms and its regulation.“ Rehm, H.-J. (ed) Biotechnology Volume 11a, Environmental Processes I, Wiley-VCH Weinheim, pp. 456 – 478.
- [10] Cord-Ruwisch R., Mercz, T.I., Hoh, C.-Y., Strong, G.E. (1997): „Dissolved hydrogen concentration as an on-line parameter for the automated operation and optimization of anaerobic digesters.“ Biotechnology and Bioengineering, Vol. 56, No. 6, pp. 626 – 634.

- [11] Prechtl, S. (2001): „Einfluss der Vorbehandlung auf die anaerobe Verwertung organischer Abfälle.“ Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 15, Nr. 229. Düsseldorf: VDI Verlag ISBN 3-924511-72-1
- [12] Mucha, H., Lingens, F., Trösch, W. (1988): “Conversion of propionate to acetate and methane by syntrophic consortia.” Appl. Microbiol. Bioethanol. 27, pp. 581 – 586.
- [13] DIN 38 414 S3 (1985): „Bestimmung des Glührückstandes und des Glühverlustes der Trockenmasse.“ Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung.
- [14] DIN 38 414 S8 (1985): „Bestimmung des Faulverhaltens.“, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung.
- [15] Voolapalli, R. K., Stuckey, D.C. (2001): „Hydrogen production in anaerobic reactors during shock loads – influence of formate production and H₂ kinetics.“ Wat. Res. Vol. 35, No. 7, pp. 1831 – 1841.
- [16] Bedienungsanleitung Merck Küvettenschnelltest Nr. 1.14555.0001 zur Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs – 2005.
- [17] DIN 38 414 S2 (1985): „Bestimmung des Wassergehaltes und des Trockenrückstandes.“ Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung.
- [18] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Hrsg.) (2005): „Handreichung Biogasgewinnung und -nutzung,“ – Gülzow. ISBN 3-00-014333-5
- [19] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Hrsg.) (2005): „Basisdaten Biogas Deutschland.“ Gülzow.
- [20] Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (2006): „Biogasausbeuten verschiedener Substrate.“ Stand März 2006.
<http://www.lfl.bayern.de/internet/stmlf/lfl/ilb/technik/10225/index.php>
- [21] ATZ Entwicklungszentrum (FKZ 22016200) (2004): „1. Zwischenbericht Mathematische Modellierung von Vergärungsprozessen.“ Sulzbach-Rosenberg.

Anschrift der Autoren:

Dr.-Ing. M. Franke, A. Weger, Prof. Dr.-Ing. M. Faulstich

ATZ Entwicklungszentrum

An der Maxhütte 1, 92237 Sulzbach-Rosenberg

E-Mail: franke@atz.de

Entwicklung einer Fuzzy-Logik-Regelung für eine Hochdurchsatz-Biogasanlage: „Telefermentation“ zwischen Hamburg und Nordhausen

*P. Scherer, S. Ergun, O. Schmidt
Hochschule für Angewandte Wissenschaften (HAW)*

*J. Löffelholz, J. Henning-Jacob, G.-R. Vollmer
Fachhochschule Nordhausen*

1 Zusammenfassung

An der HAW Hamburg wurde eine Online-Fernüberwachung sowie Fuzzy-Logik-Regelung FLC (Fuzzy Logic Control) für eine Biogasanlage entwickelt, genannt „Telefermentation“. Diese gestattet eine stabile Prozessführung mit hoher Durchsatzrate OLR (Organic Loading Rate) von organischer Biomasse und gleichzeitig eine niedrige, sogenannte hydraulische Verweilzeit bzw. Retentionszeit HRT (T für Time). Voraussetzung für eine hohe Raumzeitausbeute ist eine Intervall-Dosierung, wie bereits beschrieben (Scherer et al. 2003).

Die neue Fuzzy-Logik-Regelung soll im August Kramer Institut der FH Nordhausen im 1 m³ Maßstab zur Regelung eines kontinuierlichen Vergärungsprozesses von nachwachsenden Rohstoffen („NawaRo“) zur ersten größeren Anwendung kommen. Es wird hierfür zuerst eine Versuchsreihe ohne FLC mit dem Biogasreaktor der FH Nordhausen vorgestellt, um diese mit der FLC-Regelung später zu vergleichen.

Die Beladungsrate OLR wurde von zu Beginn 2,0 kg innerhalb von 6 Wochen auf den Wert 6,0 kg oTS (organisches Trockensubstrat) Gersenschrot / (m³·d) erhöht (d = 1 Tag). Dabei verschlechterten sich die freien organischen Fettsäurewerte (FOS) im Reaktor von 500 ppm auf über 14.000 ppm und der pH-Wert fiel mit Verzögerung nach 10 Wochen von 7,5 auf pH 6,0 ab. In der 4. und 5. Woche stagnierte die absolute Gaspro-

duktionrate **GPR** (m^3 Biogas/ m^3 Reaktorflüssigkeit). Doch da die Beladungsrate zunahm, sank folglich der Wert für die spezifische GPR = GPR/OLR (auf die Substratbeladung bezogen). Wie bereits in früheren Versuchsreihen zeigte sich in diesem Experiment erneut, dass nur die spezifische GPR ein nützlicher Kontrollparameter ist – und nicht die absolute GPR. Ebenso erwies sich das Redoxpotenzial als eine wenig geeignete Regelgröße.

Die Prozessführung wurde mit Hilfe eines speicherprogrammierbaren Steuerungsmoduls **SPS** Simatic S7-300 (Siemens AG) realisiert. Damit und mit dem eigenständig in LabVIEW (National Instruments) programmierten Benutzer-Interface Programm wurden Parameter wie pH, CH_4 , Kohlenstoffdioxid CO_2 , Redoxpotenzial RX, Temperatur und Biogasproduktion (m^3 oder Liter) online erfasst. Das SPS-Modul steuert außerdem die Substratpumpe des Reaktors an, ferner das übrige elektronische Equipment. Es wurden an der HAW Hamburg und der FH Nordhausen File-Transfer-Programme (**FTP**) erarbeitet. Dies geschah auf der Basis von LabVIEW sowie mit C-Programmierung zur Übertragung oben genannter Parameter. Mit Hilfe dieser Software wurde eine Verbindung beider PCs per Internet hergestellt. Ständig können die Parameter nun automatisch gesendet und empfangen werden. Um die aktuellen Parameter im Internet darzustellen, wurde von der HAW eine Webseite eingerichtet (www.ls.haw-hamburg.de/~microbio).

Die installierte FLC-Regelung wurde an der HAW zuvor in Langzeitstudien mit Rübensilage als Biomasse entwickelt (**FBS**, Fodder Beet Silage, mit Kopf und Blätter, ohne jegliche Zusätze, wie Gülle oder Branntkalk). Mit drei konventionell zugänglichen Messparametern (pH-Wert, CH_4 – Anteil und spec. GPR) konnte der gesamte Prozessbereich geregelt werden, einschließlich dem langsamen Anfahrprozess sowie der sicheren Wiederherstellung des Vergärungsprozesses nach einem Reaktorzwischenfall. So wurde für die Vergärung von FBS mit 6 Liter-Reaktoren eine stabile Verweilzeit HRT von 6,5 Tagen bei einer Beladungsrate von über 14 kg TS/ $(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ OLR erreicht (Scherer 2005, 2006).

Um die Fuzzy-Logik-Regelung zu testen, werden weitere, bisher unpublizierte Ergebnisse präsentiert. So wurde das Substrat FBS nach dreijähriger Monoinputvergärung abrupt durch Zuckerrübensilage **SBS** (Sugar Beet Silage, ohne Kopf und Blätter) ersetzt, welches eine geringere Pufferkapazität von 3.000 – 4.000 ppm CaCO_3 -Äquivalenten im Vergleich zu 4.000 – 6.000 ppm CaCO_3 -Äquivalenten bei FBS besaß („Alkalinität“, in

etwa mit dem Wert für TAC = Totales Anorganisches Carbonat, identisch, Scherer 2007). Die FLC-Regelung ermöglichte eine stabile Vergärung der stark sauren Silage von pH 3,3 mit ungewöhnlich niedrigen pH-Werten von 6,3 – 6,6 im Biogasreaktor, ferner ein sehr stabiles Fettsäure-Niveau (FOS) von unter 500 ppm, wobei allerdings die Regelung ständig eingreifen musste.

In einem weiteren Experiment zur Überprüfung der FLC-Regelung wurde die Reaktortemperatur künstlich von 37 °C auf 50 °C in 1 °C Schritten pro Tag erhöht. Dabei nahmen die Werte der ausgesuchten Regelparameter spec. GPR, pH und CH₄ ab, verschlechterten sich also deutlich, wobei aber die FLC-Regelung automatisch mit einer Verringerung der OLR bzw. einer Erhöhung der hydraulischen Verweilzeit von 10 auf 40 Tagen antwortete, um diesen Einbruch zu kompensieren und einen sicheren Übergang zu ermöglichen. Anschließend führte die Regelung den Prozess innerhalb von 16 Tagen auf HRT-Werte von 10 – 15 Tagen zurück.

Schlagerworte:

Anaerobe Vergärung, Automation, Biogas, Biomasse, Fuzzy-Logic-Regelung, NawaRo, Futterrüben, Zuckerrüben.

2 Einleitung

Biogas (Methan und Kohlenstoffdioxid) entsteht durch einen anaeroben Vergärungsprozess aus Biomasse. Eine Studie des FAL (Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, ab 01.01.2008 in Johann Heinrich von Thünen-Institut (vTI) umbenannt) hat gezeigt, dass Ende 2007 in Deutschland etwa 4000 Biogasanlagen mit einer Leistung von insgesamt etwa 1.300 MW im Einsatz waren (Weiland 2006, sowie persönliche Information 2008).

Man nimmt an, dass fast 15 – 20 % der Biogasanlagen Deutschlands ohne Zugabe von Gülle betrieben werden (Weiland 2007). Da Gülle einen guten Puffer mit bis zu 21.000 ppm CaCO₃-Äquivalenten darstellt und „NawaRo“ mit einem geringen Stickstoffgehalt (z.B. Rübensilage, Weizen, Mais) eine zu geringe Pufferkapazität besitzt, wäre es bei einer Vergärung von „NawaRo“ als Mono-Input ohne Gülle oder Branntkalk notwendig, einen regelbaren, automatisierten Biogasprozess verfügbar zu haben. Anderenfalls wäre im Großbetrieb eine mögliche Übersäuerung des Reaktors ein zu hohes Betriebsrisiko, abgesehen von möglichen Schaum-

problemen. Aus diesem Grund gewinnt die Automatisierung im Rahmen der Biogaserzeugung immer mehr an Bedeutung – wie auch bei anderen Prozessen.

Daneben gibt es noch zusätzliche Maßnahmen gegen eine mögliche Reaktorübersäuerung. So kann durch Rückführung von Material aus dem Nachgärbehälter in die methanbildende Hauptstufe die Pufferkapazität verbessert werden (siehe Jarvis et al. 1995, Banks und Humphreys 1998), was in den meisten Biogasanlagen mit Mais als Mono-Substrat von den Anlagenbetreibern bereits praktiziert wird. Doch in allen Biogasanlagen mit Mais als Monoinput ist auf Dauer zusätzlich Branntkalk CaO zur pH-Anhebung oder Gülle als Puffermittel erforderlich.

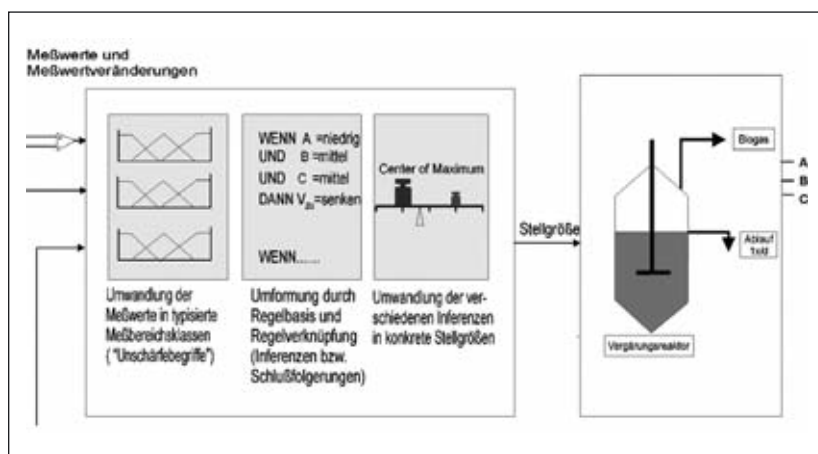


Abb. 1: Schema zur Erklärung des Prinzips eines Fuzzy-Logik-Reglers (FLC) für eine Biogasanlage. Den exakt messbaren Prozessparametern werden entsprechende linguistische Variable zugeordnet, jeweils definiert durch Terme – wie oben beschrieben. Man verknüpft diese durch Fuzzyregeln, welche auf der Basis von Expertenwissen ermittelt werden. Die Eingabe von genauen Messwerten als Input ergibt dann nach anschließender Defuzzifizierung als Output wiederum einen exakten Steuerbefehlswert für die Substratpumpe („Stellgröße“). Der Vorteil einer FLC-Regelung besteht darin, dass man kein mathematisches Modell für die Dynamik des anaeroben Vergärungsprozesses mit einer Vielzahl kinetischer Daten braucht (vgl. AD1-Modell von Batstone et al. (2002)). Eine wichtige Voraussetzung ist allerdings eine möglichst große Erfahrung in Sachen Prozessführung anaerober Vergärungen (Scherer 1989).

Um eine Biogasanlage in der Raumzeitausbeute effizienter, aber auch betriebssicherer zu gestalten, kann man einen Regler an das Steuersystem anschließen. Ein bekannter Prozessrechner, der ohne einen extern arbeitenden Regler arbeitet, wäre ein PID-Regler (Regler mit proportionaler, direkter Verstärkung sowie integrierendem und differenzierendem Regleranteil). Ein Fuzzy-Logik-Regler (FLC) nutzt dagegen genau messbare Größen als Inputparameter, um sie in unscharfe („fuzzy“) linguistische Terme zu verwandeln. Er verknüpft sie individuell per Expertenwissen miteinander. Dies stellt eine neue Dimension eines Reglers dar. In Abb.1 wird das Konzept der FLC-Regelung in einem Schema mit 5 Schritten erklärt:

Im ersten Schritt werden die Prozessgrößen erfasst. Im zweiten Schritt werden mit Hilfe der sogenannten „Fuzzifizierung“ entsprechende unscharfe Mengen gebildet. Warum? Im allgemeinen sind exakte Parameterwerte für die menschliche Logik bzw. „Biologik“ unbrauchbar, der Mensch denkt eher in „verschwommenen“ Begriffen. Zum Beispiel benutzt man für die physikalische Größe Temperatur die unscharfen Begriffe niedrig, mittel, hoch (linguistische Terme).

In einem dritten Schritt werden nun für die FLC unscharfe Regeln formuliert, welche als In- und Output solche linguistischen Terme haben. Bei n Inputparametern und $m = 1$ Output sind a priori $3 \cdot 3^n$ Regeln möglich (unter der Voraussetzung, dass wie im gegebenen Beispiel mit der Temperatur jede Messgröße durch 3 linguistische Terme beschrieben wird). Für die Regelung eines Heizungssystem mit Hilfe von FLC könnte man zum Beispiel die folgenden Regeln aufstellen, welche als unscharfe Output-Werte für die Regelgröße Heizen wiederum 3 linguistischen Terme niedrig, mittel, hoch ergeben. Dies wären „Fuzzyregeln“:

- I Wenn (Temperatur = hoch), dann (Heizen = niedrig)
- II Wenn (Temperatur = mittel), dann (Heizen = mittel)
- III Wenn (Temperatur = niedrig), dann (Heizen = hoch)

Für die Vergärung von flüssigen oder festen Gärsubstraten erhält man solche Fuzzy Regeln aus der Biogaspraxis über empirisch gefundene Regeln (sogenanntes „Expertenwissen“), in unserem Beispiel: Wenn es zu Hause kalt ist, dann schaltet man die Heizung an und wenn es dann immer noch kalt ist, so kann man es durch Anwendung der Regel III zu Hause wärmer machen.

Der vierte Schritt in einer FLC ist die sogenannte „Defuzzifizierung“, wobei aus dem fuzzy Output ein scharfer Wert für die Steuergröße ermittelt wird, und im letzten Schritt übergibt man diesen an die Steuerung des Systems (wodurch der Regelkreis geschlossen wird).

Analog kann eine FLC-Regelung auch die aktuelle Beladungsmenge OLR für eine Biogasanlage ermitteln, wobei letztlich ein entsprechender Steuerwert an die Substratpumpe übergeben wird, Abb. 1. Die Fuzzyregeln werden programmiert und der Regelbereich wird an die konkrete Biogasanlage angepasst.

Für den Fall von Futterrübensilage (pH-Wert 3,3), d. h. Biomasse als Mono-Input mit niedriger Alkalinität, wurde zur Regelung des anaeroben Vergärungsprozesses die Kombination der Parameter pH, CH₄ und spezifische GPR (mit Bezug auf die Beladungsrate OLR) als optimal gefunden. Dies wurde patentiert. Auf einen Frühwarndetektor für Wasserstoff (Ahring 1995) wurde verzichtet, weil nach unseren praktischen Erfahrungen das Einbeziehen dieser Parameter nicht direkt erforderlich war und es auch keinen geeigneten Lieferanten auf dem Markt gab.

Der Hauptteil der Vorversuche bestand darin, herauszufinden, wie viele Messparameter und Fuzzyregeln zur Realisierung eines stabilen **und gleichzeitig** zuverlässigen Vergärungsprozesses erforderlich sind. Man betrachte zum Beispiel als Mikroorganismen Hefen und methanbildende Bakterien, die in einem Substrat wie Futterrüben konkurrieren können, – beide produzieren ein „Biogas“, die Hefe allerdings nur CO₂. So wurde bei einem Biogasreaktorzwischenfall eine Invasion von Hefen beobachtet, die Gasbildungsrate war unverändert, aber der Methangehalt im „Biogas“ sank deutlich unter 50 %. Also benötigt man für die Regelung eines solchen Prozesses einen Sensor für Methan in Verbindung mit einem Messgerät zur Ermittlung der Gasmenge.

Bei einigen Forschungsarbeiten wurde ein Sensor für Wasserstoff als Frühwarnsystem in einem Fuzzy-Netzwerk für anaerobe Abwasserreinigung getestet (Guwy et al. 1997, Müller et al. 1997, Murnleitner et al. 2002, Pind et al. 2003). Andere nutzten zusätzlich neuronale Netze (Guwy et al. 1997, Steyer et al. 1997, Holubar et al. 2003, Pind et al. 2003, Steyer 2005), die Variationen sind vielfältig. Jedoch wurde von uns die Überlegung anderer Autoren verworfen, dass adaptive Netze für solch einen langsamen und störanfälligen Biogasprozess sinnvoll seien. Man muss zu viele technische Schwierigkeiten bewältigen, welche den wirklichen Effekt überlagern. Man kann wohl auch kaum diesen „neuronalen“ Adaptions-

vorgang kontrollieren bzw. überprüfen oder später auf einen anderen Prozess zur Regelung gezielt übertragen.

Seit der ersten Veröffentlichung über Fuzzy-Logik-Regelung für anaerobe Vergärung (siehe 1st International Congress on Anaerobic Digestion of Solid Waste, Boscolo et al. Venedig 1993) sind über 20 Arbeiten erschienen und die meisten davon beschreiben Simulationen oder Kurzzeitexperimente mit Abwasser. Die anaerobe Konversion von Biomasse oder gar von gesonderten Energiepflanzen zu Biogas und Elektrizität war zu diesem Zeitpunkt noch nicht aktuell. Eine Auswahl davon sind folgende Publikationen: Guwy et al. (1997), Müller et al. (1997), Pullammanappallil et al. (1998), Punal et al. (2002), Liu et al. (2004), Steyer et al. (1997), Murnleitner et al. (2002), Holubar et al. (2003). Allerdings dauerten die Vergärungsperioden nicht länger als 10 Stunden bis 110 Tage.

Wir stellen hier erstmalig eine mit Hilfe von Fuzzy-Logik-Regelung kontinuierlich betriebene Langzeitstudie der Vergärung von Biomasse vor, welche ununterbrochen mehr als 3 Jahre bzw. 1000 Tage dauerte (Scherer et al. 2003, Scherer 2005, 2006).

3 Substrat und Methoden

Für die Laborversuche wurden verschiedene, an der HAW Hamburg selbst hergestellte Vergärungsreaktoren benutzt (siehe Dobler et al. 2002, Scherer et al. 2003). Aber für die „Telefermentation“ wurde die Biogasanlage im August-Kramer-Institut der FH Nordhausen eingesetzt, mit 1 m³ Reaktor sowie mit 1,4 m³ Vorratsbehälter und 2,65 m³ Auffangbehälter, Abb.2. Mit Hilfe eines Wärmetauschers wurde die Temperatur im Reaktor auf konstant 37 °C gehalten, Vorratsbehälter und Auffangbehälter waren jedoch nicht beheizt.

Der 1 m³ Reaktor wurde zur Beimpfung komplett mit Reaktorinhalt einer Biogasanlage gefüllt (2 x 8.000 m³ Biogasreaktoren der van Asten-Schweineaufzuchtanlage in Nordhausen, Substrat Schweinegülle mit Mais). Die Beladungsperiode sollte auf dreimal pro Tag eingestellt werden. Da während der ersten Versuchsreihe die FLC-Regelung noch nicht mit dem Prozessleitsystem verbunden war, wurde manuell einmal pro Tag Gerstenschrot (1 Teil + 2 Teile Wasser) als Substrat zum Reaktor zugegeben. Die Verweilzeit HRT betrug etwa 139 Tage. Normalerweise sollte man solche langen Zeiten nicht zulassen, aber hier war unser Ziel, zunächst den Reaktor

ohne Einsatz einer automatischen Fuzzy-Logik-Regelung bei langsam zunehmender OLR zu testen.

Das Rührwerk des Reaktors lief bei 30 % Leistung permanent, nur nach der Beladung wurde jeweils für 10 Minuten das Rührwerk auf 100 % (2.000 U/min) geschaltet. Die Anteile von CH₄ und CO₂ im Biogas wurden mit dem Gasanalysator BC20 der Firma Chemec AG (Bielefeld) bestimmt und die Gasmenge mit dem Gaszähler GT 2.5 der Firma Gerätemesstechnik AG (Petersdorf). Die Beladung soll in Zukunft über die Substratpumpe vom Typ SK 90 S/4 der Firma Netzsch AG (Waldkraiburg) mit einer maximalen Förderleistung von 3 m³/h erfolgen. Zur Ermittlung von pH-Wert und Redoxpotenzial im Fermenter waren Mess-Sonden der Firma Endress & Hauser (Nesselwang) eingebaut.

Die Online-Prozessparameter wurden durch eine Analog-Input-Signaleinheit SM33 an das Leitsystem SIMATIC S7 PLC (Programmable Logic Controller) übertragen. Die pH- und Redoxelektrode sowie die Infrarotsensoren für CH₄ und CO₂ besaßen analoge Ausgangswerte und Transducer. Das PLC Equipment war dementsprechend in der Lage, auch Spannung, Stromstärke und Temperaturwiderstand (PT 100) zu messen und folglich diese Analogsignale zu verarbeiten, ohne gesondertes Netzteil mit einem Transformator.

Zum Beispiel liefert der pH-Transducer 4 mA bei pH = 0 und 20 mA bei pH = 14. Das PLC Leitsystem erkennt das analoge Stromsignal und übergibt eine Dezimalzahl zwischen -32.768 und +32.767. In der PLC-CPU (Control Process Unit) des Leitsystems wird der Stromstärke 4 mA (pH = 0) die Zahl 0 zugewiesen und 20 mA (pH = 14) die Zahl 32.767 dezimal. Bei einer Feineinstellung von $2.767/4 = 2.340,5$ ergibt somit pH = 7 im Leitsystem die Zahl $7 \text{ pH} \times 2.340,5 = 16.383,5$ dezimal.

Die Substratpumpe wird in Zukunft abhängig von der berechneten Zeit über eine digitale Outputeinheit SM332 im Leitsystem ein- und ausgeschaltet. Entsprechend der mit Hilfe von Fuzzy-Logik-Regelung ermittelten Beladungsrate OLR wird dann automatisch Substrat zugepumpt, wobei die Startzeit und Förderdauer der Substratpumpe (Tabelle) als Programmteil im Leitsystem vorliegt.

Das Prozessleitsystem kann man als Rechner ohne Monitor verstehen. Das Wichtigste im Programm des Prozessrechners ist die Benutzer-Schnittstelle, die Überwachung, Erfassung und Speicherung der Prozessparameterwerte, ferner die Übergabe als Input für die FLC, wie oben beschrieben. Im Sinne einer besseren Benutzerfreundlichkeit sollte es entweder mit

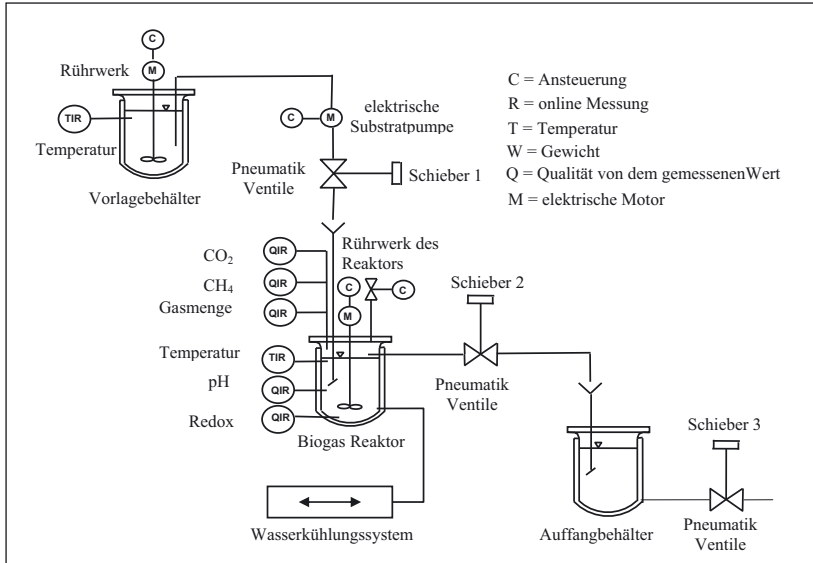


Abb. 2: Fliessschema der verwendeten 1 m³ Biogasanlage im August-Kramer-Institut der FH Nordhausen. Man erkennt die verwendeten Regelparameter. Der Biogasreaktor ist mit dem Vorrats- bzw. Vorlagebehälter über Rohrleitungen verbunden, ebenso der Auffangbehälter.)

einem Monitor-Input-System verbunden oder mit einem Leitreechner-Programm ausgestattet sein. Wie bereits in vorhergehenden Experimenten wurde zur Überwachung und Regelung des Biogasreaktors über die Beladungsrate OLR das Software-Programm LabVIEW 8.2 von National Instruments eingesetzt (Dobler et al. 2002).

Um die aktuellen Werte der Messparameter sowie den Prozessverlauf grafisch darzustellen, braucht man eine Benutzer-Schnittstelle. An der FH Nordhausen wurde ein LabVIEW-Programm erstellt, womit alle Mess- und Steuerparameter dargestellt werden können. Ferner ist über ein Frontpanel die Eingabe von Parameterwerten möglich, zum Beispiel die täglichen Beladungszeiten. Die Daten werden in einer Microsoft ACCESS-Datenbank gespeichert.

Als Meilensteine im Projekt ragen die Fernüberwachung und Fuzzy-Logik-Prozessregelung heraus, d. h. die „Telefermentation“ (siehe Abb. 3). Die an der Biogasanlage in Nordhausen erfassten aktuellen Parameterwer-

te werden online nach Hamburg an die FLC – Zentrale übertragen und diese sendet automatisch die jeweils ermittelte Beladungsmenge zurück.

Dafür existiert an der FH Nordhausen ein Prozessleitreechner (einschließlich Benutzer-Schnittstelle), der die Datenübermittlung startet. Der Prozessleitreechner der Zentrale an der HAW Hamburg besitzt ebenfalls eine programmierte Benutzer-Schnittstelle für das Prozessleitsystem und es ist vorgesehen, die Beladungsrate der Biogasanlage in Nordhausen über die FLC zu regeln. Die Betriebsweise bei Übermittlung und Empfang von Daten zwischen HAW und FH Nordhausen wurde über selbstprogrammierte Software mit Hilfe von FTP-Programmen (file-transfer-protocol) realisiert. Darüber gibt die WEB-Seite im Internet www.ls.haw-hamburg.de/~microbio Auskunft. Die aktuellen Messwerte und FLC-Parameter können dort nach Eingabe von Benutzername und Passwort abgerufen werden.

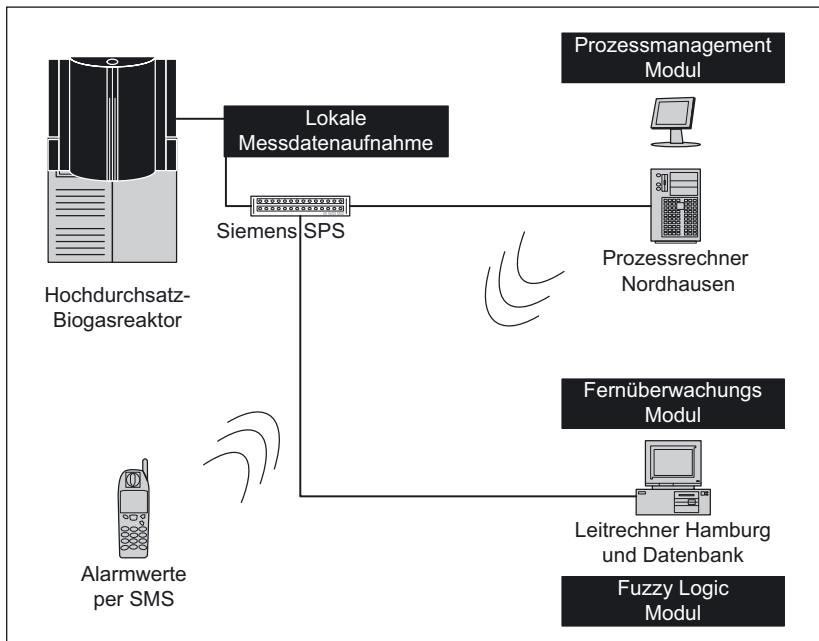


Abb. 3: Schema der Fernüberwachung und Prozessregelung zwischen HAW Hamburg und FH Nordhausen, genannt „Telefermentation“. Diese wird durch ein Fuzzy-Logik-Regelsystem für anaerobe Vergärung betrieben, welches an der HAW entwickelt wurde.

In folgender Abb. 4 ist die mit Hilfe eines FTP-Programms in LabVIEW geschaffene Benutzer-Schnittstelle in Hamburg dargestellt, welches die FLC-Regelung organisiert. Die aktuellen Messparameterwerte werden automatisch im Takt von 10 Minuten aus Nordhausen als Excel-Datei unter dem Namen „dailyexp_ + actualdate.xls“ empfangen und gespeichert sowie auf dem Monitor visualisiert. Auch frühere Datenreihen können

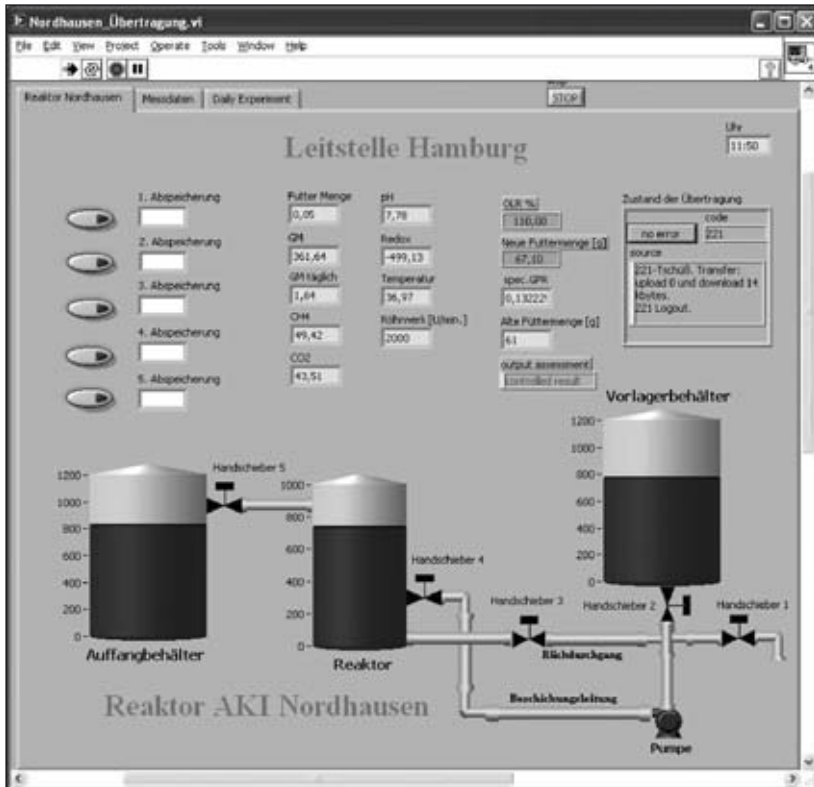


Abb. 4: Benutzer-Schnittstelle in der Zentrale an der HAW Hamburg (Hamburg-Bergedorf), welche die Biogasanlage im August-Kramer-Institut der FH Nordhausen (Thüringen) ansteuern soll. Die gespeicherten Prozessparameter werden über eine Internet-Plattform (Abb.3) übertragen. Im unteren Teil sind von rechts nach links dargestellt: Vorratsbehälter, Pumpe, Biogasreaktor, Auffangbehälter sowie Rohrleitungen und Ventile.

abgerufen werden. Nach Klick auf den Button „Messdaten“ des gewünschten Zeitpunktes oder Zeitintervalls erscheinen die abgelegten Parameter sowie die von der FLC berechneten Beladungswerte, d. h. alle relevante Informationen.

Die in Hamburg entwickelte FLC-Regelung ermittelt die Beladungsrate OLR als Funktion der drei Parameter pH-Wert, spezifische GPR und CH_4 -Anteil im Biogas (Scherer 2005, 2006).

Der pH-Wert ist ein sehr wichtiger Prozessparameter, insbesondere bei Vergärung von saurer und zugleich schwach gepufferter Silage (pH-Wert 3,3 bis 3,4). Wenn dieser Wert fällt, so bedeutet dies, dass der Fermenterinhalt zu viele freie, organische Säuren (FOS) enthält, die nicht in pH-neutrales Methan umgewandelt wurden (Ahring 1995, Scherer 2001). Als nächster wichtiger Prozessparameter erscheint die spezifische Gasproduktion, d. h. der Quotient von volumetrischer GPR/OLR. Diese Größe ist nicht so gebräuchlich, denn die frühere Forschung und Entwicklung der Biogastechnik beschäftigte sich im wesentlichen mit Faulschlammbehandlung, kommunalen Abfalldeponien sowie anaerober Abwasserreinigung und Abfallvergärung. Bei der anaeroben Behandlung von Abwasser oder Abfällen kann man nicht einfach die Organikfracht definieren und darauf die Gasproduktion beziehen, weil die zugeführte Wassermenge und die Organikfracht i. d. R. stark schwanken. Jedoch bei der Monoinputvergärung von „NawaRo“ bleibt die tägliche Organikfracht bzw. die OLR in Qualität und Quantität recht konstant und der Anteil von Trockensubstanz TS bzw. von Kohlenstoff im Beschickungsmaterial kann leicht einheitlich bestimmt werden (Scherer 2007). Daher konnte das Verhältnis von GPR/OLR in den FLC-Regler integriert werden.

Die Aufgabe der Fuzzy-Logik-Regelung besteht nun darin, die Regelgröße OLR für die Biogasanlage zu optimieren und zwar in die „richtige“ Richtung, – unter anderem bei zu hoher oder zu geringer spezifischer Gasproduktion diese entsprechend anzupassen, um maximale Raumzeit ausbeuten und **gleichzeitig** eine stabile Betriebsführung zu garantieren.

Als dritter wichtiger Prozessparameter wurde in die FLC-Regelung der im Biogas gemessene CH_4 -Anteil aufgenommen. Mit diesem Regelparameter kann beispielsweise eine übermäßige CO_2 -Produktion, wie z. B. durch Hefen, entdeckt werden. Ansonsten hätte das produzierte Biogas eine schlechte Qualität und läge mit dem Methananteil unter 50 %. Die Beladungsrate des Reaktors OLR kann auf Erfahrungswerte für Minimum und Maximum eingestellt werden, wodurch sich entsprechende Werte für

die Verweilzeit ergeben. Allerdings sollte auf der Grundlage der oben genannten drei Prozessparameter, wie pH-Wert, spezifische GPR, CH_4 -Anteil, für jedes Substrat die FLC neu angepasst werden (Mais, Weizen, Zuckerüben etc.). Für Substrate, die bei der Vergärung einen Überschuss an Ammonium produzieren, z. B. Roggen-Ganzpflanzensilage oder Grassilage müsste die oben umrissene FLC-Regelung nicht nur angepasst werden, sondern auch andere Fuzzyregeln erhalten.

Hin und wieder wird als Regelparameter für eine Vergärung deren Redoxpotenzial propagiert. Bei der Vergärung von Rübensilage wurde deshalb zusätzlich und kontinuierlich das Redoxpotenzial im Reaktor erfasst, aber dieser Parameter erwies sich als Regelgröße hier nicht geeignet und wurde deshalb nicht in die FLC integriert. Er wurde lediglich als Kontrollparameter erfasst. Bei hoher OLR korrelierte zwar das Redoxpotenzial mit der OLR und wurde etwas positiver im mV-Signal bei höherer OLR, was aber leicht durch geringe Sauerstoffeinschleppung über die Substratzufuhr erklärt werden kann. Ein Indikatorwert für eine maximale OLR konnte nicht festgestellt werden. Umgekehrt kam es durch technische Defekte immer wieder zum Absinken des Methangehaltes oder der GPR im Verlauf von 1–3 Tagen, ohne dass sich aber dabei das Redoxpotenzial nennenswert veränderte bzw. damit korrelierte, siehe Abb. 6–8.

4 Ergebnisse

Die Biogasanlage mit dem 1 m^3 -Vergärungsreaktor in Nordhausen wurde zunächst in konventioneller Weise ohne Einsatz der Fuzzy-Logik-Regelung betrieben. Später sollte die FLC in die Anlage integriert werden, um einen direkten Vergleich zu ermöglichen.

Während der ersten Versuchsreihe wurde im Zeitraum Mai-August 2007 die Beladungsrate OLR schrittweise erhöht (Abb. 5): 21. Mai – 1,5; 31. Mai – 1,7; 25. Juni – 3,0; 5. Juli – 4,2; 10. Juli – 4,5 und schließlich 20. Juli – 6,3 kg TS/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$). Die Wirkung dieser zunehmenden OLR ist gut erkennbar. Es ist bekannt, dass man bei Einsatz von Mais als festem Mono-Input in einer 1-stufigen Biogasanlage maximal etwa 3,5 kg TS/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$) zuführen kann, sonst kommt es zur Übersäuerung (vermutlich zusätzlich limitiert durch Cobaltmangel, da Mais davon zu wenig für die Methanogenese und Acetatoxidation enthält). Daher sollte die Erhöhung der Beladungsrate mit Gerstenschrot ebenfalls zum Kippen bzw. Übersäuern

des Reaktors führen, wofür die Werte von freien organischen Fettsäuren (FOS oder volatile fatty acids, VFA) ein sicherer Hinweis sind (Ahning et al. 1995). Die FOS-Werte wurden allerdings im Labor offline aus Reaktorproben ermittelt.

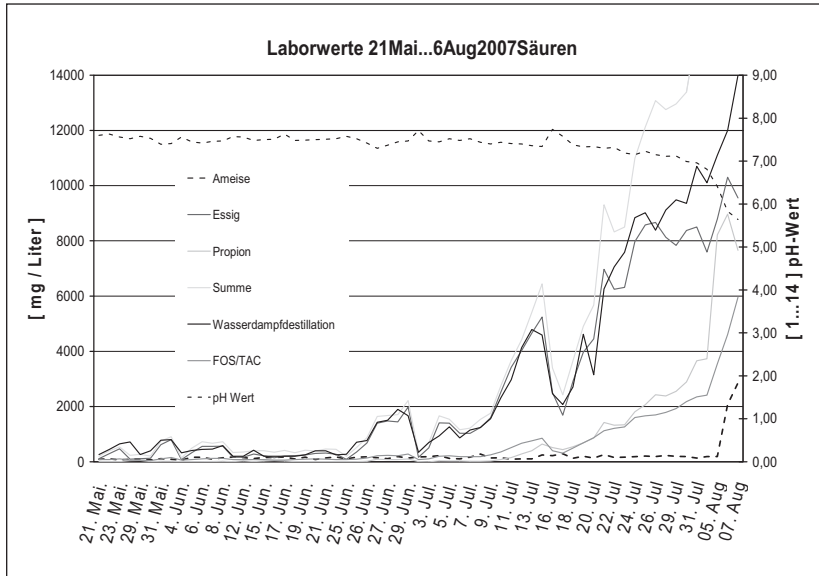


Abb. 5: Versuchsreihe an der 1 m³ Biogasanlage der FH Nordhausen mit schrittweiser Erhöhung der Beladungsrate OLR von zu Beginn 1,5 kg TS / (m³.d) auf den Wert 6,3 am 15. Juli 2007, wobei eine entsprechende Zunahme der organischen Fettsäurewerte (FOS) zu beobachten war. Zunächst blieb der pH-Wert bis Ende Juli konstant (7te Kurve von unten, ganz im oberen Teil des Diagramms). Die anderen Kurven zeigen den Verlauf folgender Parameter: Ameisensäure (unterste Kurve), Quotient FOS/TAC (2te Kurve von unten), Propionsäure (3te Kurve von unten), Essigsäure (vierte Kurve von unten), Summen der org. Fettsäuren FOS, bestimmt mit Hilfe von Wasserdampfdestillation in zwei verschiedenen Labors (5te und 6te Kurve von unten).

Die Abkürzung TAC bedeutet „Totales Organisches Carbonat“, in etwa gleich der „total organic alkalinity“ oder Pufferkapazität, eingeführt im deutschen Sprachraum von Nordmann (1978) für die Klärschlammfäulung und angewendet von Weiland auf NaWaRo-Biogasanlagen (Rieger und Weiland 2006). Siehe auch Speece (1996) und Scherer (2007) zu diesem Thema.

Abb. 5 zeigt den Verlauf der Fettsäure-Werte des 1 m^3 Biogasreaktors. Schon nach Erhöhung der OLR auf $3,0\text{ kg TS}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ am 25. Juni kann man das Überladen des Reaktors erkennen. Als schließlich am 15. Juli die Beladungsrate auf $4,5\text{ kg TS}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ erhöht wurde, trat eine manifeste Störung des Vergärungsprozesses auf.

Durch die hohe Pufferkapazität der zur Animpfung verwendeten Reaktorgülle einer Kovergärung (über 4.000 ppm NH_4 in der Biogasanla-

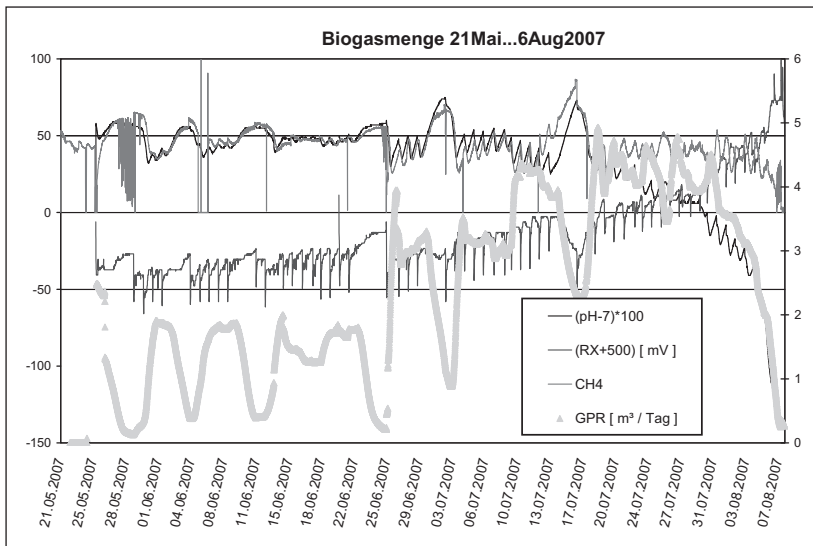


Abb. 6: Die gesammelten online Prozessdaten des 1 m^3 Biogasreaktors in Nordhausen. Die Gasmenge GPR nahm bis 31. Juli zu, obwohl der pH-Wert bereits zwei Wochen vorher abfiel (zweitoberste Kurve). In der Versuchsreihe mit Gerstenschrot ist infolge der starken Pufferung durch die Schweinegülle das Übersäuern des Vergärungsprozesses am Verlauf der Parameter pH-Wert (Fermenter) und CH_4 -Anteil (Biogas) nicht besonders deutlich sichtbar.

Der Anstieg der Fettsäure-Werte FOS auf über 14.000 ppm im August, welcher den Abfall des pH-Werts verursachte, ist hier nicht zu sehen, dafür in Abb. 5. Das lediglich als Kontrollwert mitefaste Redoxpotenzial RX nahm kontinuierlich um insgesamt etwa $+100\text{ mV}$ zu (2te Kurve von unten), mehr oder weniger parallel zum Verlauf der Fettsäuren, um dann bei der Übersäuerung Ende Juli etwas steiler anzusteigen. Der CH_4 -Anteil im Biogas (oberste Kurve) nahm nur geringfügig seit dem 17. Juli ab.

ge der van Asten-Schweineaufzuchtanlage in Nordhausen) blieb der pH-Wert anfangs ziemlich konstant, Abb. 5. Erst nach Erhöhung der Beladungsrate OLR auf $6,3 \text{ kg TS / (m}^3 \cdot \text{d)}$ fiel der pH-Wert ab 17. Juli ständig ab. Die GPR (Abb. 6) stieg aber noch weiter an. Daher ist die absolute Gasproduktion GPR ($\text{m}^3 \text{ Biogas pro m}^3 \text{ Reaktorflüssigkeit}$) hier kein aussagekräftiger Prozessparameter – auch wenn andere, einfache Regelstrategien von Biogasanlagen darauf zurückgreifen (z. B. Pullamanapallil et al. 1998). Die GPR nahm noch zu, als die Säure-Werte bereits auf einige 1000 ppm geklettert waren (Abb. 5 und 6). Also kann nur die spezifische GPR (GPR/OLR) als Steuerparameter benutzt werden, nebst pH und CH_4 .

Es soll erwähnt werden, dass durch die tägliche Substratzufuhr vermutlich jeweils eine geringe Menge Sauerstoff mit eingeschleppt wurde, die sich dann evtl. beim Redoxpotenzial durch tägliche Schwankungen von 30 mV bemerkbar machte (Abb. 6). Auch bei der Vergärung von Zuckerrübensilage wurde mit erhöhter OLR ein Anstieg des Redoxpotenzials beobachtet, aber dieser Parameter wurde dort ebenfalls zur Prozesssteuerung als ungeeignet erachtet (Abb. 7 und 8 sowie unveröffentlichte Ergebnisse).

5 Vergärungen mit Rübensilage als Monoinput (pH 3,3 – 3,4, ohne jegliche Gülle oder Branntkalk), um eine Fuzzy-Logik-Regelung aufzubauen

Zur Entwicklung der Fuzzy-Logik-Regelung liefen an der HAW Hamburg im Vorfeld kontinuierliche Versuche mit Futter- und Zuckerrüben in 6 Reaktoren non-stop über 6 Jahre, wobei verschiedene Temperaturen von 37, 45, 55, 60 und 65 °C durchgetestet wurden. Die darauf aufbauenden Dauerversuche geschahen bei 42 °C und 60 °C. Alle online Messparameter wurden lückenlos für die gesamte Versuchsperiode mit Hilfe des Graphikprogramms "Origin" dokumentiert (Scherer et al. 2003, Scherer 2005, 2006).

Während der langfristigen Versuchsperiode wurde keine Gülle oder kommunaler Faulschlamm den Reaktoren zugegeben, so dass der NH_4 -Gehalt des Reaktors von 2.000 ppm auf 250 – 350 ppm sank. Der Prozess der Ausverdünnung von Gülle und Faulschlamm dauerte ungefähr zwei Jahre, obwohl der Reaktor drei Mal am Tag für 5 Minuten mit 250 rpm (Umdrehungen pro Minute) komplett umgerührt wurde. Es ermöglichte eine mikrobiologische Population, die direkt von der Rübensilage ausging

und nicht von Nährstoffen oder mikrobiellen Faktoren der Impfkultur. Nur so lassen sich „echte“ Gaserträge des Inputmaterials bestimmen.

Die Laborbiogasreaktoren liefen mit FLC Regelung über mehr als 3 Jahre absolut stabil und ermöglichten eine Hochdurchsatzvergärung von über 14 kg VS/(m³·d) OLR-Beladung, (Scherer 2005, 2006). Die Automatisierung unter LabVIEW wurde ausführlich dokumentiert (Dobler et al. 2002).

Die Abbildungen 7–9 sollen als Ergebnis die Nützlichkeit des aufgebauten FLC Prozessleitsystems während eines Substratwechsels (Abb. 7 und 8) und während eines künstlichen Temperaturwechsels (Abb. 9) demonstrieren. Die Fermentationsdiagramme sind in Origin® dargestellt, das mehrere y-Achsen in einem Diagramm aus einer Excel-Tabelle ermöglicht. Auf dem unteren Teil der Abbildungen 7 und 8 sind die Kurven von HRT und den flüchtigen organischen Fettsäuren dargestellt (FOS bzw. = VFA, offline gemessen). In der Mitte der Abbildungen 7 und 8 sind die online gemessenen Parameter pH, CO₂ und Redoxwert aufgeführt. Die Diagramme im oberen Bildteil zeigen die OLR als VS/(m³·d) und die spec.GPR-Werte in NI (Normliter) pro Gramm VS und Tag (VS = oTS). Weiterhin ist im oberen Bildteil die über die FLC geregelte „OLR added“ in % aufgeführt. Nach jeder Substratzugabe im Intervall von 8 Stunden wurde die Substratmenge von der FLC individuell berechnet und auf die vorherige Substratzugabe in % bezogen, wobei das Min-Max-Fenster der OLR per Erfahrung vorgegeben wurde. Das Fenster erstreckte sich hier zwischen 10 und 130 % der zuvor zugegebenen Substratmenge, s. Abb. 7 und 8, Diagramm rechts oben.

In Abbildung 7 sind die abgespeicherten Messparameter eines Laborbiogasreaktors (einstufig) der Prozessperiode 1.102 – 1.142 d (d = Tage) dargestellt. Am Reaktortag 1.067 musste die Futterrübensilage mit Blatt (1 + 1 Verdünnung mit Wasser, pH 3,3) gegen Zuckerrübensilage ohne Kopf und Blatt (pH 3,4) gewechselt werden. Dies verursachte eine dramatische Änderung des Fermentationsverhaltens, da fast alle Prozessparameter instabil wurden. Dabei sank der pH-Wert des Reaktorinhalts allerdings in drei Wochen lediglich von pH 7,25 auf pH 6,9 (Abb. 7). Dies war offenbar die Folge des Substratwechsels. Da der pH-Wert des Reaktors sich in den 3 Wochen aber nur wenig nach unten bewegte, wurde am Anfang gedacht, es sei ein Fehler mit der pH Elektrode aufgetreten. Die schlechtere Alkalinität des neuen Substrates ergab jedoch eine plausible Antwort für den beobachteten, stetigen Abfall des pH-Wertes, Abb. 7.

Das neue Substrat, die Zuckerrübensilage, hatte quasi denselben sauren pH-Wert wie FBS, der höhere Zuckergehalt war aber nur etwa zur Hälfte vergoren. Außerdem besaß das neue Substrat nur etwa 3.000 – 4.000 ppm CaCO_3 -Äquivalente in der Reaktorflüssigkeit, das entsprach in etwa 50 – 75 % der Pufferkapazität von Futterrüben mit Blatt (4.000 – 6.000 ppm CaCO_3 -Äquivalente). Deshalb sank der zuvor stabile pH-Wert 7,25 trotz der über FLC geregelten Substratzugaben permanent ab. Speece geht davon aus, dass solch saure Flüssigkeiten oder Abwässer ohne künstliche pH-Pufferung nicht anaerob vergärt werden können, wenn nämlich die Alkalinität geringer als 6.000 ppm CaCO_3 ist (Speece 1996). Die FLC-Regelung stabilisierte dagegen offenkundig den Biogasprozess mit stark saurer Rübensilage **ohne künstliche pH Pufferung**, indem die OLR und damit die verbundene HRT ständig nachgeregelt wurden, Abbildung 7 und 8. Im Mittel wurde durch die automatisierte FLC die HRT von 7,6 Tagen auf 30–55 Tage heraufgesetzt (Zielvorgabe 10 Tage).

Der Prozess verlief bezogen auf die Prozessparameter pH, HRT und OLR zwar unruhig, war aber nicht nur stabil, die FLC erlaubte gleichzeitig eine maximale OLR und eine maximale Gasproduktion, trotz dieser abnormalen Substratwechselphase von stark saurer Futterrübensilage auf stark saure Zuckerrübensilage mit noch geringerer Pufferung.

Für diese Vergärung unter extrem sauren, theoretisch nicht möglich gehaltenen Bedingungen (Speece 1996) wurde die OLR von mehr als 10 auf 1,8 – 2,8 kg VS ($\text{m}^3 \cdot \text{d}$) automatisch abgesenkt. Trotz allem blieb der Reaktor stabil, Abb. 7.

Abbildung 8 bildet die Fortsetzung von Abbildung 7 und reflektiert ebenfalls, wenn auch bereits durch die FLC Regelung abgemildert, die Substratänderung von Futterrüben- auf Zuckerrübensilage. Parallel mit dem Substratwechsel sank die Alkalinität des Reaktors von 6.000 auf nur 3.500 ppm CaCO_3 -Äquivalente im Reaktor. In dem in Abb. 8 gezeigten Zeitfenster von 1.259 – 1.290 Tage aber war der Prozess jetzt bei dem sehr ungewöhnlichen tiefen pH-Wert von 6,3 – 6,6 angelangt und durch die FLC-Regelung stabilisiert worden, siehe mittleres Diagramm von Abb. 8. Es konnte keine vergleichbare Literatur mit so tiefem pH für die Vergärung von nachwachsender Biomasse gefunden werden. Die FLC-Regelung ermöglichte gleichzeitig einen FOS-Pegel bzw. eine Konzentration von Essigsäureäquivalenten von lediglich 500 ppm oder tiefer, Abb. 8. Die mikrobielle Population war also nicht ernsthaft geschädigt. Der Methanertrag nahm allerdings von 62 % auf 55 % ab (Scherer et al. 2003). Die HRT

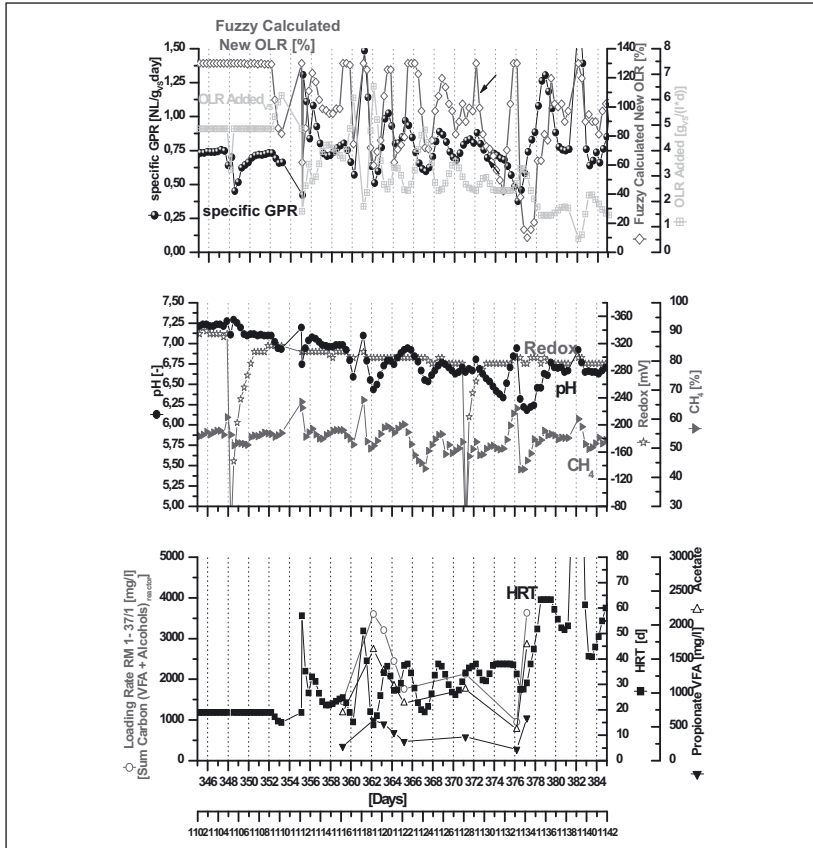


Abb. 7: Der dargestellte Methanreaktor (6 Liter) lief zur Kontrolle simultan mit zwei zusätzlichen Reaktoren, die von demselben Substrattank gespeist wurden (hier nicht dokumentiert). Die gezeigte Reaktorperiode reicht von 1-102 – 1.142 Tagen bzw. mit Fuzzy Logic Control von Tag 346 – 384. Ein Substratwechsel wurde von Futter- auf Zuckerrübe am Reaktortag 1.069 durchgeführt, der Prozess war am Tag 1.102 noch nicht stabil. Die Alkalinität ging von 6.000 auf nur 3.500 ppm CaCO_3 -Äquivalente zurück. Mit Futterrübensilage (vor Laufstag 1.069) lag die OLR zuletzt bei etwa $10 \text{ kg oTS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ bzw. hatte eine HRT von 7,6 Tagen. Der Substratwechsel verursachte anscheinend in dem Diagramm 7 die Verringerung des pH-Werts von 7,25 auf 6,9. Danach pendelte sich der pH zwischen 6,3 – 6,6 ein, der Prozess blieb erstaunlicherweise stabil, siehe als Fortsetzung Abb. 8.

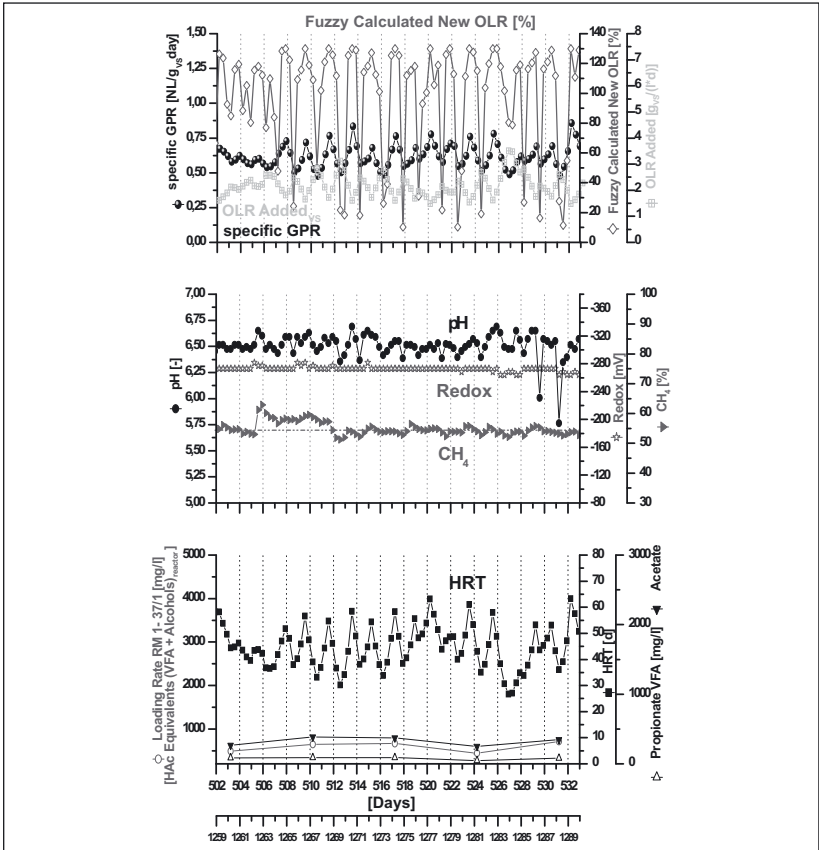


Abb. 8: Fortsetzung von Abb. 7. Die gezeigte Reaktorperiode ging von Lauftag 1.259 – 1.289 bzw. mit Fuzzy Logic Control von Lauftag 502 – 532. Die Fuzzy-Logik-Regelung garantierte vollautomatisch pro Tag eine dreimalige, jeweils neu berechnete Substratzugabe. Ab Reaktortag 1.069 d ($d = \text{Tag}$) mußte Futterrübensilage mit Blatt (FBS) gegen Zuckerrübensilage ohne Kopf und Blatt (SBS, pH 3,4) als Monoinput gewechselt werden. Parallel mit dem Substratwechsel sank die Alkalinität des Reaktors von etwa 6.000 auf nur 3.500 ppm CaCO_3 -Äquivalente. Dieser Substratwechsel verursachte offensichtlich den pH-Abfall im Reaktor von vorher 6,9 – 7,25 (Abb. 7) auf nun ungewöhnliche 6,3 – 6,6, wobei die Vergärung allerdings stabil blieb, da die FOS bzw VFA-Werte („volatile fatty acids“) sich bei lediglich 500 ppm bewegten, s. unteres Segment des Diagramms.

mit Zielstellung 10 Tage wurde über die FLC-Regelung auf 30 – 55 Tage automatisch zurückgesetzt, die FLC musste dazu permanent eingreifen. Wie man in Abbildung 8 sehen kann, schwankten die OLR- und die HRT-Werte sehr stark. Die FLC-Regelung verursachte diese Schwankungen, weil sie aufgrund der schwankenden, suboptimalen Messwerte des Reaktors eingreifen musste (automatisch). Aufgrund anderer Experimente (unveröffentlicht) war der geringere Methangehalt des produzierten Biogases typisch für Zuckerrüben ohne Kopf und Blätter (wenig siliert). Der Methanertrag ist in einem solchen Fall bei wenig silierten Zuckerrüben ohne Blätter signifikant geringer als 60 % und liegt dann im Bereich der Maisvergärung, also unter 55 % Methananteil im Biogas. Allerdings, auch die HRT beeinflusst den Methangehalt von Biogas (nicht publiziertes Ergebnis). Als eine Folge des unerwartet tiefen Methangehaltes musste die FLC-Regelung für diese neuen Bedingungen angepasst werden, was aber keinerlei Problem darstellte.

In einem weiteren Versuch, um die Wirksamkeit der FLC-Regelung zu demonstrieren, wurde mit einem ganz anderen Laborreaktor (Futtermüllensilage mit Blatt) die Reaktortemperatur ab Lauftag 495 von 37 °C auf 50 °C in 1 °C Schritten pro Tag erhöht, Abb. 9. Parallel dazu wurden die Werte für die spec.GPR, für den pH-Wert und den Methanertrag ständig schlechter. Am Reaktortag 505 verringerte die FLC-Regelung dann aufgrund der ungünstig gewordenen Prozessparameter automatisch sehr drastisch die Substratzugabe, Abb. 9. Die sinkende OLR erhöhte gekoppelt damit die HRT von 10 auf 40 Tage. Aber innerhalb von 16 Tagen ermöglichte die FLC-Regelung ganz automatisch ohne irgendwelche Zusätze die Rückanpassung an HRT-Werte von 10 – 15 Tagen, Abbildung 9. Die Störung dauerte damit nur zwei Wochen bzw. 16 Tage.

Die schwere Reaktorstörung am Lauftag 505 erfolgte nach einer langen Periode von stabiler und homogener Fermentation bis zu dem Reaktorlaufstag 495. Offenbar war in so kurzer Zeit von nur 10 Tagen für die Biogas produzierende, mikrobielle Population die Anpassungszeit zu gering und ohne FLC-Regelung wäre vermutlich die Stabilität zusammengebrochen, der Reaktor wäre hoffnungslos übersäuert gewesen.

Die HRT von 10 – 15 Tagen kann für feste Biomasse als kurz betrachtet werden, aber die kürzeste, mögliche HRT im Gleichgewichtszustand von mehreren Monaten wurde für Futtermüllensilage als 5,5 Tage erachtet (Scherer 2005, 2006).

Nach diesem „Überraschungseffekt“ der Temperatursteigerung von

37 °C auf 50 °C wurde in weiteren 1 °C Schritten pro Tag die Temperatur auf 60 °C erhöht (Abb. 9). Dies verursachte aber keine weiteren Turbulenzen, da die Biogas produzierende Population wohl mittlerweile genügend angepasst und stabil war, vgl. auch Bouskova et al. (2005).

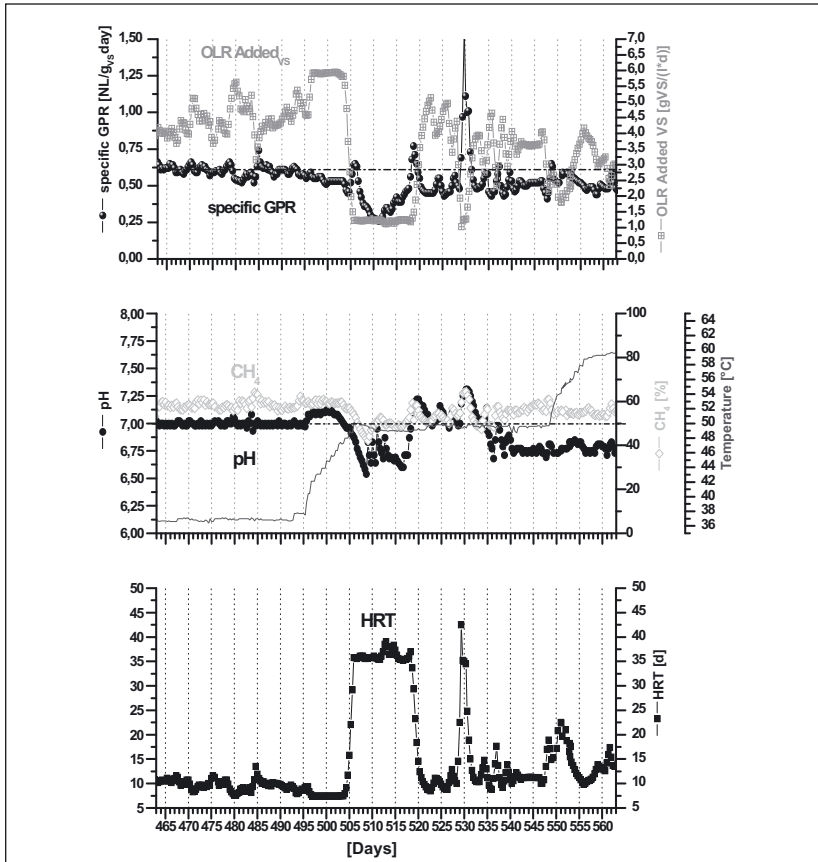


Abb. 9: Weiteres Beispiel für die Vorteile durch die entwickelte Fuzzy-Logik-Regelung (FLC). Methanbildender Reaktor „Inoc 1“. Die Besonderheit bei diesem Experiment war die Art der Beimpfung. Später wurde dieser Reaktor ausgewählt, um die Überbrückung eines Temperaturschocks am Reaktortag 504d durch die implementierte FLC-Regelung zu demonstrieren. Die FLC garantierte 3 Mal am Tag eine Substratzufuhr des Monoinputs Futterrübensilage FBS (pH 3,3).

6 Fazit

Dies ist der erste detaillierte Report für eine „Telefermentation“ zur Vergärung von nachwachsender Biomasse, in diesem Falle Gerstenschrot. Die notwendige Hard- und Software konnte installiert werden, um damit über das Internet einen Messdatentransfer von Hamburg nach Nordhausen (Thüringen) oder umgekehrt zu gewährleisten. Dies hat Pilotcharakter für jeden anderen Platz in der Welt. Der Versuchsbetrieb mit dem 1 m³ Biogasreaktor in dem August Kramer Institut in Nordhausen (anfänglich ohne FLC, d. h. ohne Fuzzy Logic Control) zeigte wie bereits in früheren Experimenten (Scherer 2005, 2006), dass im Gegensatz zur volumetrischen Gasbildungsrate nur die spezifische, auf den Input bezogene Gasbildungsrate als Regelgröße für die FLC geeignet war.

Kontinuierliche Reaktorversuche im Labormaßstab wurden an der HAW Hamburg mit stark saurer, nicht gepufferter Rübensilage (pH 3,3–3,4) und vollautomatischer Substratzufuhr über mehr als 3 Jahre im Vorfeld durchgeführt, um eine dafür optimal geeignete Fuzzy-Logik-Regelung zu entwickeln. Es war damit eine stabile Vergärung mit FOS-Werten unter 500–1.000 ppm möglich. Die drei kommerziell leicht verfügbaren Messparameter pH, CH₄ and spezifische Gasbildungsrate spec. GPR wurden kombiniert. Dieses Regelprinzip konnte patentiert werden.

Mit dieser Kombination an Regelgrößen und unter Verwendung der Fuzzy Logicregelung konnten alle wichtigen Regelapplikationen für einen Vergärungsreaktor durchgeführt werden. Das einwandfreie Funktionieren einer FLC-Regelung wurde am Beispiel eines plötzlichen Substratwechsels und bei einem Temperaturschock demonstriert. Die FLC ermöglicht ausserdem hohe Raumzeitausbeuten mit einer OLR von über 14 kg oTS/(m³·d) bei einer HRT von 6,5 Tagen, wie bereits zuvor gezeigt (Scherer 2005, 2006). Als ergänzend hilfreich zur Alarmvorsorge erwies sich ein vorfixierter HRT-Wert mit Min-/Maxeinstellung der OLR.

7 Danksagungen

Die Autoren möchten sich für die technische Unterstützung vor allem bei Nils Scharfenberg, Christian Rösner und Monika Unbehauen bedanken. Die Autoren möchten außerdem ihre tiefe Dankbarkeit der FNR (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.) für die finanzielle Unterstützung durch das Förderprojekt FKZ 220 10405 ausdrücken.

8 Literatur

- Ahring, B.K., Sandberg, M., Angelidaki, I. (1995) Volatile fatty-acids as indicators of process imbalance in anaerobic digesters. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 43: 559 – 565.
- Banks, C.J., Humphreys, P.N. (1998) The anaerobic treatment of a lingo-cellulosic substrate offering little natural pH buffering capacity. *Wat. Sci. Tech.* 38 (4-5): 29 – 35.
- Batstone D.J., J. Keller, I. Angelidaki, S.V. Kalyuzhnyi, S.G. Pavlostathis, A. Rozzi, W.T.M. Sanders, H. Siegrist and V.A. Vavilin (2002), *The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1)*. *Wat. Sci. Tech.*, 45(10)65 – 73.
- Boscolo, A., Mangiacavchi, C., Drius, F., Rongione, F., Pavan, P. and Cecchi, F. (1993) Fuzzy control of an anaerobic digester for the treatment of the organic fraction of municipal solid waste (MSW). *Wat. Sci. Tech.* 27 (2): 57 – 68.
- Bouskova, A., Dohanyos, M., Schmidt, J.E., Angelidaki, I. (2005) Strategies for changing temperature from mesophilic to thermophilic conditions in anaerobic CSTR reactors treating sewage sludge. *Wat. Res.* 39: 1481 – 1488.
- Dobler, S., Rohardt, S. and Scherer, P.A. (2002) Messdatenerfassung und automatische Dosiereinrichtung von Feststoffen unter LabVIEW für eine hochinstrumentierte Labor-Biogasanlage In: *Technische Systeme für Biotechnologie und Umwelt*, D. Beckmann (ed.), IBA e.V., Heiligenstadt, pp. 297 – 313.
- Guwy, A. J., Hawkes, F. R., Wilcox, S. J. and Hawkes, D. L. (1997) Neural network and on-off control of bicarbonate alkalinity in a fluidised-bed anaerobic digester. *Wat. Res.*, 31, 2019 – 2025.
- Holubar, Z, L., Hager, M. Fröschl, W., Radak, Z. and Braun, R. (2003) Start-up and recovery of a biogas-reactor using a hierarchical neural network-based control tool. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78: 847 – 854.
- Liu, J., Olsson, G., Mattiasson, B. (2004) Control of an anaerobic reactor towards maximum biogas production. *Wat. Sci. Tech.* 50 (11): 189 – 198.
- Müller, A., Marsili-Libelli, S., Aivasidis, A., Lloyd, T., Kroner, S. and Wandrey, C. (1997) Fuzzy Control of disturbances in a wastewater treatment process. *Wat. Res.*, 31(12), 3157 – 3167.
- Murnleitner, E., Becker, T. M. and Delgado, A. (2002) State detection and control of overloads in the anaerobic wastewater treatment using Fuzzy logic. *Wat. Res.*, 36, 201 – 211.
- Jarvis, A., Nordberg, A., Mathisen, B., Svensson, B.H. (1995) Stimulation of conversion rates and bacterial activity in a silage-fed two-phase biogas process by initiating liquid recirculation. *Antonie van Leeuwenhoek* 68: 317 – 327.
- Nordmann, W. (1977) Die Überwachung der Schlammfäulung. Informationen für das Betriebspersonal. 3/77, Beilage zur Korrespondenz Abwasser.
- Pind, P.F., Angelidaki, I., Ahring, B.K., Stamatelatou, K., Lyberatos, G. (2003) Monitoring and control of anaerobic reactors. In: *Biomethanation II* (ed. T. Scheper, B.K. Ahring), pp. 135 – 182, Springer Publisher Berlin, Heidelberg, New York.
- Punal, A., Rodriguez, J., Franco, A., Carrasco, E.F., Roca, E., Lema, J.M. (2001) Advanced monitoring and control anaerobic wastewater treatment plants: diagnosis and supervision by a fuzzy-based expert system. *Wat. Sci. Tech.* 43 (7): 191 – 198.

- Pullammanappallil, P.C., Svoronos, S.A., Chynoweth, D.P., Lyberatos, G. (1998) Expert system control of anaerobic digesters. *Biot. Bioengin.* 58: 13 – 22.
- Rieger, C., Weiland, P. (2006) Prozessstörungen frühzeitig erkennen. *BiogasJournal* 4/06:18 – 20.
- Scherer, P.A. (1989) Biogastechnik: Grundlagen und Besonderheiten der anaeroben Prozeßführung. In: *Biogas-Anaerobtechnik in der Abfallwirtschaft* (K.-J. Thomé-Kozmiensky, Hrsg.), S. 49 – 84, EF-Verlag, Berlin/ Neuruppin.
- Scherer, P.A. (2001) Mikrobiologie der Vergärung von festen Abfallstoffen. In: *Biologische Behandlung organischer Abfälle* (P. Kämpfer, W. Weiffenels, Hrsg.), S. 45 – 80, Springer Verlag, Heidelberg.
- Scherer, P.A., Dobler, S., Rohardt, S., Looock, R., Büttner, B., Nöldeke, P. and Brettschuh, A. (2003). Continuous biogas production from fodder beet silage as sole substrate. *Wat. Sci. Technol.*, 48: 229 – 233.
- Scherer, P. (2005) Stabile und hohe Raumzeitausbeuten bei der Vergärung von Rübensilagen mit einer Fuzzy Logic-Regelung. In: 14. Symposium Bioenergie, 328 – 335, ISBN 3-934681-42-5, OTTI e.V., Nürnberg.
- Scherer, P. (2006) Rüben liefern Messdaten: Kombinierte Messtechniken und Softwarelösungen. *Biogas Journal* 1/06: 12 – 16.
- Scherer, P. (2007) Operating analytics of biogas plants to improve efficiency and to ensure process stability. In: *Progress in Biogas Stuttgart-Hohenheim*, p. 77-84, ed. by IBBK, Kirchberg, 2007 (ISBN 978-3-940706-00-3).
- Speece, R.E. (1996) *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters* (chapter 8). Archae Press, Nashville, TN, USA.
- Steyer, J.-P., Rolland, D., Bouvier, J.-C. and Moletta, R. (1997) Hybrid Fuzzy neural network for diagnosis-application to the anaerobic treatment of wine distillery wastewater in a fluidized bed reactor. *Wat. Sci. Tech.*, 36 (6/7): 209 – 217
- Steyer, J.P., Bernard, O., Batstone, D.J., Angelidaki, I. (2005) Lessons learnt from 15 years of ICA in anaerobic digesters. *IWA Instrumentation Control & Automation Conference (ICA 2005)*, Pusan, Korea, vol. 1, pp. 267 – 276.
- Weiland P. (2006). Biomass digestion in agriculture: a successful pathway for the energy production and waste treatment in Germany. *Engineering in Life Sciences* 6(3): 302 – 309.
- Weiland, P. (2007) Erste Ergebnisse aus dem Bundesmesmessprogramm II zur Anlagentechnik, Substratbewirtschaftung, Betriebsweise und Problemen von NawaRo-Anlagen. In: *Biogas im Wandel*, 16th annual conference of the German Biogas Association (www.biogas.org), p.113 – 122, Publisher Biogas Association, Freising, Germany.

Anschrift der Autoren:

*Prof. Dr. P. Scherer, S. Ergun, O. Schmidt
Hochschule für Angewandte Wissenschaften (HAW)
Forschungsschwerpunkt Lifetec Process Engineering
Lobrügger Kirchstr. 65, 21033 Hamburg-Bergedorf
E-Mail: paul.scherer@ls.haw-hamburg.de*

*J. Löffelholz, J. Henning-Jacob, Prof. Dr. G.-R. Vollmer
Fachhochschule Nordhausen
Fachbereich Ingenieurwissenschaften
August-Kramer-Institut (AKI)
Weinberghof 4, 99834 Nordhausen
E-Mail: aki@fh-nordhausen.de*

Eignung des Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM 1) zur Prozesssteuerung landwirtschaftlicher Biogasanlagen

*M. Wichern, M. Lübken, K. Koch, T. Gehring, H. Horn
Technische Universität München*

*K. Fischer, M. Schlattmann, A. Gronauer
Bayrische Landesanstalt für Landwirtschaft*

1 Einleitung

Die Funktionstüchtigkeit einer Anaerobanlage zur Vergärung landwirtschaftlicher Substrate wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Wesentlich sind u. a. die Qualität und Quantität des zugeführten Substrats sowohl im Rahmen der täglichen Fütterung aber auch über den Wochen- und Jahresverlauf. Durch qualifizierte Mess-, Steuer- und Regelkonzepte ist im Hinblick auf diese zeitlich variierenden Randbedingungen u. a.

- eine erhöhte Methanbildungsrate,
- eine optimierte Substratabbauleistung,
- aber auch die Minimierung der betrieblichen Kosten (Energie und Chemikalien)

sicherzustellen.

Um belastbare Aussagen über den aktuellen Betriebszustand eines Anaerobreaktors treffen zu können, sind zum einen aussagekräftige Parameter nötig, die in der Lage sind, eine entsprechende Zustandsänderung zeitnah anzuzeigen. Andererseits kommen aber nur jene Parameter in Frage, die zügig und mit vertretbarem Aufwand analysiert werden können. Durch sie sind Rückschlüsse auf einen zukünftigen Anlagenbetrieb bzw. eine günstige Substratzufuhr zu schließen. Falls Messdaten nicht beständig und zeitnah über längere Zeiträume erhoben werden können, bieten sich zur Erhöhung des Prozessverständnisses und für Prognoserechnungen mathematische Modelle an. Das Anaerobic Digestion Model

No. 1 (BATSTONE et al., 2002) wurde mit dem Ziel der Allgemeingültigkeit entwickelt und erzielt für unterschiedliche Substrate nach einer genauen Modellkalibrierung gute Simulationsergebnisse. So können beispielsweise der Gasertrag und kritische Zustände bei erhöhter Raumbelastung vorhergesagt werden.

2 Das Anaerobic Digestion Model No. 1

Für die dynamische Simulation der anaeroben Verfahrenstechnik wird für die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen das 2002 vorgestellte Anaerobic Digestion Model No. 1 (BATSTONE et al., 2002) der IWA verwendet. Mathematische Modelle, die den anaeroben Abbau beschreiben, liegen jedoch in großer Zahl vor. Im Rahmen einer Literaturstudie von PRAUSE (1997) wurden etwa 70 Modelle zusammengestellt und hinsichtlich der betrachteten Verfahrenstechnik gegliedert. Die Mehrzahl der Modelle wurde für volldurchmischte Reaktoren entwickelt. Es liegen aber auch Modelle für Wirbelschicht-, UASB-, Festbett- und Hybridreaktoren sowie für andere zweistufige Verfahrenstechniken vor. Nachteil der beschriebenen Ansätze sind die Vielzahl der nötigen Eingangsgrößen und die begrenzte Anwendbarkeit der Modelle auf andere Verfahrensweisen oder Substrate.

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 Dissoziationsgleichgewichte 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

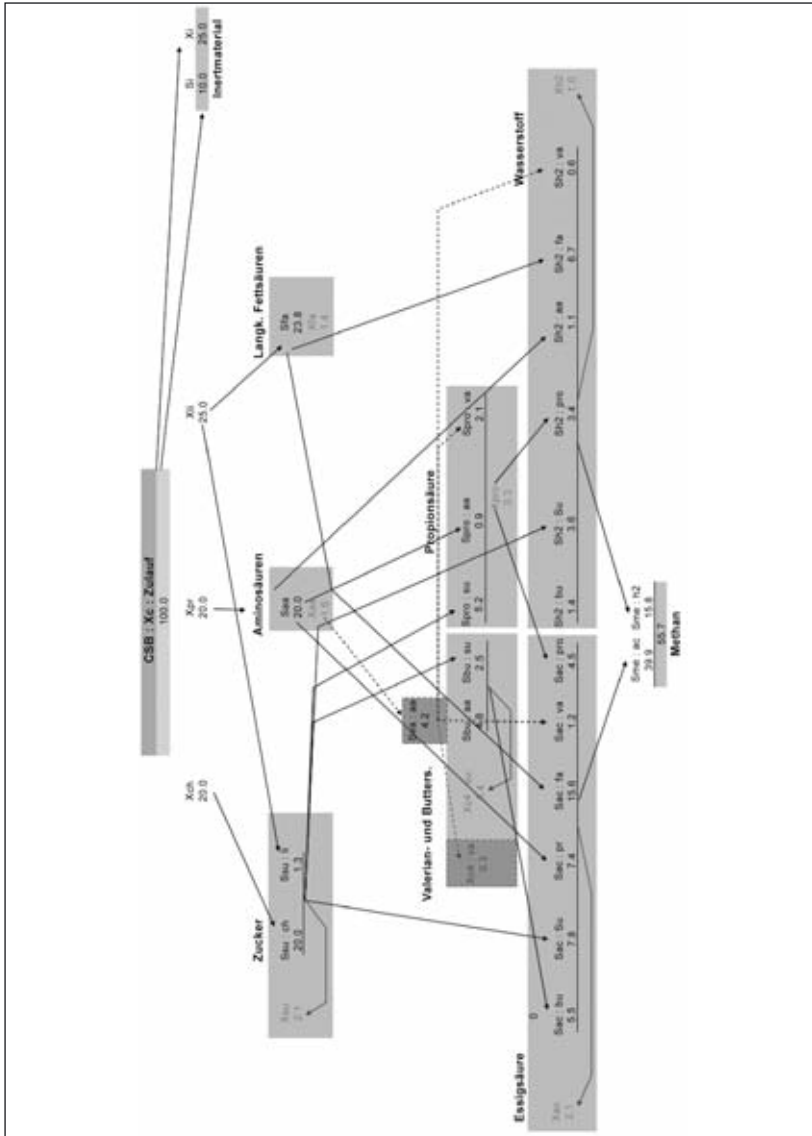


Abb. 1: CSB-Abbaupfad(Rindergülle) im ADM 1 (aus WICHERN, 2007) für 100 kg CSB/d)

von Anlagen eingesetzt werden. Neben der CSB- und Stickstoffbilanz wird auch eine Kohlenstoffbilanz berücksichtigt, die u.a. maßgebend für die Berechnung der ausgestrippten Menge von CO_2 ist. Exemplarisch wird der im Modell mit Differentialgleichungen beschriebene CSB-Abbau skizziert (Abbildung 1). Für die durchgeführten Berechnungen wurden die Programme AQUASIM (REICHERT, 1998) und SIMBA 4.2 (2005) verwendet.

3 Beispiele der dynamischen Modellierung landwirtschaftlicher Biogasreaktoren

3.1 Vergärung von Maissilage

Das Abbauverhalten von Maissilage in Monofermentation unter mesophilen Prozessbedingungen wurde in einer halbtechnischen Versuchsanlage unter variierender organischer Raumbelastung untersucht. Das Verfahrensschema bestand aus einem liegenden Pfpfenstromfermenter mit einem Volumen von 240 Litern und einem stehenden Nachgärer mit einem Nutzvolumen von 600 Litern. Die Gasproduktion und die Zusammensetzung des produzierten Biogases wurden kontinuierlich bestimmt und aufgezeichnet. Für den liegenden Fermenter bestand zudem die Möglichkeit, sowohl die Gasproduktion als auch die Gaszusammensetzung an 4 verschiedenen Stellen in Längsrichtung zu messen. Hierzu wurde der Fermenter mit vier einzelnen Gasdomen ausgestattet. Der liegende Fermenter wurde einmal täglich mit einer Maische aus Maissilage und Fermenterinhalt aus dem Nachgärer (Gärrestrückführung) gefüttert. Die verwendete Maissilage hatte einen durchschnittlichen Trockensubstanzgehalt von 35 % (bezogen auf die Frischmasse) und einen durchschnittlichen organischen Trockensubstanzgehalt von 95 % (bezogen auf die Trockenmasse). Für den liegenden Fermenter konnte ein Abbaugrad des organischen Materials von über 80 % erzielt werden. Die tägliche Gasproduktion lag bei einer durchschnittlichen organischen Raumbelastung von $2 \text{ kg}_{\text{oTS}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ zwischen 110 L/d (zweiter Gasdom) und 70 L/d (vierter Gasdom). Die durchschnittliche Biogasproduktion des gesamten Fermenters betrug 350 L/d bzw. $600 \text{ L}/(\text{kg}_{\text{oTS}})$. Für die Simulation wurde der liegende Fermenter in vier einzelne Kompartimente entsprechend der Messanordnung unterteilt. Abbildung 2 zeigt den Vergleich zwischen gemessener und simulierter Trockengasproduktion für Kompartiment 1.

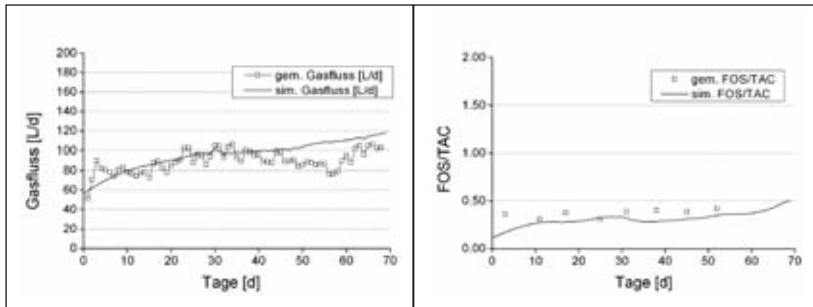


Abb. 2: Messdaten und Simulationsergebnisse für den Trockengasfluss und das FOS/TAC-Verhältnis bei anaerober Behandlung von Maissilage

Abbildung 2 zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen Messdaten und Simulationsergebnissen. Abweichungen ergeben sich ab dem 45. Versuchstag. Die Ursache lag in der Verwendung einer neuen Charge Maissilage. Hier musste offensichtlich erst eine Adaption der Biomasse an das neue Substrat erfolgen, um wieder einen stabilen Gasertrag zu erreichen. Ab dem 63. Versuchstag lagen die Messwerte wieder im Bereich der Simulationsergebnisse. Trotz der Komplexität des ADM1 enthält das Modell keine mathematischen Terme zur Berücksichtigung mikrobiologischer Adaption an sich neu einstellende Umweltbedingungen.

Die Stabilität einer landwirtschaftlichen Biogasanlage wird in der Praxis häufig über den FOS/TAC-Wert, das Verhältnis flüchtiger organischer Säuren (FOS) zum anorganischen Kohlenstoff (TAC- stellvertretend für die Pufferkapazität) beurteilt. Abbildung 2 zeigt den Vergleich zwischen simuliertem und gemessenem FOS/TAC. Hier zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung. Die grundsätzliche Eignung des ADM1 zur Prozesssteuerung über den Parameter FOS/TAC ist demnach gegeben. Eine abschließende Beurteilung sollte jedoch auch kritische und vor allem Überlastungszustände einschließen. Dieses ist Gegenstand eines momentan laufenden Forschungsprojektes am Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft der Technischen Universität München (gefördert durch die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. – FKZ 22011905).

3.2 Vergärung von Grassilage

Im Folgenden werden die Simulationsergebnisse unbehandelt silierten Grasschnitts vorgestellt. Die Messdaten, die Grundlage der Berechnungen waren, stammen vom Institut für Landtechnik und Tierhaltung der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft. Untersucht wurden zwölf 36-Liter-Fermenter, die mit unbehauelter Grassilage und mit durch Siliermittel vorbehandelter Grassilage gefüttert wurden. Die Reaktoren wurden unter mesophilen (38 °C) und thermophilen Bedingungen (55 °C) betrieben und mit Raumbelastungen von 0,5 – 3 kg_{oTS}/(m³·d) diskontinuierlich gefahren, nachdem die entsprechende Gärrestmenge für einen konstanten Füllstand des Reaktors abgezogen wurde. Der pH-Wert war mit 8,1 relativ konstant. Die Gasproduktion lag bei bis zu 30 L/d, wenn die genannten maximalen Raumbelastungen gefahren wurden.

Nachfolgend finden sich Ergebnisse der TS-Ablaufmengen und der organischen Säuren, die mit dem ADM 1 nachgebildet wurden.

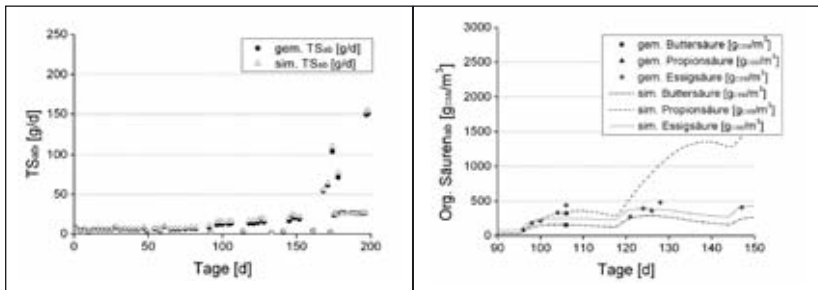


Abb. 3: Messdaten und Simulationsergebnisse für die TS-Fracht und die organischen Säuren bei anaerober Behandlung von unbehauelter Grassilage

Wie anhand der Abbildungen zu sehen, gelingt die Modellierung der TS-Fracht und des pH-Wertes im Reaktor sehr gut. Beim Gasfluss (nicht dargestellt) zeigte sich, dass das ADM 1 bei Raumbelastungen ab 2,5 kg_{oTS}/(m³·d) schon eine partielle Hemmung des Prozesses und eine Anreicherung organischer Säuren errechnet. Das Modell schätzt den Prozess also pessimistischer ein, als dieser in der Realität tatsächlich verlaufen ist.

3.3 Vergärung von Substraten aus der Viehwirtschaft

Die Simulationen zur Behandlung tierischer Exkreme wurden auf Grundlage der in SCHLATTMANN et al. (2004) beschriebenen Messdaten des Instituts für Landtechnik und Tierhaltung der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft durchgeführt. Ein 3.500-Liter-Rührkessel-Fermenter wurde diskontinuierlich mit flüssiger Gülle aus der Rinderzucht und TMR (Total Mixed Ratio) für Kühe beschickt und bei 38 °C mesophil betrieben. Die Aufenthaltszeit des Substrats lag im volldurchmischten Reaktor bei etwa 21 Tagen, wobei ein weitgehend konstanter Füllstand im Reaktor von etwa 2.900 bis 3.000 Litern sichergestellt wurde. Der Reaktor wurde täglich außer am Wochenende beschickt und jede halbe Stunde für 10 Minuten gerührt. Der Zulaufvolumenstrom betrug im Mittel 136 Liter pro Tag, die CSB-Zulaufkraft lag bei 12,2 kg/d. Der CSB im Ablauf war um etwa 30–35 % gegenüber dem Zulauf-CSB reduziert. Die Trockengasproduktion lag bei Betriebstemperatur des Reaktors bei 3,65 m³ Gas/d, der pH-Wert im Reaktor war mit 7,6 relativ konstant. Genauer vorgestellt werden hier nur die Ergebnisse der Gasproduktion und der Gaszusammensetzung. Nachfolgend finden sich die Simulationsergebnisse für die Trockengasmenge bei Betriebstemperatur und die Gaszusammensetzung.

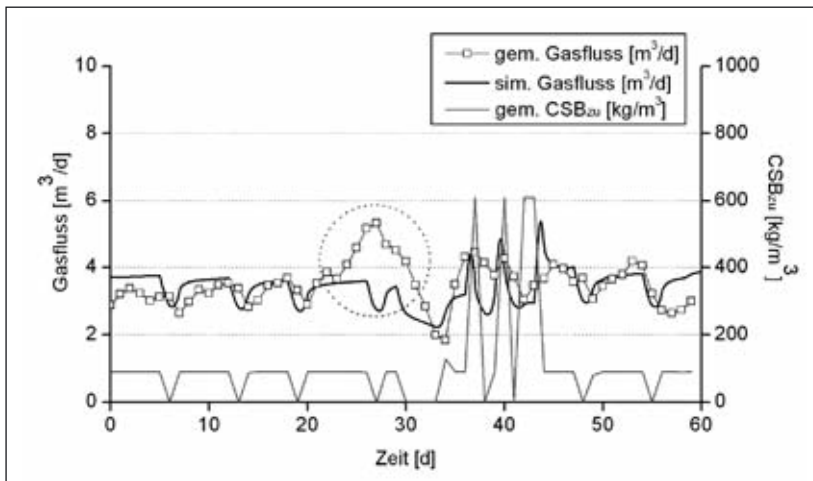


Abb. 4: Messdaten und Simulationsergebnisse für den Gasfluss bei anaerober Behandlung von Rindergülle

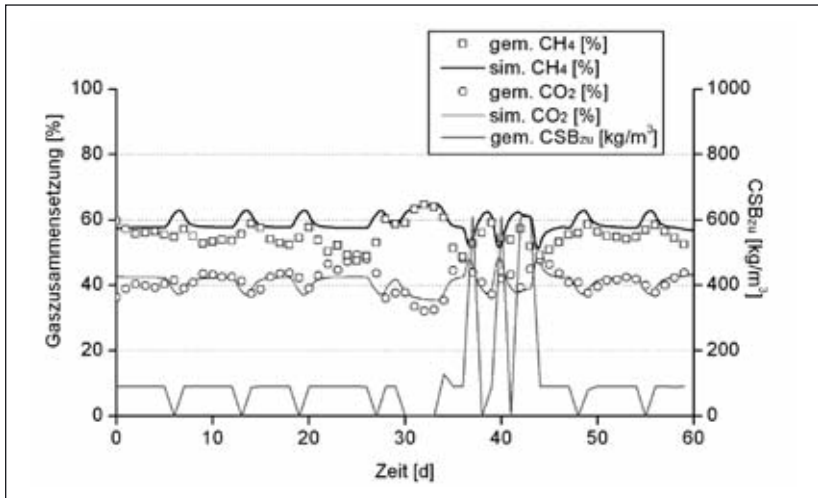


Abb. 5: Messdaten und Simulationsergebnisse für die Gaszusammensetzung bei anaerober Behandlung von Rindergülle

Grundsätzlich wird sowohl der Gasfluss als auch die Gaszusammensetzung mit dem ADM 1 gut vorhergesagt. Abweichungen gibt es beim Gasfluss im Simulationszeitraum zwischen dem 25. und 30. Tag. Der gemessene Gasfluss liegt deutlich über den Simulationsergebnissen. Grundsätzlich ist bei gleich bleibender Betriebsweise des Reaktors davon auszugehen, dass die CSB-Zulaufkonzentration ebenso erhöht gewesen sein muss, wenn der Gasfluss ansteigt. Das spiegeln die Messdaten der Zulaufkonzentration nicht wieder. Die Messdaten der Gaszusammensetzung mit erhöhten CO_2 -Anteilen im Gas deuten jedoch ebenso auf erhöhte Substratzulaufkonzentrationen hin. Letztendlich kann die Messdatenfrage anhand der Modellrechnungen nicht eindeutig geklärt werden, es erscheint aber wahrscheinlich, dass in diesem Zeitraum erhöhte Substratzulaufkonzentrationen vorlagen.

4 Kalibrierung und Sensitivität biochemischer Parameter

4.1 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:

Tab. 1: Messwerte zur Charakterisierung der Zulaufsubstrate

Parameter	Einheit	Mischsubstrat		Maissilage	Grassilage
		Rindergülle	TMR		
CSB	[kg/m ³]	76	609	385	440
pH	[-]	7,4	4,9	3,9	4,6
NH ₄ -N	[mg/L]	2289	1345	630	1085
Rohprotein	[% TS]	12,2	19,2	8,7	15,1 ⁽¹⁾
Rohfett	[% TS]	4,3	2,6	2,4	1,5 ⁽¹⁾
Rohfaser	[% TS]	17,79	17,21	18,1	31,9 ⁽¹⁾

⁽¹⁾ aus SPECKMAIER et al. (2005)

Die Messwerte von Rohprotein und Rohfett (Tabelle 1) können direkt verwendet werden, um die Zulauffraktionierung des partikulären CSB festzulegen. Für die Bestimmung der Inertfraktion XI im Modell sind zudem Messdaten zu Lignin (ADL) sowie der abgebauten Cellulose (ADF-ADL) wünschenswert. Der Anteil von Kohlenhydraten kann über die Messdaten zur Rohfaser, den stickstofffreien Extraktstoffen und dem inerten CSB abgeschätzt werden. Wenn, wie bei den hier beschriebenen Daten, von Mais- und Grassilage im Zulauf die Frischmasse ausgewogen wird, sind unbedingt oTS-Gehalte bzw. CSB-Gehalte zu messen. Für die untersuchten Substrate liegen die CSB/oTS-Werte im Zulauf zwischen 1,3 – 1,55 g_{CSB}/g_{oTS}. Sofern im Rahmen der Charakterisierung der Frischmasse bzw. des flüssigen Zulaufsubstrates auch einzelne Säuren quantifiziert werden, können diese direkt in die gelösten Zulauffraktionen des

ADM 1 eingelesen werden. Messdaten zum pH-Wert des Zulaufsubstrates sollten mit dem errechneten pH-Wert im ADM 1 auch für den Zulauf abgeglichen werden.

Tab. 2: Zulauffraktionierung der gesamten CSB-Fraktion im ADM 1 nach Desintegrationsschritt unter Berücksichtigung der Messdaten der gelösten CSB-Anteile für die untersuchten Substrate

Parameter	Einheit	Rindergülle	Maissilage	Grassilage
S_I	% CSB	5,7	2,5	2,5
S_{ac}	% CSB	0,0	1,3	2,3
S_{fa}	% CSB	0,8	0,0	0,0
S_{su}	% CSB	10,8	0,0	0,0
S_{aa}	% CSB	2,7	0,0	0,0
X_I	% CSB	22,7	7,0	32,6
X_{PR}	% CSB	10,9	9,2	14,4
X_{LI}	% CSB	3,2	2,5	1,4
X_{CH}	% CSB	43,2	77,5	46,9

4.2 Kalibrierte Parametersätze

Nachfolgend sind die biochemischen Parameter, die sich aus der Kalibrierung des ADM 1 ergaben für die drei untersuchten landwirtschaftlichen Substrate tabellarisch zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass im ADM 1 eine Kalibrierung ohne die Anpassung zahlreicher Parameter realisierbar ist.

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

Parameter	Einheit	Mais-silage	Gras-silage	Rinder-gülle	Prozess
Hydrolyse & Desintegration					
k_{dis}	d^{-1}	–	–	0,05	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	0,02	Decayrate der Biomassen
K_{S,NH_3}	$kMol\ m^{-3}$	1×10^{-4}	1×10^{-4}	1×10^{-4}	Halbsättigungskonzentration NH_3
$pH_{ULacet/acid}$	–	5,5	5,5	5,5	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	30	Aufnahmerate
$K_{S,su}$	$kg_{CSB}\ m^{-3}$	0,5	0,5	0,5	Halbsättigungskonzentration
Y_{su}	$g_{CSB}g_{CSB}^{-1}$	0,10	0,10	0,10	Ertragskoeffizient
Aminosäurefermentation					
$k_{m,aa}$	$g_{CSB}g_{CSB}^{-1}d^{-1}$	50	50	50	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
Fettsäureoxidation					
$k_{m,fa}$	$g_{CSB}g_{CSB}^{-1}d^{-1}$	6	6	6	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					
$k_{m,c4+}$	$g_{CSB}g_{CSB}^{-1}d^{-1}$	20	20	20	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^{-5}	$0,75 \times 10^{-7}$	1×10^{-5}	Inhibitionskonstante H_2

Parameter	Einheit	Mais- silage	Gras- silage	Rinder- gülle	Prozess
Oxidation Propionsäure					
$k_{m,pro}$	$g_{CSB}g_{CSB}^{-1}d^{-1}$	4	13	13	Aufnahmerate
$K_{S,pro}$	$kg_{CSB} m^{-3}$	0,3–0,1	0,3–0,1	0,3–0,1	Halbsättigungskonzentration
Y_{pro}	$g_{CSB}g_{CSB}^{-1}$	0,04	0,04	0,04	Ertragskoeffizient
$K_{I,H_2,pro}$	$kg_{CSB} m^{-3}$	$3,5 \times 10^{-6}$	$0,87 \times 10^{-7}$	$3,5 \times 10^{-6}$	Inhibitionskonstante H_2
Acetoclastische Methanogenese					
$k_{m,ac}$	$g_{CSB}g_{CSB}^{-1}d^{-1}$	4,1	6,8	3,6	Aufnahmerate
$K_{S,ac}$	$kg_{CSB} m^{-3}$	0,15	0,15	0,15	Halbsättigungskonzentration
Y_{ac}	$g_{CSB}g_{CSB}^{-1}$	0,05	0,05	0,05	Ertragskoeffizient
$pH_{UL,ac}$	–	7	7	7	Obere Grenze $pH_{Hemm,50\%}$
$pH_{LL,ac}$	–	6	6	6	Untere Grenze $pH_{Hemm,50\%}$
K_{I,NH_3}	$kMol m^{-3}$	0,0018	0,005	0,0018	Inhibitionskonstante NH_3
Hydrogenotrophe Methanogenese					
k_{m,h_2}	$g_{CSB}g_{CSB}^{-1}d^{-1}$	5	35	35	Aufnahmerate
K_{S,h_2}	$kg_{CSB} m^{-3}$	7×10^{-6}	$7,0 \times 10^{-5}$	7×10^{-6}	Halbsättigungskonzentration
Y_{h_2}	$g_{CSB}g_{CSB}^{-1}$	0,06	0,06	0,06	Ertragskoeffizient
pH_{UL,h_2}	–	6	6	6	Obere Grenze $pH_{Hemm,50\%}$
pH_{LL,h_2}	–	5	5	5	Untere Grenze $pH_{Hemm,50\%}$

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

Parameter	Einheit	Mais- silage	Gras- silage	Rinde- gülle	Beschreibung
Stöchiometrische Faktoren					
$f_{SI,xc}$	–	0,025	0,0	0,0	Gelöst inert aus Kompositmaterial
$f_{XI,xc}$	–	0,07	0,342	0,284	Partikulär inert Kompositmaterial
$f_{CH,xc}$	–	0,775	0,492	0,54	Kohlenhydrate aus Kompositmaterial
$f_{PR,xc}$	–	0,092	0,151	0,136	Proteine aus Kompositmaterial
$f_{LL,xc}$	–	0,025	0,015	0,04	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					
N_{XC}	$\text{Mol}_N \text{g}_{CSB}^{-1}$	0	0	0,002	Kompositmaterial
N_{XI}	$\text{Mol}_N \text{g}_{CSB}^{-1}$	0	0	0,0035	Inertmaterial
N_{AA}	$\text{Mol}_N \text{g}_{CSB}^{-1}$	0,007	0,007	0,007	Aminosäuren und Proteine
$N_{XCH, XLI}$	$\text{Mol}_N \text{g}_{CSB}^{-1}$	0	0	0	Kohlenhydrate und Fette
N_{SI}	$\text{Mol}_N \text{g}_{CSB}^{-1}$	0,001	0,001	0,001	Gelöstes Inertmaterial
N_{BM}	$\text{Mol}_N \text{g}_{CSB}^{-1}$	0,00625	0,00625	0,00625	Biomasse

Parameter	Einheit	Mais-silage	Grassilage	Rindengülle	Beschreibung
Kohlenstoffgehalte					
C^{XC}	$\text{Mol}_{\text{N}}\text{g}_{\text{CSB}}^{-1}$	0,0279	0,0279	0,0279	Kompositmaterial
$C_{XI, CSI}$	$\text{Mol}_{\text{N}}\text{g}_{\text{CSB}}^{-1}$	0,03	0,03	0,03	Inertmaterial
$C_{AA, CXPR}$	$\text{Mol}_{\text{N}}\text{g}_{\text{CSB}}^{-1}$	0,03	0,03	0,03	Aminosäuren und Protein
C_{XCH}	$\text{Mol}_{\text{N}}\text{g}_{\text{CSB}}^{-1}$	0,0313	0,0313	–	Kohlenhydrate
C_{XLI}	$\text{Mol}_{\text{N}}\text{g}_{\text{CSB}}^{-1}$	0,022	0,022	–	Langkettige Fettsäuren
C_{SU}	$\text{Mol}_{\text{N}}\text{g}_{\text{CSB}}^{-1}$	0,0313	0,0313	0,0313	Zucker
C_{FA}	$\text{Mol}_{\text{N}}\text{g}_{\text{CSB}}^{-1}$	0,0217	0,0217	0,0217	Kurzkettige Fettsäuren
C_{PRO}	$\text{Mol}_{\text{N}}\text{g}_{\text{CSB}}^{-1}$	0,0268	0,0268	–	Propionsäure
C_{VA}	$\text{Mol}_{\text{N}}\text{g}_{\text{CSB}}^{-1}$	0,024	0,024	–	Valeriansäure
C_{BU}	$\text{Mol}_{\text{N}}\text{g}_{\text{CSB}}^{-1}$	0,025	0,025	–	Buttersäure
C_{AC}	$\text{Mol}_{\text{N}}\text{g}_{\text{CSB}}^{-1}$	0,0213	0,0213	0,0213	Acetat
C_{ME}	$\text{Mol}_{\text{N}}\text{g}_{\text{CSB}}^{-1}$	0,0156	0,0156	0,0156	Methan
C_{BM}	$\text{Mol}_{\text{N}}\text{g}_{\text{CSB}}^{-1}$	0,0313	0,0313	0,0313	Biomasse

Es wird deutlich, dass einige Parameter zentrale Größen bei der Kalibrierung des ADM 1 sind. Für die Kalibrierung des Substratabbaus und des Gasflusses spielt die Hydrolyse- bzw. die Desintegrationsrate eine große Rolle. Da nach Modellvorstellungen des ADM 1 etwa 70 % der Methangasproduktion über die acetoclastische Methanogenese erfolgt, kommt zudem der Acetataufnahmerate erhebliche Bedeutung bei. Die Versäuerung des Reaktors hängt besonders bei stickstoffhaltigen Substraten wie Grassilage modelltechnisch oft mit der Inhibitionskonstante k_{I, NH_3} zusammen. Der Parameter beschreibt die Hemmung der Acetataufnahme bei erhöhten Ammoniakkonzentrationen und ist ein höchst sensibler Parameter.

4.3 Sensitivitätsanalyse

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. Für die durchgeführten Untersuchungen wurde basierend auf der Arbeit von KIM et al. (2006) die sogenannte SVM-Slope-Technik für stationäre Bedingungen angewendet. Die in KIM et al. (2006) beschriebene Sensitivitätsanalyse bezieht sich auf das Belebtschlammverfahren, kann aber wie nachfolgend beschrieben auch für anaerobe Verfahren angewendet werden. 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 Modells bezieht.

$$EQ = \beta_{CSB} \cdot CSB_e + \beta_{CO_2} \cdot \%CO_2 + \beta_{CH_4} \cdot \%CH_4 + \beta_{gas} \cdot Q_{gas}$$

Für die Gewichtungsfaktoren β wurden die Werte 1,10,10,10 gewählt. Das bedeutet, dass für die Untersuchung die Parameter der Gaszusammensetzung ($\%CO_2$, $\%CH_4$) und des Gasvolumenstromes (Q_{gas}) um den Faktor 10 stärker gewichtet werden als die CSB-Ablaufwerte. 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: varierter Parameter)

$$\Delta EQ = \beta_{CSB} |CSB_{e,Ref} - CSB_{e,Var}| + \beta_{CO_2} | \%CO_{2,e,Ref} - \%CO_{2,e,Var} | \\ + \beta_{CH_4} | \%CH_{4,e,Ref} - \%CH_{4,e,Var} | + \beta_{gas} | Q_{gas,e,Ref} - Q_{gas,e,Var} |$$

Exemplarisch werden einige Ergebnisse aus der Sensitivitätsanalyse für Rindergülle dargestellt, für die 75 durchgeführte Simulationsläufe ausgewertet wurden.

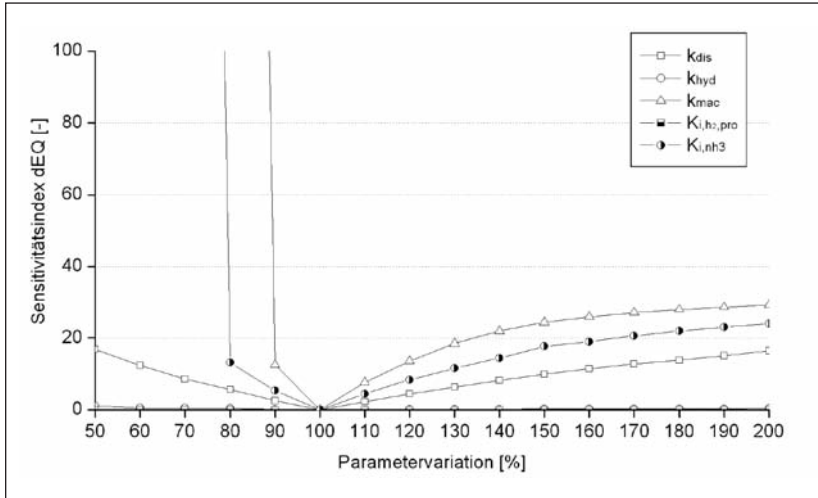


Abb. 6: Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse nach der SVM-Slope-Technik für ausgewählte Parameter bei der anaeroben Vergärung von Rindergülle

Besonders deutlich wird auch hier nochmals die starke Sensitivität der Desintegrationsrate k_{Dis} und der Acetataufnahmerate $k_{m,ac}$. Interessant ist des Weiteren die starke Wirkung des Parameters K_{i,NH_3} , der als Halbwertskonstante bei der Hemmung der Acetataufnahme durch NH_3 Eingang findet. Wird der CSB-Abbau stärker gewichtet, erhöht sich im Vergleich die Sensitivität der Desintegrationsrate am stärksten.

5 Geeignete Parameter für die Prozesssteuerung und Regelung

Zur Optimierung und Stabilisierung des Betriebs von landwirtschaftlichen Biogasanlagen werden effektive Steuerungs- und Regelungsverfahren benötigt, die sich gut mit einem kalibrierten Modell austesten lassen. Im folgenden Abschnitt werden die gängigen Parameter, die online erfasst werden, vorgestellt und auf die jeweilige Sensibilität bezüglich der Prozessstabilität hin untersucht.

5.1 CH₄/CO₂-Verhältnis

In der Regel verfügt jede Biogasanlage über eine Gasanalyseeinheit, mit deren Hilfe zumindest die beiden Hauptkomponenten des Biogases, Methan und Kohlenstoffdioxid, gemessen werden. Beide Gase entstehen in unterschiedlichen Phasen des anaeroben Abbaus. Während CO₂ schon während der Zwischenschritte des anaeroben Abbaus entsteht, bildet sich CH₄ als ein Endprodukt der Abbaukette. Kommt es zu einer Störung des Anlagenbetriebs, etwa aufgrund einer gestiegenen Raumbelastung, spiegelt sich dies schnell in einem sinkenden CH₄/CO₂-Verhältnis wider (Liebetrau und Kraft, 2004). Die Gaszusammensetzung kann mit dem ADM 1 gut abgebildet werden. Grundsätzlich lässt sich das CH₄/CO₂-Verhältnis bei höheren Raumbelastungen nachbilden, wobei mit dem ADM 1 bei den publizierten biochemischen Größen eher mit einer gegenüber der Realität zu frühen Hemmung des anaeroben Abbauprozesses zu rechnen ist.

Die Gaszusammensetzung kann in der Praxis schnell erfasst werden, jedoch ist es im Falle einer Prozesshemmung und sich dabei verschiebender Verhältnisse in der Gaszusammensetzung für aktives Handeln vielfach schon zu spät. Folglich ist das CH₄/CO₂-Verhältnis als Leitparameter für die Beurteilung der Prozessstabilität für Modellrechnungen besser geeignet als die analytische Erfassung im Anlagenbetrieb.

5.2 Methanbildungsrate

Neben dem CH₄/CO₂-Verhältnis ist die relative Methanbildungsrate, also das Produkt aus Methangehalt des Biogases und Gasmenge pro Zeiteinheit, ein beliebter Parameter zur Überwachung der biologischen Aktivität (POLIT et al., 2002; Liebetrau und Kraft, 2004). Dies liegt vor allem daran, dass die gebildete Methanmenge, bezogen auf die zugeführte Menge an organischer Substanz ($\text{m}^3_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{OTS}}$), letzten Endes das entscheidende Kriterium für die Effektivität der Biogasanlage ist. Demzufolge zieht eine Störung im gesamten Abbauprozess immer eine verminderte Methanproduktion nach sich (MURNLEITNER et al., 2002). Ähnlich dem CH₄/CO₂-Verhältnis kann dieser Parameter nur in Kombination mit anderen Messgrößen der Überwachung dienen.

5.3 pH-Wert

Der pH-Wert wird in vielen verfahrenstechnischen Prozessen als ein Universalparameter angesehen, der durch fast alle biologischen Vorgänge beeinflusst wird. Infolge von Störungen kommt es bei der Vergärung häufig zu einer Akkumulation von Versäuerungsprodukten, die ab einer bestimmten Konzentration sowohl die Acetogenese als auch die Methanogenese inhibieren. Diese Versäuerung, die sich auch in einem sinkenden pH-Wert niederschlägt, kann im Extremfall zum kompletten Zusammenbrechen der anaeroben Abbauvorgänge führen. Der pH-Wert reagiert jedoch erst, wenn bereits die gesamte Pufferkapazität verbraucht worden ist. Aufgrund des verhältnismäßig hohen CO_2 -Anteils im Biogas bei Anlagen auf Basis von Gülle oder nachwachsenden Rohstoffen, ist stets eine hohe Pufferkapazität gewährleistet. Erfolgt eine Reaktion erst bei Auftreten eines fallenden pH-Wertes ist es in der Regel zu spät.

Da der pH-Wert indes problemlos online erfasst werden kann, taucht er in den vielen mathematischen Modellen zur Überwachung der Prozessstabilität auf. Auf eine gute Kalibrierung dieses Parameters ist sowohl für das Zulaufsubstrat als auch für den Gärrest im Reaktor Wert zu legen. Im ADM 1 kann die Pufferkapazität als „vorausweisender“ Leitparameter näherungsweise über die HCO_3 -Konzentration mitgeführt werden.

5.4 Wasserstoffkonzentration

Biogas besteht zu einem geringen Teil aus Wasserstoff. Bei sinkendem pH-Wert steigt der Gehalt deutlich, was man sich bei der gezielten Wasserstoffproduktion aus Biomasse zunutze macht. Eine niedrige Wasserstoffkonzentration steht für ein neutrales bis leicht basisches Milieu mit einer hohen Pufferkapazität. Dadurch wird ein Energiegewinn für die acetogenen Mikroorganismen garantiert, ohne den die biochemische Reaktion nicht ablaufen würde. Die Wasserstoffkonzentration wird von vielen Wissenschaftlern als einer der Schlüsselparameter angesehen, da diese sensibel auf Störungen reagiert und mit den gängigen Gasanalyseeinheiten erfasst werden kann (FURUMAI, 1997; INANC et al., 1999; HUANG et al., 2000; GREPMEIER, 2002; MURNLEITNER et al., 2002).

5.5 Gehalt an organischen Säuren

Eine Hemmung des anaeroben Biomasseabbaus ist fast ausschließlich während der Acetogenese und Methanogenese zu erwarten. Im Zuge der Methanbildung entsteht eine Reihe von temporären Zwischenprodukten, deren Konzentration Aussagen über die Effektivität der vorherigen und nachfolgenden Phasen zulässt. Das Bindeglied sind die organischen Säuren, deren Konzentration und Spektrum den aktuellen Prozesszustand charakterisiert. Eine Akkumulation von Säuren spiegelt immer eine Hemmung der nachfolgenden Acetogenese wider, welche unter Umständen ebenfalls durch eine ineffektive Methanogenese ihrerseits gehemmt sein könnte. Demgegenüber spricht ein niedriger Gehalt an organischen Säuren (VFA) für eine zügige Umsetzung des Substrates. In diesem Fall ist unter Berücksichtigung der Hydrolisierbarkeit des Ausgangssubstrates zu prüfen, ob eine Erhöhung der Raumbelastung empfehlenswert ist. Vielfach wird in der Praxis der Gehalt an Propionsäure als Einzelparameter der organischen Säuren zur Beurteilung der Prozessstabilität herangezogen, da sich diese bei einer beginnenden Hemmung zuerst anreichert (NIELSEN et al., 2007). Bisher erfolgte die Messung des VFA-Gehaltes in der Regel nicht online, sondern via Titration im Labor. Es gibt allerdings eine Reihe von Ansätzen, die sich mit der online-Erfassung des Gehaltes an organischen Säuren befassen (FEITKENHAUER et al., 2002; VON SACHS et al., 2003; BOE et al., 2007). Die Abbildung der Konzentration der organischen Säuren im Modell ist noch mit Schwierigkeiten behaftet. Ursache hierfür ist zum einen die bisher vielfach geringe Messdatendichte und bisweilen die Qualität der Analyse. Zum anderen besteht Bedarf in der Weiterentwicklung der Modelle, beispielsweise in der direkten Abbildung der Milchsäure. Tendenzielle Entwicklungen im Prozess können mit dem ADM 1 aber abgebildet werden, u. a. die mit der Anreicherung von Säuren in Verbindung stehende Verschiebung des pH-Wertes und die damit verbundene Hemmung nachfolgender Prozessschritte.

5.6 Kombination von Pufferkapazität und VFA-Gehalt

Die Stabilität des anaeroben Abbauprozesses kann durch die zwei nachfolgend beschriebenen Parameter genauer beschrieben werden, wenn sie zusammen betrachtet werden: Auf der einen Seite die Pufferkapazität,

gemessen als Hydrogencarbonatgehalt, auf der anderen Seite die Konzentration an organischen Säuren. Im Idealfall stehen beide Parameter in Einklang und zwar derart, dass ein mittlerer VFA-Gehalt eine gute Raumbelastung kennzeichnet und eine hohe Pufferkapazität einen stabilen Prozess garantiert (OHLY, 2006).

In der Praxis hat dieses Stabilitätskriterium in Form des so genannten FOS/TAC (Verhältnis des Gehaltes an organischen Säuren zur Pufferkapazität) bereits Einzug gehalten. Die meisten Biogasanlagen werden mindestens einmal täglich, in kritischen Zuständen mitunter sogar stündlich, auf ihren FOS/TAC hin untersucht. Die häufig eingesetzten Titrationsautomaten können die Ergebnisse bereits nach etwa 10 Minuten liefern. Da mittels des FOS/TAC die Pufferkapazität erfasst wird, kommt es bereits im Vorfeld einer Versäuerung zu einem Anstieg dieses Wertes, bevor die klassischen Parameter, wie etwa der pH-Wert, überhaupt reagieren.

6 Zusammenfassung

In den vorangegangenen Abschnitten wurden für drei landwirtschaftliche Substrate Hinweise für die Nutzung des Anaerobic Digestion Model No. 1 zusammengestellt. Die mathematische Beschreibung der anaeroben Vergärung von Maissilage, Grassilage und Rindergülle ist nach einer guten Kalibrierung des Modells möglich. Hierbei ist besonders auf eine genaue Charakterisierung des Zulaufs, die Abbildung des pH-Wertes und die sinnvolle Anpassung der biochemischen Parameter Wert zu legen. Eine Sensitivitätsanalyse kann hier wichtige Hinweise geben. Wichtige Parameter, die für die Wirtschaftlichkeit des anaeroben Verfahrens entscheidend sind wie der Gasfluss oder die Gaszusammensetzung können mit dem ADM 1 abgebildet werden. Das ADM 1 ist nach Einschätzung der Autoren für die tendenzielle Abschätzung der Wirkung unterschiedlicher Steuerungsstrategien sehr gut geeignet. Für den Einsatz beispielsweise im Rahmen einer Onlinesteuerung, bei der das Modell u. a. die Zugabe des Zulaufsubstrates vorgibt, sind weitere Grundlagenarbeiten nötig. Forschungsbedarf besteht u. a. bei der genaueren Abbildung der organischen Säuren, der Pufferkapazität und der Hemmwirkung durch Ammoniak und Schwefelwasserstoff.

7 Literaturverzeichnis

- Angelidaki, I.; Ellegard, E.; Ahring, B.K. (1993) A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: focusing on ammonia inhibition, *Biotechnology and Bioengineering* 42, 159 – 166.
- Angelidaki, I.; Ellegard, L.; Ahring, B.K. (1999) A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas, *Biotechnology and Bioengineering* 63(3), 363 – 372.
- Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S.V., Pavlostathis, 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.
- Boe, K., Batstone, D. J. und Angelidaki, I. (2007) An innovative online VFA monitoring system for the anaerobic process, based on headspace gas chromatography. *Biotechnology and Bioengineering*, 96 (4), 712 – 721.
- Feitkenhauer, H., von Sachs, J. und Meyer, U. (2002); On-line titration of volatile fatty acids for the process control of anaerobic digestion plants. *Water Research* 36 (1), 212 – 218.
- Furumai, H. (1997) Modeling of hydrogen behavior and reduced product formation following perturbation with hydrogenic substrate in a methanogenic reactor. *Water Science and Technology*, 36 (6-7), 255 – 262.
- Grepmeier, M. (2002) Experimentelle Untersuchungen an einer zweistufigen fuzzy-geregelten anaeroben Abwasserreinigungsanlage mit neuartigem Festbettmaterial. Dissertation, Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie, TU München.
- Huang, Y. H., Huang, G. H., Chou, S. und Cheng, S. S. (2000) Hydrogen as a quick indicator of organic shock loading in UASB. *Water Science and Technology*, 42 (3-4), 43 – 50.
- Inanc, B., Matsui, S. und Ide, S. (1999) Propionic acid accumulation in anaerobic digestion of carbohydrates: an investigation on the role of hydrogen gas. *Water Science and Technology*, 40 (1), 93 – 100.
- Kim, J.R., Ko, J.H., Lee, J.J., Kim, S.H., Park, T.J., Kim, C.W. und Woo, H.J. (2006) Parameter sensitivity analysis for activated sludge models No. 1 and 3 combined with one-dimensional settling model, *Water Science Technology* 53(1), 129 – 138.
- Liebetrau, J. und Kraft, E. (2004) Alles geregelt - Die Prozessstabilität und die Optimierung des Auslastung von Biogasanlagen können mit Online-Messgrößen sichergestellt werden. *Müllmagazin*, 17 (2), 23 – 28.
- Lübken, M., Wichern, M., Schlattmann, M., Gronauer, A., Horn, H. (2007) Modelling the energy balance of an anaerobic digester fed with cattle manure and renewable energy crops, *Water Research* 41 (18), 4085 – 4096.
- Murnleitner, E., Becker, T. M. und Delgado, A. (2002) State detection and control of overloads in the anaerobic wastewater treatment using fuzzy logic. *Water Research* 36 (1), 201 – 211.

- Naumann, C., Bassler, R. (1993) Die chemische Untersuchung von Futtermitteln. 3rd. edn. VDLUFVerlag, Darmstadt.
- Nielsen, H. B., Uellendahl, H. und Ahring, B. K. (2007) Regulation and optimization of the biogas process: Propionate as a key parameter. *Biomass and Bioenergy* 31 (8)
- Ohly, N. (2006) Verfahrenstechnische Untersuchungen zur Optimierung des Biogasgewinnung aus nachwachsenden Rohstoffen. Dissertation, Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik, TU Bergakademie Freiberg.
- Polit, M., Estaben, M. und Labat, P. (2002) A fuzzy model for an anaerobic digester, comparison with experimental results. *Engineering Applications of Artificial Intelligence* 15 (5), 385 – 390.
- Prause, F. (1997) Zusammenstellung mathematischer Modelle zur anaeroben Abwasserreinigung, Diplomarbeit am Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik, Universität Hannover, unveröffentlicht.
- Reichert, P. (1998) AQUASIM 2.0. Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG), CH-8600 Dübendorf, Schweiz.
- Rosenwinkel, K.-H. (2000) Handbuch Industrieabwasser/Lebensmittelindustrie, 4th edn. Ernst und Sohn, Berlin.
- Schlattmann, M., Speckmaier, M., Lebuhn, M., Gronauer, A. (2004) Comparison of Anaerobic Digestion in Laboratory, Pilot and Full Scale Fermenters Loaded with Agricultural Substrates, Proceedings of the IWA 10th conference on Anaerobic Digestion 2004, Montreal, Canada, 1828 – 1832.
- 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) Bestimmung des Biogasertrages aus Co-Substraten im diskontinuierlichen Durchflussverfahren, *Landtechnik* 6/2005.
- 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.
- Von Sachs, J., Meyer, U., Rys, P. und Feitkenhauer, H. (2003) New approach to control the methanogenic reactor of a two-phase anaerobic digestion system. *Water Research* 37 (5), 973 – 982.
- Wichern, M. (2007) Mathematische Simulation biochemischer Prozesse in der Siedlungswasserwirtschaft, Habilitationsschrift am Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft, TU München

8 Parameterliste

Parameter	Einheit	Beschreibung
β	–	Gewichtungsfaktoren im Rahmen der Sensitivitätsstudie
ΔEQ	%	Sensitivitätsindex
% CH ₄	%	Anteil von Methan im Gas
% CO ₂	%	Anteil von Kohlendioxid im Gas
ADF	% TS	Lignin und Cellulose
ADL	% TS	Lignin
EQ	–	Qualitätsindex
S_I	kg _{CSB} m ⁻³	Konzentration des inerten gelösten CSB
S_{ac}	kg _{CSB} m ⁻³	Konzentration der Essigsäure
S_{aa}	kg _{CSB} m ⁻³	Konzentration der Aminosäuren
S_{su}	kg _{CSB} m ⁻³	Konzentration des Zuckers
S_{fa}	kg _{CSB} m ⁻³	Konzentration kurzkettiger Fettsäuren
X_I	kg _{CSB} m ⁻³	Konzentration des inerten partikulären CSB
X_{CH}	kg _{CSB} m ⁻³	Konzentration von Kohlenhydraten
X_{LI}	kg _{CSB} m ⁻³	Konzentration langkettiger Fettsäuren
X_{PR}	kg _{CSB} m ⁻³	Konzentration von Proteinen

Anschrift der Autoren:

*Dr.-Ing. M. Wichern, M. Lübken, K. Koch, T. Gehring, Prof. Dr. H. Horn
Technische Universität München
Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft
Am Coulombwall, 85748 Garching
E-Mail: m.wichern@bv.tu-muenchen.de*

*K. Fischer, M. Schlattmann, Dr. A. Gronauer,
Bayrische Landesanstalt für Landwirtschaft
Institut für Landtechnik und Tierhaltung
Vöttinger Str. 36, 85354 Freising
E-Mail: tierundtechnik@lfl.bayern.de*

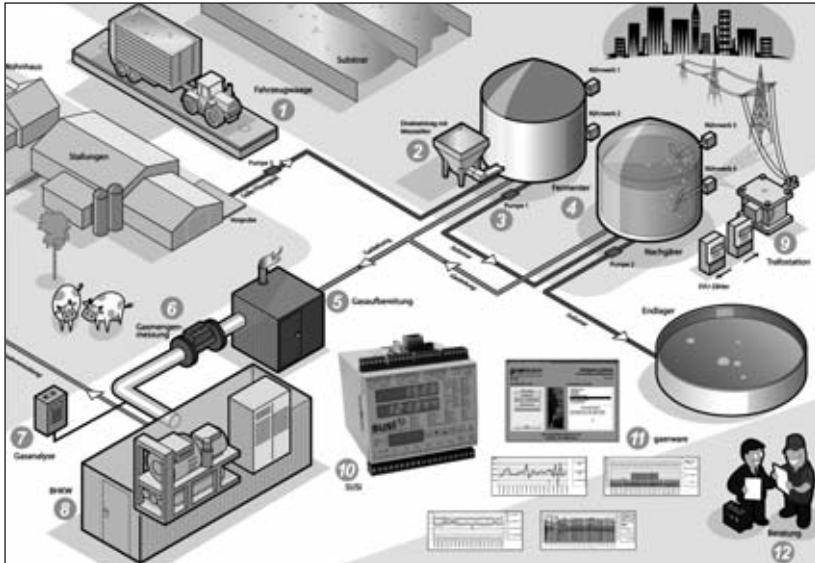
Dokumentation von Messdaten auf der Biogasanlage

F. Strohmann
Esters Elektronik GmbH

1 SUSI – Der systemübergreifende Biogasmonitor zur automatischen Dokumentation aller Betriebsvorgänge auf der Biogasanlage

Mehr Sicherheit und Effizienz für Biogasanlagen





2 SUSI steht für Sammeln und Speichern von Informationen

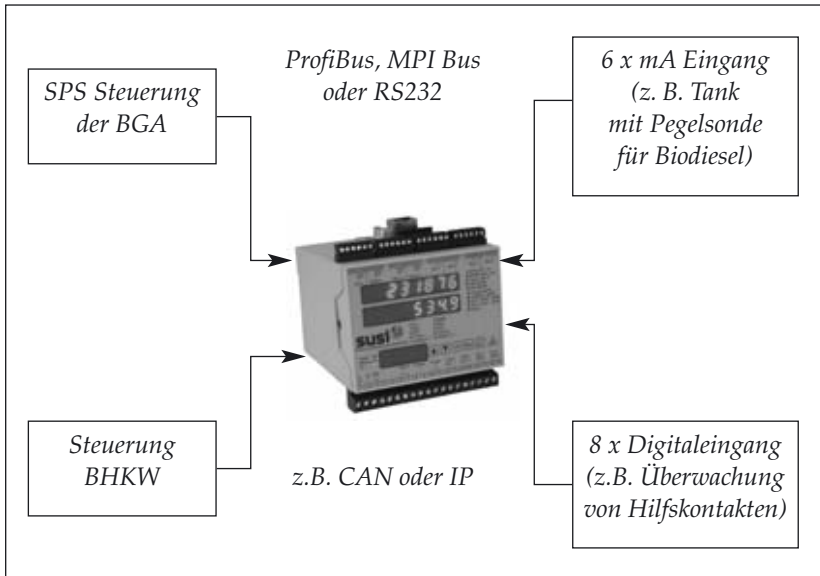
- Parallele Installation zur Steuerung und Visualisierung
- Dokumentation von Betriebsvorgängen im Rahmen von elektronischen Steuerungen mit Messstelle, Messwert sowie Integration- und Aufzeichnungszeitraum
- Bis zu 1024 Messstellen aus der SPS mit einer SUSI Einheit
- 6 x mA Eingang (2–3 Leiter) für separate Messumformer
- 8 x Digital-Eingang

3 Steuern heißt nicht automatisch Dokumentieren

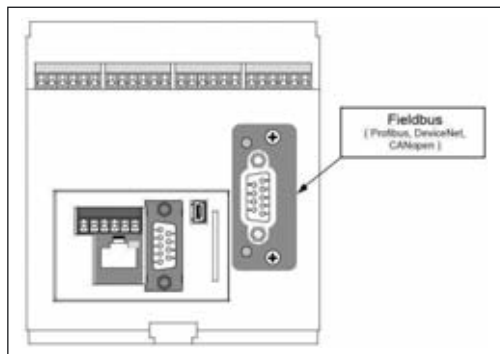
- „SUSI“ ist keine Steuerung für die Biogasanlage.
- Das Gerät wird immer parallel zu den Steuerungseinheiten installiert und dokumentiert übergreifend die Vorgänge auf der Biogasanlage.
- Steuerungen können im Regelfall nicht ausreichend für die Doku-





mentation verwendet werden, da sie nicht den Gesamtbetrieb der Anlage mit allen Kenngrößen erfassen.

4 Integration von SUSI in die Anlage

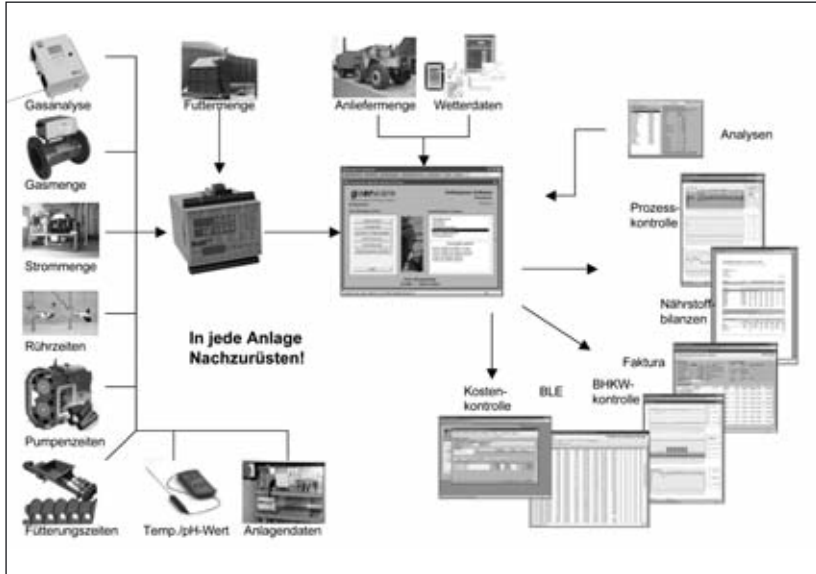


5 Schnittstellen von SUSI



	USB Schnittstelle Onboard-Diagnose und Parametrierung	
	RS-232 Schnittstelle Für die Übertragung neuer Firmware	
	Pin □	Signal
	2□	TxD (GDR 14xx Ausgang)
	3□	RxD (GDR 14xx Eingang)
	4□	DTR
	5□	GND
	7□	RTS
	ETHERNET Schnittstelle RJ 45 LAN	
	Can-Bus Schnittstelle	
	Pin □	Signal
	1, 4□	HI
	2, 5□	LO
	3, 6□	GND

6 Gesamtintegration

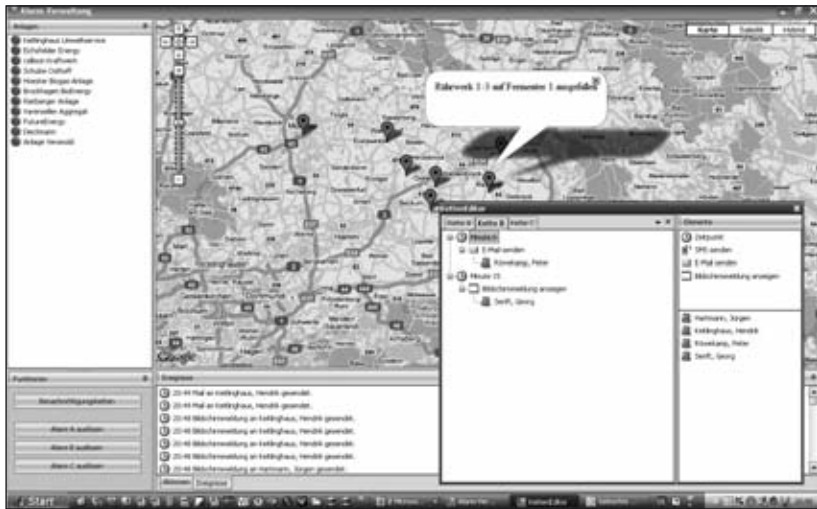


7 GABI – Grafische Auswertungen Berichte und Informationen

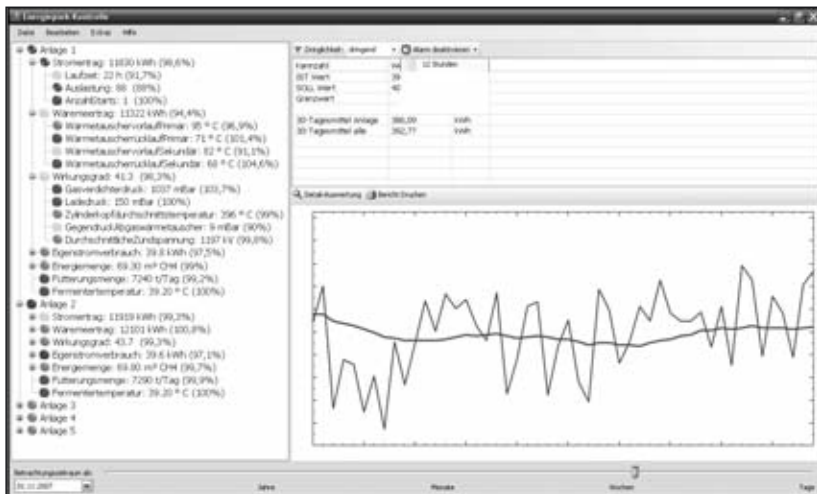
- Visualisierung aller von SUSI erfassten Daten
- Import von weiteren Datenbestände in das Datawarehouse (Gaerwa-re etc.)
- Beliebige Kombinationen von Messwerten
- Verrechnung von Messwerten über Formelgenerator
- Direkter Vergleich zwischen verschiedenen Anlagen für Berater oder Energieparkbetreiber



8 Alarm Bearbeitung



9 Energiepark Kontrolle



Anschrift des Autors:

F. Strohmann

Geschäftsführer

Esters Elektronik GmbH

Otto-Hahn-Str. 2a, 63110 Rodgau

E-Mail: Frank.Strohmann@esters.de

Ergebnisse der Diskussion und Zusammenfassung

P. Schüsseler

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR)

Die Präsentationen der Teilnehmer des Fachgesprächs „Messen-Steuern-Regeln bei der Biogaserzeugung“ am 15.11.2007 zeigten einen aktuellen Einblick in den Status-Quo von Wissenschaft und Praxis in diesem Themenfeld. Neben umfangreichen Messdaten und -analysen aus Praxiserhebungen wurden u.a. innovative Entwicklungen im Bereich der Mess- und Sensortechnik sowie Modellierungsansätze für die Prozesssteuerung bzw. -regelung vorgestellt. In den anschließenden Diskussionen wurde gemeinsam über den weiteren Forschungs- und Entwicklungsbedarf im Bereich MSR für Biogasanlagen nachgedacht. Als Orientierung für die gemeinsame Schlussdiskussion diente hier der in 2004 identifizierte und als Förderschwerpunkt im Rahmen des Förderprogramms „Nachwachsende Rohstoffe“ unter der Überschrift „Prozessoptimierung bei der Biogaserzeugung im Bereich Prozessregelung und Mikrobiologie“ veröffentlichte F+E-Bedarf ^[1].

Im Nachgang zum Fachgespräch wurde der im Ergebnis der Diskussionen seitens FNR zusammengestellte F+E-Bedarf den Teilnehmern übersandt, um diesen so die Gelegenheit einzuräumen, ihrerseits Änderungs- bzw. Ergänzungsvorschläge zu übersenden. Die z. T. sehr umfassenden Rückmeldungen wurden seitens FNR mit großem Interesse zur Kenntnis genommen und daraus der nachfolgend formulierte F+E-Bedarf abgeleitet.

1 F+E-Bedarf im Bereich „Messen-Steuern-Regeln bei der Biogaserzeugung“

Als Ergebnis aus den Präsentationen und der Abschlussdiskussion kann festgehalten werden, dass der im Rahmen eines ersten Fachgesprächs im Jahr 2004 identifizierte F+E-Bedarf für den Themenbereich „Prozessrege-

lung bei landwirtschaftlichen Biogasanlagen“ weiterhin Bestand hat. Der aktuelle F+E-Bedarf wurde von den Experten um einige Punkte ergänzt und zusätzlich ein Handlungsbedarf im Bereich der Praxisumsetzung benannt.

- Verifizierung der vorhandenen Messtechnik (u. a. Feststellung und Untersuchung der Mindestparameter für den zuverlässigen Betrieb, Interpretation und modellhafte Verknüpfung der Mindestparameter),
- Entwicklung neuer Messtechnik (u. a. VFA (flüchtige Fettsäuren) – insbesondere Propionsäure-, TAC (Gesamt-Alkalinität), NH_4 -N-Konzentration, H_2 -Konzentration in der Gärsuspension/im Biogas) unter Beachtung der Aspekte Robustheit, Kosten, Aussagekraft, Übertragbarkeit Labor-Praxis, Messort und -ansprechzeit,
- Weiterentwicklung der vorhandenen bzw. Entwicklung neuer Messtechnik zu robusten und praxistauglichen Einheiten, die unkompliziert und möglichst selbsterklärend zu handhaben sind, über eine einfache Kalibrierung verfügen und zudem kostengünstig sind. Weitere anstrebenswerte Funktionen: Selbst-, Ferndiagnose und Netzwerkfähigkeit, Erfassung von Messdaten mit hoher Datendichte und Messgenauigkeit,
- Anpassung vorhandener bzw. Entwicklung neuer Messtechnik für den Einsatz in Biogasanlagen zur Vergärung nachwachsender Rohstoffe,
- Standardisierung von Messmethoden und Messtechnik,
- Verstärkter Handlungsbedarf bei der Charakterisierung der Inputströme. Hier im Wesentlichen die exakte Dokumentation der eingebrachten organischen Fracht,
- Berücksichtigung der jeweiligen Belange und Gegebenheiten der kleinen landwirtschaftlichen Biogasanlagen als auch der großen Industrieanlagen bei der weiteren Entwicklung und Einführung von Messtechnik in die Praxis,
- Entwicklung und Umsetzung von Steuerungs- und Regelungssystemen, die auf typische bzw. vergleichbare Anlagensysteme ohne aufwendige Versuchsplanungen übertragbar sind,
- Entwicklung automatisierbarer MSR-Konzepte unter Nutzung online erfassbarer Parameter,
- Entwicklung modellgestützter Prognosesysteme,
- Entwicklung von Steuerungsparametern für die Prozessbiologie von Biogasanlagen.

2 Weiterer Handlungsbedarf im Bereich der Umsetzung in die Praxis

- Sensibilisierung der Anlagenbetreiber, -planer und -bauer für die Notwendigkeit einer Grundausstattung der Biogasanlagen mit Messtechnik für die Sicherung der Prozessstabilität und die Überwachung der Anlageneffizienz.
- Anleitung der Anlagenbetreiber bei der Verwendung bzw. Bedienung der eingesetzten Messtechnik (Wartung, Ablesung, Kalibrierung).

3 Fazit

Seitens der FNR wurden die Präsentationen der Fachgesprächsteilnehmer als hochwertig und die Einzeldiskussion sowie die abschließende Gesamtdiskussion als äußerst zielorientiert eingestuft. Auch der Rücklauf zur Formulierung des weiteren F+E-Bedarfs zeigte das große Engagement der Gesprächsteilnehmer.

Als Fazit kann festgehalten werden, dass die Forschung und Entwicklung im Bereich Messen-Steuern-Regeln bei der Biogaserzeugung weiter verstärkt und konsequent umgesetzt werden muss. Erste vielversprechende Entwicklungen für den Biogasbereich konnten von den Referenten vorgestellt werden. Die gemeinsamen Diskussionen und die Rückmeldungen zur Ergänzung des F+E-Bedarfs zeigten den bestehenden und weiteren Handlungsbedarf auf. Dieser wird wie auch schon in 2004 als Förderschwerpunkt im Rahmen des Förderprogramms *Nachwachsende Rohstoffe* aufgenommen und auf den Internetseiten der FNR (www.fnr.de) eingestellt.

Den Referenten und übrigen Teilnehmern sei an dieser Stelle noch einmal sehr herzlich für ihre aktive und konstruktive Mitarbeit am Fachgespräch und bei der Formulierung des F+E-Bedarfs gedankt.

4 Literaturverzeichnis

- ^[1] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) (2004): Prozessoptimierung bei der Biogaserzeugung im Bereich Prozessregelung und Mikrobiologie. F+E-Bedarf. Aktuelle Förderschwerpunkte: Quelle: <http://www.fnr-server.de/cms35/fileadmin/fnr/pdf/FuE-Biogas.pdf> (Stand: 15.11.2007).

Anschrift der Autorin:

Dr. P. Schüsseler

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR)

Hofplatz 1, 18276 Gülzow

E-Mail: p.schuessler@fnr.de

Teilnehmerliste

Institution	Name
Airsense Analytics GmbH	Herr Dr.-Ing. A. Walte
ATZ Entwicklungszentrum	Herr Dr.-Ing. M. Franke
Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL)	Herr Effenberger
Biogas Nord AG	Herr Zivanovic
BTN Biotechnologie Nordhausen GmbH	Herr Prof. Dr. G.-R. Vollmer
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)	Frau Dr. rer. nat. N. Dantan
Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV)	Herr Welsch
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel	Frau Dr. H. Andree
Endress + Hauser Messtechnik GmbH & Co. KG	Herr Hablützel Frau Tippe
EnerCess GmbH	Herr Dr.-Ing. Wiese
Esters Elektronik GmbH	Herr F. Strohmann
Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR)	Herr Dr.-Ing. A. Schütte Herr O. Fuchs Herr M. Paterson Frau Dr. P. Schüsseler

Institution	Name
Fachverband Biogas e.V.	Frau Patten
gewitra GmbH	Herr Dr. Clemens
HAWK Fachgebiet Technischer Umweltschutz	Herr Fritz
Hochschule für Angewandte Wissenschaften (HAW)	Herr Dr.-Ing. Demirel Herr S. Ergun Herr Prof. Dr. P. Scherer
Institut für Bioprozess- und Analysenmesstechnik e.V. (iba)	Herr T. Nacke
Institut für Energetik und Umwelt gGmbH (IE)	Herr Dr. Pröter Herr Dr.-Ing. Scholwin
Johann Heinrich von Thünen-Institut (vTI)	Herr Prof. Dr.-Ing. P. Weiland
Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL)	Herr Dr. Wulf
Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg (KSI)	Herr Dr. J. Zosel
Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V. (ATB)	Herr I. Härtge Herr Prof. Dr. agr. B. Linke
Schmack Biogas AG	Frau Emanuel
Technische Universität München	Herr Dr.-Ing. M. Wichern



Herausgeber

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR)
Hofplatz 1 • 18276 Gülzow
Tel. : 0 38 43 / 69 30 - 0
Fax: 0 38 43 / 69 30 - 1 02
E-Mail: info@fnr.de
Internet: www.fnr.de

Gefördert durch das Bundesministerium für
Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz

Gedruckt auf Papier aus Durchforstungsholz
mit Farben auf Leinölbasis