

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN  
Lehrstuhl für Agrarsystemtechnik

**Weiterentwicklung des  
„Anaerobic Digestion Model (ADM1)“ zur  
Anwendung auf landwirtschaftliche Substrate**

Markus Schlattmann

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum  
Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen  
Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Agrarwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:

Univ.-Prof. Dr. J. Meyer

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. H. Auernhammer (i.R.)
2. Univ.-Prof. Dr. H. Horn
3. Univ.-Prof. Dr. H. Bernhardt

Die Dissertation wurde am 17.03.2011 bei der Technischen Universität  
München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum  
Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 30.06.2011  
angenommen.

Diese Dissertation wurde im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Projektes „Konzeptionierung, Erstellung und Betrieb einer Versuchsfermentieranlage zur Bearbeitung von Fragestellungen im Bereich Inputmaterialien und Mikrobiologie bei landwirtschaftlichen Biogasanlagen“ (FKZ 0330151A) erstellt. Die Verantwortung für den Inhalt liegt beim Autor.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Problemstellung .....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Theoretische Überlegungen zu einer Weiterentwicklung des ADM1 zum „agriADM1“ .....</b>	<b>5</b>
3.1	Anaerober Abbauprozess .....	5
3.1.1	Desintegration und Hydrolyse.....	8
3.1.2	Acidogenese .....	9
3.1.3	Acetogenese .....	11
3.1.4	Methanogenese.....	12
3.2	Mikrobiologische Aspekte .....	13
3.3	Grundlagen dynamischer Prozessmodellierung.....	15
3.3.1	Das dynamische Modell ADM1.....	15
3.3.2	Desintegration, Hydrolyse und Zerfall von Mikroorganismen im ADM1.....	16
3.3.3	Substrataufnahme durch Mikroorganismen im ADM1.....	17
3.3.4	Inhibition von Prozessen im ADM1.....	17
3.3.5	Temperaturabhängigkeit im ADM1.....	19
3.3.6	Säure-Basen-Reaktionen im ADM1.....	20
3.3.7	Gastransfer und Gasfluss im ADM1.....	20
3.4	Einsatz dynamischer Simulationen .....	21
<b>4</b>	<b>Zielsetzung.....</b>	<b>22</b>
<b>5</b>	<b>Material und Methoden .....</b>	<b>23</b>
5.1	Versuchsfermenter .....	23
5.1.1	Pilotanlage zur Herstellung von Basissubstrat.....	23
5.1.2	Technikum-Versuchsanlage .....	24
5.1.3	Labor-Batch-Fermenter.....	26
5.2	Messtechnik.....	28
5.3	Analytik.....	28
5.4	Versuchsansätze .....	29
5.4.1	Versuchsreihe V00 zur Herstellung von Basissubstrat .....	31
5.4.2	Versuchsreihen V01-V06 mit Basissubstrat und Co-Substraten.....	32
5.4.3	Versuchsreihen V07-V09 zur Monovergärung.....	34
5.4.4	V10a-c Batchansätze .....	35
5.5	Datenerfassung und Datenverarbeitung .....	36
5.6	ADM1-Implementierung.....	37
5.7	Erweiterungen des „ADM1“ zum „agriADM1“ .....	38
5.7.1	Umrechnungen im „agriADM1“ .....	38
5.7.2	Acetatoxidierende Bakterien .....	39
5.7.3	Zerfall der Mikroorganismen .....	40
5.7.4	Einführung der „Weender Analyse“ in das Modell.....	41
5.7.5	Zulaufcharakterisierung .....	45
5.7.6	Hydrolyse in Abhängigkeit der Bakterienmasse.....	46

<b>6</b>	<b>Ergebnisse.....</b>	<b>48</b>
6.1	Basissubstrat aus der Vergärung von Gülle und TMR.....	48
6.1.1	Zulaufcharakterisierung .....	48
6.1.2	Simulationsergebnisse .....	49
6.2	Basissubstrat+Wasser (V01, V03, V05) .....	52
6.2.1	Zulaufcharakterisierung .....	53
6.2.2	Simulationsergebnisse .....	54
6.3	Basissubstrat+Co-Substrate (V02, V04, V06) .....	56
6.3.1	Zulaufcharakterisierung .....	56
6.3.2	Simulationsergebnisse .....	57
6.4	Monovergärung von Rapsöl (V07) .....	61
6.4.1	Zulaufcharakterisierung .....	61
6.4.2	Simulationsergebnisse .....	62
6.5	Monovergärung von Maissilage (V08) .....	64
6.5.1	Zulaufcharakterisierung .....	64
6.5.2	Simulationsergebnisse .....	65
6.6	Monovergärung von Zucker (V09) .....	67
6.6.1	Zulaufcharakterisierung .....	67
6.6.2	Simulationsergebnisse .....	68
6.7	Batch-Ansätze (V10a, V10b, V10c) .....	71
6.7.1	Zulaufcharakterisierung .....	71
6.7.2	Simulationsergebnisse .....	72
6.8	Zusammenfassung Gasausbeuten.....	75
6.9	Zusammenfassung der „agriADM1“-Modell-Parameter .....	76
<b>7</b>	<b>Diskussion und Schlussfolgerungen.....</b>	<b>79</b>
7.1	Zusammensetzung der mikrobiellen Biomasse .....	79
7.2	Zerfall von Biomasse und C/N-Kreislauf.....	79
7.3	Mikrobielle Biomasse und acetatoxidierende Bakterien.....	82
7.4	N-Inhibition .....	83
7.5	Desintegration und Verdaulichkeiten .....	84
7.6	Letalität.....	87
7.7	CSB, OTS und Weender Analysen .....	89
7.8	Parameter, Kalibrierung und Validierung .....	91
7.9	Gasausbeuten.....	92
7.10	2-seitige pH-Inhibition .....	94
<b>8</b>	<b>Weiterführende Arbeiten.....</b>	<b>96</b>
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>99</b>
<b>10</b>	<b>Summary .....</b>	<b>102</b>
<b>11</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>105</b>
<b>12</b>	<b>Anhang A.....</b>	<b>111</b>
<b>13</b>	<b>Anhang V.....</b>	<b>119</b>

---

## Tabellenverzeichnis

1	Zusammensetzung von Biogas (nach WEILAND, 2001) .....	6
2	Gegenüberstellung des anaeroben Abbaus gegenüber dem aeroben Abbau (EDELMAANN, 2001a, geändert) .....	6
3	Milieuanforderungen für die Vergärung von Roh- und Reststoffen (WEILAND, 2003).....	8
4	Mikrobieller Qualitätsindex zur Bonitierung von Biogasreaktoren anhand der Bakterienzahl und Anteil der Methanbildner(SCHERER ET AL., 2009a) .....	13
5	Zusammenfassung detektierter mikrobieller Gruppen bei der mesophilen Vergärung von Rübensilage (SCHERER AT AL., 2009b) .....	14
6	Verwendete Inhibitionsterme im ADM1 .....	18
7	Zusammenfassung der den pH-Wert beeinflussenden Systeme.....	20
8	Einsatzgebiete, Vorteile und Nachteile dynamischer Simulationen (nach WIESE, 2006)	21
9	Versuchsreihen-Übersicht .....	30
10	Beschickungsplan der Versuche V01-V06 .....	34
11	Beschickungsplan der Versuche V07 und V08 .....	35
12	Füllmengen der 2L-Batch-Fermenter-Ansätze (V10a, V10b und V10c).....	35
13	Probenahmeplan der Versuche V01-V06.....	36
14	Umrechnungsfaktoren von OTS nach CSB der verschiedenen Stoffgruppen (eigene Berechnungen nach Angaben in ANONYMOUS, 2004b) .....	39
15	Umrechnungsfaktoren weiterer Größen .....	39
16	Stöchiometrische Verteilung im Prozess „Acetatoxidation“.....	40
17	Stöchiometrische Verteilung im Prozess 19: „Zerfall von Acetatoxidierern“ .....	40
18	Neue eingeführte Zustandsvariablen für „agriADM1“ .....	41
19	Stöchiometrische Verteilung im Prozess „Desintegration Substrat 1“ .....	42
20	Verwendete Werte zur Umrechnung von Substratmassen in Flüssigvolumina .....	46
21	Zulaufcharakterisierung im Versuch V00 (Basissubstrat) .....	48
22	Kalibrierte Substratparameter zu Versuch V00 (Basissubstrat).....	49
23	Simulierte Biomassekonzentrationen und Anteile an der gesamten mikrobiellen Biomasse im Basissubstrat für den Zeitraum von Tag 300 bis Tag 500.....	52
24	Zulaufcharakterisierung zur Simulation der Versuche V01, V03 und V05 (Basissubstrat+Wasser) .....	53
25	Kalibrierte Substratparameter zu den Versuchen V01, V03 und V05 (Basissubstrat+Wasser) .....	53
26	Zulaufcharakterisierung zur Simulation der Versuche V02, V04 und V06 (Basissubstrat+Co-Substrate) .....	56
27	Kalibrierte Substratparameter zu den Versuchen V02, V04 und V06 (Basissubstrat+ Co-Substrate).....	57

---

28	Zulaufcharakterisierung zur Simulation des Versuches V07 (Monovergärung Rapsöl) .	61
29	Kalibrierte Substratparameter zum Versuch V07 (Monovergärung Rapsöl).....	61
30	Zulaufcharakterisierung zur Simulation des Versuches V08 (Monovergärung Maissilage) .....	64
31	Kalibrierte Substratparameter zum Versuch V08 (Monovergärung Maissilage).....	64
32	Zulaufcharakterisierung zur Simulation des Versuches V09 (Monovergärung Zucker) .	67
33	Kalibrierte Substratparameter zum Versuch V09 (Monovergärung Zucker).....	68
34	Massen-, CSB-, C- und N-Bilanz am Beispiel von volumenneutraler Monovergärung von Glucose.....	70
35	Zulaufcharakterisierung zur Simulation der Batch-Versuche V10a, V10b und V10c.....	71
36	Substratparameter zu den Versuchen V10a, V10b und V10c (Batch-Ansätze).....	71
37	Übersicht zu den Gasausbeuten und Methangehalten der in den Versuchen V01-V06 eingesetzten Substrate .....	76
38	Kalibrierter „agriADM1“-Parametersatz und ADM1-Initialwerte (Teil 1) .....	77
39	Kalibrierter „agriADM1“-Parametersatz und ADM1-Initialwerte (Teil 2) .....	78
40	Stöchiometrische Verteilung mit C-/N-Korrektur bei den Prozessen zum Zerfall von mikrobieller Biomasse (nach BLUMENSAAT & KELLER, 2004).....	81
41	Ausgleich der C/N-Bilanz (nach BLUMENSAAT & KELLER, 2005) .....	81
42	Kalibrierte Substratparameter zur Verdaulichkeit und Desintegrationskonstanten im Überblick.....	85
43	Anhand der Versuche geschätzte Verdaulichkeiten im Vergleich zu DLG- Futterwerttabellenwerten.....	85
44	Ermittelte Desintegrationskonstanten im Überblick .....	86
45	Beispiel für die Inaktivierung obligat anaerober Bakterien im Basissubstrat nach Luftsauerstoffkontakt .....	87
46	Übersicht über die aus den erhobenen Daten ermittelten Korrelationen zwischen OTS und CSB.....	91
47	Versuchsdaten und Vergleich der Ergebnisse unterschiedlicher Modellansätze bzgl. der drei ein- gesetzten Substrate Maissilage, Grassilage und Rapsöl .....	93
48	Vergleich der Ergebnissen unterschiedlicher Modellansätze bzgl. der drei eingesetzten Substrate Maissilage, Grassilage und Rapsöl im relativen Vergleich zum quasikontinuierlichen Versuch.....	94
49	Entwickelter Parametersatz zur 2-seitigen pH-Inhibition im „agriADM1“.....	95
50	Ermittelte Substratparameter zur Verdaulichkeit und Desintegrationskonstanten .....	100
51	Übersicht der „agriADM1“-Anpassungen im Vergleich zum ADM1 .....	101
52	Determined parameters for substrate digestibility and disintegration constants.....	103
53	Overview of the „agriADM1“-adaption in comparison to the original ADM1.....	104

---

54	Überblick über die eingesetzten messtechnischen Geräte vor Ort und die zur Anwendung gekommenen analytischen Methoden in den beauftragten Labors.....	111
55	ADM1-Matrix, Komponenten 1-12 (nach Batstone et al., 2002) .....	112
56	ADM1-Matrix, Komponenten 13-24 (nach BATSTONE ET AL., 2002) .....	113
57	Zusammenstellung der ADM1 Parameterwerte mit Einheiten, Beschreibung und vorgeschlagenem Initialwert (nach BATSTONE ET AL., 2002) .....	114
58	agriADM1-Matrix, Komponenten 1-11 .....	117
59	agriADM1-Matrix, Komponenten 12-38 .....	118
60	Physikalisch-chemische Eigenschaften von Gülle zur Basissubstrat-Herstellung.....	119
61	Physikalisch-chemische Eigenschaften von TMR zur Basissubstrat-Herstellung.....	120
62	Durchschnittliche physikalisch-chemische Eigenschaften des Basissubstrates.....	121
63	Physikalisch-chemische Eigenschaften des Basissubstrates während des Versuchs V01/V02.....	125
64	Physikalisch-chemische Eigenschaften des Testsubstrates „Maissilage“.....	129
65	Physikalisch-chemische Eigenschaften des Basissubstrates während des Versuchs V03/V04.....	133
66	Physikalisch-chemische Eigenschaften des Testsubstrates „Grassilage“ .....	137
67	Physikalisch-chemische Eigenschaften des Basissubstrates während des Versuchs V05/V06.....	141
68	Physikalisch-chemische Eigenschaften des Testsubstrates „Rapsöl“ .....	145
69	Physikalisch-chemische Eigenschaften des Basissubstrates und der Maissilage zum Batch-Ansatz in Versuch V10a.....	149
70	Physikalisch-chemische Eigenschaften des Basissubstrates und der Grassilage zum Batch-Ansatz in Versuch V10b.....	153
71	Physikalisch-chemische Eigenschaften des Basissubstrates zum Batch-Ansatz in Versuch V10c.....	157

## Abbildungsverzeichnis

1	Anlagenzahl und kumulierte installierte elektrische Leistung landwirtschaftlicher Biogasanlagen (nach FACHVERBAND BIOGAS E.V., 2010, Stand Nov. 2009, Gesamtzahlen 2009 und 2010 prognostiziert) .....	1
2	Phylogenetischer Baum (verändert nach MADIGAN ET AL., 2003).....	5
3	Der anaerobe Abbauprozess (CSB-Fluss bei 10 % inerten Material und jeweils 30 % der anderen Komponenten nach BATSTONE ET AL., 2002).....	7
4	Schematische Übersicht der Desintegration und Hydrolyse.....	8
5	Schematische Übersicht der Acidogenese .....	9
6	Schematische Übersicht zur $\beta$ -Oxidation von Fettsäuren (nach SCHUBERT, 2008) .....	11
7	Schematische Übersicht der Acetogenese .....	11
8	Abhängigkeit des Energiegewinns acetogener Reaktionen vom Wasserstoffpartialdruck (GREPMEIER, 2002).....	12
9	Schematische Übersicht der Methanogenese.....	12
10	pH-Inhibition der Mikroorganismen am Beispiel der beschriebenen Modellfunktionen für einseitige und beidseitige Inhibition .....	18
11	Wachstumsrate von Mikroorganismen in Abhängigkeit der Temperatur (nach MADIGAN ET AL., 2003).....	19
12	Pilotanlage .....	23
13	Fließschema der Pilotanlage zur Produktion des Basissubstrates.....	24
14	Technikum-Versuchsanlage mit 36L-Fermentern .....	25
15	Schema der Labor-Batch-Fermenter.....	27
16	Brutschrank mit 2L-Laborfermentern.....	27
17	Weender- und van Soest-Fractionen, zusätzliche Analysen und berechnete Größen (*) im zusammenfassenden Überblick (nach KIRCHGEBNER, 1996).....	29
18	Schematische Übersicht über die Versuchsanordnung „Basissubstratherstellung aus TMR und Gülle“.....	31
19	Schematische Übersicht über die Versuchsanordnung der 36L-Fermenter für die Tests von Co-Substraten (Versuche V01-V06).....	32
20	Versuchsverlauf in den quasi-kontinuierlich betriebenen 36L-Fermentern am Beispiel der parallel durchgeführten Versuchsreihen V03 (BS+Wasser(II)) und V04 (BS+Maissilage).....	33
21	Systemdarstellung .....	38
22	Schematische Übersicht über die Desintegration der Trockensubstanz im „agriADM1“ am Beispiel von zwei Substraten.....	42
23	Schematische Übersicht über die Zulaufcharakterisierung bei Substraten mit für die Simulation relevanten Anteilen mikrobieller Biomasse .....	44



---

24	Steigende Hydrolyseaktivität bei steigender Konzentration hydrolytisch wirksamer mikrobieller Biomasse .....	47
25	Biogasrate während des Versuchs V00 (Basissubstrat).....	50
26	Gasqualität während des Versuchs V00 (Basissubstrat).....	50
27	Detailansicht der Biogasrate (Bild A) und CH <sub>4</sub> und CO <sub>2</sub> (Bild B) und H <sub>2</sub> (Bild C) in einer 3-wöchigen Periode planmäßigen Betriebes während des Versuchs V00 (Basissubstrat).....	51
28	Simulierte Biomassekonzentrationen während des Versuchs V00 (Basissubstrat).....	51
29	Messdaten und Simulationsergebnisse zur Biogasrate (links) und Gasqualität (rechts) während der Versuche V01 (BS+Wasser(I)), Versuch V03 (BS+Wasser(II)), Versuch V05 (BS+Wasser(III)) .....	54
30	Weender Analysen, Mess- und Simulationsergebnisse zur Ermittlung der Verdaulichkeiten des Basissubstrates am Beispiel des Versuchs V03 (Basissubstrat+Wasser(II)) .....	55
31	Messdaten und Simulationsergebnisse zur Biogasrate (links) und Gasqualität (rechts) während der Versuche V02 (BS+Maissilage), Versuch V03 (BS+Grassilage), Versuch V05 (BS+Rapsöl) .....	58
32	TS- und Asche-Konzentration (links) und pH-Wert (rechts) während des Versuchs V02.....	59
33	Freie flüchtige Fettsäuren (links) und Essigsäure (rechts) während des Versuchs V02.....	59
34	Unterschied zwischen Nullvariante und Testvariante im Verlauf der Konzentration der Weender Komponenten im Gärsubstrat am Beispiel der Versuchsreihen V02 (BS+Wasser(II)) und V04 (BS+Grassilage) am Beispiel von Rohfaser (links) und Rohprotein (rechts) .....	60
35	Messdaten und Simulationsergebnisse zur Biogasrate (A), pH-Wert (B) Gasqualität (C/D) und Essigsäure (E) während des Versuchs V07 (Monovergärung Rapsöl) .....	62
36	Simulierte N <sub>org</sub> und NH <sub>4</sub> -Gehalte (links) sowie N <sub>gesamt</sub> -Konzentration während eines 10-tägigen Ausschnitts aus Versuchs V07 (Monovergärung Rapsöl).....	63
37	Messdaten und Simulationsergebnisse zur Biogasrate (A), pH-Wert (B) Gasqualität (C/D) und Essigsäure (E) während des Versuchs V08 (Mono Maissilage) .....	65
38	Simulierte Biogasrate und CH <sub>4</sub> -Gehalt am Beispiel von kontinuierlicher Monovergärung von Maissilage bei einer Raumbelastung von 2 kg OTS/(m <sup>3</sup> *d).....	66
39	Im Versuch ermittelte und simulierte Gasausbeuten in Abhängigkeit der Raumbelastung bei der Monovergärung von Maissilage.....	66
40	Messdaten und Simulationsergebnisse zur Biogasrate (A), pH-Wert (B) Gasqualität (C/D) und Essigsäure (E) während des Versuchs V09 (Mono Zucker) .....	69
41	Einpendeln von Biogasrate und CH <sub>4</sub> -Gehalt (links) sowie organischer, anorganischer und Gesamt-Stickstoff bei kontinuierlicher Zufuhr von Glucose in Höhe von 50 g/d... 70	
42	Messdaten und Simulationsergebnisse zur Biogasrate (links) und Gasqualität (rechts) während der Batch-Versuche V010a (oben), V010b (Mitte) und V010c (unten) .....	72

43	Abbau von Rohfaser mit der direkt am Batch-Versuche kalibrierten Verdaulichkeit im Gegensatz zur Verwendung der im quasikontinuierlichen Versuch ermittelten Verdaulichkeit am Beispiel von Versuch V10a.....	73
44	Abbau von ADL während der Batch-Versuche V10a-c im relativen Vergleich .....	74
45	$N_{\text{org}}$ , $\text{NH}_4$ und $N_{\text{gesamt}}$ (links, simulierte Werte mit durchgezogener Linie) und TS- und Aschekonzentration (rechts) im Batch-Ansatz am Beispiel von Versuch V10a .....	74
46	Ergebnisse der Weender Analysen (links) und van Soest-Fractionen (rechts) der eingesetzten Co-Substrate Maissilage, Grassilage und Rapsöl .....	75
47	Ermittlung der Gasbildung aus Maissilage als Co-Substrat aus den Biogasraten bei eingependelter Gasproduktion während der Versuche V01 und V02 .....	75
48	Unterschied der Rückführung von Biomasse in $X_c$ (ADM1) und in eine neue, zusätzliche Variable $X_{c,\text{biom}}$ („agriADM1“) am Beispiel der Versuchsreihen V01 (links, Gasbildung) und V07 (rechts, $\text{NH}_4$ -Konzentraion) .....	79
49	Schematischer C/N-Fluss im ADM1 .....	80
50	Schematischer C/N-Fluss im „agriADM1“ .....	82
51	Nachweis methanogener Archaea in landwirtschaftlichen Biogasanlagen in der Vergärung von nachwachsenden Rohstoffen (KLOCKE ET AL., 2009).....	83
52	Einfluss des Parameters zur Verdaulichkeit einer Weender Komponente des Zulaufsubstrates auf den absoluten Gehalt (A) im Gärssubstrat, die Biogasrate (B) und relativen Anteil an der TS (C) am Beispiel der Komponente „N-freie Extraktstoffe“ im Versuch V03 (Basissubstrat+Wasser (II)) .....	84
53	Abschätzung der Desintegrationskonstanten landwirtschaftlicher Substrate in Abhängigkeit der Gerüstsubstanzen ADL und Zellulose (CL) .....	87
54	Einfluss der Letalität strikt anaerober Mikroorganismen auf die Gasproduktion und Gasqualität im Batch-Ansatz am Beispiel von Versuch 10a (links) und im quasikontinuierlichen Versuch am Beispiel von Versuch V04 (rechts).....	88
55	Einfluss der Inaktivierung strikt anaerober Mikroorganismen auf die Säurekonzentration im Batch-Ansatz am Beispiel von Versuch 10a .....	89
56	Modellanpassungen, Kalibrierung und Validierung der Modellparameter als iterativer Prozess unter Berücksichtigung aller Versuchsreihen .....	92
57	Protonierung von Aminosäuren (links: CHMIEL, 2006) und pH-Abhängigkeit Propionsäure-abbauender Organismen im Versuch (rechts: BOONE, D. & XUN, L.,1987) .....	94
58	Valeriansäure, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V05.....	96
59	Trockensubstanz, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V02.....	98
60	Biogasrate und pH-Wert, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V00.....	122
61	Gasqualität ( $\text{CH}_4$ , $\text{CO}_2$ , $\text{H}_2$ ), Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V00.....	122
62	TS, Asche und OTS, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V00..	122
63	$\text{NH}_4\text{-N}$ und $N_{\text{org}}$ , Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V00 .....	123

---

64	Freie flüchtige Fettsäuren, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V00.....	123
65	Weender Analysen, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V00 ...	124
66	van-Soest-Fractionen, Messergebnisse während des Versuchs V00.....	124
67	Biogasrate und pH-Wert, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V01 .....	126
68	Gasqualität (CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> ), Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V01 .....	126
69	TS, Asche und OTS, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V01..	126
70	NH <sub>4</sub> -N und N <sub>org</sub> , Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V01 .....	127
71	Freie flüchtige Fettsäuren, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V01.....	127
72	Weender Analysen, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V01 ...	128
73	van-Soest-Fractionen, Messergebnisse während des Versuchs V01 .....	128
74	Biogasrate und pH-Wert, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V02.....	130
75	Gasqualität (CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> ), Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V02.....	130
76	TS, Asche und OTS, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V02..	130
77	NH <sub>4</sub> -N und N <sub>org</sub> , Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V02 .....	131
78	Freie flüchtige Fettsäuren, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V02.....	131
79	Weender Analysen, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V02 ...	132
80	van-Soest-Fractionen, Messergebnisse während des Versuchs V02.....	132
81	Biogasrate und pH-Wert, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V03.....	134
82	Gasqualität (CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> ), Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V03.....	134
83	TS, Asche und OTS, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V03..	134
84	NH <sub>4</sub> -N und N <sub>org</sub> , Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V03 .....	135
85	Freie flüchtige Fettsäuren, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V03.....	135
86	Weender Analysen, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V03 ...	136
87	van-Soest-Fractionen, Messergebnisse während des Versuchs V03.....	136
88	Biogasrate und pH-Wert, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V04.....	138
89	Gasqualität (CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> ): Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V04.....	138

---

90	TS, Asche und OTS, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V04..	138
91	NH <sub>4</sub> -N und N <sub>org</sub> , Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V04 .....	139
92	Freie flüchtige Fettsäuren, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V04.....	139
93	Weender Analysen, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V04 ...	140
94	van-Soest-Fractionen, Messergebnisse während des Versuchs V04.....	140
95	Biogasrate und pH-Wert, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V05.....	142
96	Gasqualität (CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> ), Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V05.....	142
97	TS, Asche und OTS, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V05..	142
98	NH <sub>4</sub> -N und N <sub>org</sub> , Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V05 .....	143
99	Freie flüchtige Fettsäuren, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V05.....	143
100	Weender Analysen, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V05 ...	144
101	van-Soest-Fractionen, Messergebnisse während des Versuchs V05.....	144
102	Biogasrate und pH-Wert, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V06.....	146
103	Gasqualität (CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> ), Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V06.....	146
104	TS, Asche und OTS, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V06..	146
105	NH <sub>4</sub> -N und N <sub>org</sub> , Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V06 .....	147
106	Freie flüchtige Fettsäuren, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V06.....	147
107	Weender Analysen, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V06 ...	148
108	van-Soest-Fractionen, Messergebnisse während des Versuchs V06.....	148
109	Biogasrate und pH-Wert, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10a.....	150
110	Gasqualität (CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> ), Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10a.....	150
111	TS, Asche und OTS, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10a.....	150
112	NH <sub>4</sub> -N und N <sub>org</sub> , Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10a .....	151
113	Freie flüchtige Fettsäuren, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10a.....	151
114	Weender Analysen, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10a .	152
115	van-Soest-Fractionen, Messergebnisse während des Versuchs V10a.....	152

---

116	Biogasrate und pH-Wert, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10b.....	154
117	Gasqualität (CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> ), Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10b.....	154
118	TS, Asche und OTS, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10b.....	154
119	NH <sub>4</sub> -N und N <sub>org</sub> , Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10b.....	155
120	Freie flüchtige Fettsäuren, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10b.....	155
121	Weender Analysen, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10b.....	156
122	van-Soest-Fractionen, Messergebnisse während des Versuchs V10b.....	156
123	Biogasrate und pH-Wert, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10c.....	158
124	Gasqualität (CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> ), Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10c.....	158
125	TS, Asche und OTS, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10c.....	158
126	NH <sub>4</sub> -N und N <sub>org</sub> , Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10c.....	159
127	Freie flüchtige Fettsäuren, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10c.....	159
128	Weender Analysen, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10c.....	160
129	van-Soest-Fractionen, Messergebnisse während des Versuchs V10c.....	160
130	Korrelation OTS-CSB bei Gülle (oben), TMR (Mitte) und Basissubstrat (unten).....	161
131	Korrelation OTS-CSB bei Maissilage (oben) und Grassilage (unten).....	162
132	Korrelation OTS-CSB des Fermenterinhalt bei den Versuchen V01 (oben), V03 (Mitte) und V05 (unten).....	163
133	Korrelation OTS-CSB des Fermenterinhalt bei den Versuchen V02 (oben), V04 (Mitte) und V06 (unten).....	164

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen, die im direkten Zusammenhang mit dem ADM1 stehen, können der Tabelle 57 im Anhang entnommen werden.

Abkürzung / Symbol	Einheit	Beschreibung
$A_{C_{equiv}}$	mg/L	Essigsäureäquivalente
ADF	% TS	Acid Detergent Fibre
ADL	% TS	Acid Detergent Lignin
ADM1		Anaerobic Digestion Model No. 1
ADP		Adenosindiphosphat
ATP		Adenosintriphosphat
AQU		Abteilung Qualitätssicherung und Untersuchungswesen
$B_R$	kg OTS/(m <sup>3</sup> *d)	Raumbelastung
BS		Basissubstrat
C	% TS	Kohlenstoff
$C_{XB}$	kmol C/kg CSB	Kohlenstoffgehalt der mikrobiellen Biomasse
$C_{XC}$	kmol C/kg CSB	Kohlenstoffgehalt des partikulären Zulaufs
CH <sub>4</sub>	Vol.-%	Methan
CL	% TS; g/kg FM	Cellulose
CO <sub>2</sub>	Vol.-%	Kohlendioxid
CSB	g O <sub>2</sub> /kg	Chemischer Sauerstoffbedarf
DAE		Differential and algebraic equation
DE		Differential equation
el.		elektrisch
EEG		Erneuerbare-Energien-Gesetz
$f_{ash,xc,i}$	kg/kg	Anteil Asche an Xc im Substrat i
$f_{ch,biom}$	kg CSB/kg CSB	Anteil Kohlenhydrate an der mikrobiellen Biomasse
$f_{csb,ots(i)}$	kg CSB/kg	Umrechnungsfaktor von OTS nach CSB
$f_{li,biom}$	kg CSB/kg CSB	Anteil Fette an der mikrobiellen Biomasse
$f_{mg,csb(i)}$	mg/kg CSB	Umrechnungsfaktor von CSB nach mg der Komp. i
$f_{mg,kmol(i)}$	mg/kmol	Umrechnungsfaktor von kmol nach mg der Komp. i
$f_{ots,csb(biom)}$	kg/kg CSB	Umrechnungsfaktor von CSB nach OTS für mikrobieller Biomasse

---

$f_{pr,biom}$	kg CSB/kg CSB	Anteil Proteine an der mikrobiellen Biomasse
$f_{XF,deg,i}$	kg/kg	Anteil verdaulicher Rohfaser an der Rohfaser im Substrat i
$f_{XF,deg,xc,i}$	kg/kg	Anteil verdaulicher Rohfaser an $X_c$ im Substrat i
$f_{XF,inert,xc,i}$	kg/kg	Anteil nicht verdaulicher Rohfaser an $X_c$ im Substrat i
$f_{XF,xc,i}$	kg/kg	Anteil Rohfaser an $X_c$ im Substrat i
$f_{XL,deg,i}$	kg/kg	Anteil verdauliches Rohfett am Rohfett im Substrat i
$f_{XL,deg,xc,i}$	kg/kg	Anteil verdauliches Rohfett an $X_c$ im Substrat i
$f_{XL,inert,xc,i}$	kg/kg	Anteil nicht verdauliches Rohfett an $X_c$ im Substrat i
$f_{XL,xc,i}$	kg/kg	Anteil Rohfett an $X_c$ im Substrat i
$f_{XP,deg,i}$	kg/kg	Anteil verdauliches Rohprotein am Rohprotein im Substrat i
$f_{XP,deg,xc,i}$	kg/kg	Anteil verdauliches Rohprotein an $X_c$ im Substrat i
$f_{XP,inert,xc,i}$	kg/kg	Anteil nicht verdaulichen Rohproteins an $X_c$ im Substrat i
$f_{XP,xc,i}$	kg/kg	Anteil Rohprotein an $X_c$ im Substrat i
$f_{XX,deg,i}$	kg/kg	Anteil verdaulicher N-freier Extraktstoffe an den N-freier Extraktstoffen im Substrat i
$f_{XX,deg,xc,i}$	kg CSB/kg	Anteil verdaulicher N-freier Extraktstoffe an $X_c$ im Substrat i
$f_{XX,inert,xc,i}$	kg CSB/kg	Anteil nicht verdaulicher N-freier Extraktstoffe an $X_c$ im Substrat i
$f_{XX,xc,i}$	kg CSB/kg	Anteil N-freier Extraktstoffe an $X_c$ im Substrat i
FM	kg	Frischmasse
Gl.		Gleichung
H <sub>2</sub>	Vol.-ppm	Wasserstoff
HC	% TS; g/kg FM	Hemicellulose
H <sub>2</sub> S	Vol.-ppm	Schwefelwasserstoff
ILT		Institut für Landtechnik und Tierhaltung
$k_{dec,acetox}$	1/d	Zerfallsrate acetatoxidierender Organismen
$K_{I,i}$		Inhibitionskonstante Substrat i
$k_m$	kg CSB/(kg CSB*d)	maximale Aufnahme rate
$k_{m,acetox}$	kg CSB/(kg CSB*d)	maximale Aufnahme rate Acetatoxidation
L		Liter
LCFA		langkettige Fettsäuren (Long Chain Fatty Acids)
LfL		Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft

---

LR	kg CSB/d; kmol/d	Beladungsrate
m		Mittelwert
$\dot{m}_{i,in}$	kg/d	Zulauf-Frischmassestrom des Substrates i
$\dot{m}_{TS,i,in}$	kg/d	Zulauf-Trockenmassestrom des Substrates i
Max		Maximum
Min		Minimum
NawaRo		Nachwachsende Rohstoffe
n		Stichprobenumfang
N	% TS	Stickstoff
$N_{XB}$	kmol N/kg CSB	Stickstoffgehalt der mikrobiellen Biomasse
$N_{XC}$	kmol N/kg CSB	Stickstoffgehalt des partikulären Zulaufs
NfE	% TS	Stickstoff-freie Extraktstoffe
$NH_4-N$	mg/L	Ammonium-Stickstoff
$N_{org}$	% TS; kg/m <sup>3</sup>	organisch gebundener Stickstoff
n.n.		nicht nachweisbar
OTS	% TS; kg; kg/m <sup>3</sup>	Organische Trockensubstanz
p	mbar	Druck
$p_i$	mbar	Partialdruck der Gaskomponente i
$pH_{LL}, pH_{UL}$	-	Unter- und Obergrenzen zur Beschreibung der pH-Inhibition
OR	% TS	Organischer Rest
PVC		Polyvinylchlorid
q	m <sup>3</sup> /d	Volumenstrom
$S_i$	kg CSB/m <sup>3</sup>	Organischer Rest
TMR		Total Mixed Ration
TS	% FM	Trockensubstanzgehalt
$R^2$		Bestimmtheitsmaß
s		Standardabweichung
SPS		Speicherprogrammierbare Steuerung
T	°C	Temperatur
$T_G$	°C	Gastemperatur
V	m <sup>3</sup>	Volumen
$\dot{V}$	m <sup>3</sup> /d	Volumenstrom



---

$X_{\text{Ash}}$	$\text{kg/m}^3$	Aschekonzentration
$X_{\text{Ash,total}}$	$\text{kg/m}^3$	gesamte Aschekonzentration
$X_{\text{c},1} \dots X_{\text{c},i}$	$\text{kg/m}^3$	Konzentration Trockensubstanz des Substrates i
$X_{\text{c,biom,total}}$	$\text{kg CSB/m}^3$	Konzentration der gesamten, aktiven und nicht aktiven mikrobiellen Biomasse
$X_{\text{hyd}}$	$\text{kg CSB/m}^3$	Konzentration hydrolytisch aktiver mikrobieller Biomasse
$X_{\text{OTS,total}}$	$\text{kg/m}^3$	Konzentration der gesamten organischen Trockensubstanz
$X_{\text{TS,total}}$	$\text{kg/m}^3$	Konzentration der gesamten Trockensubstanz
$X_{\text{XF}}$	$\text{kg/m}^3$	abbaubare Rohfaserkonzentration
$X_{\text{XF,inert}}$	$\text{kg/m}^3$	inerte Rohfaserkonzentration
$X_{\text{XF,total}}$	$\text{kg/m}^3$	gesamte Rohfaserkonzentration
$X_{\text{XL}}$	$\text{kg/m}^3$	abbaubare Rohfettkonzentration
$X_{\text{XL,inert}}$	$\text{kg/m}^3$	inerte Rohfettkonzentration
$X_{\text{XL,total}}$	$\text{kg/m}^3$	gesamte Rohfettkonzentration
$X_{\text{XX}}$	$\text{kg/m}^3$	Konzentration abbaubarer stickstofffreier Extraktstoffe
$X_{\text{XX,inert}}$	$\text{kg/m}^3$	Konzentration inerter stickstofffreier Extraktstoffe
$X_{\text{XX,total}}$	$\text{kg/m}^3$	Gesamtkonzentration stickstofffreier Extraktstoffe
$X_{\text{XP}}$	$\text{kg/m}^3$	Konzentration abbaubaren Rohproteins
$X_{\text{XP,inert}}$	$\text{kg/m}^3$	Konzentration inerten Rohproteins
$X_{\text{XP,total}}$	$\text{kg/m}^3$	gesamte Rohproteinkonzentration
$\text{XF}$	$\% \text{ TS}; \text{ kg/m}^3$	Rohfaser
$\text{XL}$	$\% \text{ TS}; \text{ kg/m}^3$	Rohfett
$\text{XP}$	$\% \text{ TS}; \text{ kg/m}^3$	Rohprotein
$\text{XX}$	$\% \text{ TS}; \text{ kg/m}^3$	Stickstoff-freie Extraktstoffe
$Y_{\text{acetox}}$	$\text{kg CSB/kg CSB}$	Biomasseertrag aus Acetatoxidation
$\rho_j$	$\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d});$ $\text{kg CSB}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$	Prozessrate j
$\rho$	$\text{kg/m}^3$	Dichte

## Danksagung

Diese Arbeit entstand während (Versuchsdurchführung) und nach (Modellierung und Simulation) meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Landtechnik, Bauwesen und Umwelttechnik (ILT) der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL). An dieser Stelle möchte ich all jenen Dank aussprechen, die während und nach dieser Zeit zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke Herrn Univ.-Prof.(i.R.) Dr.agr. Dr.agr.habil. Hermann Auernhammer für die Überlassung des Themas und die Betreuung sowie die gelegentlichen „Motivationspritzen“.

Des Weiteren danke ich Herrn Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Harald Horn (BV) für die Übernahme der Zweitkorrektur. Durch seine intensive Unterstützung konnte diese Arbeit zielführend abgeschlossen werden.

Zudem danke ich Univ.-Prof. Dr.agr. Dr.agr.habil. Heinz Bernhardt für die Übernahme der Drittkorrektur und Herrn Univ.-Prof. Dr.rer.hort. Dr.rer.hort.habil. Joachim Meyer für die Übernahme des Vorsitzes.

Großer Dank gebührt Herrn Dipl.-Ing. Manfred Speckmaier für die gute kollegiale Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft während der Durchführung des Forschungsprojektes. Zudem danke ich den Diplomanden Herrn Dipl.-Ing. (FH) Rolf Kaplan und Herrn Dipl.-Ing. (FH) Tim Metzner, die im Rahmen ihrer Diplomarbeiten Teile der Versuchsbetreuung übernommen haben. Auch dem gesamten Team der Konstruktionsabteilung und der Werkstatt des ILT sei Dank ausgesprochen.

Für den fachlichen Austausch zum Thema Modellierung und Simulation im Anaerobbereich danke ich den Herren Prof.-Dr.-Ing. Marc Wichern, Dr.-Ing. Ernst Murnleitner und Dr.-Ing. Manfred Lübken.

Ganz besonders danke ich meinen Eltern, allen Freunden und (ehemaligen) Arbeitskollegen, die mich während der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Freising im Oktober 2010

Markus Schlattmann

# 1 Einleitung

Mit der Novellierung des Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG) 2004 (ANONYMOUS, 2004a) wird für 20 Jahre eine festgelegte Mindestvergütung für eingespeisten Strom garantiert. Zugleich wurden Zusatzzahlungen gewährt, wie z. B. ein Bonus in Höhe von 0,06 €/kWh für Anlagen, die ausschließlich Einsatzstoffe, die den nachwachsenden Rohstoffen zuzuordnen sind, verwerten. Diese verbesserten ökonomischen Randbedingungen führten ab 2005 zu einem sprunghaften Anstieg der Anzahl landwirtschaftlicher Biogasanlagen und der installierten elektrischen Leistung (Abb. 1).

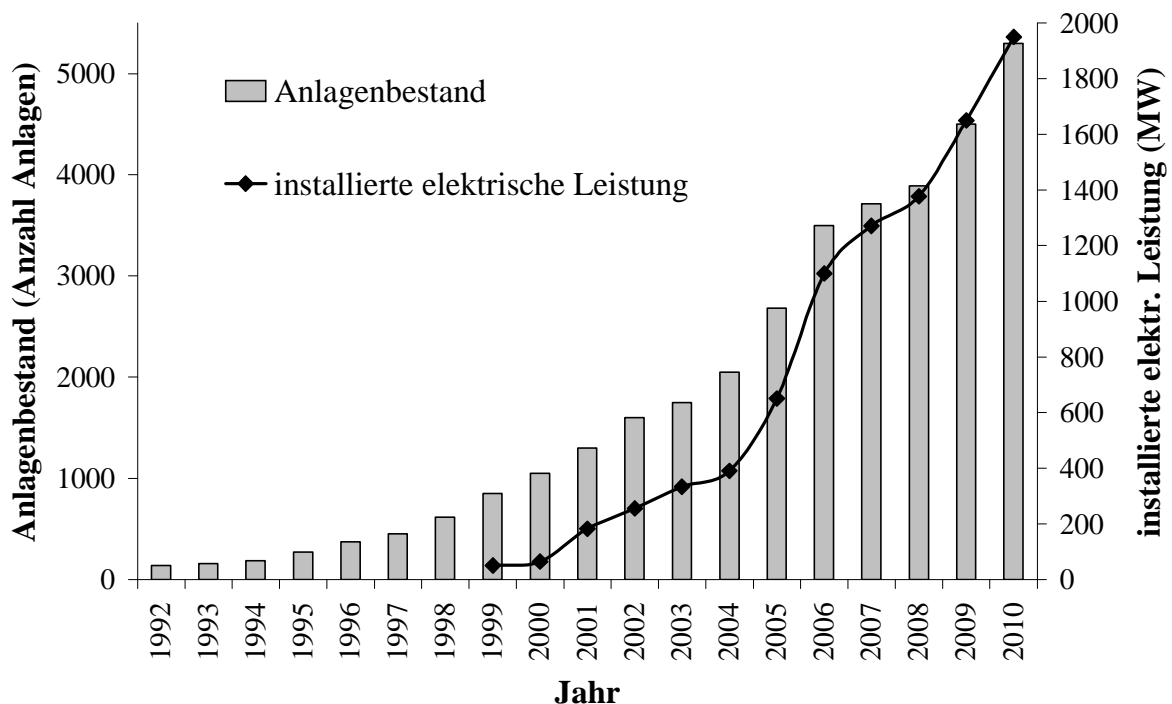


Abbildung 1: Anlagenzahl und kumulierte installierte elektrische Leistung landwirtschaftlicher Biogasanlagen (nach FACHVERBAND BIOGAS E.V., 2010, Stand Nov. 2009, Gesamtzahlen 2009 und 2010 prognostiziert)

Allerdings ist durch die heute verfügbaren Anlagen das mögliche Potenzial der Nutzung von Biomasse in landwirtschaftlichen Biogasanlagen noch nicht ausgeschöpft.

Das Potenzial aus Wirtschaftsdüngern, nachwachsenden Rohstoffen und organischen Abfällen beträgt 140 Mio. MWh Primärenergie im Biogas. Bei einem angenommenen durchschnittlichen Verstromungswirkungsgrad von 30 Prozent und 7500 Betriebsstunden des BHKW entspricht dies 42 MWh<sub>el.</sub> im Jahr. Um dieses Potenzial auszuschöpfen, ist eine installierte elektrische Leistung von 5600 MW nötig. Bei den oben angeführten Abschätzungen wurde von einer Fläche von 10 Prozent der landwirtschaftlichen Nutzfläche für nachwachsende Rohstoffe (NawaRo) ausgegangen. (FACHVERBAND BIOGAS, 2006).

Deshalb ist unter den gegebenen Rahmenbedingungen weiterhin mit dem Bau von Biogasanlagen zu rechnen. Eine einheitliche Anlagenbauweise hat sich bisher jedoch noch nicht herauskristallisiert und somit schwanken Anlagenauslegung und Prozessführung stark.

---

Mit steigender Zahl in Betrieb befindlicher landwirtschaftlicher Biogasanlagen stellt sich somit die Frage nach einer verstärkten Optimierung in der Planungsphase und der Prozessführung. Dies dient der verbesserten Ausschöpfung des energetischen und ökonomischen Potenzials der zur Verfügung stehenden Biomasse. Im weiter gefassten Kontext gilt es auch Belange des Umwelt- und Ressourcenschutzes sowie Energie- und CO<sub>2</sub>-Bilanzen in die Optimierungsüberlegungen einzubeziehen.

Für Aufgaben zur Verbesserung von Prozessverständnis, Planungs-, und Automatisierungsaufgaben zur Optimierung der landwirtschaftlichen Biogasproduktion besteht in der Modellierung und Simulation des anaeroben Abbaus in Biogasanlagen Handlungsbedarf.

Dazu eignen sich Modelle, welche eine vereinfachte Abbildung der Realität auf Basis verallgemeinerbarer Prinzipien darstellen. Durch die Entwicklung der Rechenleistung in der Computertechnik ist es möglich geworden, auch komplexe Prozesse modellhaft darzustellen und zu simulieren. Dies dient einerseits dem Prozessverständnis und hilft andererseits, reale Untersuchungskosten einzusparen und für das System kritische oder zerstörerische Zustände aufzudecken (BOSSEL, 1994). Aus dem Bereich der anaeroben Abwasserbehandlung gibt es dazu wichtige Vorarbeiten zu diesem Bereich (z. B. SIEGRIST ET AL., 1993). Professionelle Modellierungssoftware-Pakete wie z. B. „Simba“ (IFAK, 2002) oder „Aquasim“ (REICHERT, 1998) bieten insbesondere im Abwasserbereich Möglichkeiten zur Implementierung von Modellen und zur Simulationsdurchführung an.

BATSTONE ET AL. (2002) stellten mit Veröffentlichung des ADM1 ein allgemeines Basiskonzept zur Modellierung und Simulation anaerober Abbauprozesse vor. Dieses Modell soll als allgemeingültige Ausgangsbasis für die Weiterentwicklung und Anwendung mathematischer Modelle in verschiedenen Bereichen der Anaerobtechnik dienen.

Auch für die Anwendung auf landwirtschaftliche Substrate zur Biogaserzeugung ist dieses Modell als Ausgangsbasis geeignet, jedoch ergeben sich besondere Anforderungen und damit die Notwendigkeit der Modellanpassung.

## 2 Problemstellung

Im Bereich landwirtschaftlicher Biogastechnologie und nachwachsenden Rohstoffen kommen dynamische Modelle (im Gegensatz zu Black-Box-Modellen) bisher kaum zum Einsatz, da zur Kalibrierung und Validierung des Modells viele unabhängige Datensätze aus umfangreichen Versuchsdurchführungen mit entsprechend hohem finanziellen und personellen Aufwand erhoben werden müssen und daher oft nicht vorliegen.

Das hier für eine Adaption zur Anpassung an den landwirtschaftlichen Bereich verwendete Ausgangsmodell ADM1 entstammt dem Bereich der Abwasserbehandlung und ist dementsprechend an den in diesem Bereich gültigen Gegebenheiten ausgelegt.

Das ADM1 basiert auf dem chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) als zentrale Einheit. Im landwirtschaftlichen Bereich existieren bereits Futterwerttabellen mit massebasierten Angaben zu Weender Komponenten und deren Verdaulichkeiten aus Futterversuchen an Wiederkäuern. In der Praxis und Forschung kommen diese zur Gasertragsabschätzung mit Hilfe von Black-Box-Modellen (vgl. z.B. FNR, 2004) bereits vielfach zum Einsatz. Eine direkte Adaption dieses Prinzips der Verwendung der Verdaulichkeiten aus Futterwerttabellen zur Verwendung in dynamischen Simulationen erfolgte bisher nicht.

Die hohen N-Gehalte im landwirtschaftlichen Bereich in Höhe von 3000 mg/L und mehr führen bei der Anwendung des ADM1 zu Problemen, da das ADM1 die N-Inhibition der acetoklastischen methanogenen Bakterien berücksichtigt und diese die einzigen sind, welche das Acetat verwerten (vgl. Kap. 7.4). Insbesondere bei der Simulation von Prozessen mit vergleichsweise kurzen Verweilzeiten, hohen Stickstoffgehalten und über längere Zeiträume muss die Inhibitionskonstante  $K_{I,nh3}$  des ADM1 oft übermäßig stark angepasst werden.

Neueste mikrobiologische Untersuchungen an landwirtschaftlichen Biogasanlagen zeigen, dass die hydrogenotrophen Methanbildner dominieren und syntrophe Acetatoxidierung der Hauptwechselstoffweg beim Acetatabbau ist. SCHERER ET AL. (2009a) weisen darauf hin, dass das ADM1 auf Klärschlamm-Versuche der 70-er Jahre basiert und die bisher angenommene überwiegende acetoklastische Entstehung des Methans nicht mit den neuesten Forschungsergebnissen bzgl. der mikrobiellen Zusammensetzung in landwirtschaftlichen Biogasanlagen vereinbar ist und somit eine Anpassung des ADM1 nötig ist (vgl. Kap. 3.2).

Ein grundsätzliches Problem im ADM1 ist zudem, dass zerfallene Bakterienmasse wieder in partikuläre Substrat-Substanz  $X_c$  rückgeführt wird, welche jedoch gemäß der Zulaufcharakterisierung desintegriert und nicht gemäß einer definierten Zusammensetzung der Biomasse. Insbesondere im landwirtschaftlichen Bereich unter Einsatz von Wirtschaftsdüngern, Anmaischen mit Gärresten und Rezirkulation von Fermenterhalten weist der Zulauf hohe Inertanteile auf. Dementsprechend zerfällt dann auch die Biomasse mit hohen Inertanteilen (vgl. Kap. 7.2).

Des Weiteren ist das ADM1 auf gleichbleibende Zusammensetzung nur eines (1) Substrates des partikulären Zulaufs ausgerichtet. In der landwirtschaftlichen Biogaserzeugung und im Bereich der Co-Vergärung ist die Zusammensetzung des Substratmixes jedoch variabel je nach Verfügbarkeit und wirtschaftlicher Vorzüglichkeit von verschiedenen Einsatzstoffen.

---

Die Enzymfunktionalität ist vom pH-Wert abhängig. Im ADM1 werden Initialwerte für eine einseitige Inhibition vorgeschlagen. Aus biochemischer Sicht ist die beidseitige pH-Inhibierung jedoch sinnvoller (vgl. Kap. 7.10). Mit den Initialwerten des ADM1 findet ab einem pH-Wert von 7 keine Inhibition mehr statt, d. h. landwirtschaftliche Biogasanlagen im Regelbetrieb werden im leicht alkalischen Bereich für sämtliche Bakteriengruppen ohne pH-Wirkung simuliert. Insbesondere acidogene Bakterien haben ihr Optimum jedoch im sauren Bereich (vgl. Tab. 3).

Die Validierung von Modellentwicklungen und Parameterschätzungen erfordert zahlreiche unabhängige Datensätze über längere Zeiträume, verschiedenen Betriebsweisen, verschiedene Fermentertypen und unterschiedliche Substrate. Diese liegen aufgrund des hohen Aufwandes oft nicht vor (vgl. Tab. 8).

### 3 Theoretische Überlegungen zu einer Weiterentwicklung des ADM1 zum „agriADM1“

In den folgenden Kapiteln wird der anaerobe Abbauprozess sowie Grundzüge des als Basis dieser Arbeit verwendeten Modells ADM1 (BATSTONE ET AL., 2002) dargestellt. Auf weitere allgemeine verfahrenstechnische Ausführungen wird hingegen verzichtet. Dazu sei auf die allgemeine Grundlagenliteratur verwiesen (z. B. FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V., 2004, BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELTSCHUTZ, 2007, SCHULZ ET AL., 2001).

#### 3.1 Anaerober Abbauprozess

Beim anaeroben Abbauprozess werden organische Stoffe durch mikrobiologische Aktivität unter Ausschluss von Sauerstoff abgebaut. An diesem Prozess sind Mikroorganismen der prokaryotischen Domänen Bacteria und Archaea beteiligt, die ihren Ursprung bereits beim Beginn des Lebens auf der Erde haben (Abb. 2).

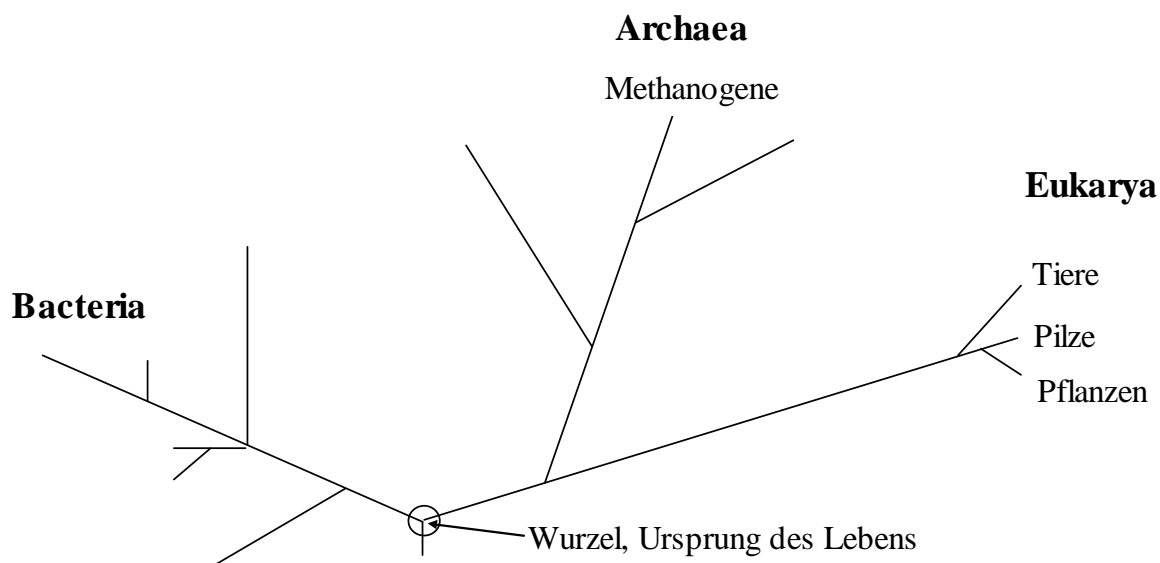


Abbildung 2: Phylogenetischer Baum (verändert nach MADIGAN ET AL., 2003)

Die technische Nutzung dieses Prozesses ist dagegen vergleichsweise neu: 1776 entdeckte der italienische Physiker Alessandro die Entstehung von Methan beim anaeroben Abbau organischer Sedimente. Bechamp erkannte im Jahr 1868 den mikrobiellen Ursprung des Prozesses. 1920 wurde der mittlerweile weiter erforschte Prozess in von Imhoff entwickelten Tanks umgesetzt und führte zu den ersten Kläranlagen. Weitere Untersuchungen wurden im zweiten Weltkrieg zur anaeroben Verwertung von landwirtschaftlichen Abfällen durchgeführt. Die Forschung wurde jedoch danach aufgrund des billigen Erdöls eingestellt. Erst die Energiekrise 1973 führte dazu, dass wieder verstärkt Forschungsanstrengungen zum Verständnis und zur verbesserten technischen Nutzung des anaeroben Abbauprozesses aufgenommen wurden (WELLINGER ET AL., 1991).

In der Landwirtschaft wurden in Deutschland ab 1950 erste größere Biogasanlagen erstellt und genutzt (SCHULZ ET AL., 2001). Das darin zur technischen Verwertung erzeugte Biogas ist ein brennbares Gas, welches im Wesentlichen aus Methan und Kohlendioxid besteht (Tab. 1).

Tabelle 1: Zusammensetzung von Biogas (nach WEILAND, 2001)

Komponente	Volumenanteil	Einheit
Methan	50-75	%
Kohlendioxid	25-50	%
Wasserdampf	1-10	%
Stickstoff	0-5	%
Sauerstoff	0-2	%
Wasserstoff	0-1	%
Ammoniak	0-1	%
Schwefelwasserstoff	50-6.000	ppm

Allerdings ist die Zusammensetzung des Biogases von den Ausgangssubstraten, dem verwendeten Anlagensystem, der Faultemperatur, der Faulzeit und der Faulraumbelastung (SCHULZ ET AL., 1982) abhängig. Des Weiteren ist im Rohbiogas Wasserdampf in Abhängigkeit der Gastemperatur enthalten (Kap. 5.5). Werden Stickstoff (N<sub>2</sub>) oder Sauerstoff (O<sub>2</sub>) im Biogas nachgewiesen, ist dieses eine Folge von Fehlern bei der Probenahme oder von undichten Gasräumen und Leitungen (BRAUN, 1982), falls nicht z. B. bewusst Luft zugegeben wird um biologisch zu entschwefeln. Im Gegensatz zu aeroben Zersetzungsprozessen, wie z. B. der Kompostierung, wird beim anaeroben Abbau kaum Wärme erzeugt. In Tabelle 2 sind der anaerobe und der aerobe Abbau gegenübergestellt.

Tabelle 2: Gegenüberstellung des anaeroben Abbaus gegenüber dem aeroben Abbau (EDELMANN, 2001a, geändert)

Aerob	Anaerob
Abbau mit Sauerstoff („Verbrennung“)	Abbau in Abwesenheit von Sauerstoff
$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O$	$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 3CH_4 + 3CO_2$
$\Delta H = -2803 \text{ kJ / mol}$	$\Delta H = -132 \text{ kJ / mol}$
Einzelne Organismen bauen komplexe Verbindungen vollständig ab	Verschiedene Gruppen von Mikroorganismen bilden „Fresskette“
100 % der Energie für Eigenbedarf der Mikroorganismen verfügbar	Weniger als 10 % der Energie für Wachstum der Mikroorganismen verfügbar
Schnelle Zellverdopplung	Langsame Zellverdopplung
Meist schnelle Abbaugeschwindigkeit	Relativ langsame Abbaugeschwindigkeit
Bei geringen Substratkonzentrationen möglich (bis unter 1 mg/L)	Höhere Substratkonzentration erwünscht (> 50-100 mg/L)
Exothermer Vorgang (Abwärme)	Thermisch neutral
Abbauprodukte auf tiefem Energieniveau	Energetisch hochwertige Abbauprodukte
Technische Nutzung: hoher Fremdenergiebedarf (Belüftung)	Technische Nutzung: hoher Energieüberschuss (Biogas)



Danach bleibt beim anaeroben Abbau Energie in Form vom Methan im Gas erhalten und kann somit energetisch verwertet werden. Der Heizwert des Gases hängt vom Methananteil ab und liegt zwischen 5,5 und 7,0 kWh/m<sup>3</sup> (SCHULZ ET AL., 2001). Dieses entspricht dem Heizwert von etwa 0,55-0,7 L Heizöl. Das in landwirtschaftlichen Biogasanlagen produzierte Gas wird in der Regel mit Kraft-Wärme-Kopplungs-Aggregaten zur Strom- und Wärmeerzeugung genutzt.

Neuere Konzepte befassen sich auch mit der Aufbereitung und Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz, da die vor Ort anfallende Wärme nur ungenügend genutzt werden kann. Zur besseren Primärenergieausnutzung wird daher zunehmend eine Öffnung der Gasnetze diskutiert (FNR, 2006).

Die Entstehung von Biogas ist eine Folge von verketteten Teilschritten, bei denen das abbaubare Ausgangsmaterial schrittweise zu kleineren Einheiten bis hin zu den Hauptkomponenten des Biogases, Methan und Kohlendioxid, abgebaut wird. Der Prozess wird in fünf Teilschritte unterteilt: Disintegration, Hydrolyse, Acidogenese, Acetogenese und Methanogenese (Abb. 3). An den einzelnen Stufen des Abbaus sind jeweils verschiedene Gruppen von Mikroorganismen beteiligt.

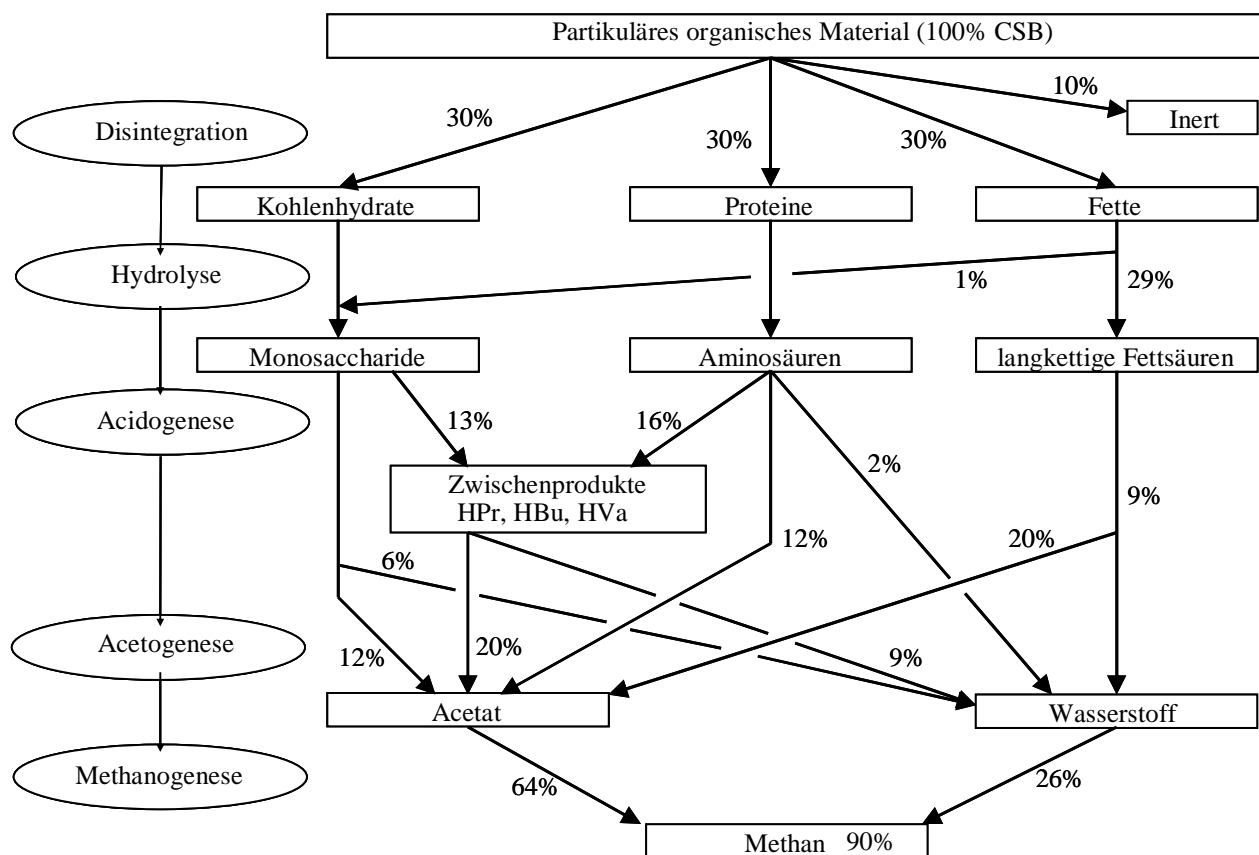


Abbildung 3: Der anaerobe Abbauprozess (CSB-Fluss bei 10 % inertem Material und jeweils 30 % der anderen Komponenten nach BATSTONE ET AL., 2002)

Wachstum und Aktivität der Bakterien werden wesentlich durch Milieuzuständen wie Sauerstoffausschluss, Gärtemperatur, pH-Wert, Nährstoffangebot und Hemmstoffe beeinflusst

(SCHULZ ET AL., 1982). Tabelle 3 enthält Richtwerte für Milieubedingungen bei der Vergärung von Rest- und Rohstoffen in landwirtschaftlichen Biogasanlagen.

Tabelle 3: Milieuanforderungen für die Vergärung von Roh- und Reststoffen (WEILAND, 2003)

Einflussgröße	Hydrolyse/Versäuerung	Methangärung
Temperatur	25-35 °C	Mesophil: 32-42 °C Thermophil: 50-58 °C
pH-Wert	5,2-6,3	6,7-7,5
C:N-Verhältnis	10-45	20-30
Feststoffgehalt	<40 % TS	<30 % TS
Redox-Potenzial	+400-300 mV	< -250 mV
Nährstoffbedarf C:N:P:S	500:15:5:3	600:15:5:3
Spurenelemente	keine spez. Ansprüche	essentiell: Ni, Co, Mo, Se

### 3.1.1 Desintegration und Hydrolyse

Der anaerobe Abbau von organischem Material beginnt mit der Desintegration und Hydrolyse des Ausgangsmaterials. Beide Schritte sind extrazelluläre Vorgänge. Während die Desintegration den Zerfall in die einzelnen Stoffgruppen (Kohlenhydrate, Fette, Eiweiße) darstellt, ist die Hydrolyse der enzymatische Abbau biogener Polymere in niedermolekulare Verbindungen. Diese können von Mikroorganismen durch die Zellwand aufgenommen werden.

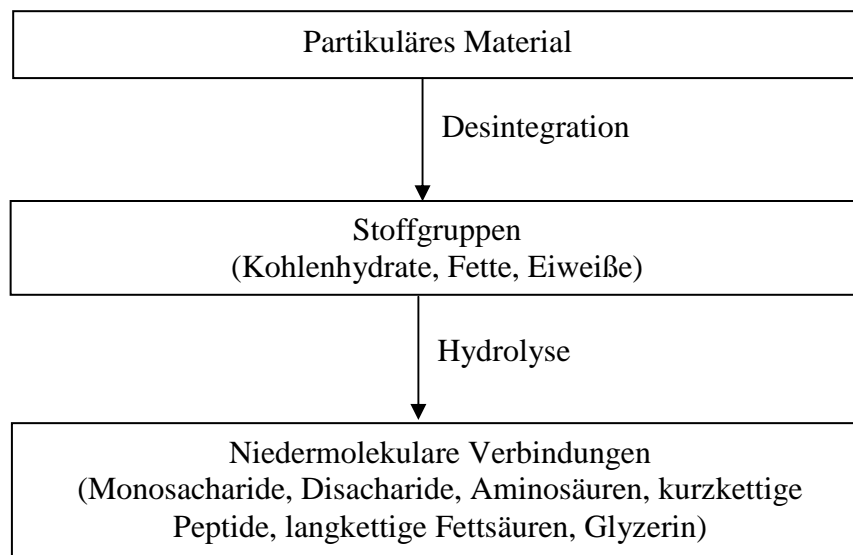


Abbildung 4: Schematische Übersicht der Desintegration und Hydrolyse

Die Hydrolyse erfolgt mittels von Bakterien produzierten, extrazellulär wirkenden Exoenzymen, welche das ungelöste, partikuläre oder makromolekulare Material angreifen können und in lösliche, kleinere Moleküle spalten (BATSTONE ET AL., 2002).

Kohlenhydrate wie Cellulose, Stärke und Pektin werden von Cellulasen, Amylasen und Pektinasen gespalten. Proteasen teilen Proteine in Peptide und Aminosäuren. Diese Exo-

Enzyme werden beispielsweise von *Bacteroides*, *Butyrivibrio*, *Clostridium*, *Fusobacterium*, *Selenomonas* und *Streptococcus* abgesondert. Fette, bestehend aus Glycerol verestert mit drei langkettigen Fettsäuren, werden durch Lipasen hydrolysiert. Lipasen werden überwiegend von *Clostridia* und *Micrococci* produziert (MURNLEITNER, 2002).

Die entstehenden Hydrolyseprodukte können die Zellwand der Organismen passieren und stehen somit anschließend den Mikroorganismen zum weiteren intrazellulären Stoffwechsel und der Energiegewinnung zur Verfügung. Die Hydrolyserate hängt nicht nur von der Materialbeschaffenheit ab, sondern auch von der Biomassekonzentration, da die Produktion der extrazellulären Enzyme hierzu proportional ist (GRADY ET AL., 1999).

Die gesamte Prozesskette des anaeroben Abbaus (siehe Abb. 3) läuft in einem Fermenter zeitlich parallel ab. Die Geschwindigkeit des Gesamtabbaus ergibt sich durch das langsamste Umsetzung in der Kette. Bei landwirtschaftlichen Biogasanlagen ist das zugeführte Substrat überwiegend komplexes, partikuläres Material. Dieses enthält außerdem pflanzliche Gerüstsubstanzen wie Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Aufgrund dieser schwer abbaubaren Substrate ist der geschwindigkeitsbestimmende Abbauschritt die Desintegration.

Die vernetzte Struktur der oben genannten Gerüstsubstanzen führt dazu, dass die Durchdringung mit Flüssigkeit und Enzymen erschwert ist (BANK, 2000). Die Anordnung von Lignin schützt auch weitere, ansonsten abbaubare Substanzen vor dem Abbau (WELLINGER ET AL., 1991). Somit wird durch den Ligninanteil auch die Verdaulichkeit anderer Komponenten bestimmt.

### 3.1.2 Acidogenese

In dieser Phase entstehen aus den Produkten der Hydrolyse niedermolekulare organische Säuren und Alkohole (Abb.5). Außerdem entstehen zu einem kleinen Teil Wasserstoff und Kohlendioxid (WELLINGER ET AL., 1991).

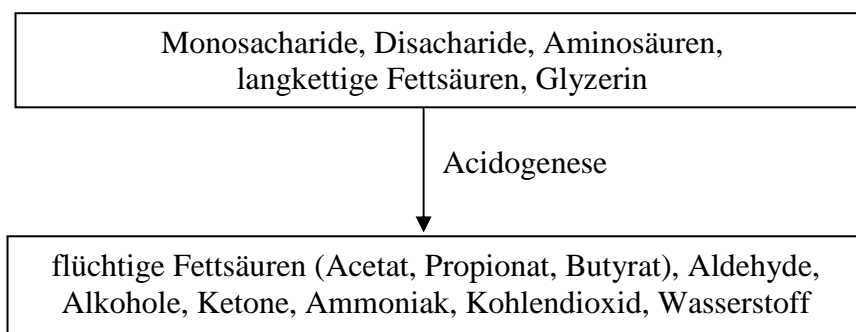
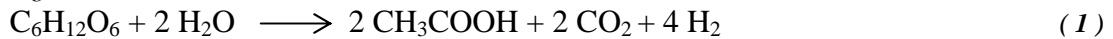


Abbildung 5: Schematische Übersicht der Acidogenese

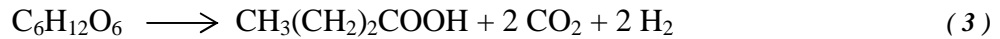
Als Referenzmolekül zum Abbau von Kohlenhydraten wird im ADM1 Glucose verwendet (BATSTONE ET AL., 2002).

Der Abbau kann nach folgenden Reaktionen erfolgen (MURNLEITNER, 2002, BATSTONE ET AL. 2002).

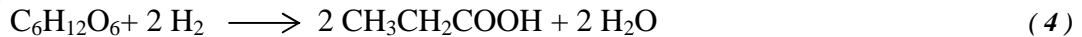
*Produkt Essigsäure:*



*Produkt Buttersäure:*



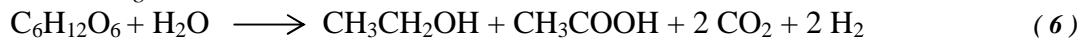
*Produkt Propionsäure:*



*Produkte Propionsäure + Essigsäure:*



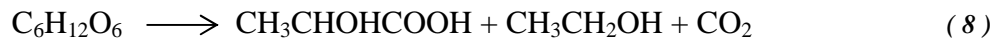
*Produkte Ethanol + Essigsäure:*



*Produkt Milchsäure:*

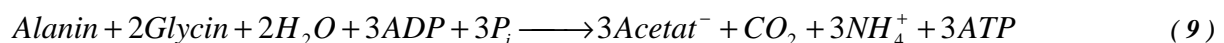


*Produkte Milchsäure + Ethanol:*

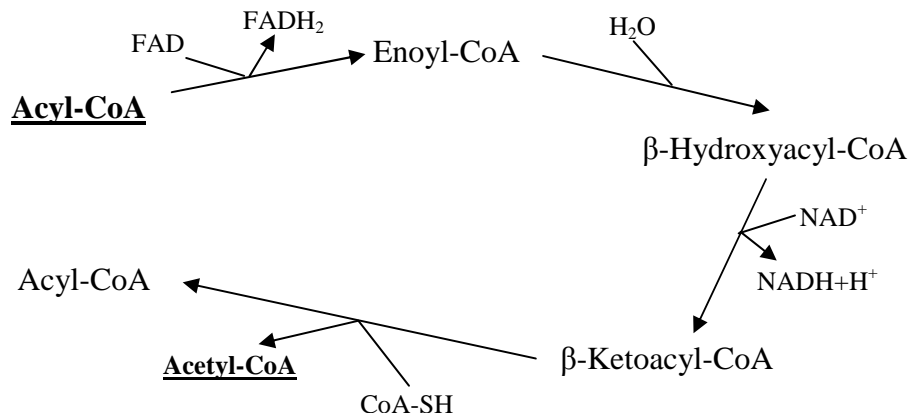


Das Verhältnis der in dieser Phase entstehenden Produkte zueinander ist vom Wasserstoffpartialdruck und vom pH-Wert (vgl. ZOETEMEYER ET AL., 1982) abhängig. Ethanol und Milchsäure werden bei niedrigen pH-Werten gebildet (MURNLEITNER, 2002). Auch die Bildung von Buttersäure ist eine Reaktion säuretoleranter Bakterien (MCCARTY & MOSEY, 1991). Außerdem wurde noch kein Organismus kultiviert, der ausschließlich Propionsäure produziert (GOTTSCHALK 1986 in BATSTONE ET AL., 2002). Aus diesem Grund wird zur Abschätzung der stöchiometrischen Verteilung beim Abbau von Glucose im ADM1 ausschließlich die verbleibenden Gleichungen 1, 2 und 5 herangezogen (vgl. BATSTONE ET AL., 2002).

Der Abbau von Aminosäuren erfolgt entweder einzeln zu Acetat, Butyrat,  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  oder schneller und häufiger als gekoppelte Reaktion (Stickland-Reaktion), bei welcher eine Aminosäure als Elektronendonator, eine weitere als Elektronenakzeptor dient. Die Endprodukte der Stickland-Reaktionen sind immer Ammonium, Kohlendioxid und Carbonsäuren, die ein C-Atom weniger besitzen als die oxidierte Aminosäure. Die folgende Reaktionsgleichung zeigt dies am Beispiel des gekoppelten Abbaus von Alanin und Glycin (MADIGAN ET AL., 2003)



Langkettige Fettsäuren (Abb. 6) werden unter Anlagerung des Enzyms Fettsäure-Thiokinase zunächst zu Acyl-CoA aktiviert und dann unter Abspaltung von Acetyl-CoA um jeweils 2 C-Atome verkürzt ( $\beta$ -Oxidation der Fettsäuren; vgl. SCHUBERT, 2008).

Abbildung 6: Schematische Übersicht zur  $\beta$ -Oxidation von Fettsäuren (nach SCHUBERT, 2008)

### 3.1.3 Acetogenese

In der acetogenen Phase wird aus den Produkten der Acidogenese Acetat, Wasserstoff und Kohlendioxid produziert (Abb. 7).

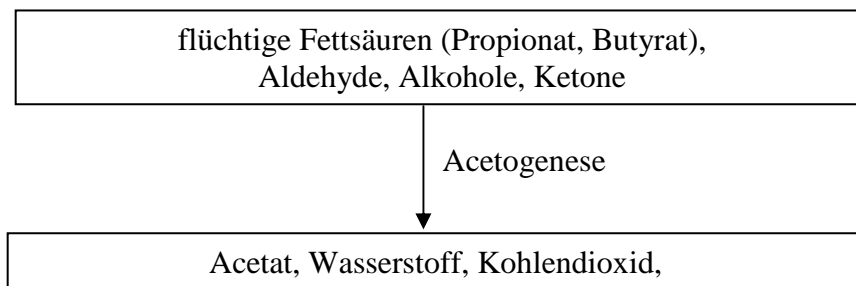
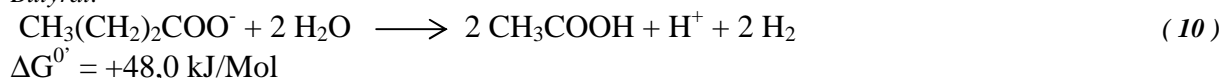


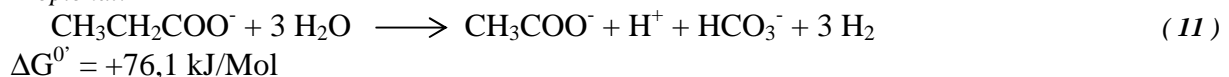
Abbildung 7: Schematische Übersicht der Acetogenese

Acetatsynthetisierende Organismen sind beispielsweise Vertreter von *Acetobacterium*, *Clostridium* und *Eubacterium* (MADIGAN ET AL., 2003). Acetat entsteht z. B. nach folgenden Reaktionen (MURNLEITNER, 2002):

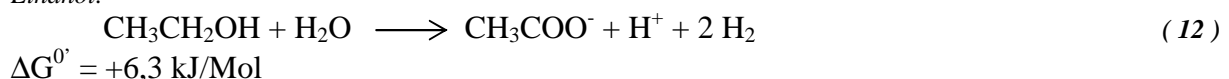
*Butyrat:*



*Propionat:*



*Ethanol:*



Wie aus den obigen Reaktionen ersichtlich ist, sind diese unter Standardbedingungen thermodynamisch ungünstig. Ein Energiegewinn ist nur möglich, wenn der Wasserstoffpartialdruck niedrig gehalten wird, so dass sich das Reaktionsgleichgewicht verschiebt. Da bei der Acetogenese Wasserstoff entsteht, kann der Wasserstoffpartialdruck nur auf einem niedrigen Niveau gehalten werden, wenn dieser sofort verbraucht wird. In der

Methanogenese (vgl. Kapitel 3.1.4) wird Wasserstoff zur Methanbildung benötigt, so dass die beiden Prozesse voneinander abhängig sind und auch nicht räumlich getrennt werden können. Ein hoher Wasserstoffpartialdruck hemmt dementsprechend die acetogenen Bakterien. In der Literatur wird der günstige Bereich, in welchem gleichermaßen Acetogenese und Methanogenese unter Energiegewinn ablaufen können, oft als „thermodynamische Lücke“ bezeichnet (vgl. Abb. 8).

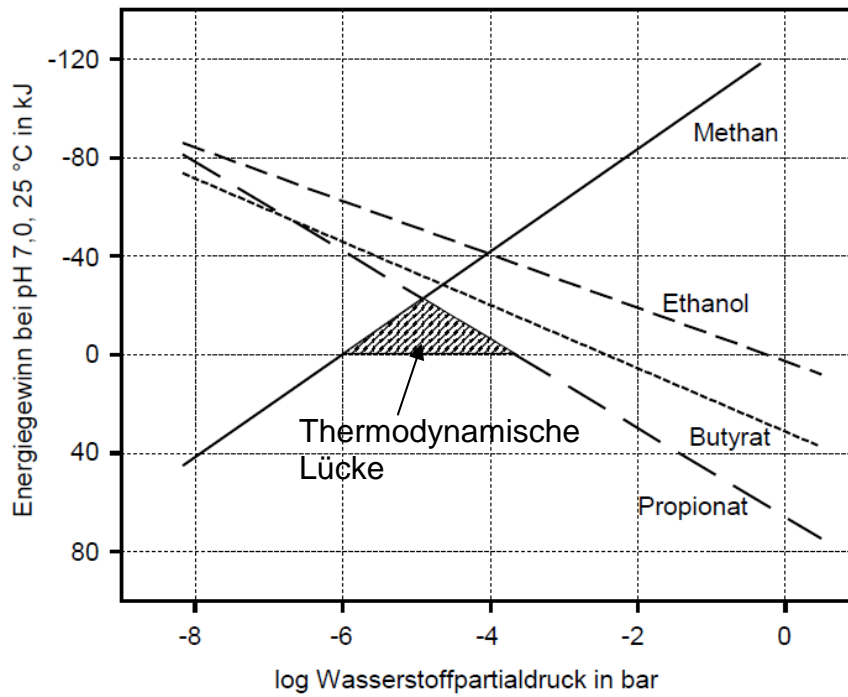


Abbildung 8: Abhängigkeit des Energiegewinns acetogener Reaktionen vom Wasserstoffpartialdruck (nach GREPMEIER, 2002)

### 3.1.4 Methanogenese

In der letzten Phase des anaeroben Abbaus erzeugen methanogene Bakterien das Methan (Abb. 9).

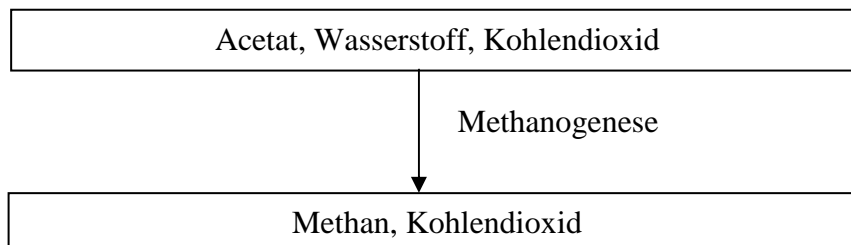


Abbildung 9: Schematische Übersicht der Methanogenese

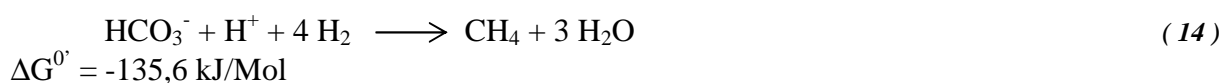
Methanbakterien sind strikt anaerob. Sauerstoff wirkt auf sie toxisch und kann selbst bei einer nur kurzen Exposition letal sein. Als Ursache wird hier angesehen, dass den strikt anaeroben Bakterien Enzyme (z. B. Catalase, Peroxidase, Superoxid-Dismutase) fehlen, welche die entstehenden toxischen Sauerstoff-Formen (Singulett-Sauerstoff, Superoxid-Anionen, Wasserstoffperoxid, Hydroxyl-Radikale) zerstören (MADIGAN ET AL., 2003).

In anaeroben Systemen treten zwei verschiedene Stoffwechselwege der Methanbildung auf: Decarboxilierung durch acetoklastische Organismen (vgl. Gl. 13) und Methanisierung von Kohlendioxid (bzw. Bikarbonat) und Wasserstoff durch hydrogenotrophe Organismen (vgl. Gl. 14).

Die Methanisierung aus Acetat erfolgt nach folgender Reaktion (THAUER ET AL., 1977):



Die Methanisierung aus Bikarbonat und Wasserstoff geschieht gemäß folgender Reaktion (MURNLEITNER, 2002):



Da die methanbildenden Organismen gegenüber nachteiligen Milieuveränderungen (Salze, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, toxisch wirkende Stoffwechselprodukte anderer Bakterien, hohe Ammoniakgehalte) am empfindlichsten sind, werden diese zuerst beeinträchtigt (BANK, 2000).

### 3.2 Mikrobiologische Aspekte

An den oben dargestellten Abbaureaktionen sind Mikroorganismen beteiligt. In einem landwirtschaftlichen Biogasreaktor leben nach ARAB (2005) ca.  $10^9$  Mikroorganismen pro ml Flüssigkeit. Nahezu gleiche Werte in Höhe von  $10^8$ - $10^9$  Bakterien pro ml Flüssigkeit nennen NETTMANN ET AL. in KLOCKE ET AL. (2009). Aus der Reaktorgesamt-bakterienzahl und dem Anteil der Methanbildner leiteten SCHERER ET AL. (2009a) einen Bewertungsschlüssel ab (Tab. 4).

Tabelle 4: Mikrobieller Qualitätsindex zur Bonitierung von Biogasreaktoren anhand der Bakterienzahl und Anteil der Methanbildner (SCHERER ET AL., 2009a)

Reaktor-Gesamtbakterien	Reaktorzustand	Methanbildende Archaea an der Gesamtpopulation	Reaktorzustand
$> 10^{10}/\text{ml}$	Sehr gut	$> 15 \%$ (max. ca. 25 %)	Sehr gut
$10^9/\text{ml}$ - $10^{10}/\text{ml}$	Normal	10-15 %	Gut
$< 8 \cdot 10^9/\text{ml}$	Mangel/Hemmung	5-10 %	Mittelmäßig
		$< 5 \%$	Mangel/Hemmung

Neuere Untersuchungen gehen auch auf die beteiligten Gattungen und Arten der Mikroorganismen in landwirtschaftlichen Biogasanlagen ein. So detektierten SCHERER ET AL. (2009b) für die mesophile Vergärung landwirtschaftlicher Rohstoffe die in Tabelle 5 aufgeführten mikrobiellen Gruppen und ordneten diesen ihre Positionen in der Kette des am Beispiel von Futterrübensilage die anaeroben Abbaus zu.

Bislang sind ausschließlich einzelne Arten der *Archaea* bekannt, die CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> oder Acetat, seltener auch andere kurzkettige Verbindungen, zu Methan umsetzen können. Keine bekannten Arten der *Bacteria* verfügen über die notwendigen Stoffwechselmechanismen (KLOCKE et al., 2009).

Tabelle 5: Zusammenfassung detektierter mikrobieller Gruppen bei der mesophilen Vergärung von Rübensilage (SCHERER ET AL., 2009b)

Prozessstufe	Mesophile Vergärung
Hydrolyse	<i>Firmicutes (Clostridia, Bacilli, Lactobacilli, etc.)</i> <i>Bacteroidetes</i> <i>Proteobacteria</i> <i>Actinobacteria</i> <i>Planctomycetes</i> <i>Chloroflexi</i> <i>Spirochaetes</i> <i>Thermotogae</i> (“ <i>Mesotogae</i> ”)
Acidogenese	<i>Firmicutes (Syntrophomonadaceae)</i>
Acetogenese	<i>Clostridia</i> <i>Synergistetes</i>
Methanogenese	<i>Methanobacteriales</i> <i>Methanomicrobiales</i> <i>Methanosarcinales</i> ( <i>Methanosarcinaceae, Methanosaetaceae</i> )

Bisher wird davon ausgegangen, dass die Methanbildung in landwirtschaftlichen Biogasanlagen zu ca. zwei Dritteln aus der Verwertung von Acetat durch acetoklastische Methanbakterien durch Decarboxilierung (vgl. Gl. 13) besteht und zu etwa einem Drittel aus der Methanisierung von Kohlendioxid und Wasserstoff durch hydrogenotropher Organismen (vgl. Gl. 14). Diese Übertragung auf landwirtschaftliche Biogasanlagen basiert jedoch noch aus Klärschlammversuchen der 70-er Jahre und bildet die Grundlage für das bestehende ADM1 (SCHERER ET AL., 2009a).

ARAB (2005) detektierte in einer der ersten systematischen mikrobiologischen Untersuchungen bei der Vergärung von landwirtschaftlichen Substraten bereits einen hohen Anteil an sulfatreduzierenden Bakterien.

KARAKASHEV ET AL. (2006) erkannten, dass Acetatoxidation der dominante Stoffwechselweg beim Abbau von Acetat in Abwesenheit von *Methanosaetaceae* ist. Die acetoklastische Umwandlung wurde nur in Anwesenheit von *Methanosaetaceae* beobachtet und wird insbesondere durch hohe Säure- und Ammoniakkonzentration beeinträchtigt, so dass die Acetatoxidation unter diesen Milieubedingungen eine Nische findet.

KLOCKE ET AL. (2009), NETTMANN ET AL. (2009) und SCHERER ET AL. (2009b) bestätigten dieses in systematischen Untersuchungen zu methanogenen Archaea in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. In der Untersuchung von NETTMANN ET AL. (2009) wurden 10 verschiedene Biogasanlagen mit verschiedenen Nachweismethoden untersucht, die aber einheitlich das Bild verfestigten, dass die acetoklastischen *Methanosaeta* in landwirtschaftlichen Biogasanlagen nur einen Anteil von ca. 10-20 % an der methanogenen Gesamtpopulation haben.



### 3.3 Grundlagen dynamischer Prozessmodellierung

Ein Hauptziel von Wissenschaft und Forschung ist die Identifikation verallgemeinerbarer Prinzipien und Prozesse. Aus diesen lassen sich Modelle entwickeln, welche von Forschung und Technik weiter verwendet werden. Durch Anwendung der Modelle können durch Simulation neue Szenarien untersucht werden. Moderne Computer sind in der Lage, mathematische und logische Operationen mit hoher Geschwindigkeit abarbeiten zu können. Dadurch ergeben sich neue Möglichkeiten komplexe, dynamische Systeme abzubilden und zu simulieren. Dieses kann dem Prozessverständnis dienen oder auch der Voraussage von kritischen Systemzuständen. Somit besteht die Möglichkeit, systemgefährdende Entwicklungen vorab zu erkennen und dementsprechend Handlungsentscheidungen zu treffen (BOSSEL, 1994).

Grundsätzlich gibt es zwei verschiedene Modellansätze (MARENBACH, 1999):

- 1) Modelle, welche das Systemverhalten nachahmen, d.h. reine Ein-/Ausgangsmodelle, die sich auf die Eingangs- und messbaren Ausgangsgrößen beschränken
- 2) Modelle, welche die Systemstruktur nachbilden, d.h. auch innere Zusammenhänge und Zustandsgrößen einbeziehen

Für erstere ist jede Konstruktion akzeptabel, die das Systemverhalten nachahmen kann. Die Wirkung innerhalb des Systems ist hier nicht von Interesse („Black Box“). Der zweite Ansatz hingegen versucht das Originalsystem, in seiner wesentlichen Systemstruktur nachzubilden und sollte das gleiche Verhalten wie das Original zeigen (BOSSEL, 1994).

#### 3.3.1 Das dynamische Modell ADM1

Das dynamische Modell „Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1)“ basiert auf den oben beschriebenen Grundlagen und dient dieser Arbeit als Ausgangsbasis zur Simulation des anaeroben Prozesses.

Dieses Modell wurde von einem internationalen Expertenteam der International Water Association (IWA) in den Jahren 1997-2001 und 2002 veröffentlicht. Es soll als allgemeine Basis für Modellierung und Simulation anaerober Prozesse dienen und in den Bereichen Wissenschaft, Entwicklung, Anlagenbetrieb und -optimierung Anwendung finden. Ziel der Anwendung ist eine Vorhersage mit genügender Genauigkeit. Eine Modellkalibrierung und -validierung ist jedoch für jeden betrachteten Spezialfall notwendig (BATSTONE ET AL. 2002).

Das Modell beinhaltet folgende Kernprozesse:

- Stoffumsetzungen aus Desintegration, Hydrolyse, Acidogenese, Acetogenese, und Methanogenese (vgl. Kap. 3.3.2)
- Bakterienwachstum und Substrataufnahme je nach Substratverfügbarkeit für die jeweilige Organismengruppe (vgl. Kap. 3.3.3)
- Prozessinhibition aufgrund von pH-Wert (alle Gruppen), Wasserstoffkonzentration (acetogene Bakterien) und der Konzentration von freiem Ammoniak (acetoklastische methanogene Bakterien) (vgl. Kap. 3.3.4)

- Physikalisch-chemische Prozesse: Säure-Basen-Reaktionen, Flüssigkeits-Gas-Austausch (vgl. Kap. 3.3.5-3.3.7).

Das Modell soll universell in weiten Bereichen anwendbar sein. Aus diesem Grund wurden einige Prozesse nicht in das Modell aufgenommen, obwohl dieses bei speziellen Anwendungen relevant sein könnte.

Die Zustandsvariablen, deren Einheiten, die Prozessraten und deren stöchiometrischen Verteilung im ADM1 sind in den Anhangstabellen Tabelle 55 und Tabelle 56 zusammengefasst. Die vorgeschlagenen Initialwerte für die Parameter sind in Tabelle 57 enthalten.

Nachfolgend werden die für den anaeroben Abbauprozess im ADM1 angewandten Modellierungsansätze umrissen.

### 3.3.2 Desintegration, Hydrolyse und Zerfall von Mikroorganismen im ADM1

Die Desintegration partikulärer Substanz und die Hydrolyse der verschiedenen Stoffgruppen werden jeweils als Kinetiken erster Ordnung betrachtet. Die Zerfallsrate hängt nur von der Konzentration des Ausgangsmaterials und einer Zerfallskonstante ab. Gleichung 15 stellt beispielsweise den Prozess der Desintegration im ADM1 dar:

$$\rho_1 = k_{dis} \cdot X_c \quad (15)$$

Die Hydrolyse wird im ADM1 nach dem gleichen Prinzip nachgebildet. Die Prozessraten für die Hydrolyse von Kohlenhydraten, Proteinen und Fetten hängen nur von deren aktuellen Konzentration und einer Hydrolysekonstanten für jede Stoffgruppe ab.

Diese Vereinfachung erscheint aufgrund einer Vielzahl von Beobachtungen auch zweckmäßig. Es wird jedoch darauf hingewiesen, dass der Prozess der Hydrolyse auch nach komplexeren Modellen, welche Partikelbeschaffenheit und die vorhandene Biomasse berücksichtigen, nachgebildet werden kann (vgl. BATSTONE ET AL., 2002). Der Vergleich verschiedener Konzepte der Modellierung der Hydrolyse (VAVILIN ET AL., 1996, BATSTONE, 2000) ergab, dass die Anwendung einer Kinetik erster Ordnung nur unwesentlich schlechtere Ergebnisse als komplexere Modelle erbrachten. Daher wird diese Methode auch im ADM1 als generelle Ausgangsbasis vorgeschlagen. Falls jedoch die mikrobielle Biomasse im Verhältnis zum Substratangebot limitierend gering ist, können andere Ansätze, die dieses berücksichtigen, zur Anwendung kommen (vgl. VAVILIN, 1996). Ist im Gegensatz dazu der Feststoffgehalt sehr hoch, so ergibt sich ebenfalls eine Beeinträchtigung der Hydrolyserate (KOCH, 2010).

Als einfache Kinetik erster Ordnung wird auch der Zerfall von mikrobieller Biomasse betrachtet, z. B.

$$\rho_{13} = k_{dec, X_{su}} \cdot X_{su} \quad (16)$$

Die stöchiometrische Aufteilung obiger Prozessraten ist aus Tabelle 55 und Tabelle 56 im Anhang ersichtlich, vorgeschlagene ADM1-Initialwerte sind in Tabelle 57 aufgeführt.

### 3.3.3 Substrataufnahme durch Mikroorganismen im ADM1

Die Prozessraten im ADM1 werden mit substratbezogenen Aufnahmeraten in Anlehnung an die Monod-Kinetiken (MONOD, 1942) gebildet. Gleichung 17 zeigt den prinzipiellen Aufbau des Terms der Prozessrate  $\rho$  für die Substrataufnahme des Substrates S durch die Mikroorganismengruppe X mit der maximalen Aufnahmerate  $k_m$  und einer Halbsättigungskonstante in Höhe von  $K_s$ :

$$\rho = k_m \frac{S}{K_s + S} X \quad (17)$$

Das aufgenommene Substrat wird zur Bildung von Produkten und Biomasse genutzt. Die stöchiometrische Aufteilung der Prozesse zur Substrataufnahmen ist aus Tabelle 55 und Tabelle 56 im Anhang ersichtlich. Auch die Initialwerte hierzu sind in Tabelle 57 dargestellt.

### 3.3.4 Inhibition von Prozessen im ADM1

Verschiedene Substanzen können in bestimmten Konzentrationsbereichen die Aktivität der Mikroorganismen und damit die Substrataufnahme beeinträchtigen. Diesem Umstand wird Rechnung getragen, indem die obenbeschriebene Prozessrate  $\rho$  mit entsprechenden Inhibitionstermen multipliziert werden.

$$\rho = k_m \frac{S}{K_s + S} X \cdot I_1 \cdot I_2 \cdot \dots \cdot I_n \quad (18)$$

wobei  $I_1 \dots I_n$  Inhibitionsterme sind, die für den jeweils betrachteten Aufnahmeprozess relevant sind. Der Funktionswert dieser Inhibitionsterme liegt jeweils zwischen 1 (volle Prozessrate, keine Inhibition) und 0 (keine Prozessrate, totale Inhibition).

#### pH-Inhibition

Ein zu hoher oder zu niedriger pH-Wert kann das Wachstum der Bakterien beeinträchtigen, da Zellwandstrukturen geschädigt werden können, die Funktionalität von Enzymen beeinträchtigt wird und von Wasserstoffionen-Gradienten abhängige Mechanismen gestört werden (MADIGAN ET. AL., 2003).

Zur mathematischen Beschreibung der durch den pH-Wert beeinflussten Inhibition schlägt das ADM1 (BATSTONE ET. AL, 2002) zwei Varianten vor: einseitige und beidseitige pH-Inhibition.

Einseitige pH-Inhibition: Die Mikroorganismen werden nur durch einen zu niedrigen pH-Wert in der Fermentationsbrühe gehemmt:

$$f_{I,pH1} = \exp\left(-3\left(\frac{pH - pH_{UL}}{pH_{UL} - pH_{LL}}\right)^2\right) \mid pH < pH_{UL} \quad (19)$$

$$f_{I,pH1} = 1 \mid pH \geq pH_{UL}$$

**Beidseitige pH-Inhibition:** Die Mikroorganismen werden durch sowohl einen zu hohen, als auch einen zu niedrigen pH-Wert beeinträchtigt:

$$f_{I,pH2} = \frac{1 + 2 \cdot 10^{0,5(pH_{LL} - pH_{UL})}}{1 + 10^{(pH - pH_{UL})} + 10^{(pH_{LL} - pH)}} \quad (20)$$

Die Parameter  $pH_{LL}$  und  $pH_{UL}$  sind spezifisch für die jeweiligen Gruppen von Mikroorganismen und bestimmen das Aussehen der jeweiligen pH-Inhibitionskurve.

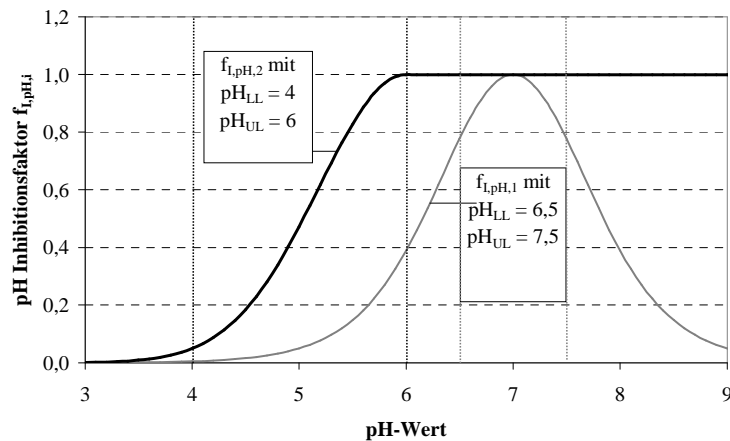


Abbildung 10: pH-Inhibition der Mikroorganismen am Beispiel der beschriebenen Modellfunktionen für einseitige (Gl. 19) und beidseitige (Gl. 20) Inhibition im ADM1 (BATSTONE ET AL., 2002)

Weitere Möglichkeiten der Inhibition von Prozessen im ADM1 sind in Tabelle 6 aufgeführt:

**Tabelle 6: Verwendete Inhibitionsterme im ADM1**

Inhibition durch	Term	
Wasserstoff	$I_{H_2} = \frac{1}{1 + \frac{S_{H_2}}{K_{I,H_2}}}$	(21)
Ammoniak	$I_{NH_3} = \frac{1}{1 + \frac{S_{NH_3}}{K_{I,NH_3}}}$	(22)
Kompetitive Aufnahme	$I_{CompS1S2} = \frac{1}{1 + \frac{S_1}{S_2}}$	(23)
N-Mangel	$I_{IN} = \frac{1}{1 + \frac{K_{I,IN}}{S_{IN}}}$	(24)

### 3.3.5 Temperaturabhängigkeit im ADM1

Die Temperatur bestimmt maßgeblich die Geschwindigkeit des Abbauprozesses. Es gilt, dass einerseits bei höherer Temperatur biochemische Prozesse schneller erfolgen, da enzymatische Reaktionen im Zellinneren mit höheren Raten ablaufen. Andererseits können oberhalb einer kritischen Temperatur bestimmte Proteine denaturiert werden und irreversibel ihre Funktion verlieren. (MADIGAN ET AL., 2003). Abbildung 11 zeigt diesen Zusammenhang.

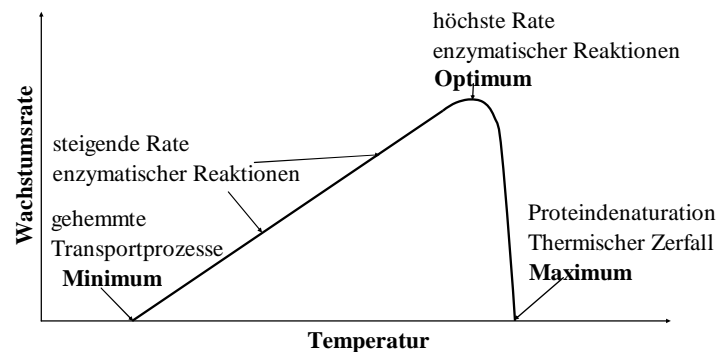


Abbildung 11: Wachstumsrate von Mikroorganismen in Abhängigkeit der Temperatur (nach MADIGAN ET AL., 2003)

PAVLOSTATHIS & GIRALDO-GOMEZ (1991) stellten dazu Gleichung 25 vor, welche die relative mikrobielle Aktivität  $k$  eines Organismus in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  beschreibt. Der erste Term berücksichtigt mit den Koeffizienten  $k_1$  und  $a_1$  den Anstieg bei Temperaturerhöhung, der zweite Term mit den Koeffizienten  $k_2$  und  $a_2$  den Rückgang bei zu hohen Temperaturen.

$$k = k_1 e^{(a_1(T-30))} - k_2 e^{(a_2(T-30))} \quad (25)$$

Im ADM1 wird obige Gleichung nach PAVLOSTATHIS & GIRALDO-GOMEZ (1991) zur Modellierung der Temperaturabhängigkeit empfohlen, wenn sich größere Temperaturschwankungen im Fermenterbetrieb entweder ausschließlich im mesophilen oder ausschließlich im thermophilen Bereich bewegen. Schwankt die Temperatur zusätzlich zwischen mesophil und thermophil, ist eine Modellierung hochkomplex, da sich außerdem Populationen und Reaktionspfadwege ändern (außerdem wären so betriebene Fermenter nicht effektiv). Bei geringen Temperaturschwankungen ( $\pm 3$  °C, das betrifft den Großteil aller Anwendungen) ist eine Temperaturberücksichtigung nicht notwendig (BATSTONE ET AL., 2002). Eine geglückte Anwendung dieses Terms erfolgte in LÜBKEN (2009).

Für die Modellierung ist im Gegensatz zur Beeinflussung der biochemischen Parameter der Temperatureinfluss auf physikalisch-chemische Prozesse von größerer Bedeutung (BATSTONE ET AL., 2002). Die Temperaturabhängigkeit dieser Prozesse lässt sich durch folgende Gleichung beschreiben:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (26)$$

Da Parameter ( $K_1$ ) physikalisch-chemischer Prozesse in der Regel unter Standardbedingungen bei der Temperatur  $T_1$  (in Kelvin) gegeben sind, lassen sich so diese Werte ( $K_2$ ) auf Betriebstemperatur des Fermenters  $T_2$  (in Kelvin) umrechnen.

### 3.3.6 Säure-Basen-Reaktionen im ADM1

Im Fermenter stellt sich ein pH-Wert ein, der von verschiedenen Gleichgewichtsreaktionen beeinflusst wird. Dieses System wird im ADM1 durch die Gleichgewichtsreaktionen der undissoziierten und assoziierten Formen von Säuren, Ammoniak, Kohlensäure und der Eigendissoziation von Wasser dargestellt und über die entsprechenden Massenwirkungsgleichungen gelöst werden. Tabelle 7 fasst die betreffenden Systeme und Gleichungen zusammen.

Tabelle 7: Zusammenfassung der den pH-Wert beeinflussenden Systeme

System	Reaktionen	Gleichungen
Freie flüchtige Säuren	$FFS_i \leftrightarrow FFS_i^- + H^+$	$S_{FFS_i^-} = \frac{K_{a,FFS_i} S_{FFS_i, total}}{K_{a,FFS_i} + S_{H^+}} \quad (27)$
Ammoniak	$NH_4^+ \leftrightarrow NH_3 + H^+$	$S_{NH_3} = \frac{K_{a,NH_4^+} S_{IN}}{K_{a,NH_3} + S_{H^+}} \quad (28)$
		$S_{IN} = S_{NH_4^+} + S_{NH_3} \quad (29)$
Kohlensäure	$H_2O + CO_2 \leftrightarrow H_2CO_3$ $H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$	$S_{HCO_3^-} = \frac{K_{a,HCO_3^-} S_{IC}}{K_{a,HCO_3^-} + S_{H^+}} \quad (30)$
		$S_{IC} = S_{HCO_3^-} + S_{CO_2} \quad (31)$
Wasser	$2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$	$S_{OH^-} = \frac{K_w}{S_{H^+}} \quad (32)$

### 3.3.7 Gastransfer und Gasfluss im ADM1

Die Transferrate  $\rho_{T,i}$  (kg CSB/(m<sup>3</sup>·d)) von in der Flüssigkeit gelösten Teilchen in den gasförmigen Zustand erfolgt nach dem Konzentrationsunterschied zwischen Lösung (in kg CSB/m<sup>3</sup>) und Gasform (in bar) sowie der Löslichkeit der jeweiligen Komponente (Henrykonstante  $K_H$  in mol/(bar·m<sup>3</sup>)) unter Berücksichtigung des reaktor- und betriebsspezifischen Übergangskoeffizienten  $k_L a$  (in 1/d) (BATSTONE ET AL., 2002).

$$\rho_{T,i} = k_L a (S_{liq,i} - K_{H,i} p_{gas,i}) \quad (33)$$

Der Gasfluss, unter Berücksichtigung von Wasserdampf  $p_{gas,H_2O}$ , ergibt sich dann zu

$$q_{gas} = \frac{RT}{p_{gas} - p_{gas,H_2O}} V_{liq} \left( \frac{\rho_{T,H_2}}{16} + \frac{\rho_{T,CH_4}}{64} + \rho_{T,CO_2} \right) \quad (34)$$

wobei  $p_{\text{gas}}$  und  $T$  der Gasdruck bzw. die Gastemperatur im System ist und  $V_{\text{liq}}$  das Fermenter-Flüssigvolumen.

### 3.4 Einsatz dynamischer Simulationen

Mit dynamischen Simulationen ist es am Rechner möglich, Situationen zu analysieren, für die in der Praxis ein unzumutbarer großer Aufwand an Technik, Analytik und Arbeit entstehen würde. Dynamische Simulationen kommen seit längerem in verschiedenen verfahrenstechnischen Bereichen zum Einsatz, gewinnen jedoch auch in der anaeroben Vergärung an Bedeutung. Tabelle 8 fasst Einsatzgebiete, Vorteile und Nachteile dynamischer Simulationen zusammen.

Tabelle 8: Einsatzgebiete, Vorteile und Nachteile dynamischer Simulationen (nach WIESE, 2006)

<b>Einsatzgebiete dynamischer Simulationen</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hilfsmittel bei Planung</li> <li>• Abschätzung von Emissionen</li> <li>• Betriebsoptimierung</li> <li>• Ermittlung kritischer Lastfälle</li> <li>• Ermittlung betrieblicher Reserven</li> <li>• Untersuchung von verschiedenen Varianten und Szenarien</li> <li>• Vertiefung des Prozessverständnis</li> <li>• Entwicklung von Mess-, Steuerungs- und Regelungsstrategien</li> <li>• Aus,- Fort- und Weiterbildung</li> <li>• Forschung und Entwicklung</li> </ul>	
<b>Vorteile</b>	<b>Nachteile</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>+ (Klare) Antworten auf komplexe Probleme</li> <li>+ Test vieler Szenarien in relativ kurzer Zeit</li> <li>+ Erhöhung des Prozessverständnisses durch virtuelle Messgrößen</li> <li>+ Optimierte Auswahl, Anordnung und Einbindung der Messtechnik</li> <li>+ Reduzierung der Gefahr großtechnischer Pannen durch Computer-gestützte Analysen</li> <li>+ Wertvolles Hilfsmittel bei ökonomischer und ökologischer Bewertung von Varianten</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Hoher Datenbedarf</li> <li>- Kalibrierung erfordert hohen finanziellen, personellen und organisatorischen Aufwand =&gt; muss Modell kalibriert werden? Oft kann bei bestimmten Fragestellungen (z. B. Variantenvergleich mit unkalibrierten Modellen gearbeitet werden)</li> <li>- Präzisierung von Aufgaben und Ziele, da dies für die Modellwahl, den Genauigkeitsgrad und den Arbeitsaufwand entscheidend ist</li> </ul>

## 4 Zielsetzung

Die aufgeführten Punkte des vorangegangenen Kapitels zeigen, dass eine direkte Anwendung des ADM1 für den landwirtschaftlichen Bereich nur bedingt möglich ist. Von der Verbreitung und Anwendung des ADM1-Modells (BATSTONE ET AL. 2002) versprechen sich die Verfasser weitere Arbeiten zur Modellierung und Simulation anaerober Prozesse von einer allgemein anerkannten Ausgangsbasis. Das ADM1 soll somit auch die Ausgangsbasis für die Entwicklung eines auf den landwirtschaftlichen Bereich angepassten Konzeptes „agriADM1“ bilden.

Um das angesprochene logische Problem beim Bakterienzerfall zu lösen, soll dieser Prozess von der Abhängigkeit der Substratcharakterisierung entkoppelt werden.

Das Modell soll für die Anwendung auf landwirtschaftliche Substrate unter Berücksichtigung der im landwirtschaftlichen Bereich üblichen Weender Fraktionen ergänzt und angepasst werden. Hierdurch ist es möglich, die bereits für eine Vielzahl von landwirtschaftlichen Substraten vorliegenden Werte aus Futterwerttabellen, welche laufend erweitert und verbessert werden, als Initialwerte für die Zulaufcharakterisierung direkt nutzen zu können. Außerdem soll es möglich sein, die in der landwirtschaftlichen Co-Vergärung vorkommenden und oft wechselnden Substratmixe mehrerer unabhängiger Substrate im Zulauf getrennt voneinander behandeln zu können.

Da durch hohe N-Inhibierung der acetoklastischen methanogenen Mikroorganismen der Acetatabbau in landwirtschaftlichen Biogasanlagen - im Gegensatz zum Abwasserbereich - nicht mehr der dominante Weg ist, sondern die syntrophe Acetatoxidation, wird dieser Prozess in das erweiterte Modell eingebunden. Dem erweiterten Modell soll außerdem grundsätzlich eine 2-seitige pH-Inhibierung zu Grunde liegen. Das weiterentwickelte Modell sowie die Modellparameter sollen dann anhand zahlreicher, verschiedenartiger Versuchsreihen und dem umfangreichen Datenmaterial validiert.

*Ziel ist es somit, auf Basis des bestehenden ADM1 ein schlüssiges, erweitertes Modellkonzept „agriADM1“ mit einem allgemeingültigen Initial-Parametersatz für den landwirtschaftlichen Bereich zu entwickeln und an einer Vielzahl von Datensätzen, aus verschiedenen Fermentertypen zu validieren.*



## 5 Material und Methoden

Die folgenden Abschnitte geben Auskunft über die verwendeten Anlagen und die Messtechnik zur Prozessdatenerhebung. Ebenso wird dargestellt, wie Daten normiert werden und das Modell implementiert wurde. Ein zentraler Abschnitt ist die Darstellung der Änderungen des ADM1 zum hier entwickelten „agriADM1“.

### 5.1 *Versuchsfermenter*

Die folgenden Unterkapitel geben einen Überblick über den Aufbau und die Funktionsweise der verwendeten Versuchsanlagen im Pilot,- Technikum- und Labormaßstab.

#### 5.1.1 Pilotanlage zur Herstellung von Basissubstrat

Die Pilotanlage bestand aus 2 baugleichen stehenden zylindrischen Stahltanks (Abb. 12) mit ursprünglich 3,5 m<sup>3</sup> Bruttovolumen.



Abbildung 12: Pilotanlage

Der Klöpperboden am oberen Ende wurde entfernt und gegen einen flachen Stahldeckel ersetzt. Hieraus resultierte ein Bruttovolumen von 3,3 m<sup>3</sup> des umgebauten Fermenters. Auf

dem Deckel waren der Rührwerksgetriebemotor, ein Schauglas, ein Füllstandsicherheitssensor und die Auslässe für das Gas und die Überdrucksicherung angebracht. Der Substratzulauf befand sich jeweils auf der Unterseite jeden Fermenters. Die Tanks waren innen mit einem Epoxidharzschutzanstrich beschichtet und außen mit Amaflex® gedämmt, das mit einer PVC-Folie abgedeckt war. Entlang der Wandung befanden sich Probenahmehäne im Abstand von 50 cm. Auf der Innenseite der zylindrischen Wand verliefen bis zu 2/3 der Gesamthöhe die Fermenterheizung in Form von senkrecht schlangenförmig angebrachten Rohren (Fermenter-Betriebstemperatur: 38 °C). Die Füllstandsmenge wurde über eine Druckmessdose am Boden der Behälter erfasst.

Zur Ermittlung der Zufuhr- und Entnahmemengen wurde ein Anmischbehälter konstruiert, der an einer DMS-Wägezelle aufgehängt war. Über ihn wurden die zugeführten und entnommenen Substratmengen gewogen. Die Substratförderung erfolgte mit Exzentrerschneckenpumpen. Die Gärreste der Pilotanlage konnten vom Anmischbehälter über eine unterirdisch verlegte Leitung in das Endlager einer Praxisanlage entsorgt werden (Abb. 13).

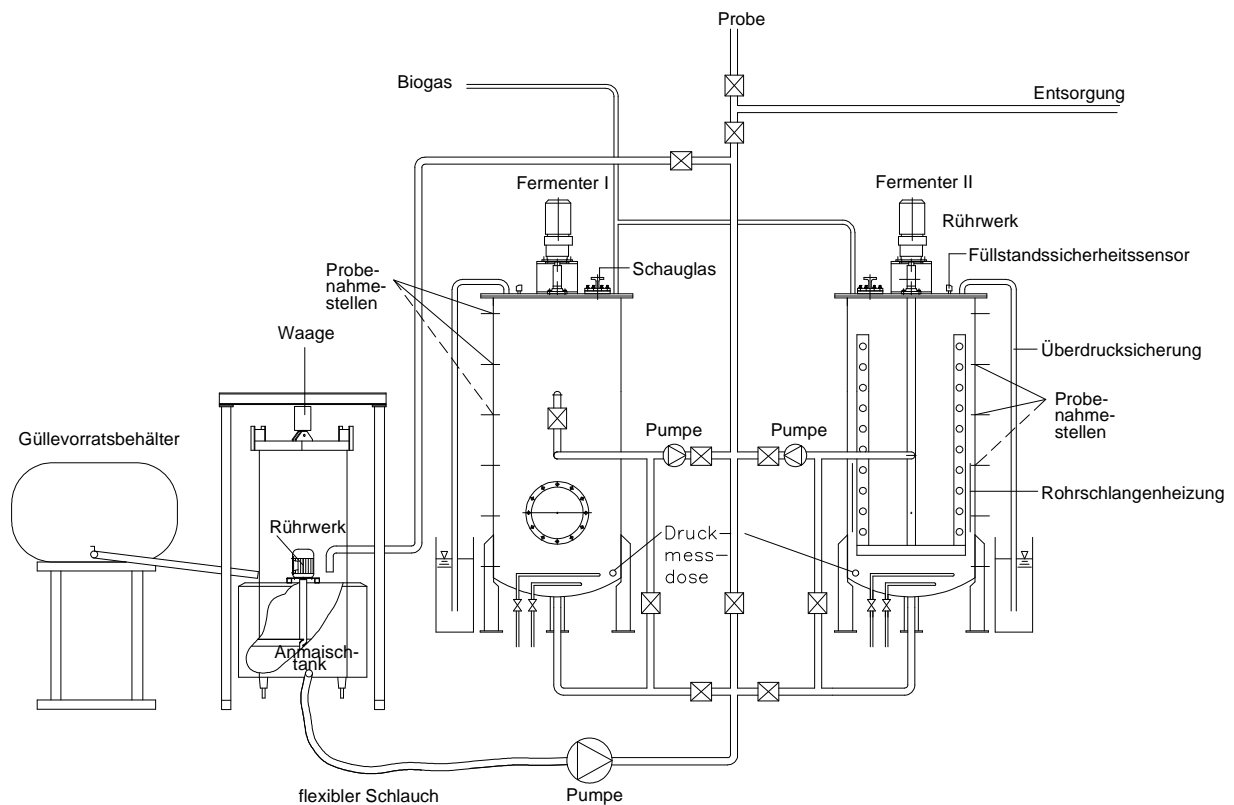


Abbildung 13: Fließschema der Pilotanlage zur Produktion des Basissubstrates

### 5.1.2 Technikum-Versuchsanlage

Die Technikum-Versuchsanlage bestand aus 2 Einheiten von je drei 36 L-Fermentern (Abb. 14), die über jeweils eine eigene Warmwasserheizung verfügten. Die Betriebstemperatur der Fermenter betrug 38 °C ( $< \pm 1$  K).

Die Fermenter bestanden aus einem doppelwandigen zylindrischen Behälter mit einem Innendurchmesser von 250 mm und einer Innenhöhe von 750 mm. Innerhalb der Doppelwand befand sich die Beheizung. Die Ausführung erfolgte in Glas, um das Verhalten von Schwimm- und Sinkschichten beobachten sowie den Füllstand kontrollieren zu können.

Die 6 quasi-kontinuierlich betriebenen Durchflussfermenter waren mit einem bis unter den Flüssigkeitsstand reichenden Tauchrohr versehen, so dass eine Befüllung von oben ohne Gasverlust möglich war.

Die Substratentnahme erfolgte über einen 2''-Kugelhahn am Fermenterboden. Auf dem gegen eine Ringdichtung hermetisch gepressten Deckel befand sich ein 24V-Getriebemotor, der einen langsam laufenden ( $v_{\text{außen}} = 0,34 \text{ m/s}$ ) vertikalen Gabelrührer antrieb. Die Rührzeit betrug jeweils 10 Minuten mit anschließend 20 Minuten Pause. Der Fermenterdeckel verfügte über Anschlüsse zur Gasableitung und Einbringung eines Temperatursensors.

Jeder einzelne Fermenter wurde mit einer Heizspirale ausgestattet, welche sich in der mit Flüssigkeit gefüllten Glaszwischenwand befand. Der Deckel bildete mit dem Substrateinfüllstutzen ein Bauteil und der Einfüllstutzen wurde mit einem Gummipfropf verschlossen.

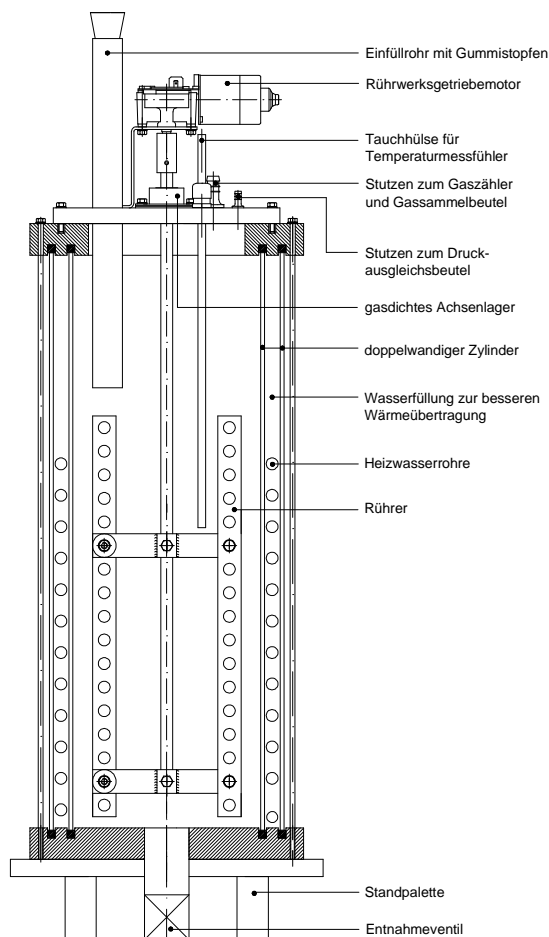


Abbildung 14: Technikum-Versuchsanlage mit 36L-Fermentern

Der Rührer mit Lager und Motor war mit dem Deckel fest verbunden und ein Temperatursensor ragte über eine Tauchhülse in den Faulraum. Zwei Schlauchanschlüsse befanden sich am Fermenterdeckel, wobei ein Schlauch das produzierte Gas zum Gaszähler (MilliGascounter MGC-10, Fa. Ritter) führte, in welchem über eine Kippwaage die Gasmenge volumetrisch gemessen wurde.

Vom Gaszähler aus strömte das Gas weiter zu einem Ventil, welches das produzierte Gas in einen Gasbeutel lenkte. Bei einer Menge von vier Litern im Beutel wurde das Ventil so geschaltet, dass das vom Gaszähler gemessene Gas in die Außenluft geblasen wurde, um ein Platzen des Beutels zu verhindern. Außerdem wurde beim Erreichen dieser Schwelle der Beutel zur Gasanalyse freigegeben, so dass automatisiert die Messung der Gaszusammensetzung durch das Gasanalysegerät erfolgen konnte. Der Gasbeutel wurde so lange entleert bis darin ein Unterdruck entstand, wonach das Ventil wieder auf weitere Gassammlung umschaltete.

Über den zweiten Schlauchanschluss wurde ein Druckausgleichsbeutel angeschlossen. Wenn Substrat über die Ablassöffnung entnommen wurde, entstand im Fermenter Unterdruck, welches mit Gas aus dem Druckausgleichsbeutel kompensiert wurde. Dies verhinderte, dass bei der Substratentnahme Sperrflüssigkeit des Gaszählers eingesaugt wurde. Bei der anschließenden Befüllung des Fermenters stieg der Flüssigkeitsstand entsprechend wieder an und der Druckausgleichsbeutel wurde wieder gefüllt.

### **5.1.3 Labor-Batch-Fermenter**

Die Versuchsanlage (Abb. 15) mit 2 L-Fermentern bestand aus einem Brutschrank (Abb. 16) zur Temperierung von 9 Fermentern (Laborflaschen). 5 Flaschen dienten dabei ausschließlich der Gasmengenerfassung und Gasanalytik. Die 4 weiteren Flaschen wurden ausschließlich zur chemischen Analytik herangezogen. Durch diese Trennung konnte eine Beeinträchtigung der Gasqualitäts- und Mengenerfassung durch die Beprobung vermieden werden. Außerdem war es auf diese Weise möglich, dass jeweils der Inhalt einer kompletten Flasche dem Labor zur Analytik übergeben werden konnte. Diese Vorgehensweise reduzierte Probenahmefehler und stellte außerdem genug Probematerial für die Analysen bereit.

Über 2 Bohrungen auf der Oberseite des Brutschrankes wurden die Gasleitungen der 5 zur Untersuchung der Gasproduktion bestimmten Fermenter jeweils an einen MilliGascounter MGC-1 (Fa. Ritter) geführt. Das Gas dieser Fermenter wurde in einem gemeinsamen Gasbeutel gesammelt, während das Gas aus den restlichen 4 Flaschen über eine Sammelleitung abgeführt wurde.



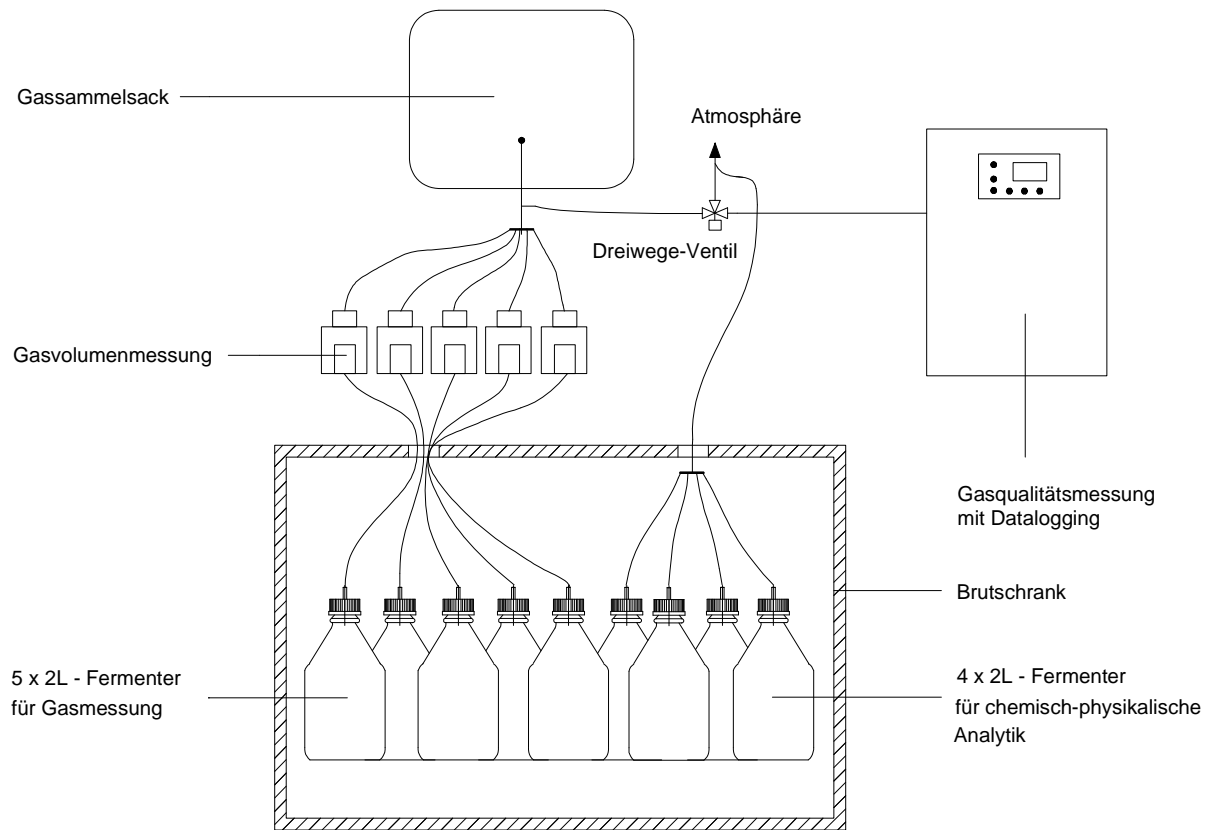


Abbildung 15: Schema der Labor-Batch-Fermenter



Abbildung 16: Brutschrank mit 2L-Laborfermentern

## 5.2 Messtechnik

Zur automatischen Überwachung und Aufzeichnung der Technikum- und Laboranlagen wurde folgende Messtechnik verwendet:

*Fermentertemperatur:* Die Fermentertemperaturen wurden an jeweils einem Fermenter einer Heizungsgruppe mit einem Temperatursensor (Pt 100) gemessen und ebenfalls über diesen geregelt und kontrolliert. Die Soll-Temperatur aller Fermenter wurde auf 38 °C festgesetzt.

*Luftdruck und Raumtemperatur:* Zur Ermittlung der Gasproduktionsraten unter Normbedingungen ist die Kenntnis von Gastemperatur und Druckbedingungen zum Messzeitpunkt erforderlich. Die Luftdruckmessungen wurden an der Wetterstation der Landesanstalt für Landwirtschaft gemessen. Die Umgebungstemperatur wurde mit einem Temperatursensor (Typ Pt-100) erfasst.

*Zu- und Ablauf:* Die in die Versuchsfermenter eingebrachten oder entnommenen Substratmengen wurden mittels gravimetrischer Bestimmung erfasst. Zum Einsatz kam hierzu eine Laborwaage des Typs Precisa XB 6200 D (Wägebereich 6200 g, Genauigkeit 0,1 g).

*Gasproduktion:* Für die Erfassung der geringeren Gasmengen wurden MilliGascounter® „MGC-10“ (0,5-6,0 L/h) und MilliGascounter® „MGC-1“ (0,05-2 L/h) der Firma Ritter verwendet. Das Messprinzip beruht auf dem einer Kippwaage, wobei eine fest eingestellte Gasmenge eine beweglich gelagerte Auffangvorrichtung wechselseitig zum Kippen bringt. Hierdurch wird ein Impuls ausgelöst der über den jeweiligen Korrekturfaktor zum Zählerstand am Gerät führt. Die gelieferten Impulse wurden kontinuierlich an der SPS des Gasanalysegerätes erfasst und mit Verrechnung des für jeden einzelnen Zähler individuellen Korrekturfaktors die aktuellen Zählerstände geloggt.

*Gasqualität:* Die Bestimmung der Komponenten Methan (CH<sub>4</sub>), Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>), Sauerstoff (O<sub>2</sub>), Wasserstoff (H<sub>2</sub>) im Biogas erfolgte mit dem Gasanalyseystem Serie 3 der Fa. AWITE. Die Messung des in einem Gasbeutel aufgefangenen Gases startete in Abhängigkeit der Gasproduktion eines Fermenters jeweils automatisch, nachdem 4 L Gasproduktion über den jeweiligen Milligascounter registriert wurden.

## 5.3 Analytik

Die chemisch-physikalische Analytik wurde gemäß allgemein angewandter Methoden der Abwasseranalytik und der Futtermittelanalytik durchgeführt. Die Analysen der zumeist auf europäischen (EN-Norm) oder national (DIN-Norm, VDLUFA, etc.) gültigen Vorschriften basierenden Methoden erfolgten in den Labors des ILT und der Abteilung für Qualitätssicherung und Untersuchungswesen (AQU) der LfL. Bis zum Zeitpunkt der Analyse wurden die Proben gemäß der üblichen Laborpraxis bei -20 °C aufbewahrt, um weitere physikalisch-chemische Veränderungen zu unterbinden. Tabelle 54 im Anhang gibt eine zusammenfassende Übersicht über die verwendete Messtechnik und der analytischen Methoden. Da im Rahmen diese Arbeit die Einführung der Weender Komponenten in das erweiterte Modell eine tragende Rolle spielten, sollen diese Parameter hier näher erläutert werden.

Bei der Weender-Analyse werden die 3 Fraktionen Rohprotein (XP), Rohfett (XL) und Rohfaser (XF) analytisch bestimmt. Die 4. Fraktion, die „N-freien Extraktstoffe“ (XX), wird

rechnerisch durch Differenzbildung der Summen der anderen Fraktionen zur gesamten organischen Trockensubstanz (OTS) ermittelt (Abb. 17).

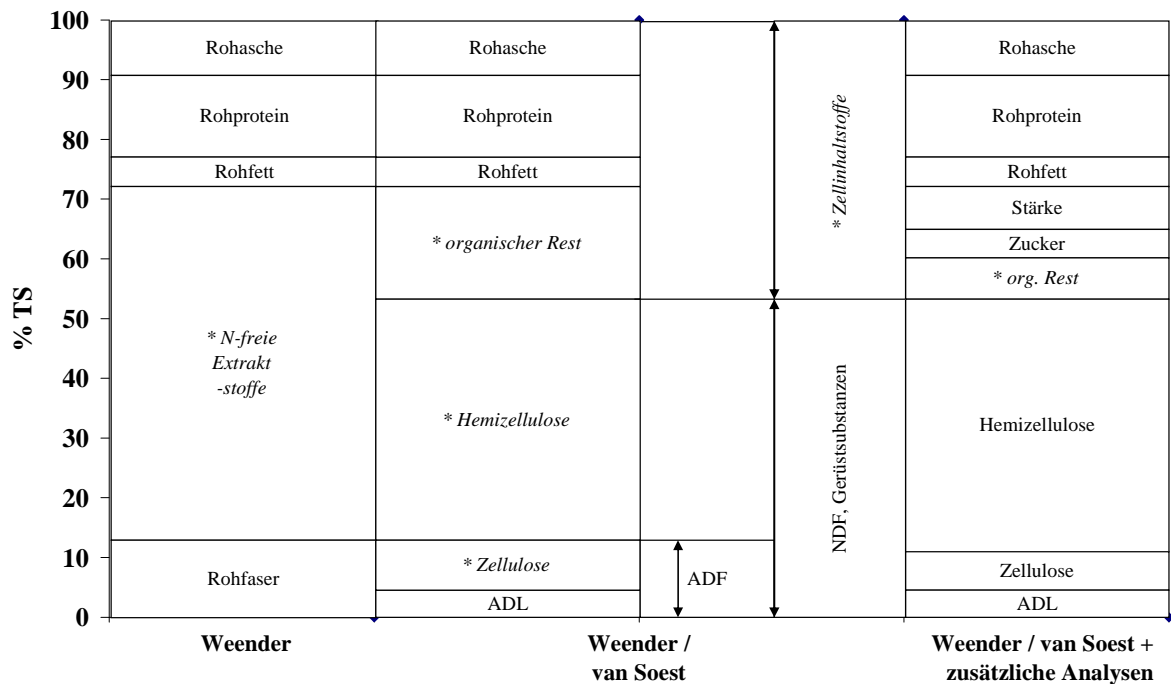


Abbildung 17: Weender- und van Soest-Fractionen, zusätzliche Analysen und berechnete Größen (\*) im zusammenfassenden Überblick (nach KIRCHGEBNER, 1996)

Die Bestimmung des Rohproteins erfolgte nach der Methode von Kjeldahl. Dabei wird in guter Näherung davon ausgegangen, dass die analysierten landwirtschaftlichen Substrate im Schnitt 16 % Stickstoff enthalten, wodurch sich für die Umrechnung in Rohprotein ein Faktor von 6,25 ergibt. Als Rohfett ist nach Weender jene Fraktion einer Probe zu verstehen, die sich mit Diethylether durch eine Soxhlet-Extraktion abtrennen lässt. Dabei handelt es sich um eine Gruppe unterschiedlichster Stoffe, von denen die Fette mindestens 2/3 der Gesamtmenge stellen. Außer den Tri-, Di- und Monoglyceriden werden auch Phospholipide, Sterine, Wachse, Harze, Carotinoide, Xanthophyll und Chlorophyll mit erfasst. Als Rohfaser wird der in konzentrierten Säuren und Laugen unlösliche fett- und stickstofffreie Rückstand einer Probe nach Abzug des Aschegehaltes bezeichnet. Dieser umfasst vor allem Cellulose und Lignin, aber auch Pentosane, Suberin, Keratin, Cutin und z. T. Hemicellulose in geringerem Umfang (KIRCHGEBNER, 1996).

## 5.4 Versuchsansätze

Zusammenfassend sind in Tabelle 9 die durchgeführten Versuchsreihen, die zur Entwicklung, Kalibrierung und Validierung des „agriADM1“ verwendet wurden, dargestellt. Die Tabelle enthält außerdem Basisinformationen und Verweise auf die Kapitel mit den jeweiligen Mess- und Simulationsergebnissen.

Tabelle 9: Versuchsreihen-Übersicht

<b>Ver- such</b>	<b>Kurzbezeichnung Versuchszeitraum, Verweise auf Mess- und Simulationsergebnisse</b>	<b>Vol. Brutto Netto Temp.</b>	<b>Versuchsinhalt Beschickung Substrat Raumbelastung <math>B_R</math> (kgOTS/(m<sup>3</sup>*d))</b>	<b>Ziele</b>
<b>V00</b>	<b>Basissubstrat (BS)</b> 01.10.2003-30.04.2005 Kapitel 6.1.2 Anhang 13.1	3,3 m <sup>3</sup> 3,0 m <sup>3</sup> 38 °C	quasi-kontinuierlich Gülle und TMR 3,2	Produktion eines gleichblei- benden Basissubstrates (BS) für die einzelnen Gärtests in den 36L- und 2L-Reaktoren
<b>V01</b>	<b>BS + Wasser (I)</b> 06.07.2004-08.10.2004 Kapitel 6.2.2 Anhang 13.2	36 L 28 L 38 °C	quasi-kontinuierlich BS + Wasser 1,2	Nullprobe zu V02 (BS+Maissilage), analoge Versuchsreihe zu V03 und V05
<b>V02</b>	<b>BS + Maissilage</b> 06.07.2004-08.10.2004 Kapitel 6.3.2 Anhang 13.3	36 L 28 L 38 °C	quasi-kontinuierlich BS + Maissilage 1,8	Testvariante mit Maissilage im Gegensatz zu V01 (BS+Wasser (I))
<b>V03</b>	<b>BS + Wasser (II)</b> 12.10.2004-11.01.2005 Kapitel 6.2.2 Anhang 13.4	36 L 28 L 38 °C	quasi-kontinuierlich BS + Wasser 1,4	Nullprobe zu V04 (BS+Grassilage), analoge Versuchsreihe zu V01 und V05
<b>V04</b>	<b>BS + Grassilage</b> 12.10.2004-11.01.2005 Kapitel 6.3.2 Anhang 13.5	36 L 28 L 38 °C	quasi-kontinuierlich BS + Maissilage 2,1	Testvariante mit Grassilage im Gegensatz zu V03 (BS+Wasser (II))
<b>V05</b>	<b>BS + Wasser (III)</b> 03.02.2005-19.05.2005 Kapitel 6.2.2 Anhang 13.6	36 L 28 L 38 °C	quasi-kontinuierlich BS + Wasser 1,4	Nullprobe zu V06 (BS+Rapsöl), analoge Versuchsreihe zu V01 und V03
<b>V06</b>	<b>BS + Rapsöl</b> 03.02.2005-19.05.2005 Kapitel 6.3.2 Anhang 13.7	36 L 28 L 38 °C	quasi-kontinuierlich BS + Rapsöl 2,0	Testvariante mit Rapsöl im Gegensatz zu V05 (BS+Wasser (III))
<b>V07</b>	<b>Mono Rapsöl</b> 24.05.2005-13.07.2005 Kapitel 6.4.2	36 L 28 L 38 °C	quasi-kontinuierlich Rapsöl 0,6-1,8	Dynamik bei steigender Belastung mit Rapsöl
<b>V08</b>	<b>Mono Maissilage</b> 24.05.2005-23.07.2005 Kapitel 6.5.2	36 L 28 L 38 °C	quasi-kontinuierlich Maissilage 0,6-3,5	Dynamik bei steigender Belastung mit Maissilage
<b>V09</b>	<b>Mono Zucker</b> 10.10.2005-08.11.2005 Kapitel 6.6.2	36 L 28 L 38 °C	quasi-kontinuierlich Saccharose 1,5	Dynamik bei Vergärung leicht umsetzbarer Kohlenhydrate
<b>V10a, V10b, V10c</b>	<b>Batch-Ansätze</b> Kapitel 6.7.2 a) 09.08.2004-23.09.2004 Anhang 13.8 b) 12.10.2004-24.11.2004 Anhang 13.9 c) 03.02.2005-14.03.2004 Anhang 13.10	2 L 1,8 L 38 °C	Batch-Ansatz, Mischungen aus Basissubstrat, Wasser und a) Maissilage b) Grassilage c) Rapsöl	Prozessdynamik von Batch- Ansätzen



### 5.4.1 Versuchsreihe V00 zur Herstellung von Basissubstrat

Für die Vergleichbarkeit der durchgeführten Versuche mit ähnlichen Bedingungen zu landwirtschaftlichen Fermentern wurde einer der Pilotfermenter (Abb. 18) parallel zu allen Versuchen mit einer Mischung (175 kg, zugeführt an 6 Tagen in der Woche) aus Rindergülle (80 % der OTS in der Mischung) und TMR (Total Mixed Ration, 20 % der OTS in der Mischung) zur Herstellung eines Basissubstrates betrieben. Somit entstammten die zugeführten Bakterien in sämtlichen betrachteten Versuchsreihen einer unter gleichbleibenden Bedingungen an bereits landwirtschaftliche Substrate adaptierten mikrobiellen Biozönose.

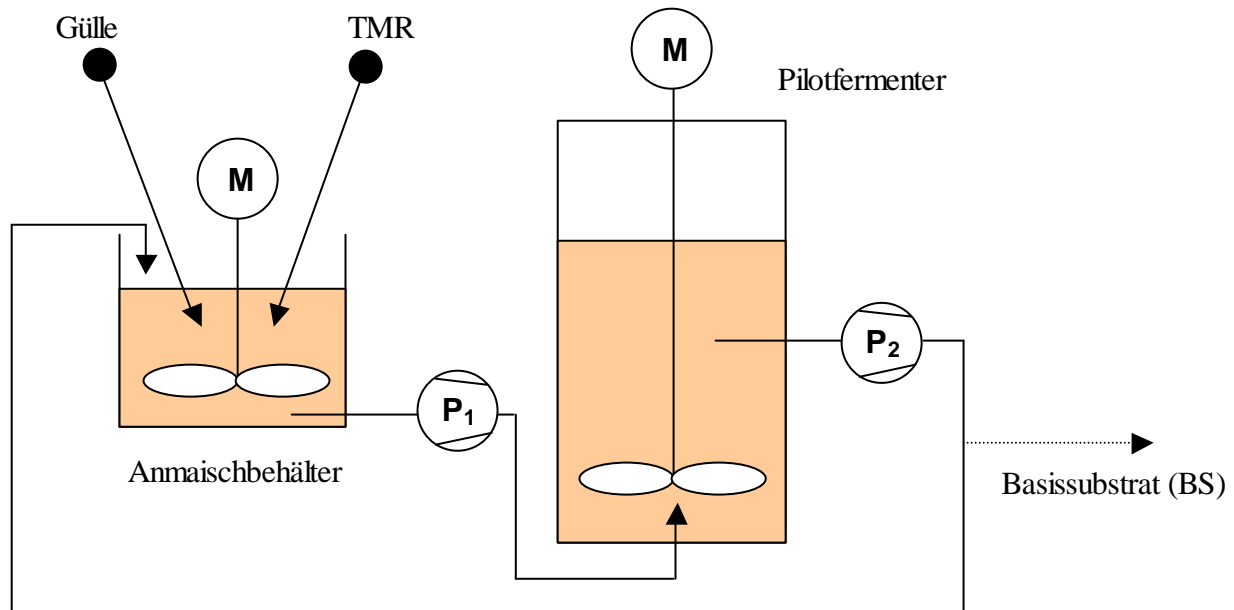


Abbildung 18: Schematische Übersicht über die Versuchsanordnung „Basissubstratherstellung aus TMR und Gülle“

Die Befüllung und Entleerung (Abb. 18) des Pilotfermenters erfolgte über den Anmischbehälter mittels zweier Pumpen. Die verwendete Gülle wurde vom landwirtschaftlichen Betrieb alle zwei bis drei Tage frisch aus der Güllegrube in einem 1000 L Kunststoffcontainer bereitgestellt. Von hier wurde sie im Anmischbehälter mit der TMR vermengt und dem Pilotfermenter zudosiert.

Bei der TMR (Total Mixed Ration) handelt es sich um Milchkuh-Mischfutter, welches täglich vom landwirtschaftlichen Betrieb bezogen wurde und überwiegend aus Maissilage, Grassilage und Getreideschrot besteht. Eine detaillierte Auflistung der Ergebnisse aus der chemischen Analytik der verwendeten Substrate Gülle und TMR, sowie des daraus durch anaerobe Fermentation (Flüssigvolumen 3 m<sup>3</sup>, Verweilzeit 20 Tage, Raumbelastung 3,2 kg OTS/(m<sup>3</sup>\*d)) entstandenen Basissubstrates findet sich in Anhang V00.

Durch die Erzeugung eines Basissubstrates und Zugabe von Testsubstraten ließ sich zudem das System einer landwirtschaftlichen Cofermentationsanlage (Fütterung eines Fermenters mit Substratüberlauf und Anmischen mit einem Co-Substrat) nachahmen.

Über die Simulation dieser Versuchsreihe ist es möglich, die enthaltene mikrobielle Biomasse des Basissubstrates abzuschätzen. Außerdem stehen dadurch zusätzliche Datensätze eines Fermenters im Pilotmaßstab zur übergreifenden Validierung des hier entwickelten Konzeptes „agriADM1“ (Modell+Parametersatz) zur Verfügung.

### 5.4.2 Versuchsreihen V01-V06 mit Basissubstrat und Co-Substraten

Die Versuchsreihen in den 36 L-Fermentern wurden pro Versuchsvariante in drei parallel betriebenen Fermentern durchgeführt. Die Substratzufuhr und -entnahme erfolgte manuell einmal täglich an 6 Tagen der Woche. Die Substrate wurden als Co-Substrat zusammen mit dem Basissubstrat vergoren. Durch die Zufuhr des Basissubstrates (BS) wurden die jeweils mit Wasser gestarteten Versuchsreihen mit mikrobieller Biomasse inokuliert.

Für den Test jedes einzelnen Substrates im Durchflussverfahren wurden 6 der 36 L-Fermenter herangezogen. Dabei dienen 3 der 36 L-Fermenter als Nullprobe, d. h. sie wurden nur mit Basissubstrat und einer entsprechenden Menge Wasser anstatt des Testsubstrates beschickt, um eine gleiche Verweilzeit in den Versuchsansätzen zu erhalten. Abbildung 19 zeigt schematisch diese Aufteilung der parallel betriebenen und manuell beschickten 36L-Fermenter. Die Entnahme von Gärsubstrat erfolgte am Behälterboden. Um genügend Probenmaterial für eine vollständige analytische Bestimmung zu erhalten, wurden die Einzelproben zu einer Mischprobe vermergt.

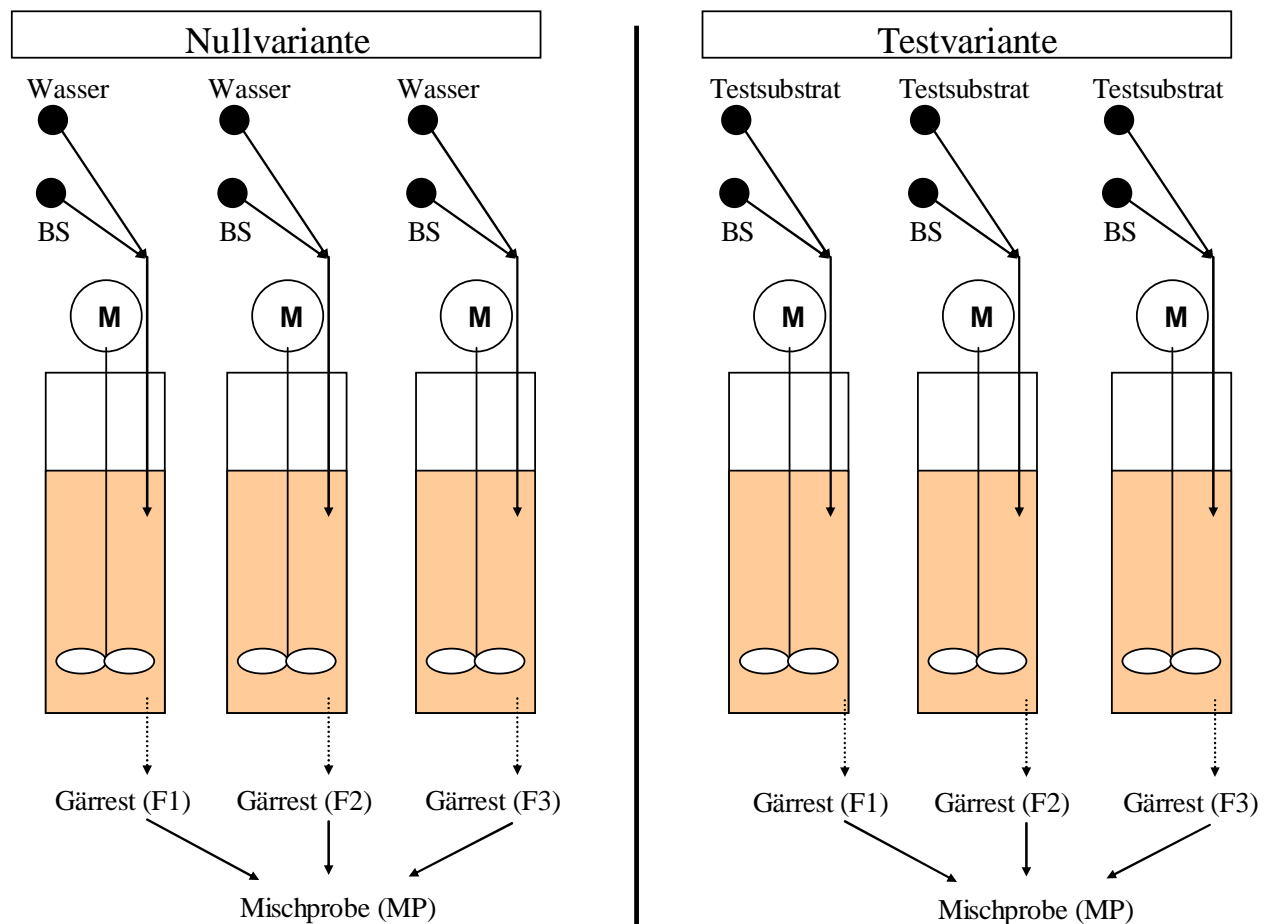


Abbildung 19: Schematische Übersicht über die Versuchsanordnung der 36L-Fermenter für die Tests von Co-Substraten (Versuche V01-V06)

Zum Versuchsstart wurden die Fermenter bis zum nutzbaren Volumen mit 28 L Wasser aufgefüllt und dieses in 24 Stunden auf den Sollwert von 38 °C gebracht. Anschließend begann die tägliche Beschickung mit Testsubstrat und Basissubstrat. Dabei wurde vor jeder

Beschickung die entsprechende Menge an Fermenterinhalt entnommen. Die Raumbelastung aller Versuchsvarianten mit Co-Substrat betrug  $1,8\text{-}2,1 \text{ kg OTS}/(\text{m}^3 \cdot \text{d}^1)$ . Die rechnerische Verweilzeit betrug jeweils 32,7 Tage.

Für die Ermittlung der Gasausbeuten wurde ein 4-wöchiger Zeitraum gewählt, der den 40. bis einschließlich 67. Tag umfasst. Die vom Testsubstrat bei der Co-Fermentation erzeugte Biogasmenge ergibt sich aus der Differenzbildung der Wiederholungen der Testvarianten und Nullproben in diesem Zeitraum.

Abbildung 20 gibt den prinzipiellen Versuchsablauf in den quasi-kontinuierlich betriebenen 36L-Fermentern am Beispiel der parallel durchgeführten Versuche V03 (BS+Wasser(I)) und V04 (BS + Grassilage) wieder. Darin wird der prinzipielle Verlauf einer Versuchsreihe sichtbar: beginnend mit Wasser wurden die Fermenter auf einen Zustand der gleichmäßigen Gasproduktion gebracht. Dieser wurde ab Tag 40 für vier Wochen beibehalten und zur Ermittlung der Gasausbeuten der Testsubstrate herangezogen. Nach dieser Periode wurde die Fütterung gestoppt und es ergibt sich die Phase einer abklingenden Gasproduktion. Auf diese Weise steht der Kalibrierung und Validierung des zu entwickelnden Modells und der Parameter die komplette Dynamik im Versuchsverlauf einer Anfahrphase, gleichbleibender Gasproduktion und Ausgasung bei Fütterungsstopp aus sechs Versuchen in jeweils drei Wiederholungen zur Verfügung.

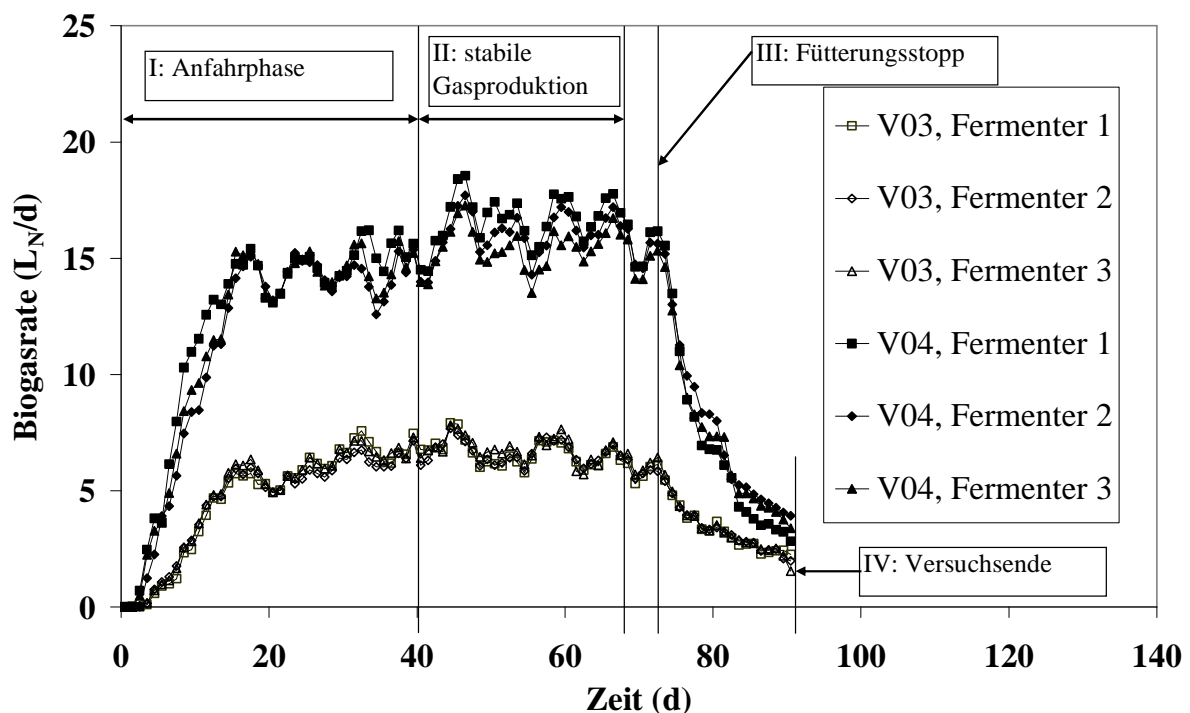


Abbildung 20: Versuchsverlauf in den quasi-kontinuierlich betriebenen 36L-Fermentern am Beispiel der parallel durchgeführten Versuchsreihen V03 (BS+Wasser(II)) und V04 (BS+Maissilage)

Die eingesetzten Silagen wurden den Fahrsilos des landwirtschaftlichen Betriebes entnommen, auf welchem sich die Versuchsfermenteranlagen befanden. Maissilage weist gegenüber den anderen eingesetzten Co-Substraten einen hohen Gehalt an Stärke auf, so dass sich eine kohlenhydratbetonte Versuchsreihe ergibt. Grassilage enthält vergleichsweise viel Rohproteine und der Einsatz von Rapsöl führt zu einer fettbetonten Variante. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der verwendeten Co-Substrate „Maissilage“, „Grassilage“ und „Rapsöl“ finden sich jeweils in den Anhangstabellen V02, V04 und V06. In Tabelle 10 wird der Beschickungsplan für die Versuche V01-V06 dargestellt.

Tabelle 10: Beschickungsplan der Versuche V01-V06

Tag	V01		V02		V03		V04		V05		V06	
	BS* (g/d)	W* (g/d)	BS* (g/d)	MS* (g/d)	BS* (g/d)	W* (g/d)	BS* (g/d)	GS* (g/d)	BS* (g/d)	W* (g/d)	BS* (g/d)	RÖ* (g/d)
Mo	950	50	950	50	950	50	950	50	980	20	980	20
Di	950	50	950	50	950	50	950	50	980	20	980	20
Mi	950	50	950	50	950	50	950	50	980	20	980	20
Do	950	50	950	50	950	50	950	50	980	20	980	20
Fr	950	50	950	50	950	50	950	50	980	20	980	20
Sa	950	50	950	50	950	50	950	50	980	20	980	20
So	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

\* BS=Basissubstrat, W=Wasser, MS=Maissilage, GS=Grassilage, RÖ=Rapsöl

Abweichend von diesem Plan erfolgte zur Vereinheitlichung mit weiteren Versuchen im Gesamtprojekt die allererste Basissubstratzugabe bei den Versuchen V01/V02 in Höhe von 2,5 kg, und hierbei die erste Maissilagezugabe 500 g in Versuch V02. Diese erhöhte Startgabe spiegelt sich auch in den Mess- und Simulationsdaten zu Versuch V02 (vgl. Abb. 31) wieder.

Dadurch, dass sonntags nicht gefüttert wurde, ergibt sich zusätzlich zur oben beschriebenen Dynamik über den kompletten Versuchsverlauf eine Wochendynamik. Dies ist ein weiterer Vorteil zur Kalibrierung und Validierung des Modells im Gegensatz zu einer kontinuierlichen, gleichbleibenden Gasproduktion, da auch diese Schwankungen von dem zu entwickelnden Gesamtkonzept möglichst gut nachgebildet werden sollen (vgl. Ergebnisse Kap. 6.1-6.6, Abbildungen zu Mess- und Simulationsergebnissen zur Biogasrate). Bei den Versuchen V05 und V06 erfolgte eine Reduzierung des Testsubstrates Rapsöl auf 20 g pro täglicher Fütterung, da Rapsöl über einen TS-Gehalt von 100 % verfügt und somit entsprechend deutlich mehr organische Substanz bei gleicher Einwaage eingebracht worden wäre. Durch diese Reduktion wurde einerseits eine ähnlich hohe Gesamtraumbelastung von etwa 2 kg OTS/(m<sup>3</sup>\*d) wie bei den anderen Substratvarianten erreicht und andererseits der Gefahr einer Produktion einer zu hohen Produktion langkettiger Fettsäuren (LCFA), welche stark inhibierend auf den Prozess wirken können, vorgebeugt.

### 5.4.3 Versuchsreihen V07-V09 zur Monovergärung

Die Versuchsreihen zur Monovergärung von Substraten in den 36 L-Fermentern wurden pro Versuchsvariante in drei parallel betriebenen Fermentern durchgeführt. Die Substratzufuhr und -entnahme erfolgte wie bei den Versuchen V01-V06 manuell einmal täglich an 6 Tagen der Woche. Der Fermenter wurde zu Beginn mit Basissubstrat (BS) auf das Flüssigvolumen von 28 L befüllt, danach erfolgte keine weitere Zufuhr des Impfmateri als mehr. Die Zufuhr der Substrate Rapsöl (Versuch V07) und Maissilage (Versuch V08) wurde im zeitlichen Verlauf gesteigert um somit die Prozessdynamik bei steigender Belastung der Fermenter bei Fütterung mit Monosubstraten zu erfassen. Tabelle 11 gibt die Beschickung an den Einzeltagen wieder.

Tabelle 11: Beschickungsplan der Versuche V07 und V08

Woche	V07			V08		
	Rapsöl (g/Woche)	Rapsöl (g/Fütterung)	B <sub>R</sub> (kg/(m <sup>3</sup> *d))	Maissilage (g/Woche)	Maissilage (g/Fütterung)	B <sub>R</sub> (kg/(m <sup>3</sup> *d))
1	120	20	0,6	300	50	0,6
2	120	20	0,6	300	50	0,6
3	300	50	1,5	900	150	1,7
4	300	50	1,5	900	150	1,7
5	300	50	1,8	1200	200	2,3
6	360	60	1,8	1200	200	2,3
7	---	---	---	1200	200	2,3
8	---	---	---	1200	200	2,3
9	---	---	---	1800	300	3,5
10	---	---	---	1800	300	3,5

Im Versuch V09 wurde im Rahmen der Fütterung lediglich an 6 Tagen in der Woche 50 g Zucker (Saccharose) dem Gärrest zugegeben und alles wieder zurück in den Fermenter gefüllt. Eine intensive chemische Beprobung wie in den Versuchen V01-V06 fand in den Versuchsreihen V07-V09 nicht statt, da durch die vergleichsweise geringe Volumenzufuhr (0-300 ml) auch entsprechend wenig Probematerial anfiel.

#### 5.4.4 V10a-c Batchansätze

Die in den Versuchen V02, V04 und V06 eingesetzten Co-Substrate Maissilage, Grassilage und Rapsöl wurden parallel ebenfalls in der 2L-Batch-Fermenter Anlage zur Vergärung angesetzt. Somit konnten weitere Versuchsdaten einer komplett unterschiedlichen Betriebsweise und damit Dynamik des Prozessverlaufs zur Kalibrierung und Validierung des Modells gewonnen werden. Die Betriebsweise des Batch-Ansatzes hat den vereinfachenden Vorteil, dass nur eine einmalige Füllung zu Beginn des Versuches stattfindet und das System dann geschlossen ist. Dies vereinfacht insbesondere die Betrachtung des Abbaus von Substratkomponenten bei einer chemischen Analytik im Gegensatz zu offenen Systemen, da es keine zusätzliche Zufuhr von Material, Ausspül- und Verdünnungseffekte gibt. Tabelle 12 enthält die Befüllmengen dieser Versuchsansätze.

Tabelle 12: Füllmengen der 2L-Batch-Fermenter-Ansätze (V10a, V10b und V10c)

	V10a			V10b			V10c		
	BS*	W*	MS*	BS*	W*	GS*	BS*	W*	RÖ*
<b>Füllmenge</b> g	<b>884</b>	<b>884</b>	<b>32</b>	<b>884</b>	<b>884</b>	<b>32</b>	<b>884</b>	<b>903,15</b>	<b>12,85</b>

\* BS=Basissubstrat, W=Wasser, MS=Maissilage, GS=Grassilage, RÖ=Rapsöl

Es erfolgte immer ein Ansatz mit gleicher Menge an Basissubstrat von 884 g, und einer entsprechenden Menge Wasser, so dass ein Mischungsverhältnis von 1:1 entstand. In der Variante mit Rapsöl wurde, aus denselben Gründen wie bei V06 angegeben, die eingewogene Menge reduziert und um das gleiche Füllvolumen von 1,8 kg zu erhalten entsprechend mehr Wasser zugegeben. Eine Verdünnung mit Wasser sollte bewirken, dass der Einfluss der organischen Substanz des Testsubstrates möglichst hoch ist und der Gärverlauf nicht von der organischen Substanz des Basissubstrates dominiert wird. Ein erster Ansatz mit Maissilage bei 10 % Basissubstrat führte zu einer Versäuerung und der Versuch wurde abgebrochen. Dadurch wurde das Verhältnis auf 50 % : 50 % angehoben.

## 5.5 Datenerfassung und Datenverarbeitung

Die Impulse der MilliGascounter wurden an der SPS der Gasanalyse erfasst, intern aufsummiert und stündlich der Zählerstand des feuchten Rohgases geloggt. Die Analyse der Biogasqualität erfolgte automatisiert in Abhängigkeit der Gasproduktion (Freigabe zur Messung alle 4 L an Gasproduktion in einem Fermenter) und die Ergebnisse der Rohgasmessung wurden geloggt (siehe auch SCHLATTMANN ET AL., 2005).

Die pH-Wert-Messungen erfolgten im Rahmen der Fermenterfütterungen sofort am frisch entnommenen Fermenterinhalt, da zeitversetzte Analysen zu späteren Zeitpunkten durch das Labor zu erhöhten Ergebnissen im pH-Wert führen (ca. 0,2-0,3 pH-Einheiten, SCHLATTMANN ET AL., 2005). Um genügend Probematerial für die Analyse in den Labors des ILT und des AQU bereitstellen zu können, wurde für die chemischen Analysen der „großen Beprobung“ die 3 Einzelproben des gleichen Versuchsansatzes zu einer Mischprobe vermengt. Die „kleine Beprobung“ hingegen erfordert nur eine geringe Probenmenge und somit wurden hier die Fermenter jeweils einzeln beprobt. Tabelle 13 gibt den Probenahmeplan für die intensiv beprobten Fermenter während der Versuche V01-V06 wieder.

Tabelle 13: Probenahmeplan der Versuche V01-V06

Mo („große Beprobung“)	Di	Mi („kleine Beprobung“)	Do	Fr („große Beprobung“)	Sa	So
pH- Beprobung, TS,OTS, FFS, NH <sub>4</sub> -N, CSB, KS, XF, XL, XP, XX, Stärke, Zucker, C, N <sub>org</sub> , NDF, ADF, ADL	pH- Beprobung	pH- Beprobung, TS,OTS, FFS, NH <sub>4</sub> -N	pH- Beprobung	pH- Beprobung, TS,OTS, FFS, NH <sub>4</sub> -N, CSB, KS, XF, XL, XP, XX, Stärke, Zucker, C, N <sub>org</sub> , NDF, ADF, ADL	pH- Beprobung	---

Bei den Batch-Versuchen (V010a, V010b und V010c) wurden die zusätzlichen, nicht an die Gaserfassung angeschlossenen Fermentern „groß“ beprobt. Hier war jeweils eine Probenahme nach 3, 7, 14 und 28 Tagen vorgesehen. Eine letzte Probe ergibt sich dann aus der Analyse der an die Gaserfassung angeschlossenen Fermenter (siehe auch Abbildung 15) bei Versuchabbruch.

Sämtliche Angaben von Gasvolumina und Gasqualitäten in dieser Arbeit sind auf Trockengas normierte Angaben unter Normgasverhältnissen mit  $T=273,15^{\circ}\text{K}$  ( $0^{\circ}\text{C}$ ) Gastemperatur und  $p=1,01325$  bar Gasdruck (DIN 1343,1990).

Der Wasserdampfpartialdruck des wasserdampfgesättigten Biogases wurde nach der in BATSTONE ET AL. (2002) angegebenen Formel in Abhängigkeit der Gastemperatur ermittelt und daraus der Wasserdampfvolumenstrom abgeleitet:

$$\dot{V}_{\text{Wasserdampf}} = \dot{V}_{\text{Biogas,roh}} \cdot \frac{31,3\text{mbar}}{p_{\text{Gas}}} \cdot \exp(5290^{\circ}\text{C} \cdot (\frac{1}{298^{\circ}\text{C}} - \frac{1}{T_G + 273,15^{\circ}\text{C}})) \quad (35)$$

wobei  $p_{\text{Gas}}$  der Gasdruck in mbar und  $T_G$  die Gastemperatur in  $^{\circ}\text{C}$  darstellt.

Die normierte Biogasmenge ergibt sich nach Abzug des Wasservolumens und Umrechnung des Trockengases auf Normbedingungen:

$$\dot{V}_{\text{Biogas,trocken}} = \dot{V}_{\text{Biogas,roh}} - \dot{V}_{\text{Wasserdampf}} \quad (36)$$

$$\dot{V}_{\text{Biogas,normiert,trocken}} = \frac{p_{\text{Gas}} \cdot \dot{V}_{\text{Biogas,trocken}} \cdot 273,15^{\circ}\text{C}}{(T_G + 273,15^{\circ}\text{C}) \cdot 1013,25\text{mbar}} \quad (37)$$

Da zusätzlich zur  $\text{CH}_4$ -Analyse eine zeitgleiche  $\text{CO}_2$ -Messung vorlag, konnten die relevanten Komponenten im Biogas entsprechend nach ANONYMOUS (2004) und MURNLEITNER (2002) ebenfalls auf Trockengas umgerechnet werden:

$$C_i^{\text{korr}} = C_i \cdot \frac{100}{C_{\text{CH}_4} + C_{\text{CO}_2} + (\frac{C_{\text{H}_2}}{10000})} \quad (38)$$

wobei

$C_i^{\text{korr}}$		korrigierte Volumen-Konzentration der Komponente i
i= $\text{CH}_4$	(Vol.- %)	Methan
i= $\text{CO}_2$	(Vol.- %)	Kohlendioxid
i= $\text{H}_2$	(Vol.-ppm)	Wasserstoff

Die Gasausbeute der Testsubstrate wurde unter der Voraussetzung, dass keine Synergieeffekte auftreten (LINKE, 2004), durch Differenzbildung der Versuchsreihen (Basissubstrat+Testsubstrat) und Nullproben (Basissubstrat+Wasser) bestimmt. Mittelwert und Standardabweichung für die Gasausbeute aus dem alleinigen Substrat ergeben sich unter Anwendung des Additionstheorems der Normalverteilung (PRECHT, M. & KRAFT, R., 1992) für Versuchsvarianten und Nullproben:

$$\mu = \sum_{i=1}^n k_i \mu_i, \sigma^2 = \sum_{i=1}^n k_i^2 \cdot \sigma_i^2 \quad (39)$$

## 5.6 ADM1-Implementierung

Alle Simulationsrechnungen wurden mit der Software AQUASIM Version 2.1d durchgeführt. Als Startpunkt zur weiteren Entwicklung wurde das ADM1 wie in BATSTONE ET. AL (2002) beschrieben (vgl. auch Kap. 3.3, Tab. 55-57) mit Ergänzungen zur Schließung der C/N-Bilanz nach BLUMENSAAT & KELLER (2005) verwendet. Das durch die Modellgleichungen nachgebildete System entspricht dann somit einem voll durchmischtem Reaktor wie in Abbildung 21 dargestellt:

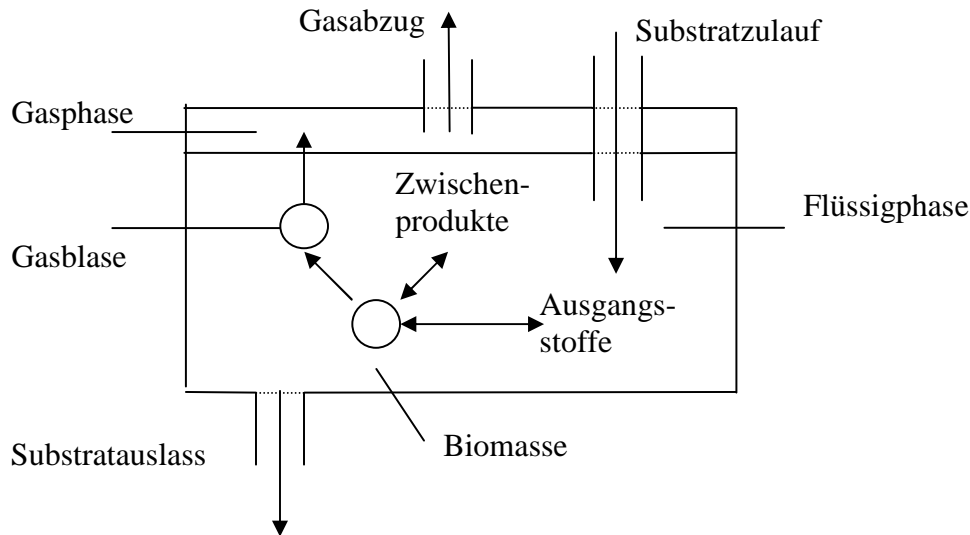


Abbildung 21: Systemdarstellung

Die Stoffumsetzungen im ADM1-System erfolgen in der flüssigen Phase nach dem Schema *Akkumulation = Input – Output + Reaktion*, bzw.

$$\frac{dVS_{liq,i}}{dt} = q_{in}S_{in,i} - q_{out}S_{liq,i} + V \sum_{j=1-19} \rho_j \nu_{i,j} \quad (40)$$

Der Term  $\sum_{j=1-19} \rho_j \nu_{i,j}$  ist hierbei die Summe der Prozessraten aller  $j$  Prozesse multipliziert mit dem betreffenden stöchiometrischen Faktor (vgl. Tab. 55 und Tab. 56). Die weiteren Umsetzungen im ADM1 wurden in Kapitel 3.3 beschrieben.

Die Implementation der pH-Wert-Berechnung kann mit Aquasim als DAE-Solver im Gegensatz zu reinen DE-Solvern mit einem algebraischen Gleichungssystem erfolgen (vgl. BATSTONE ET. AL, 2002).

## 5.7 Erweiterungen des „ADM1“ zum „agriADM1“

Die folgenden Unterkapitel stellen die Anpassungen des ADM1 zur Anwendung auf landwirtschaftliche Substrate dar. Das abgeänderte Modell wird zur Unterscheidung in dieser Arbeit als „agriADM1“ bezeichnet.

### 5.7.1 Umrechnungen im „agriADM1“

Über die Gleichung zur Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs von Methan



lässt sich über die Molgewichte errechnen, dass 1 g CSB 0,25 g Methan, bzw. 0,350 L<sub>N</sub> Gasvolumen entspricht. Über die in der VDI-Richtlinie 4630 (ANONYMOUS, 2004b) angegebenen Stoffgruppenerträge lassen sich somit die Umrechnungsfaktoren von OTS zu CSB für die einzelnen Stoffgruppen ermitteln (Tab. 14).



Tabelle 14: Umrechnungsfaktoren von OTS nach CSB der verschiedenen Stoffgruppen (eigene Berechnungen nach Angaben in ANONYMOUS, 2004b)

	OTS (kg)	Gasausbeute (L Biogas / kg OTS)	Methangehalt (% CH <sub>4</sub> )	Methanausbeute (L CH <sub>4</sub> / kg OTS)	Faktor $f_{\text{csb,ots}}$ (kg CSB / kg OTS)
<b>Kohlenhydrate</b>	1	746	50	373	1,066
<b>Proteine</b>	1	800	60	480	1,371
<b>Fette</b>	1	1390	72	1001	2,859

Weitere benötigte Umrechnungen von Einheiten ergeben sich über die Molgewichte wie in Tabelle 15 dargestellt. Bei Umrechnungen in die entgegengesetzte Richtung wird entsprechend der Kehrwert des angegebenen Faktors verwendet.

Tabelle 15: Umrechnungsfaktoren weiterer Größen

	Bezeichnung	von	nach	Faktor	Einheit
<b>Essigsäure</b>	$f_{\text{mg,csb(ac)}}$	kg CSB/m <sup>3</sup>	mg/L	938	mg/g CSB
<b>Propionsäure</b>	$f_{\text{mg,csb(pro)}}$	kg CSB/m <sup>3</sup>	mg/L	661	mg/g CSB
<b>Buttersäure</b>	$f_{\text{mg,csb(bu)}}$	kg CSB/m <sup>3</sup>	mg/L	550	mg/g CSB
<b>Valeriansäure</b>	$f_{\text{mg,csb(va)}}$	kg CSB/m <sup>3</sup>	mg/L	490	mg/g CSB
<b>N</b>	$f_{\text{mg,kmol(N)}}$	kmol/m <sup>3</sup>	mg/L	14000	mg/mol

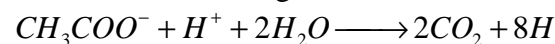
Die wasserdampfgefährlichen Gesamt-Fettsäuren, die durch Titration bestimmt werden, werden als Essigsäureäquivalente in Milligramm pro Liter angegeben. Dementsprechend erfolgt die Simulation der Gesamt-Fettsäuren in mg/L als Summe der Einzelsäuren als Essigsäuregewicht:

$$FFS_{\text{gesamt}} = \left( \frac{S_{ac}}{64} + \frac{S_{pro}}{112} + \frac{S_{bu}}{160} + \frac{S_{va}}{208} \right) \cdot 60 \cdot 1000 \quad (42)$$

## 5.7.2 Acetatoxidierende Bakterien

Nach aktuellen, mikrobiologischen Untersuchungen wird davon ausgegangen, dass die syntrophe Acetatoxidierung der Hauptweg des Acetatsabbaus in landwirtschaftlichen Biogasanlagen ist (vgl. Kap. 3.2).

Diese Reaktion erfolgt z. B. durch sulfatreduzierende Bakterien (MADIGAN ET AL., 2003):



Da dieser Abbauweg von Acetat im ADM1 nicht enthalten ist, im landwirtschaftlichen Bereich aber dominiert, wurde dieser Prozess dem „agriADM1“ hinzugefügt (siehe auch Tabelle 58, Prozess 11). Hieraus folgte die Prozessrate der Acetataufnahme bei Acetatoxidation mit beidseitiger pH-Inhibition und Inhibierung bei N-Mangel zu:

$$\rho_{11} = k_{m,acetox} \cdot X_{acetox} \cdot \frac{S_{ac}}{K_{s,acetox} + S_{ac}} \cdot I_{pH,acetox} \cdot I_{N,limit} \quad (43)$$

Die stöchiometrische Verteilung der umgesetzten Stoffe erfolgte nach Tabelle 16.

Tabelle 16: Stöchiometrische Verteilung im Prozess „Acetatoxidation“

Zustandsvariable	Stöchiometrischer Faktor
$S_{ac}$	-1
$X_{acetox}$	$Y_{acetox}$
$S_{h2}$	$1 - Y_{acetox}$
$S_{IN}$	$-N_{XB} \cdot Y_{acetox}$
$S_{IC}$	$C_{ac} - Y_{acetox} \cdot C_{XB}$

Da mit der Einführung dieses Prozesses ebenfalls eine eigene Bakteriengruppe der acetatoxidierenden Organismen eingeführt wurde, musste auch analog zu den anderen Bakteriengruppen ebenfalls ein zusätzlicher Prozess (Tab. 17) zum Zerfall dieser Organismengruppe eingeführt werden (siehe auch Tab. 59, Prozess 19).

$$\rho_{19} = k_{dec,acetox} \cdot X_{acetox} \quad (44)$$

Tabelle 17: Stöchiometrische Verteilung im Prozess 19: „Zerfall von Acetatoxidierern“

Zustandsvariable	Stöchiometrischer Faktor
$X_{acetox}$	-1
$X_{c,biom,dec}$	1

### 5.7.3 Zerfall der Mikroorganismen

Im ADM1 wird zerfallene Biomasse wieder über die Zulaufkomponente  $X_c$  dem Prozess rückgeführt. Dementsprechend desintegriert Biomasse aber dann auch nach den eingestellten ADM1-Desintegrationsfaktoren für das Zulaufsubstrat (vgl. Tabelle 56, Prozesse 1,11-19). Um diese Ungenauigkeit aufzulösen und zerfallende Bakterienmasse unabhängig vom Substrat wieder dem Prozess zurückzuführen, wurde in „agriADM1“ eine weitere Zustandsvariable  $X_{c,biom,dec}$  eingeführt, welche die zerfallende Biomasse getrennt von den Zuläufen aufnimmt (vgl. Tab. 59, Prozess 10).

Die Biomasse ihrerseits zerfällt dann gemäß einer festgelegten Zusammensetzung von 80 Masseprozent Proteinen, 15 Prozent Kohlenhydraten und 5 Prozent Lipiden (siehe Kap. 7.1) mit folgender nach Tabelle 14 auf CSB-Anteile umgerechneten Verteilung mit  $k_{dis}=1,0$ :

$$f_{pr,biom} = 0,783; f_{ch,biom} = 0,115; f_{li,biom} = 0,102$$

Des Weiteren ergeben sich der N-Gehalt von Aminosäuren und Proteinen  $N_{aa}$ , der Proteingehalt der Biomasse  $N_{XB}$  und der C-Gehalt der Biomasse  $C_{XB}$  zu

$$N_{aa} = \frac{1}{6,25 \cdot 14 \cdot f_{csb,ots(Proteine)}} \quad \text{kmol N/kg CSB}_{aa} \quad (45)$$

$$N_{XB} = f_{pr,biom} \cdot N_{aa} \quad \text{kmol N/kg CSB}_{XB} \quad (46)$$

$$C_{XB} = f_{pr,biom} \cdot C_{aa} + f_{ch,biom} \cdot C_{su} + f_{li,biom} \cdot C_{li} \quad \text{kmol C/kg CSB}_{XB} \quad (47)$$

Andere Arbeiten zur ADM1-Simulation mit landwirtschaftlichen Substraten (SCHÖN, 2009, LÜBKEN, 2009, KOCH, 2010) verwenden die Stickstoffkorrektur nach WETT ET AL. (2006), bei welcher sich die mikrobielle Biomasse sich sofort nach dem Zerfallsprozess mit einem inerten Anteil in eine neu eingeführte Variable  $X_p$  und gemäß der Verteilung im Zulauf in die hydrolysierbaren Komponenten  $X_{ch}$ ,  $X_{pr}$  und  $X_{li}$  aufteilt. Ein Ausgleich von Stickstoff oder Kohlenstoff-Imbalancen erfolgt ebenfalls sofort.

#### 5.7.4 Einführung der „Weender Analyse“ in das Modell

Die Beladung des Fermenters mit Trockenmasse des Substrates  $i$  ergibt sich aus

$$\dot{m}_{TS,i,in} = \frac{TS_i(t)}{100} \cdot \dot{m}_{i,in}(t) \quad (48)$$

Um diese Anteile aufzunehmen sowie die Zulaufcharakterisierung und Simulation anhand der Komponenten der Weender Analysen durchführen zu können, wurden die auf Masse basierenden Komponenten als Zustandsvariablen im Modell eingeführt (vgl. auch Tabelle 58). Tabelle 18 listet die neu eingeführten Zustandsvariablen auf.

Tabelle 18: Neue eingeführte Zustandsvariablen für „agriADM1“

Zustandsgröße	Einheit	Beschreibung
$X_{c,1...X_{c,i}}$	kg/m <sup>3</sup>	Trockensubstanz des Substrates $i$
$X_{XF}$	kg/m <sup>3</sup>	Aus den Substraten 1..i bereits desintegrierte, abbaubare Substanz an Rohfaser
$X_{XL}$	kg/m <sup>3</sup>	Aus den Substraten 1..i bereits desintegrierte, abbaubare Substanz an Rohfett
$X_{XP}$	kg/m <sup>3</sup>	Aus den Substraten 1..i bereits desintegrierte, abbaubare Substanz an Rohprotein
$X_{XF,inert}$	kg/m <sup>3</sup>	Aus den Substraten 1..i bereits desintegrierte, nicht abbaubare Anteile an Rohfaser
$X_{NfE,inert}$	kg/m <sup>3</sup>	Aus den Substraten 1..i bereits desintegrierte, nicht abbaubare Anteile an N-freien Extraktstoffen
$X_{XL,inert}$	kg/m <sup>3</sup>	Aus den Substraten 1..i bereits desintegrierte, nicht abbaubare Anteile an Rohfett
$X_{XP,inert}$	kg/m <sup>3</sup>	Aus den Substraten 1..i bereits desintegrierte, nicht abbaubare Anteile an Rohprotein
$X_{Ash}$	kg/m <sup>3</sup>	Aus den Substraten 1..i bereits desintegrierte Anteile an Asche

Die Zustandsgrößen  $X_c$ ,  $X_{ch}$ ,  $X_{pr}$ ,  $X_{li}$ ,  $X_i$  und  $S_i$  des ADM1 auf CSB-Basis werden somit nicht mehr benötigt und wurden entfernt. Abbildung 22 zeigt die Desintegration der Trockensubstanz im „agriADM1“ beispielhaft an 2 Substraten.

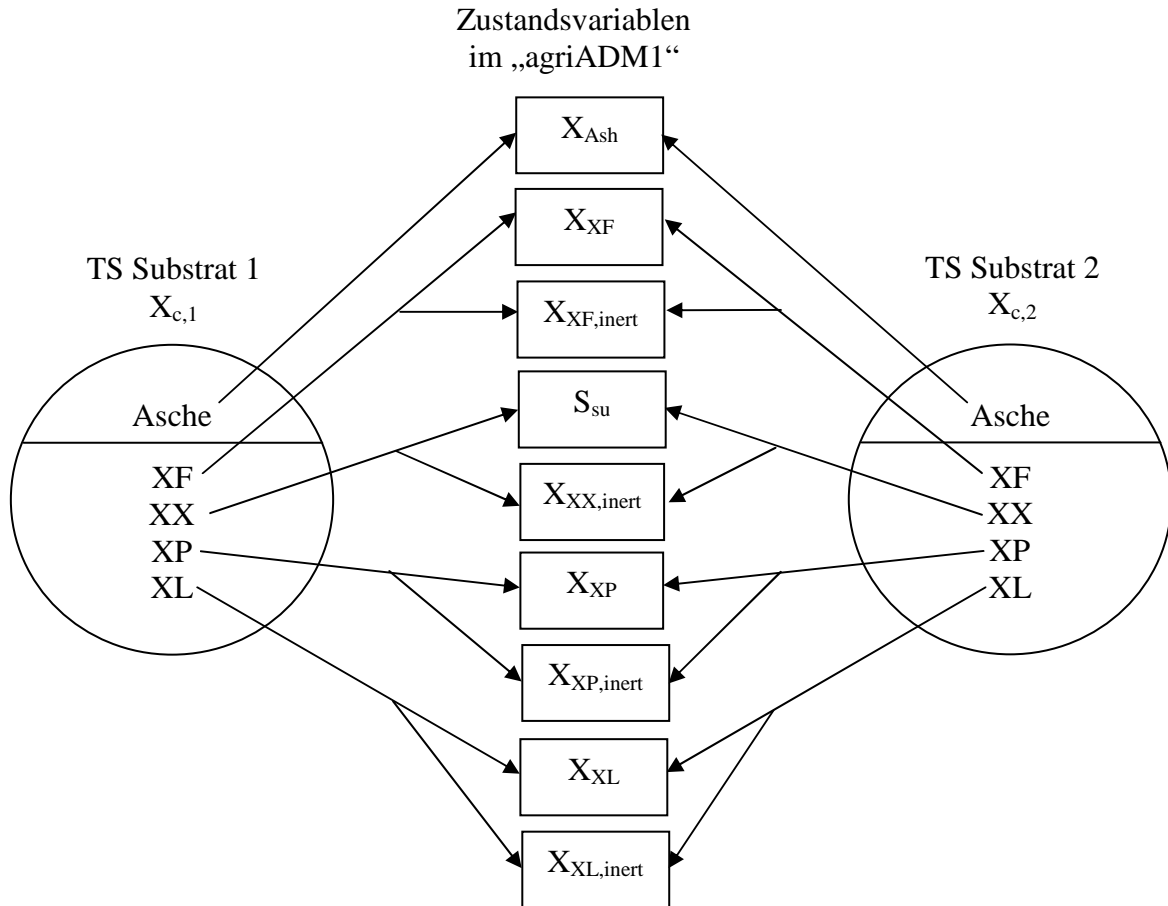


Abbildung 22: Schematische Übersicht über die Desintegration der Trockensubstanz im „agriADM1“ am Beispiel von zwei Substraten

Darauf aufbauend wird die Einführung der Desintegration von einzelnen Substraten in das Modell am Beispiel des ersten Substrates S1 dargestellt. Die Prozessrate ergibt sich zu

$$\rho_{1,1} = k_{dis,1} \cdot X_{c,1} \tag{49}$$

Die stöchiometrische Verteilung der umgesetzten Stoffe bei der Desintegration von Substrat 1 erfolgt nach Tabelle 19.

Tabelle 19: Stöchiometrische Verteilung im Prozess „Desintegration Substrat 1“

Zustandsvariable	Stöchiometrischer Faktor	Kurzbezeichnung des Faktors in der „agriADM1“-Matrix
$X_{c,1}$	-1	-1
$S_{su}$	$f_{XX,xc,1} \cdot f_{XX,deg,1} \cdot f_{csb,ots,ch}$	$f_{XX,deg,xc,1}$
$X_{XX,inert}$	$f_{XX,xc,1} \cdot (1 - f_{XX,deg,1})$	$f_{XX,inert,xc,1}$
$X_{XF}$	$f_{XF,xc,1} \cdot f_{XF,deg,1}$	$f_{XF,deg,xc,1}$
$X_{XF,inert}$	$f_{XF,xc,1} \cdot (1 - f_{XF,deg,1})$	$f_{XF,inert,xc,1}$
$X_{XP}$	$f_{XP,xc,1} \cdot f_{XP,deg,1}$	$f_{XP,deg,xc,1}$
$X_{XP,inert}$	$f_{XP,xc,1} \cdot (1 - f_{XP,deg,1})$	$f_{XP,inert,xc,1}$
$X_{XL}$	$f_{XL,xc,1} \cdot f_{XL,deg,1}$	$f_{XL,deg,xc,1}$
$X_{XL,inert}$	$f_{XL,xc,1} \cdot (1 - f_{XL,deg,1})$	$f_{XL,inert,xc,1}$
$X_{Ash}$	$1 - f_{XX,xc,1} - f_{XF,xc,1} - f_{XP,xc,1} - f_{XL,xc,1}$	$f_{ash,xc,1}$

Analog des hier exemplarisch dargestellten „Substrates 1“ erfolgt die Implementation weiterer Substrate, die dem Fermenter zugeführt werden.

Die Simulation der Weender Fraktionen ergibt sich aus den jeweiligen Komponentenbestandteilen in:

- noch nicht desintegriertes Substrat
- bereits desintegrierte, verdauliche Anteile
- bereits desintegrierte, nicht verdauliche Anteile
- ggf. weitere bereits in gelöster Form vorliegende Substanzen
- aktive Biomasse
- inaktive Biomasse

Somit ergibt sich für die gesamten Konzentrationen an Rohfaser ( $X_{XF,total}$ ), Rohfett ( $X_{XL,total}$ ), Rohprotein ( $X_{XP,total}$ ) und N-freien Extraktstoffen ( $X_{XX,total}$ ) in  $\text{kg/m}^3$  bzw.  $\text{g/L}$ :

$$X_{XF,total} = \sum_{i=1}^s f_{XF,xc_i} X_{c,i} + X_{XF} + X_{XF,inert} + X_{c,biom,total} \cdot \frac{f_{ch,biom}}{f_{csb,ots(ch)}} \quad (50)$$

$$X_{XL,total} = \sum_{i=1}^s f_{XL,xc_i} X_{c,i} + X_{XL} + X_{XL,inert} + S_{fa} \cdot \frac{1}{f_{csb,ots(li)}} + X_{c,biom,total} \cdot \frac{f_{li,biom}}{f_{csb,ots(li)}} \quad (51)$$

$$X_{XP,total} = \sum_{i=1}^s f_{XP,xc_i} X_{c,i} + X_{XP} + X_{XP,inert} + S_{aa} \cdot \frac{1}{f_{csb,ots(pr)}} + X_{c,biom,total} \cdot \frac{f_{pr,biom}}{f_{csb,ots(pr)}} \quad (52)$$

$$X_{XX,total} = \sum_{i=1}^s f_{XX,xc_i} X_{c,i} + X_{XX,inert} + S_{su} \cdot \frac{1}{f_{csb,ots(ch)}} \quad (53)$$

Der gesamte Inhalt an nicht-flüchtiger organischer Substanz (OTS) im Fermenter in  $\text{kg/m}^3$  bzw.  $\text{g/L}$  ergibt sich dann als Summe aus:

$$X_{OTS,total} = X_{XF,total} + X_{XL,total} + X_{XP,total} + X_{XX,total} \quad (54)$$

Die Gesamtkonzentration an Asche in  $\text{kg/m}^3$  bzw.  $\text{g/L}$  im Fermenter ergibt sich aus:

$$X_{Ash,total} = X_{Ash} + \sum_{i=1}^s f_{ash,xc_i} X_{c,i} \quad (55)$$

mit

$$f_{ash,xc_i} = 1 - f_{XF,xc_i} - f_{XL,xc_i} - f_{XP,xc_i} - f_{XX,xc_i} \quad (56)$$

Da mikrobielle Biomasse in den Analyseergebnissen der Weender Fraktionen im Zulauf bereits enthalten ist und sonst doppelt zugeführt würde, muss, falls dem Fermenter mikrobielle Biomasse direkt im Zulauf zugeführt wird,

- a) die Zulaufcharakterisierung durch eine rechnerisch korrigierte Verteilung der Fraktionen angepasst werden,

- b) der Anteil der Biomasse an der Trockensubstanz ermittelt und der TS-Wert des Zulaufs dieses Substrates um entsprechend genau dieser zugeführten Biomasse verringert werden,
- c) die mikrobielle Biomasse getrennt vom Substrat direkt in den entsprechenden Zustandsvariablen der betrachteten Mikroorganismen zugeführt werden.

Abbildung 23 verdeutlicht diesen Zusammenhang.

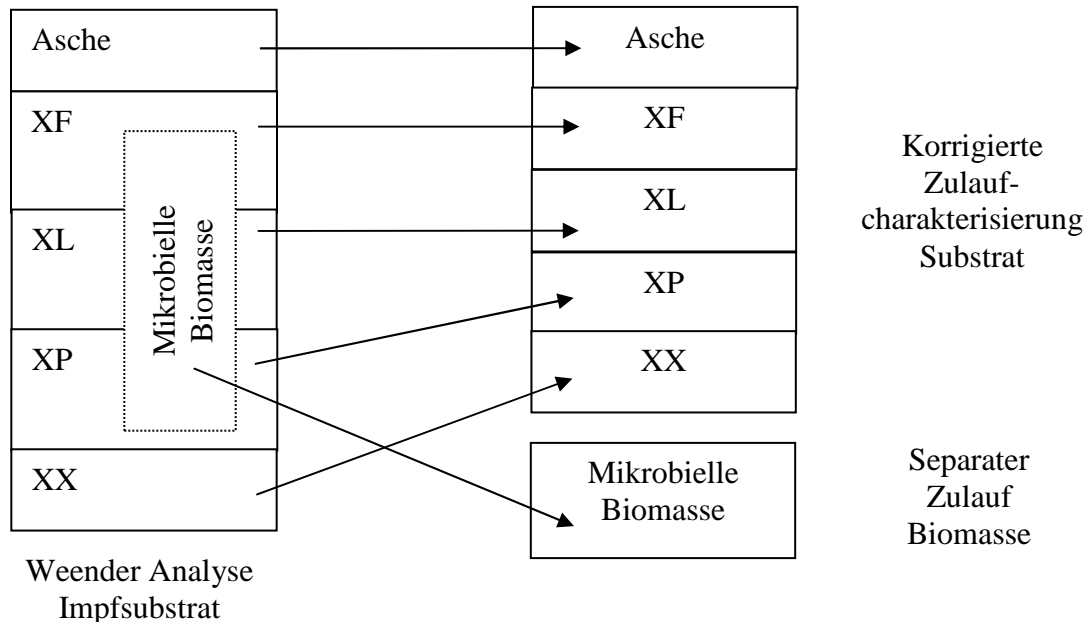


Abbildung 23: Schematische Übersicht über die Zulaufcharakterisierung bei Substraten mit für die Simulation relevanten Anteilen mikrobieller Biomasse

Anhand der Biomassezusammensetzung (siehe Kap. 5.7.3) und den entsprechenden Umrechnungsfaktoren nach Tabelle 14 für die einzelnen Stoffgruppen lässt sich so die Biomasse gemäß Abbildung 23 getrennt zuführen und das eigentliche Substrat kann in seiner Zusammensetzung um diejenigen Teile korrigiert werden, welche dann als Biomasse zugeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit betrifft diese Vorgehensweise das Basissubstrat, dessen mikrobielle Biomasse (vgl. Ergebnisse Kap. 6.1.2) in den Versuchen V01-V06 den 36L-Fermentern zugeführt wird und bei den 2L-Batch-Fermentern die Initialbiomasse bildet.

Die Umrechnung der gesamten mikrobiellen Biomasse von CSB ( $\text{kg O}_2/\text{m}^3$ ) auf Masse ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) ergibt sich ebenfalls gemäß der Biomassezusammensetzung (siehe Kap. 5.7.3) und den entsprechenden Umrechnungsfaktoren nach Tabelle 14.

$$f_{ots,csb(biom)} = \frac{f_{ch,biom}}{f_{csb,ots(ch)}} + \frac{f_{pr,biom}}{f_{csb,ots(pr)}} + \frac{f_{li,biom}}{f_{csb,ots(li)}} \quad (57)$$

Die gesamte mikrobielle Biomasse im Fermenter, bestehend sowohl aus aktiver als auch inaktiver Biomasse, ergibt sich zu

$$X_{c,biom,total} (\text{kgCSB} / \text{m}^3) = X_{aa} + X_{ac} + X_{acetox} + X_{c4} + X_{fa} + X_{h2} + X_{pro} + X_{su} + X_{c,biom,dec} \quad (58)$$

bzw.

$$X_{c,biom,total} (kg / m^3) = X_{c,biom,total} (kgCSB / m^3) \cdot f_{ots,csb(biom)} \quad (59)$$

Organisch gebundener Stickstoff ist in noch nicht desintegrierten, proteinhaltigen Substratteilen vorhanden, in bereits desintegrierten verdaulichen und inerten Proteinen, in bereits zu Aminosäuren hydrolysierten Proteinen sowie in den Proteinanteilen aktiver und inaktiver mikrobieller Biomasse. Da der N-Anteil an Proteinen 16 % (KIRCHGEBNER, 1996) beträgt, ergibt sich somit der gesamte, organisch gebundene Stickstoff zu

$$N_{org} (kg / m^3) = \left( \sum_{i=1}^s f_{XP,xc_i} X_{c,i} + X_{XP} + X_{XP,inert} + \frac{S_{aa}}{f_{csb,ots(pr)}} + \frac{X_{c,biom,total} \cdot f_{pr,biom}}{f_{csb,ots(pr)}} \right) \cdot 0,16 \quad (60)$$

Der in Messwerten angegebene Wert des organisch gebundenen Stickstoffs als Anteil an der gesamten Trockensubstanz ist somit

$$N_{org} (\%TS) = \frac{N_{org} (kg / m^3)}{X_{TS,total} (kg / m^3)} \cdot 100 \quad (61)$$

wobei sich die absolute Trockensubstanz im Fermenter in  $kg/m^3$  aus

$$X_{TS,total} = X_{OTS,total} + X_{Ash,total} \quad (62)$$

ergibt.

### 5.7.5 Zulaufcharakterisierung

Der Zulauf einzelner Substrate kann im hier entwickelten „agriADM1“ nun direkt mit den in der Landwirtschaft, im Speziellen denen aus der Tierernährung (vgl. z. B. KIRCHGEBNER, 1996 und DLG, 1997), bekannten Größen der Weender Analysen erfolgen.

Der Gesamtzulauf ergibt sich aus der Summe der Zuläufe der einzelnen zum Einsatz kommenden Substrate:

$$q_{in} = \sum_{i=1}^s q_{in,i} \quad (63)$$

Im landwirtschaftlichen Bereich ergibt sich der Zulauf in der Regel aus der gravimetrischen Bestimmung der einzelnen Komponenten, daher gilt für die Zuläufe der einzelnen Substrate

$$q_{in,i} = \frac{\dot{m}_{in,i}}{f_{i,inliquid}} \quad (64)$$

Wobei  $f_{i,inliquid}$  den Umrechnungsfaktor des Substrates  $i$  darstellt, um die Volumenbeanspruchung in der Fermenterflüssigkeit abzuschätzen. Für die in dieser Arbeit relevanten Substrate wurden die Werte nach Tabelle 20 verwendet.

Tabelle 20: Verwendete Werte zur Umrechnung von Substratmassen in Flüssigvolumina

Substrat i	Umrechnungsfaktor $f_{i,\text{inliquid}}$ (kg/m <sup>3</sup> )
Wasser	1000
Maissilage, Grassilage, Gülle, TMR	980
Rapsöl	880
Zucker	1000000*

\* sehr hoher Wert für Zucker, da sich Zucker löst und somit kein Volumen verdrängt und es dadurch auch keine Verdünnungs- und Ausspüleffekte gibt

Die Beladung mit freien flüchtigen Säuren kann unabhängig von der TS erfolgen, da diese bei der TS-Bestimmung verdampfen und demnach auch nicht in der TS-Analyse enthalten sind.

$$LR_{acid} = \sum_{i=1}^s q_{in,i} c_{i,acid} \frac{1}{f_{mg,csb( acid)}} \quad (65)$$

Sind enthaltene Säuren über die Analyse des flüssigen Mediums (in mg/L) bekannt, ergibt sich die Beladungsrate  $LR_{acid}$  (kg CSB/d) des Reaktors mit einzelnen Säuren (Index acid: ac, pro, bu, va) aus der Summe der in die Einheit CSB/m<sup>3</sup> (vgl. Tab. 15) umgerechneten Zuläufe mit den einzelnen zum Einsatz kommenden Substraten (Index i). Die Differenz der Summe der Essigsäureäquivalente der einzeln bestimmten Säuren zur Gesamt-FFS wird der Essigsäure hinzugerechnet, so dass alle flüchtigen Anteile des Substrates erfasst sind.

In gleicher Weise erfolgt auch die Beladung mit mineralischem Stickstoff.

$$LR_N = \sum_{i=1}^s q_{in,i} c_{i,N} \frac{1}{f_{mg,kmol(N)}} \quad (66)$$

Ist zusätzlich zu den über Gaschromatographie ermittelten Einzelsäuren der durch Titration ermittelte Gesamt-FFS als Essigsäureäquivalent bekannt, kann es sich bei der Differenz zu den in Essigsäureäquivalenten umgerechneten Einzelsäuren um weitere Säuren handeln, die zumindest zu einem Teil bei der Wasserdampfdestillation ins Destillat überführt wurden. Um den Masse-Zulauf und die Säurewirkung dieser Säuren nicht zu unterschlagen, werden die entsprechenden Essigsäureäquivalente dem Zulauf der Essigsäure hinzugerechnet.

### 5.7.6 Hydrolyse in Abhängigkeit der Bakterienmasse

Da die Versuche V01-V06 mit einer reinen Wasserfüllung beginnen, sind zu Beginn auch keine Mikroorganismen vorhanden und es stehen somit keine extrazellulären Enzyme für die Hydrolyse zur Verfügung. Erst mit den Zugaben des Basissubstrates und dem Wachstum im Fermenter wird die mikrobielle Biomasse gesteigert. In dieser Arbeit wird folgender Modellansatz zur Hydrolyse in Abhängigkeit der bakteriellen Biomasse verfolgt: Mit steigender Zahl hydrolytisch wirksamer Bakteriengruppen

$$X_{hyd} = X_{su} + X_{aa} + X_{fa} \quad (67)$$

steigt die Enzymkonzentration und somit die Wahrscheinlichkeit, dass ein Enzym auf ein Substratpartikel trifft. Zusätzlich steigt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Mikroorganismus auf ein Substratpartikel trifft und sich an diesen anheften kann, um diesen zu hydrolysieren. Diese exponentielle Steigerung der Hydrolyseaktivität findet so lange statt, bis eine gewisse Grenzkonzentration  $X_{hyd,UL}$  an Biomasse im Fermenter vorhanden ist. Hier erreicht die



Enzymwirksamkeit ihr Maximum und die Hydrolyserate  $k_{hyd}$  geht dann in einen gesättigten Zustand maximaler Hydrolyseraten  $k_{hyd,ch,max}$  über, was dann der konstanten Hydrolyserate des ADM1s entspricht. Abbildung 24 stellt den soeben beschriebenen Verlauf dar.

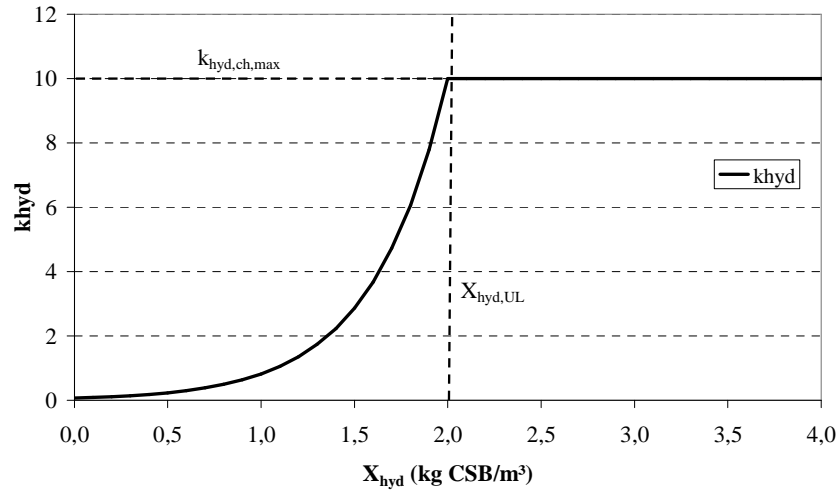


Abbildung 24: Steigende Hydrolyseaktivität bei steigender Konzentration hydrolytisch wirksamer mikrobieller Biomasse

Die Hydrolyseraten der Kohlenhydrate, Fette und Proteine ergeben sich dann zu:

$$k_{hyd,ch} = k_{hyd,ch,max} \exp\left(\left(1 + (X_{hyd} - (2X_{hyd,UL})) / X_{hyd,UL}\right) k_{hyd,exp}\right) \mid X_{hyd} < X_{hyd,UL} \quad (68)$$

$$k_{hyd,ch} = k_{hyd,ch,max} \mid X_{hyd} \geq X_{hyd,UL}$$

$$k_{hyd,li} = k_{hyd,li,max} \exp\left(\left(1 + (X_{hyd} - (2X_{hyd,UL})) / X_{hyd,UL}\right) k_{hyd,exp}\right) \mid X_{hyd} < X_{hyd,UL} \quad (69)$$

$$k_{hyd,li} = k_{hyd,li,max} \mid X_{hyd} \geq X_{hyd,UL}$$

$$k_{hyd,pr} = k_{hyd,pr,max} \exp\left(\left(1 + (X_{hyd} - (2X_{hyd,UL})) / X_{hyd,UL}\right) k_{hyd,exp}\right) \mid X_{hyd} < X_{hyd,UL} \quad (70)$$

$$k_{hyd,pr} = k_{hyd,pr,max} \mid X_{hyd} \geq X_{hyd,UL}$$

Gewöhnlich wird die Hydrolyse als einfache Kinetik erster Ordnung implementiert. Auch im ADM1 werden diese standardmäßig empfohlen (BATSTONE ET AL., 2002). Jedoch erfolgt auch hier der Hinweis auf die Verwendung von Contois-Kinetiken (vgl. VAVILIN ET AL., 1996) wenn das Biomasse/Substrat-Verhältnis gering ist.

Ein weiterer Ansatz zur Modellierung der Hydrolyse stellt das SBK-Modell (Surface-based kinetics) dar, welches auf der Oberfläche von Partikeln basiert, aber unter bestimmten Annahmen den Kinetiken erster Ordnung entspricht. (SANDERS ET AL., 2000). Eine Übersicht über verschiedene Modellierungsansätze zur Hydrolyse ist in HE, P.-J. ET AL. (2007) gegeben.

KOCH (2010) führte anhand von Versuchen zur Monovergärung von Grassilage in Schlaufenreaktoren einen Inhibitionsterm ein, welcher die Hydrolysekonstanten in Abhängigkeit des TS-Gehaltes verringert. Hierdurch wird der Beobachtung Rechnung getragen, dass sich die Abbauleistung bei hohen TS-Gehalten von 10 % und mehr deutlich verringert.

## 6 Ergebnisse

Im Folgenden werden die einzelnen Versuchsergebnisse ausgehend von der Substratcharakterisierung und den Substratparametern dargestellt. Dazu erfolgt zuerst die Präsentation von ausgewählten Simulationsergebnissen jeweils beginnend mit den Abbildungen zu Biogasraten und der Biogaszusammensetzung. Des Weiteren werden je nach Versuch ausgewählte Befunde zum Versuchsverlauf präsentiert. Hierzu gehören beispielsweise Detailbetrachtungen, die Darstellung der Biomassekonzentrationen als Grundlage zur Verwendung in weiteren Versuchen, die Ermittlung der Verdaulichkeit von Substraten bei der anaeroben Vergärung im Fermenter anhand der Versuchsergebnisse, die Beurteilung der gemessenen Säurekonzentrationen, Überlegungen zur Bilanzierung und Überprüfung der Implementation im quasi-kontinuierlichen Durchflussbetrieb sowie im Batch-Ansatz, Gasausbeuten in Abhängigkeit der Raumbelastung und Ergebnisse zu den Abbaubarkeiten der van-Soest-Fractionen. Abschließend werden die Gasausbeuten der eingesetzten Co-Substrate im Vergleich dargestellt und der allen Simulationen zugrunde liegende Parametersatz des im Rahmen dieser Ergebnisse, der Diskussion und der weiter im Angang enthaltenen Ergebnisse entwickelten Gesamt-Konzeptes „agriADM1“ präsentiert. Weitere Ergebnisse zum Vergleich der Gasausbeutenabschätzung mit Black-Box-Modellen und Verdaulichkeiten aus Futterwerttabellenwerten finden sich in Kapitel 7.

### 6.1 Basissubstrat aus der Vergärung von Gülle und TMR

Nachfolgend werden die Mess- und Simulationsergebnisse zu Versuch V00 (Basissubstrat, vgl. Tab. 9) beschrieben. Ein besonderer Punkt ist hier die Abschätzung der sich einstellenden Biomassekonzentrationen, da diese die Grundlage zur Animpfung der anderen Versuche mit aktiver und inaktiver Biomasse bildet.

#### 6.1.1 Zulaufcharakterisierung

Aus den chemischen Analysen ergibt sich die in Tabelle 21 zusammengefasste Charakterisierung der beiden Substrate „Gülle“ und „TMR“. Aufgrund des stark schwankenden TS-Gehaltes der angelieferten Gülle (vgl. Tab. 60) wurden die einzelnen vorliegenden Messwerte für den Zulauf als variable Größe verwendet.

Tabelle 21: Zulaufcharakterisierung im Versuch V00 (Basissubstrat)

Zulaufgröße	Einheit	Substrat 1 Gülle	Substrat 2 TMR
TS	% FM	6,4 (variabel)	47,7
$f_{XF,xc,i}$	kg/kg TS	0,181	0,182
$f_{XX,xc,i}$	kg/kg TS	0,411	0,568
$f_{XL,xc,i}$	kg/kg TS	0,047	0,018
$f_{XP,xc,i}$	kg/kg TS	0,168	0,162
Essigsäure	mg/L	4539	4022
Propionsäure	mg/L	2607	710
Buttersäure	mg/L	406	336
Valeriansäure	mg/L	151	88
NH <sub>4</sub> -N	mg/L	2779	1605

Weitergehende Angaben zu den zu Grunde liegenden Analysenergebnissen der Zulaufsubstrate sind im Anhang V00 (Tab. 60-62) dargestellt. Die kalibrierten, substratspezifischen Parameter zu diesem Versuch sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

Tabelle 22: Kalibrierte Substratparameter zu Versuch V00 (Basissubstrat)

Parameter	Einheit	Gülle	TMR
$k_{dis}$	1/d	0,3	0,7
$f_{XF,deg,i}$	kg/kg	0,3	0,7
$f_{XX,deg,i}$	kg/kg	0,3	0,7
$f_{XL,deg,i}$	kg/kg	0,8	0,7
$f_{XP,deg,i}$	kg/kg	0,6	0,6

Die Weender Analyse des Basissubstrates gibt Aufschluss über die vorliegenden gesamten Anteile der Fraktionen an der Trockensubstanz. Hieraus allein lässt sich jedoch nicht ableiten, welche Anteile daraus von welchem zugeführten Substrat stammen. Die Ermittlung dieser Werte erfolgte somit nicht allein aus den Komponentenanteilen der Weender Analysen der Zulaufsubstrate (Tab. 21) und der sich einstellenden Konzentration und TS-Anteile im Fermenter (Abb. 65), sondern ebenfalls in Orientierung an den Ergebnissen der Versuche V01-V05 (Kap. 7.5).

### 6.1.2 Simulationsergebnisse

Als wesentliche, charakteristische Daten sind die Simulations- und Messergebnisse der Biogasraten und Gasqualitäten dieses Versuches gegenübergestellt (Abb. 25, Abb. 26).

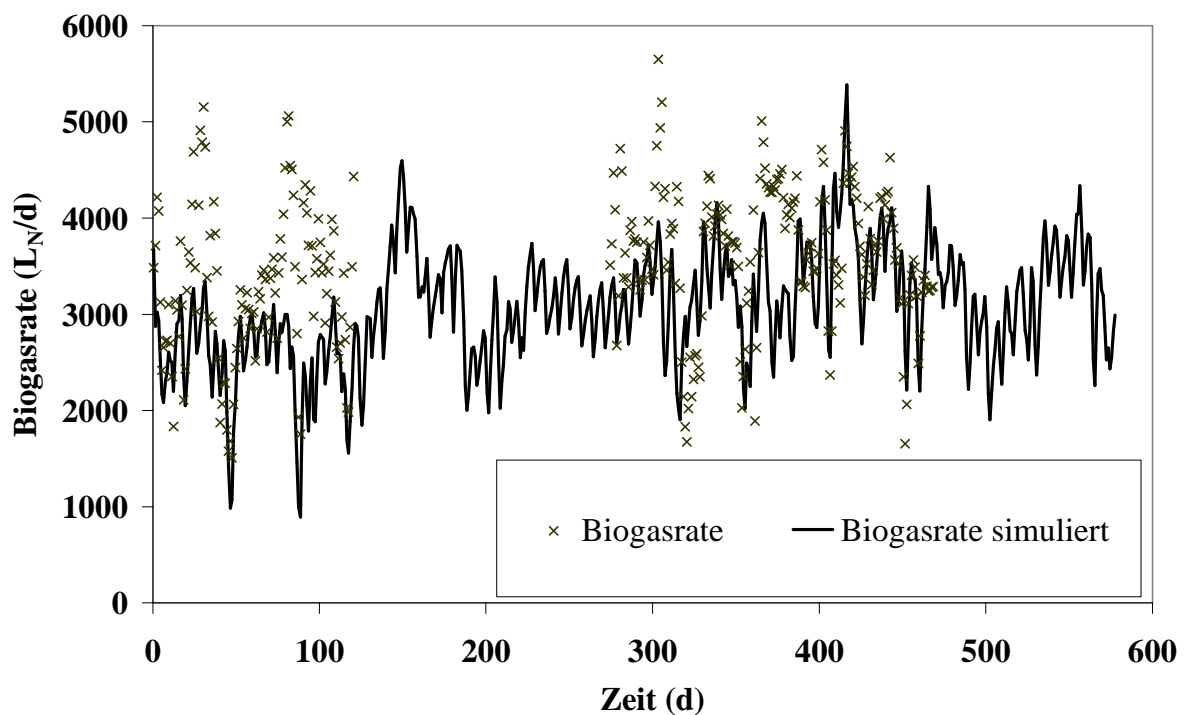


Abbildung 25: Biogasrate während des Versuchs V00 (Basissubstrat)

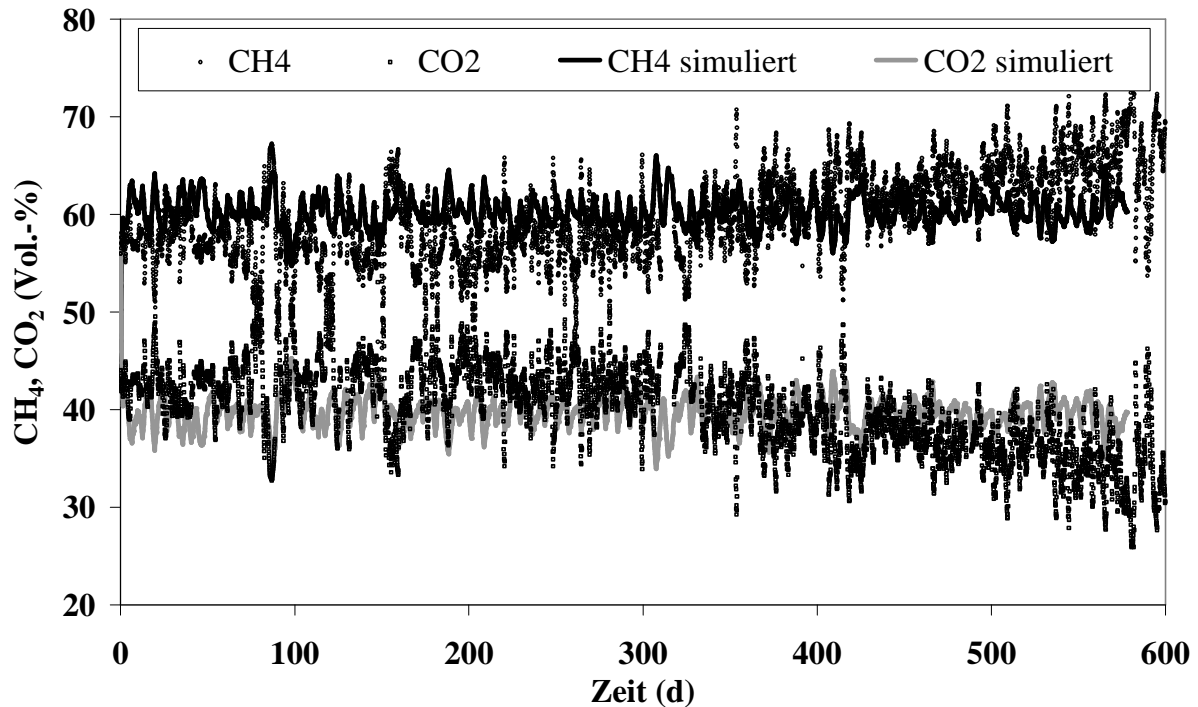


Abbildung 26: Gasqualität während des Versuchs V00 (Basissubstrat)

Die Simulationsergebnisse der Biogasraten und Gasqualität liegen über den gesamten Zeitraum von 578 Tagen im Bereich der Messergebnisse. Die gemessenen Gasqualitäten scheren gegen Ende des betrachteten Zeitraums etwas auseinander. Dieses ist auf einen steigenden pH-Wert und damit geringere  $\text{CO}_2$ -Ausgasung zurückzuführen. Der steigende pH-Wert im Versuch könnte von sich ändernden, nicht erfassten Gülleeigenschaften herrühren, die somit in der Simulation nicht wirksam sind und dadurch auch keinen steigenden pH-Wert zur Folge haben. Dementsprechend ergibt sich dadurch auch kein Effekt auf die  $\text{CO}_2$ -Ausgasung in der Simulation.

Eine umfassende Darstellung aller Mess- und Simulationsergebnisse dieses Versuches ist in Anhang V00 (Tab. 60-62, Abb. 60-66) dargestellt.

Zur weiteren Veranschaulichung zeigt Abbildung 27 einen 20-tägigen Detailausschnitt mit sehr gleichmäßigem Zulauf. Hier ist die gute Übereinstimmung zwischen simulierten und gemessenen Gasraten und Gasqualitäten zu sehen. Ebenfalls gut zu erkennen ist die sich ergebende Wochendynamik, welche sich aus dem Ausfall einer Fütterung in der Woche ergibt.

Es ist außerdem zu sehen, dass die Gasproduktion unter der Woche immer leicht ansteigt, um am Tag des Aussetzens der Fütterung wieder stark abzusinken. Ebenfalls ist, sowohl an den Messwerten als auch den simulierten Werten, zu sehen, dass an diesem Tag der Methangehalt steigt. An den  $\text{H}_2$ -Werten lassen sich über die Spitzen sehr gut die einzelnen Fütterungsereignisse erkennen. Die simulierten Werte liegen hier leicht über den gemessenen Werten. Allerdings ist das  $\text{H}_2$ -Molekül sehr klein und diffundiert leichter aus dem gasführenden System nach außen als große Moleküle. Somit erscheint es auch plausibel, dass die simulierten Werte leicht höher und die Spitzen in der Reihe der Messwerte nicht so ausgeprägt sind.

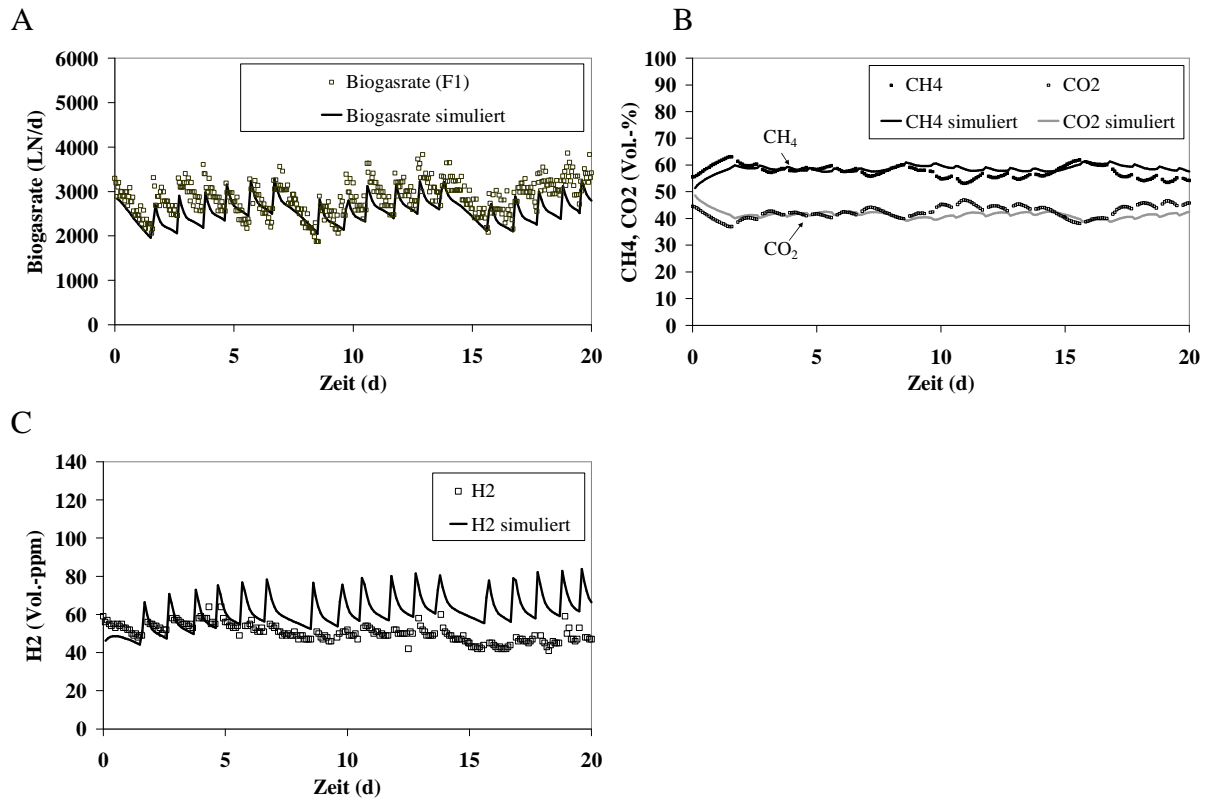


Abbildung 27: Detailansicht der Biogasrate (Bild A), CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> (Bild B) und H<sub>2</sub> (Bild C) in einer 3-wöchigen Periode planmäßigen Betriebes während des Versuchs V00 (Basissubstrat)

Da die Herstellung des Basissubstrates zur möglichst gleichmäßigen Animpfung von Versuchsansätzen in kleineren Fermentern diene, sind die sich hier einstellenden Biomassekonzentrationen von Bedeutung. Dazu zeigt Abbildung 28 die Simulationsergebnisse der sich einstellenden Biomassekonzentrationen aller implementierten Bakteriengruppen im "agriADM1" während des Versuchs V00.

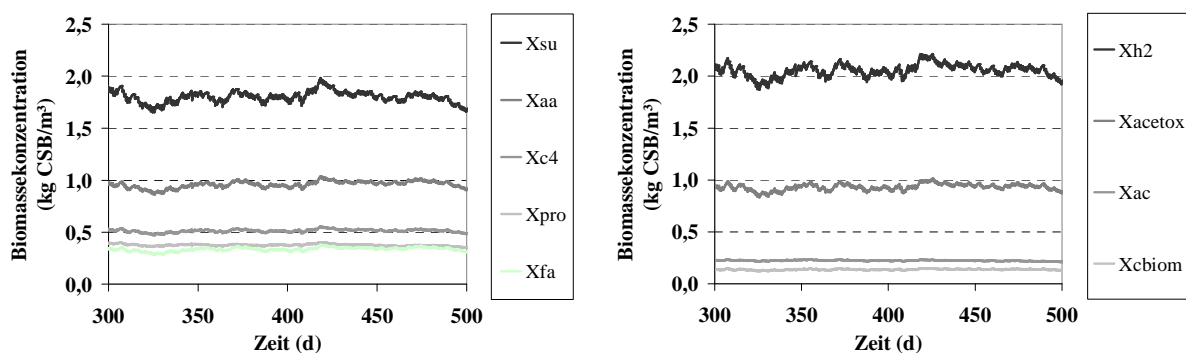


Abbildung 28: Simulierte Biomassekonzentrationen während des Versuchs V00 (Basissubstrat)

Es ist zu erkennen, dass sich der Verlauf der Konzentration jeder Gruppe auf einem gleichmäßigen Niveau bewegt. Die kleineren Schwankungen ergeben sich aus der Variabilität des Zulaufs. Werden aus diesen Ergebnissen Mittelwerte gebildet, ergibt sich die durchschnittliche Biomassekonzentration der einzelnen Organismengruppen und deren jeweiliger Anteil an der gesamten mikrobiellen Biomasse im Fermenter (Tab. 23).

Tabelle 23: Simulierte Biomassekonzentrationen und Anteile an der gesamten mikrobiellen Biomasse im Basissubstrat für den Zeitraum von Tag 300 bis Tag 500

Variable	Bakteriengruppe	Biom.-konz. im Fermenter (kg CSB/m <sup>3</sup> )	Anteile der Gruppen an der gesamten mikrobiellen Biomasse (%)
X <sub>aa</sub>	Aminosäureabbauende Organismen	0,96	13,1
X <sub>ac</sub>	Acetogenotrophe Metahonegene	0,22	3,0
X <sub>acetox</sub>	Acetatoxidierende Organismen	0,93	12,7
X <sub>fa</sub>	LCFA-abbauende Organismen	0,51	6,9
X <sub>c4</sub>	C4/C5-Verwerter	0,34	4,6
X <sub>h2</sub>	Hydrogenotrophe Methanogene	2,06	28,1
X <sub>pro</sub>	Propionatverwerter	0,38	5,2
X <sub>su</sub>	Zuckerabbauende Organismen	1,80	24,5
X <sub>cbiom</sub>	Inaktive Biomasse	0,14	1,9
Summe:		<b>7,34</b>	<b>100,0</b>

Diese Ergebnisse werden in allen anderen Versuchen verwendet: Bei den Versuchen V01-V06 ist bei den mit Wasser gestarteten Versuchsansätzen zu Beginn keine Biomasse enthalten. Die mikrobielle Biomasse wird mit dem Basissubstrat zugeführt. Auch in den Monovergärungs- und Batch-Versuchen ergibt sich aus diesen Ergebnissen die Biomassekonzentration bei Versuchsbeginn, siehe hierzu auch Kapitel 7.6. Wird die ermittelte mikrobielle Biomasse von 7,34 kg CSB/m<sup>3</sup> anhand der Biomassezusammensetzung nach Gleichung 57 umgerechnet, ergibt dieses eine Biomassekonzentration von 5,25 kg/m<sup>3</sup> und damit einen Anteil von durchschnittlich 12,1 % an der gesamten OTS-Konzentration im Fermenter bzw. einen Anteil an der Trockensubstanz von 9,4 %. Dadurch, dass sich die TS-Analyse als auch die Weender Analysen des Basissubstrates auf die gesamte Biomasse inklusive der aktiven und nicht aktiven mikrobiellen Biomasse bezieht, muss bei einer Anwendung obiger Ergebnisse als Zulauf mit aktiver Biomasse der mikrobielle Biomasseanteil herausgerechnet, und die Komponenten der Weender Fraktionen entsprechend korrigiert werden (vgl. Abb. 23).

## 6.2 Basissubstrat+Wasser (V01, V03, V05)

Die folgenden Ergebnisse stellen die Zulaufcharakterisierung und die Simulationsergebnisse zu den Versuchen V01, V03, und V05 (vgl. Tab. 10) dar. Diese Versuchsreihen ergeben im Gegensatz zu den Versuchen mit Co-Substraten (V02, V04 und V06, vgl. Tab. 9) die jeweiligen Nullvarianten. Als besonderer Aspekt wird hier die Ermittlung der Verdaulichkeit dieser Nullvarianten betrachtet, da diese Ergebnisse zur Charakterisierung des Basissubstrates in der jeweiligen Versuchsvariante mit dem Co-Substrat herangezogen werden.

### 6.2.1 Zulaufcharakterisierung

Der Zulauf der Biomasse mit dem Basissubstrat erfolgt gemäß den ermittelten Biomassekonzentrationen aus Versuch V00 (Tab. 23). Tabelle 24 stellt die Charakterisierung des Zulaufs mit Basissubstrat (vgl. Abb. 23, Tab. 63, Tab. 65, Tab. 67) in der jeweiligen Versuchsperiode dar.

Tabelle 24: Zulaufcharakterisierung zur Simulation der Versuche V01, V03 und V05 (Basissubstrat+Wasser)

Zulaufgröße	Einheit	V01	V03	V05	V01,V03,V05 Wasser
		BS (I)	BS (II)	BS (III)	
TS	%FM	4,72 (variabel)	5,78 (variabel)	5,58 (variabel)	0
$f_{XF,xc,i}$	kg/kg TS	0,443	0,418	0,425	0
$f_{XX,xc,i}$	kg/kg TS	0,177	0,199	0,169	0
$f_{XL,xc,i}$	kg/kg TS	0,023	0,027	0,022	0
$f_{XP,xc,i}$	kg/kg TS	0,107	0,120	0,133	0
Essigsäure	mg/L	1585	1930	1299	0
Propionsäure	mg/L	491	300	217	0
Buttersäure	mg/L	17	56	8	0
Valeriansäure	mg/L	0	0	1	0
NH <sub>4</sub> -N	mg/L	2991	3227	3199	0

Während die Zusammensetzung des Zulaufs an Basissubstrat über alle Zeiträume weitgehend gleich bleibt, fällt auf, dass der TS-Gehalt in Versuch V03 gegenüber dem vorangegangenen Zeitraum deutlich angestiegen ist. Einerseits ist die zugeführte Gülle dickflüssiger geworden und außerdem wurde ab der Mitte von Versuch V01/V02 verstärkt Basismaterial für andere Versuche an der LfL entnommen, so dass die Verweilzeit im Pilotfermenter kurzfristig herabgesetzt ist (vgl. auch Abbildungen im Anhang V00, ab Tag 330). Die Analyse der Weender Komponenten, der organischen Säuren und des Stickstoffs lässt erkennen, dass sich die Zusammensetzung des Basissubstrates über alle Versuche hinweg gesehen im Vergleich wenig unterscheidet und weitgehend konstant ist. Weitergehende Angaben zu den der Zulaufcharakterisierung zu Grunde liegenden Analysenergebnissen des Basissubstrates sind in den Anhängen V01 (Tab. 63), V03 (Tab. 65) und V05 (Tab. 67) dargestellt.

Die kalibrierten, substratspezifischen Parameter zur Verdaulichkeit in diesem Versuch sind in Tabelle 25 zusammengefasst. Auch hier sind die über die Versuchsdaten kalibrierten Verdaulichkeiten der einzelnen Komponenten und die Desintegrationskonstante über alle drei Versuchsperioden nahezu identisch. Auf die Kalibrierung der Parameter zu den Verdaulichkeiten der Weender Komponenten im Basissubstrat wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen.

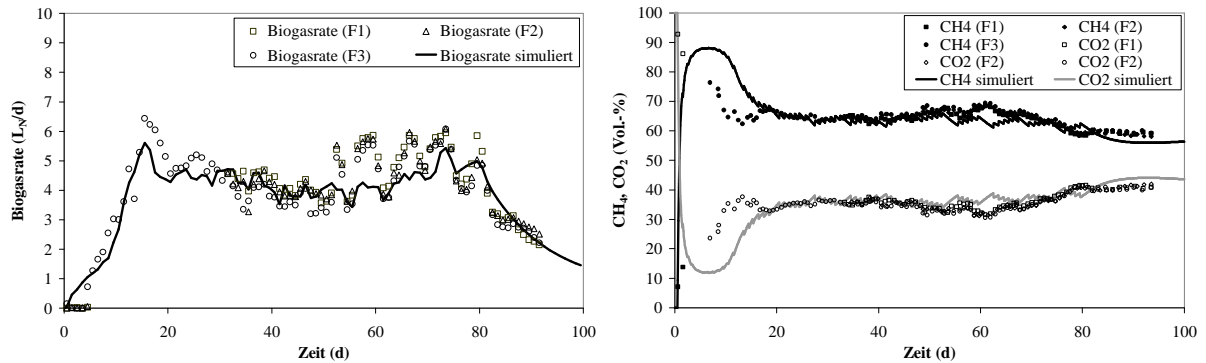
Tabelle 25: Kalibrierte Substratparameter zu den Versuchen V01, V03 und V05 (Basissubstrat+Wasser)

Parameter	Einheit	V01	V03	V05
		BS (I)	BS (II)	BS (III)
$k_{dis}$	1/d	0,1	0,1	0,1
$f_{XF,deg,i}$	kg/kg	0,4	0,5	0,5
$f_{XX,deg,i}$	kg/kg	0,2	0,25	0,25
$f_{XL,deg,i}$	kg/kg	0,4	0,4	0,4
$f_{XP,deg,i}$	kg/kg	0,1	0,1	0,1

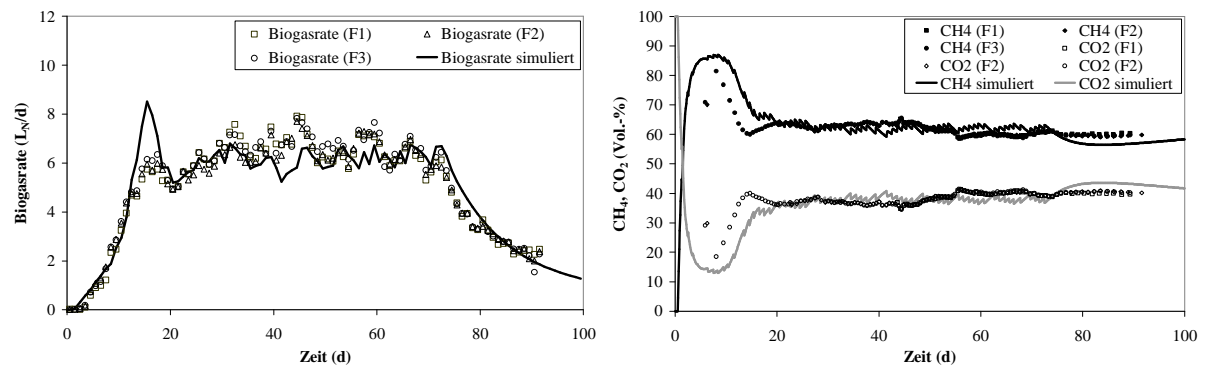
## 6.2.2 Simulationsergebnisse

Wie auch bei der Ergebnisdarstellung aller anderen Versuchsvarianten werden einleitend die Simulations- und Messergebnisse der Biogasraten und Gasqualitäten der Nullprobenvarianten V01, V03 und V05 dargestellt (Abb. 29).

V01 - Basissubstrat +Wasser (I):



V03 – Basissubstrat+Wasser (II):



V05 – Basissubstrat+Wasser (III):

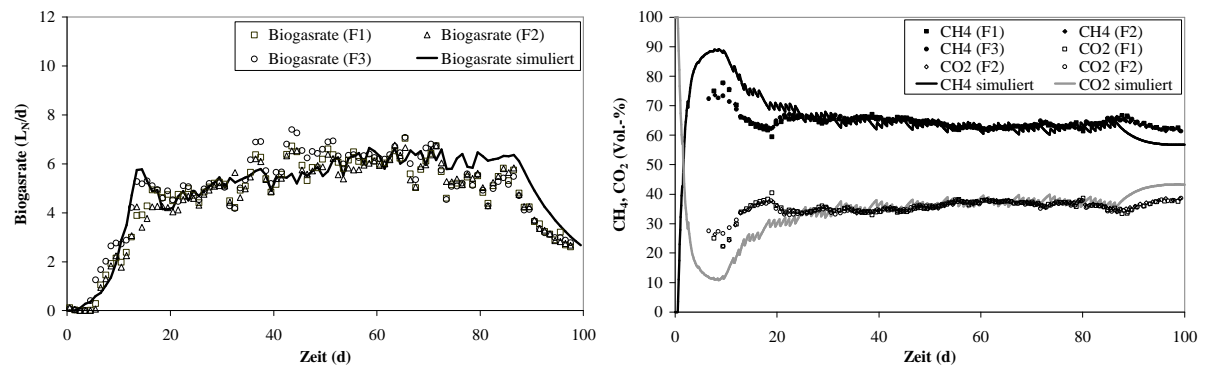


Abbildung 29: Messdaten und Simulationsergebnisse zur Biogasrate (links) und Gasqualität (rechts) während der Versuche V01 (BS+Wasser(I)), Versuch V03 (BS+Wasser(II)), Versuch V05 (BS+Wasser(III))

In diesen Abbildungen ist zu sehen, dass Biogasrate und Gasqualität von der Simulation sehr gut nachgebildet werden. Auch die Dynamik in der Entwicklung der Gasqualität im Anfahrtrieb wird im prinzipiellen Verlauf jeweils korrekt wiedergegeben, wobei die Werte nicht exakt den Messwerten entsprechen. Dies liegt daran, dass die Simulation der Gasqualität insbesondere in diesem Bereich von vielen anderen Faktoren wie dem schwankenden pH-Wert und der sich entwickelnden sowie zugeführten Biomasse und deren Verhältnisse



zueinander beeinflusst wird (vgl. z. B. auch Kap. 7.6). An der Biogasrate während V01 ist ebenfalls der Zeitpunkt (ca. Tag 50) zu erkennen, in welchem das zugeführte Basissubstrat aufgrund der oben bereits erwähnten Störungen im Betrieb des Pilotfermenters (vgl. auch Abbildungen im Anhang V00, ab Tag 330) aufgrund höherer TS-Gehalte und kürzerer Verweilzeit im Pilotfermenter zur höheren Biogasrate mit einer breiteren Schwankung führt. Wird das Niveau der Biogasraten vergleichend über die Versuche V03, V05 und V07 betrachtet, folgt auch die Höhe der Biogasrate analog dem Verlauf der in Tabelle 24 angeführten TS-Werte. Damit erscheinen die Messergebnisse und deren Schwankungen sowohl zueinander als auch in Verbindung mit den Messdaten zum Basissubstrat aus V00 plausibel.

Da es sich bei diesen Versuchsreihen um die Nullvarianten zu den Substrattests handelt, bei denen nur das Basissubstrat mit Wasser zugegeben wurde, lassen sich hier jeweils über die Konzentration der Weender Komponenten im Gärsubstrat die entsprechenden Verdaulichkeiten im jeweiligen Versuch ermitteln. Die Konzentration der Komponenten im Zulauf ist bekannt und die Konzentration im Fermenter ergibt sich durch die Verdaulichkeit. Der verdauliche Anteil wird weiter zu Gas, Stoffwechselprodukten und Biomasse umgesetzt, während der unverdauliche Anteil nur Verdünnungs- und Ausspüleeffekten in Abhängigkeit des Zulaufvolumens unterliegt. Die Gehalte im Zulauf, im Gärrest und die Biogasproduktion stehen somit über die Verdaulichkeit in Zusammenhang (vgl. Kap. 7.5). Der Verlauf der Konzentrationen der Messwerte der Weender Komponenten im Gärsubstrat sowie die entsprechenden simulierten Werte mit den in Tabelle 25 kalibrierten Verdaulichkeiten sind in der folgenden Abbildung am Beispiel des Versuchs V03 (Basissubstrat+Wasser(II)) dargestellt.

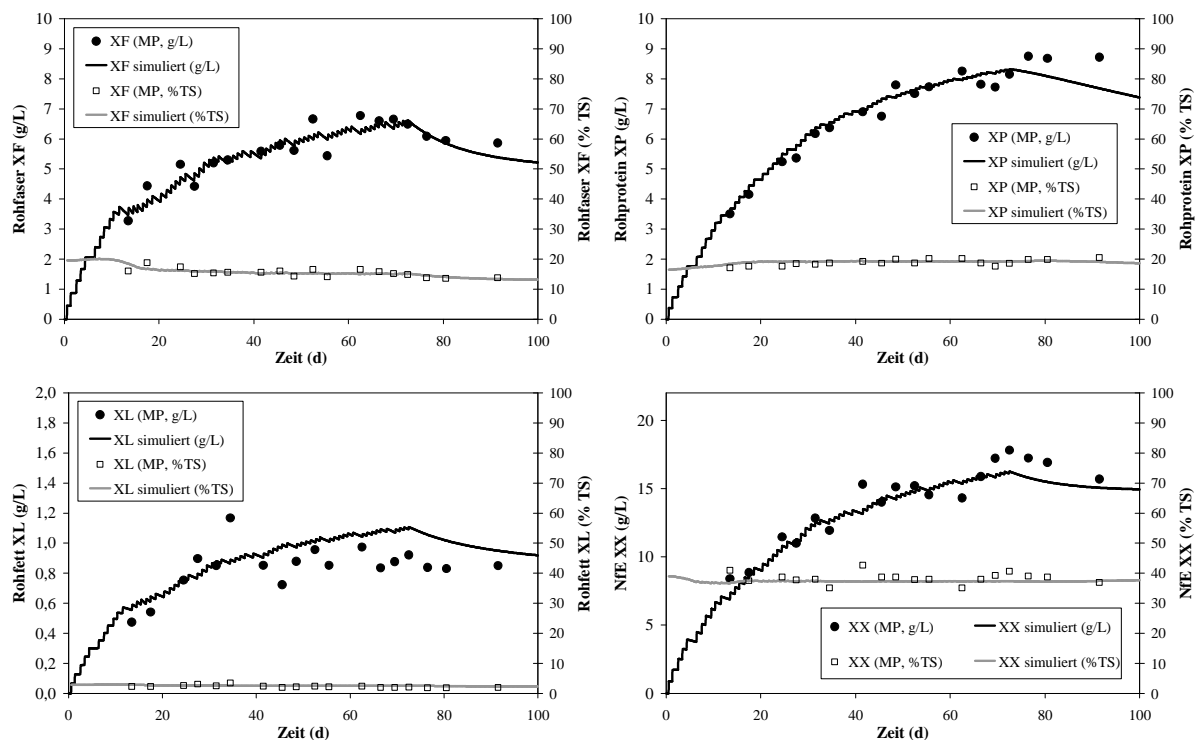


Abbildung 30: Weender Analysen, Mess- und Simulationsergebnisse zur Ermittlung der Verdaulichkeiten des Basissubstrates am Beispiel des Versuchs V03 (Basissubstrat+Wasser(II))

Da der Versuch ausgehend von Wasser begonnen wurde, ist der Anstieg der Konzentration beginnend vom Nullpunkt zu erkennen. Mit den kalibrierten Verdaulichkeiten (vgl. Tab. 25),

den sich daraus ergebenden Absolutkonzentrationen im Gärsubstrat und den relativen Anteilen an der gesamten Trockensubstanz (vgl. Abb. 30) ergibt sich die sehr gute Übereinstimmung zwischen simulierten Werten und Messwerten der Weender Komponenten und der Biogasrate (Abb. 29).

Die Schätzung der in Tabelle 25 angegebenen Verdaulichkeiten der einzelnen Komponenten des Basissubstrates erfolgte in den Versuchen V01 und V05 auf gleiche Weise. Eine umfassende Darstellung der Mess- und Simulationsergebnisse dieser Versuche ist in den Anhängen V01 (Tab. 63, Abb. 67-73), V03 (Tab. 65, Abb. 81-87) und V05 (Tab. 67, Abb. 102-108) dargestellt.

### 6.3 Basissubstrat+Co-Substrate (V02, V04, V06)

Der folgende Abschnitt gibt die Simulationsergebnisse zum Test der Co-Vergärung von Maissilage (Versuch V02), Grassilage (Versuch V04) und Rapsöl (Versuch V06) wieder. Am Beispiel von Versuch V02 (BS+Maissilage) wird gezeigt, wie sich der grundsätzliche Verlauf der mit Wasser gestarteten Co-Vergärungsversuche darstellt. Am Beispiel des Versuchs V04 mit Grassilage als Co-Substrat wird die Ermittlung der Verdaulichkeit der Testsubstrate aus der Mischung gezeigt.

#### 6.3.1 Zulaufcharakterisierung

Der Zulauf der Biomasse erfolgt gemäß den ermittelten Biomassekonzentrationen aus Versuch V00 (Tab. 23) mit dem Basissubstrat. Die Zufuhr des Basissubstrates entspricht den Nullvarianten aus den Versuchen V01, V03 und V05 (vgl. Kap. 6.2.1). Der Zulauf der Co-Substrate kann mit den durchgeführten Modelländerungen zum „agriADM1“ getrennt vom jeweiligen Basissubstrat erfolgen (vgl. Abb. 23, Tab. 64, Tab. 66, Tab. 68). Tabelle 26 stellt die Charakterisierung der jeweils beiden Zulaufsubstrate der Versuchsvarianten V02, V04 und V06 (vgl. Tab. 9) dar.

Tabelle 26: Zulaufcharakterisierung zur Simulation der Versuche V02, V04 und V06 (Basissubstrat+Co-Substrate)

Zulaufgröße	Einheit	V02		V04		V06	
		BS I	MS	BS II	GS	BS III	RÖ
TS	%FM	4,72*	39,3	5,78*	49,0	5,58*	100,0
f <sub>XF,xc,i</sub>	kg/kg TS	0,443	0,177	0,418	0,317	0,425	0,0
f <sub>XX,xc,i</sub>	kg/kg TS	0,177	0,676	0,199	0,425	0,169	0,013
f <sub>XL,xc,i</sub>	kg/kg TS	0,023	0,024	0,027	0,015	0,022	0,986
f <sub>XP,xc,i</sub>	kg/kg TS	0,107	0,086	0,120	0,151	0,131	0,0
Essigsäure	mg/L	1585	4781	1930	3752	1299	26
Propionsäure	mg/L	491	145	300	54	217	0
Buttersäure	mg/L	17	507	56	146	8	0
Valeriansäure	mg/L	0	12	0	20	1	0
NH <sub>4</sub> -N	mg/L	2991	764	3227	1574	3199	0

\* Mittelwert, Zulauf mit variablen TS-Gehalt; BS=Basissubstrat, MS=Maissilage, GS=Grassilage, RÖ=Rapsöl

Maissilage enthält in den Körnern viel Stärke. Dieses spiegelt sich in dem relativ hohen Wert der N-freien Extraktstoffe (XX) wieder. Grassilage hat als proteinreiches Futtermittel die

höchste Konzentration an Rohprotein (XP). Das Rapsöl verfügt erwartungsgemäß über den höchsten Anteil an Rohfett (XL). Da die Silagen durch pH-Senkung bei der Milchsäuregärung konserviert wurden, sind hier dementsprechend auch die Säurewerte am höchsten. Der Gehalt an Milchsäure wurde nicht explizit bestimmt. Milchsäure ist zu 10 % flüchtig (WEIßBACH ET AL., 2008). Der kleinere, flüchtige Anteil wird aber durch die Gesamt-FFS-Bestimmung berücksichtigt, der weit größere Teil ist über die Trockensubstanz erfasst.

Tabelle 27 stellt die durch Kalibrierung geschätzten Verdaulichkeitsparameter der in diesen Versuchen zum Einsatz gekommenen Substrate dar.

Tabelle 27: Kalibrierte Substratparameter zu den Versuchen V02, V04 und V06 (Basissubstrat+Co-Substrate)

Parameter	Einheit	V02		V04		V06	
		BS I (vgl. Kap. 6.2.1)	MS	BS II (vgl. Kap. 6.2.1)	GS	BS III (vgl. Kap. 6.2.1)	RÖ
$k_{dis}$	1/d	0,1	0,7	0,1	0,5	0,1	0,6
$f_{XF,deg,i}$	kg/kg	0,4	0,8	0,5	0,7	0,5	0,0*
$f_{XX,deg,i}$	kg/kg	0,2	0,9	0,25	0,7	0,25	0,9
$f_{XL,deg,i}$	kg/kg	0,4	0,8	0,4	0,7	0,4	0,9
$f_{XP,deg,i}$	kg/kg	0,1	0,9	0,1	0,8	0,1	0,0*

\* irrelevant, da Stoffgruppe nicht in Rapsöl enthalten; BS=Basissubstrat, MS=Maissilage, GS=Grassilage, RÖ=Rapsöl

Erwartungsgemäß sind die Co-Substrate im Gegensatz zum Basissubstrat sehr viel höher verdaulich, da das Basissubstrat selbst Gärrückstand aus dem Pilotfermenter ist, in welchem ein großer Teil der verdaulichen Anteile bereits in Gas umgewandelt wurde. Bei der Maissilage sind insbesondere die N-freien Extraktstoffe (XX) hochverdaulich, da über das angequetschte Korn große Teile der enthaltenen Stärke schnell dem anaeroben Abbauprozess zur Verfügung stehen. Die kalibrierten Werte für Rapsöl ergeben erwartungsgemäß eine nahezu vollständige Verdaulichkeit, da es keine schwerverdaulichen, den weiteren Abbau erschwerenden pflanzlichen Gerüstsubstanzen enthält. Hinweise zur Ermittlung der Verdaulichkeiten des einzelnen Substrates aus der Mischung im Fermenter sind im folgendem Abschnitt am Beispiel von Versuch V04 (BS + Grassilage) gegeben.

### 6.3.2 Simulationsergebnisse

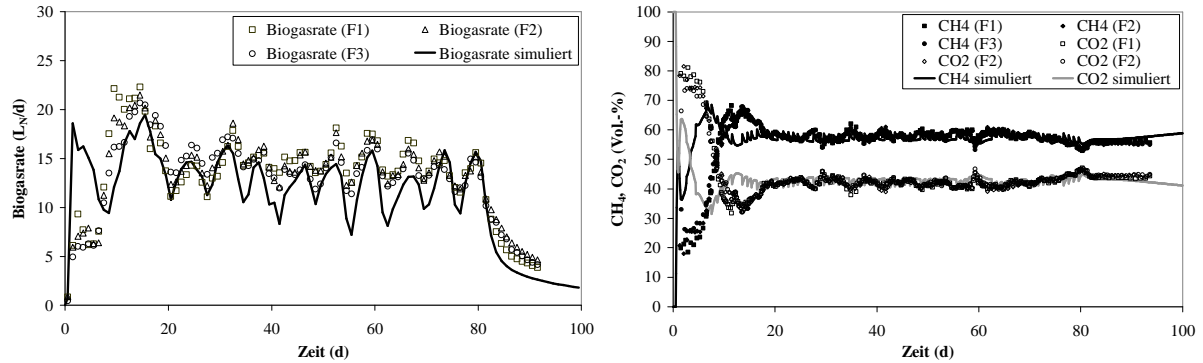
Auch dieses Kapitel beginnt einführend mit der Darstellung der Simulations- und Messergebnisse der Biogasraten und Gasqualitäten der Versuchsreihen V02, V04 und V06 in Abbildung 31.

In den Grafiken ist zu sehen, dass die Biogasrate und die Gasqualität von der Simulation gut nachgebildet werden. Allerdings wird auch hier, wie in den entsprechenden Nullvarianten (vgl. Kap. 6.2.2), die Dynamik in der Entwicklung der Gasqualität im Anfahrbetrieb im prinzipiellen Verlauf richtig nachgebildet, jedoch sind die simulierten Methangehalte im Anfahrbetrieb etwas zu hoch. Im Vergleich zu den Nullvarianten wirkt dabei das zusätzlich zugegebene Substrat verstärkend auf weitere die Gasqualität beeinflussende Größen wie pH-Wert und Entwicklung der mikrobiellen Biozönose.

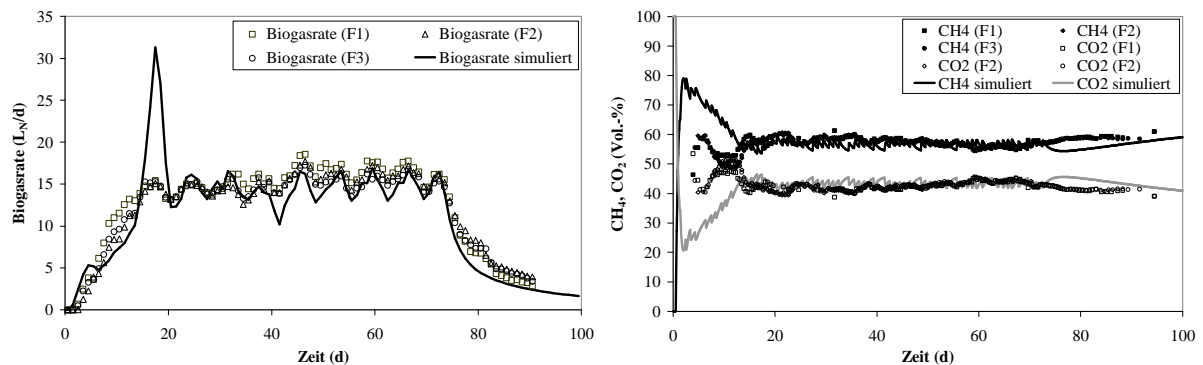
Auffällig ist auch die zu hohe simulierte Biogasbildung im Anfahrbetrieb. Dies wird darauf zurückgeführt, dass das Modell von einem volldurchmischten Reaktor ausgeht, das Substrat – insbesondere das Rapsöl – jedoch tatsächlich aufschwimmt und nicht gleichverteilt im

Reaktor vorliegt, so dass auch der Abbau schlechter erfolgen kann. Außerdem ist im Versuch V02 im Vergleich zu den anderen Varianten auch die erhöhte erste Startgabe (vgl. Kap. 5.4.2) zu erkennen.

#### V02 - Basissubstrat+Maissilage:



#### V04 - Basissubstrat+Grassilage:



#### V04 - Basissubstrat+Rapsöl:

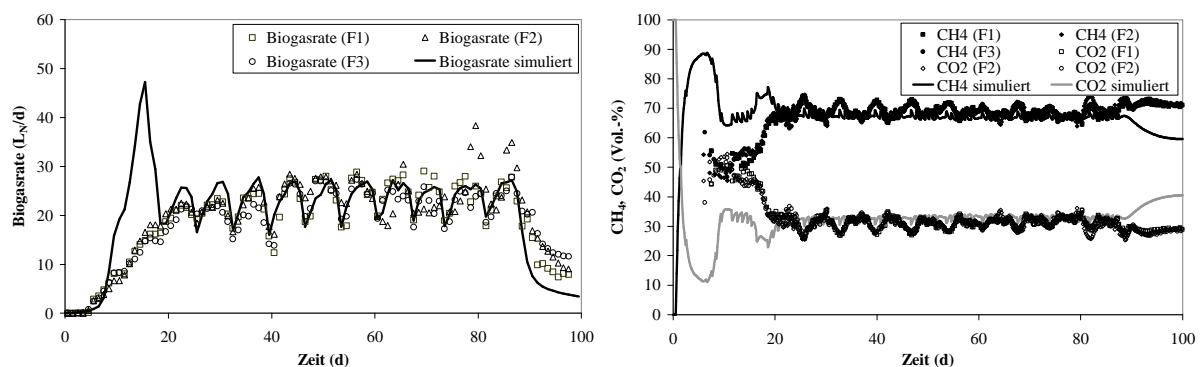


Abbildung 31: Messdaten und Simulationsergebnisse zur Biogasrate (links) und Gasqualität (rechts) während der Versuche V02 (BS+Maissilage), Versuch V03 (BS+Grassilage), Versuch V05 (BS+Rapsöl)

Wie auch beim Versuch V01 (BS+Wasser(I)) ist hier der Effekt der bereits oben in Kapitel 6.2.2 beschriebenen Änderung des Basissubstrates in der zweiten Hälfte von Versuch V02 an der etwas niedriger verlaufenden Biogasrate zu erkennen. Durch die verkürzte Verweilzeit im Pilotfermenter gelangen auch mehr noch verdauliche Anteile in den Versuchsfermenter. Daher ist die simulierte Biogasrate in der zweiten Hälfte auch niedriger als die tatsächlich

gemessene Biogasrate, da die Verdaulichkeiten in der Simulation wie in Tabelle 27 angegeben über den gesamten Simulationszeitraum konstant gehalten wurden.

Am Beispiel von Versuch V02 (BS+Maissilage) wird nachfolgend der prinzipielle Versuchsverlauf der mit Wasser gestarteten Versuche V01-V06 anhand einiger Mess- und Simulationsergebnisse dargestellt. In Abbildung 32 ist im linken Bild der Verlauf der TS- und OTS-Konzentrationen im Fermenter zu sehen. Beginnend mit einer Startkonzentration in Höhe von 0 g/L aller in die TS- und OTS-Berechnung einfließenden Größen (vgl. Gleichungen 54, 55, und 62) steigen die simulierten Konzentrationen beginnend mit dem ersten Fütterungsereignis analog zu den Messdaten an. Die TS- und Asche-Konzentrationen scheren im Verlauf auseinander. Dies ist plausibel, da von der OTS die verdaulichen Anteile im Verlauf abgebaut werden, die inerten Anteile sich jedoch akkumulieren. Auch die bereits erwähnte TS-Erhöhung des Basissubstrates ist hier ebenfalls ca. ab Tag 50 mit einem weiteren, steileren Anstieg in den Konzentrationsverläufen zu erkennen. Das rechte Bild zeigt, wie mit den ersten Substratzugaben aufgrund des fehlenden Puffervermögens von Wasser und den entstehenden sowie zugeführten Säuren der pH-Wert sofort stark abfällt, um sich dann im weiteren Versuchsverlauf auf einem Wert von etwa 7,6 zu stabilisieren.

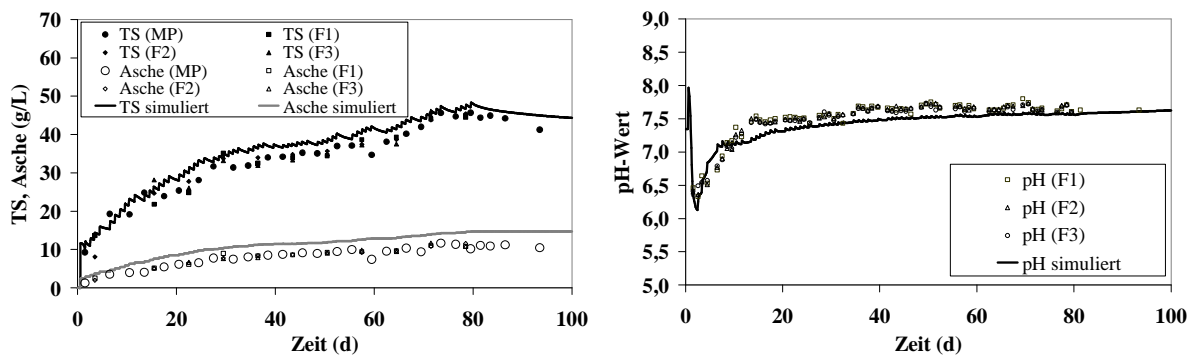


Abbildung 32: TS- und Asche- Konzentration (links) und pH-Wert (rechts) während des Versuchs V02

Entsprechend dem pH-Ausschlag nach unten zu Versuchsanfang beginnt der Verlauf der freien flüchtigen Fettsäuren mit einem starken Ausschlag nach oben, da sich die mikrobielle Biozönose zum Abbau der Säuren erst entwickeln muss. Ab ca. Tag 20 befinden sich Produktion und Abbau in einem Gleichgewicht. Zu erkennen ist im weiteren Verlauf der simulierten Konzentrationen auch der tägliche Anstieg nach einem Fütterungsereignis. In den 6 Tagen in Folge, in welchen gefüttert wurde, steigt die Konzentration an, um am Tag ohne Fütterung wieder zurück zu fallen (Abb. 33).

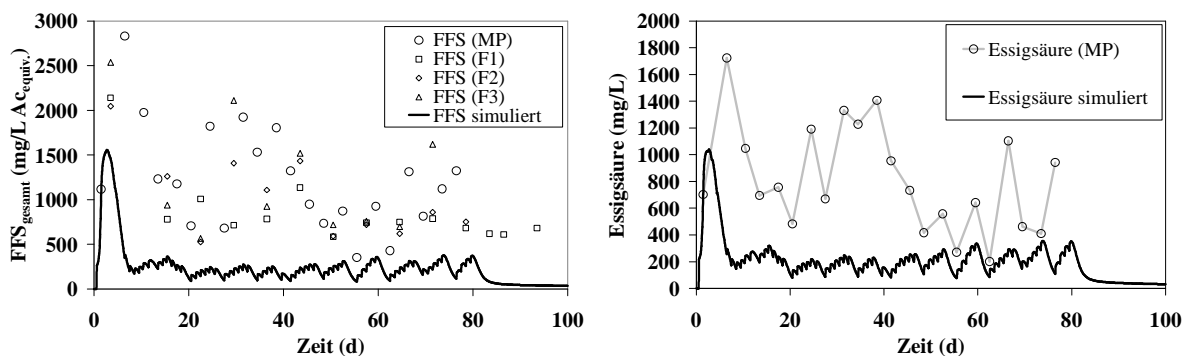


Abbildung 33: Freie flüchtige Fettsäuren (links) und Essigsäure (rechts) während des Versuchs V02

Grundsätzlich befinden sich die Messwerte zu den freien flüchtigen Fettsäuren bei allen Versuchen entweder auf dem simulierten Niveau oder – wie hier zu sehen – darüber. Die Ursache kann in der Art der Probenbehandlung liegen. Die Proben wurden gemäß der gängigen Praxis nach der Entnahme tiefgefroren, bis sie im Labor des ILT zur Fettsäureuntersuchung aufgetaut wurden. Je nachdem wie lange der Auftauvorgang dauert, nehmen Bakterien ihre Tätigkeit mit dem Abbau der organischen Substanz jedoch wieder auf. Da die säurebildenden Bakterien schneller wachsen als die methanogenen Populationen, ist es möglich, dass in der Probe während dieses Auftauvorgangs bis zur tatsächlichen Analyse weitere Säuren entstehen, die dann im Analyseergebnis vorhanden wären. Dieser Einfluss sollte durch einfache weitere Tests noch untersucht werden (z. B. Analysen am frischen Substrat im Gegensatz zu tiefgefrorenen Proben unterschiedlicher Auftauzeit oder Auftautemperatur).

Werden beispielsweise die Messdaten zur Essigsäurekonzentration ausschließlich der Mischprobe (MP) im Versuch V02 (Abb. 33, Bild rechts) betrachtet, ist auch in den Messdaten der prinzipielle Verlauf zu erkennen, dass Säuren zu Wochenbeginn (Montagsprobe) aufgrund der fehlenden Fütterung am Sonntag niedriger sind als gegen Wochenende (Freitagsprobe).

Im vorherigen Kapitel wurde die Ermittlung der Verdaulichkeit der Weender Komponenten im Basissubstrat am Beispiel der Nullvariante V02 (BS + Wasser(II)) gezeigt. Im Folgenden erfolgt die Darstellung, wie sich die Verdaulichkeiten aus dem Testsubstrat in der entsprechenden Versuchsvariante V04 (BS + Grassilage) ergeben. In der folgenden Abbildung 34 sind hierzu beispielhaft die Verläufe der Komponenten Rohfaser (links) und Rohprotein (rechts) der beiden Versuchsreihen gegenübergestellt.

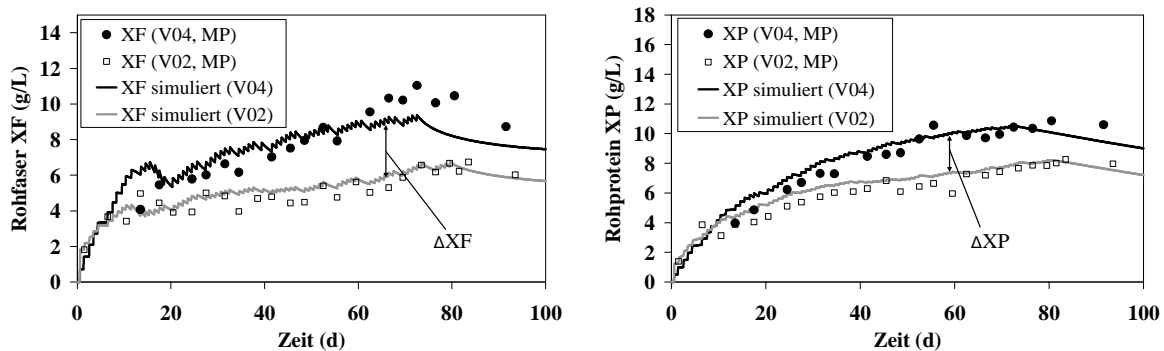


Abbildung 34: Unterschied zwischen Nullvariante und Testvariante im Verlauf der Konzentration der Weender Komponenten im Gärsubstrat am Beispiel der Versuchsreihen V02 (BS+Wasser(II)) und V04 (BS+Grassilage) am Beispiel von Rohfaser (links) und Rohprotein (rechts)

Da die Zufuhr des Basissubstrates in beiden Varianten gleich ist, ergibt sich die erhöhte Konzentration in der Versuchsvariante mit dem Testsubstrat aus eben diesem Testsubstrat. Und weil die Konzentrationen im Zulauf aufgrund der Analyseergebnisse bekannt sind (vgl. Tab. 26), ergibt sich die zusätzliche Aufkonzentrierung im Vergleich zur Nullvariante durch die Verdaulichkeiten der Komponenten des Testsubstrats. Höhere Verdaulichkeiten würden zu niedrigeren resultierenden simulierten Werten führen, niedrigere Verdaulichkeiten zu höheren simulierten Konzentrationen (vgl. auch Kap. 7.5).

Eine umfassende Darstellung der Mess- und Simulationsergebnisse der Versuche zur quasikontinuierlichen Vergärung mit Co-Substraten ist in den Anhängen V02 (Tab. 64, Abb. 74-80), V04 (Tab. 66, Abb. 88-94) und V06 (Tab. 68, Abb. 102-108) dargestellt.

## 6.4 Monovergärung von Rapsöl (V07)

Im Folgenden erfolgt die Darstellung der Simulationsergebnisse bei der Zufuhr von Rapsöl bei Steigerung der Fütterungsmenge. Da Rapsöl hier als alleiniges Zulaufsubstrat selbst keinen Stickstoff enthält, erfolgt anhand dieser Versuchsreihe eine intensivere Betrachtung der Simulationsergebnisse zum organischen, anorganischen und Gesamt-Stickstoff im Versuchsverlauf.

### 6.4.1 Zulaufcharakterisierung

Ein Zulauf von anaerob aktiver mikrobieller Biomasse findet bei der Monovergärung von Rapsöl nicht statt. Die Charakterisierung der Zusammensetzung des Zulaufs des Monosubstrates „Rapsöl“ erfolgt anhand der Analysedaten (vgl. Tab. 26) zu Versuch V06 (vgl. Tab. 9). Tabelle 28 stellt die Charakterisierung des Zulaufs dieser Versuchsvariante dar.

Tabelle 28: Zulaufcharakterisierung zur Simulation des Versuches V07 (Monovergärung Rapsöl)

Zulaufgröße	Einheit	Rapsöl
TS	%FM	100,0
$f_{XF,xc}$	kg/kg TS	0,0
$f_{XX,xc}$	kg/kg TS	0,013
$f_{XL,xc}$	kg/kg TS	0,986
$f_{XP,xc}$	kg/kg TS	0,0
Essigsäure	mg/L	26
Propionsäure	mg/L	0
Buttersäure	mg/L	0
Valeriansäure	mg/L	0
NH <sub>4</sub> -N	mg/L	0

In diesen Analyseergebnissen spiegelt sich wieder, dass Rapsöl aus annähernd reinem, wasserfreiem Rohfett besteht und die anderen Komponenten kaum eine Rolle spielen.

Da die Monovergärungsversuche mit einem geringeren Analyseaufwand betrieben werden mussten (vgl. Kap. 5.4.3), stehen hier keine Daten zu den Weender Analysen des Fermenterinhaltens zur Verfügung. Die Einstellung der Verdaulichkeiten erfolgte somit anhand der Gasproduktion sowie in Anlehnung an die anderen Versuche, in welchen Rapsöl zum Einsatz kam. Die folgende Tabelle 29 gibt die so eingestellten Werte für diesen Versuch wieder.

Tabelle 29: Kalibrierte Substratparameter zum Versuch V07 (Monovergärung Rapsöl)

Parameter	Einheit	Rapsöl
$k_{dis}$	1/d	0,6
$f_{XF,deg}$	kg/kg	0,0*
$f_{XX,deg}$	kg/kg	0,9
$f_{XL,deg}$	kg/kg	0,9
$f_{XP,deg}$	kg/kg	0,0*

\* irrelevant, da Stoffgruppe nicht in Rapsöl enthalten

Wie zu sehen ist, konnten auch für diesen Versuch die exakt gleichen Verdaulichkeitswerte herangezogen werden, wie sie in den Versuchen V06 (BS+Rapsöl, vgl. Tab. 27) und V10c

(Batch-Ansatz mit Rapsöl, vgl. Tab. 36) anhand der Analysen zu den Weender Komponenten im Gärsubstrat ermittelt wurden.

### 6.4.2 Simulationsergebnisse

Abbildung 35 stellt die Simulationsergebnisse und die Messwerte der in diesem Versuch erhobenen Daten gegenüber.

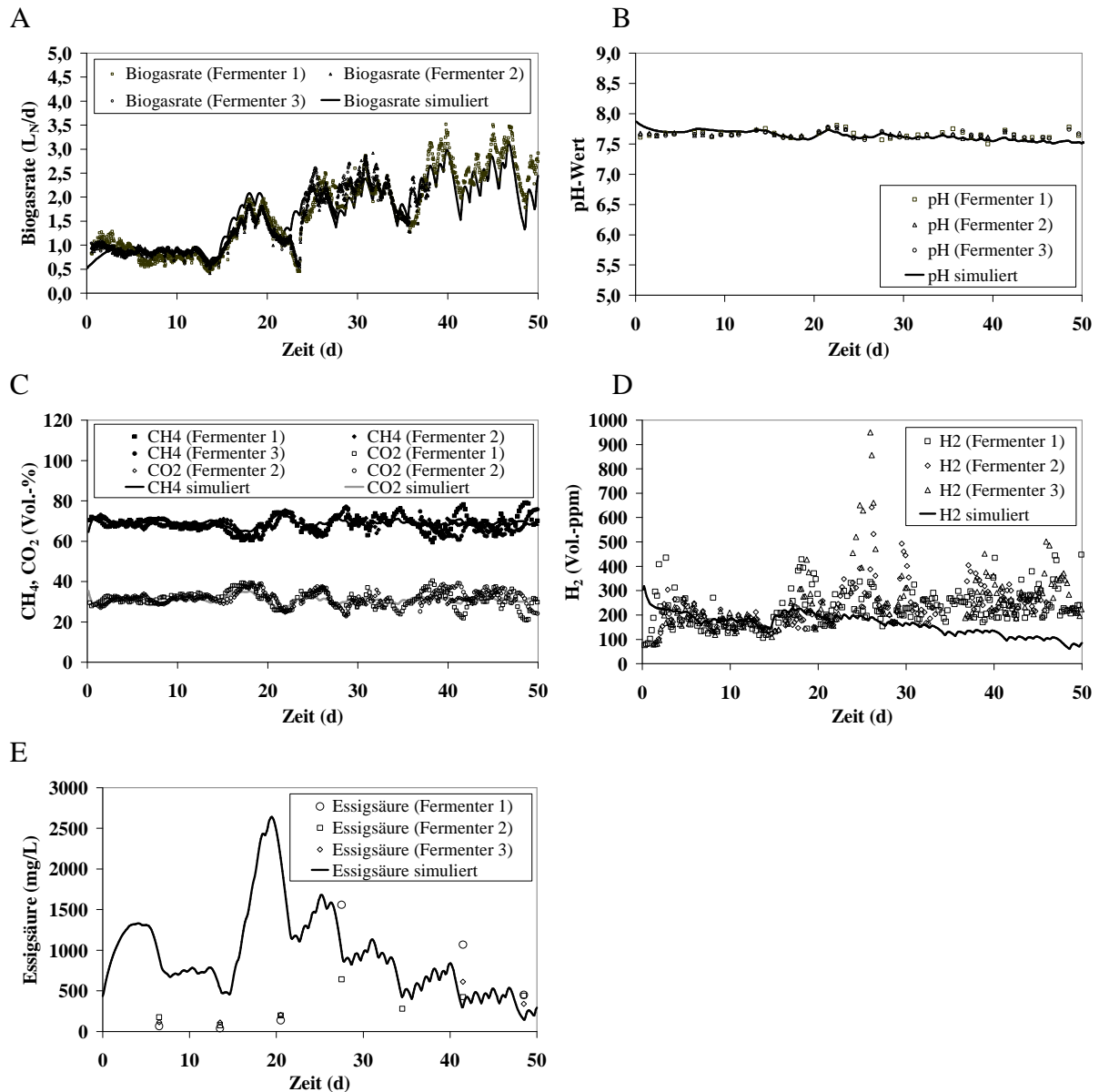


Abbildung 35: Messdaten und Simulationsergebnisse zur Biogasrate (A), pH-Wert (B) Gasqualität (C/D) und Essigsäure (E) während des Versuchs V07 (Monovergärung Rapsöl)

Die Gasproduktion wird durch die Simulation gut nachgebildet (Bild A) und der Methangehalt (Bild C) ist auch bei diesem fast ausschließlich auf Fetten basierendem Substrat auf dem richtigen, hohen Niveau von über 70 %. Allerdings ist die gemessene Gaszusammensetzung etwas größeren Schwankungen unterworfen als die simulierte Gasqualität (Bild C). Dieses kann ebenfalls mit der inhomogenen Verteilung im realen System im Gegensatz zu einem vollständig durchmischten Reaktor in der Simulation zusammenhängen. Der Versuch mit Rapsöl wurde zeitgleich mit demjenigen mit Maissilage



begonnen, jedoch mussten einzelne Fermenter und auch der ganze Versuch vorzeitig wegen Überschäumen der Fermenter abgebrochen werden. Zu erkennen ist die erste Störung im Verlauf der gemessenen  $H_2$ -Konzentration um Tag 25 (Bild D). Die simulierten  $H_2$ -Werte befinden sich insgesamt ebenfalls auf dem korrekten Niveau (Bild D), jedoch werden die gemessenen Störungen nicht nachgebildet. Es ist verständlich, dass nach der Hydrolyse von Rapsöl große Mengen an langkettigen Fettsäuren entstehen. Langkettige Fettsäuren gelten als starker Inhibitionsfaktor. So können z.B. kleinere Mengen Fritieröl die Gasproduktion deutlich steigern, aber bereits bei 1,2 mM  $C_{12}$ - und  $C_{18}$ -Fettsäuren wurden Hemmungen beobachtet (EDELDMANN, 2001B). Eine Inhibition durch langkettige Fettsäuren ist bisher noch nicht im Modell implementiert, somit kann dieses Verhalten auch nicht nachgebildet werden. Bei der Konzentration der kurzkettigen Fettsäuren ist zu erkennen, dass diese bei den ersten Steigerungen der Raumbelastung ansteigen, dann aber trotz weiterer Steigerung der Zufuhr zurückgehen. Dies liegt darin begründet, dass die Bakterienpopulationen ebenfalls wachsen, sich auf das zugeführte Substrat Rapsöl einstellen und somit auch trotz vermehrtem Substrat die vermehrt entstehenden freien flüchtigen Fettsäuren abbauen können. Da in Rapsöl kein Stickstoff enthalten ist (vgl. Tab. 28), eignet sich die Monovergärung von Rapsöl besonders für eine Betrachtung der simulierten N-Gehalte, da ausgehend von den zu Versuchsbeginn vorhandenen Ausgangskonzentrationen dem System kein weiterer Stickstoff zugeführt wird.

In Abbildung 36 ist im linken Bild zu sehen, dass der anorganische Stickstoff kontinuierlich abnimmt, da mit jeder Zufuhr von Rapsöl der N-Gehalt im Fermenter einer Verdünnung unterliegt. Außerdem wird kein anorganischer Stickstoff zugeführt und die Rückführung aus absterbender mikrobieller Biomasse ist niedriger als die Aufnahme durch wachsende mikrobielle Biomasse. Dieses zeigt sich in der kontinuierlich steigenden Konzentration an organisch gebundenem Stickstoff.

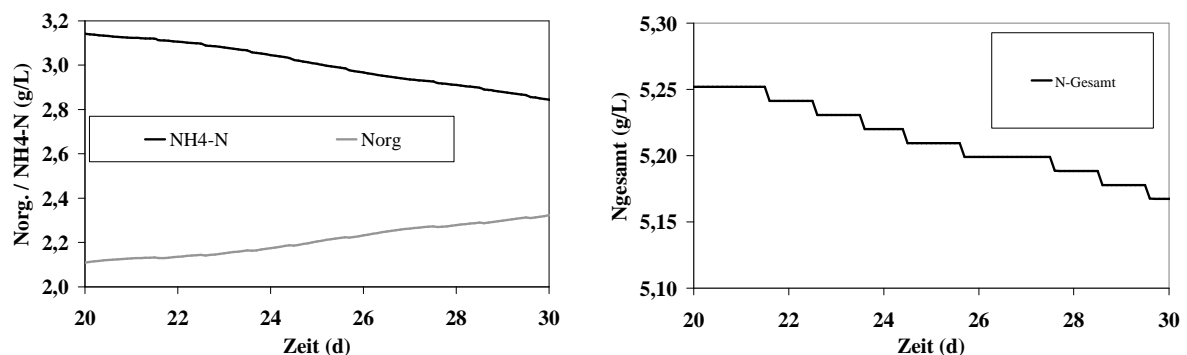


Abbildung 36: Simulierte  $N_{org}$  und  $NH_4$ -Gehalte (links) sowie  $N_{gesamt}$ -Konzentration während eines 10-tägigen Ausschnitts aus Versuchs V07 (Monovergärung Rapsöl)

Im rechten Bild wird die Bilanz deutlich: Bei jedem einzelnen Fütterungsereignis werden N-Anteile herausgeschwemmt und die Konzentration im Fermenter weiter verdünnt, da der Zulauf keinen Stickstoff enthält. Nach den Fütterungsereignissen bleibt die Gesamtsumme in der Zeit ohne Zulauf an Stickstoff im System konstant, da weder Stickstoff ins System gelangt, noch Stickstoff das System verlässt. Jedoch erfolgt eine interne Umwandlung im System von anorganischem Stickstoff in organischen Stickstoff (linkes Bild) und zwar genau in der Höhe, dass die Gesamtsumme konstant bleibt. An einer solchen Betrachtung lassen sich die internen N-Umwandlungsprozesse der Implementation überprüfen. Der Effekt, der sich mit der neu eingeführten Zustandsvariable für zerfallende mikrobielle Biomasse im Gegensatz zum ADM1 ergibt, ist in Kapitel 7.2 anhand einer theoretischen Betrachtung eines kontinuierlichen Zufuhrs an Rapsöl bis zur kompletten Ausspülung von Stickstoff dargestellt.

## 6.5 Monovergärung von Maissilage (V08)

Die folgenden Ergebnisse stellen die Simulationsergebnisse bei der Zufuhr von Maissilage bei steigender Fütterungsmenge dar. Es wird auf die Gasausbeute bei steigender Raumbelastung eingegangen und ein Verfahren vorgestellt, das die Bestimmung der Gasausbeute bei der Verwendung von Substraten als Monosubstrat durch dynamische Simulation anhand bekannter Tabellendaten zur Zulaufcharakterisierung ermöglicht.

### 6.5.1 Zulaufcharakterisierung

Ein Zulauf von anaerob aktiver mikrobieller Biomasse findet bei der Monovergärung von Maissilage nicht statt. Die Charakterisierung der Zusammensetzung des Zulaufs des Monosubstrates „Maissilage“ erfolgt analog zu Versuch V02 (vgl. Tab. 26, Tab. 9). Tabelle 30 stellt die Charakterisierung des Zulaufs dieser Versuchsvariante dar.

Tabelle 30: Zulaufcharakterisierung zur Simulation des Versuches V08 (Monovergärung Maissilage)

Zulaufgröße	Einheit	Maissilage
TS	%FM	38,8 (variabel)
$f_{XF,xc}$	kg/kg TS	0,177
$f_{XX,xc}$	kg/kg TS	0,676
$f_{XL,xc}$	kg/kg TS	0,024
$f_{XP,xc}$	kg/kg TS	0,086
Essigsäure	mg/L	4781
Propionsäure	mg/L	145
Buttersäure	mg/L	507
Valeriansäure	mg/L	12
NH <sub>4</sub> -N	mg/L	764

Wie oben bereits erwähnt, handelt es sich bei Maissilage um ein stärkebetontes Substrat. Es zeigte sich während des Versuches V02 (BS+Maissilage), dass die vom Silorand entnommene Maissilage aufgrund der Witterungsverhältnisse und beginnenden aeroben Abbauvorgänge unterschiedlichen Temperaturen ausgesetzt ist. Dementsprechend variiert hier auch der ermittelte TS-Gehalt stärker. Aus diesem Grund wurden während des Versuches zur Monovergärung von Maissilage die einzelnen Siloentnahmen auf ihren TS-Gehalt untersucht (n=44; m=38,8; s=4,8 (12,2 %); Min=26,6; Max=53,7). Die jeweils einzeln ermittelten TS-Gehalte wurden bei der Simulation im Zulauf als variable Größe berücksichtigt. Die Einstellung der Verdaulichkeiten erfolgte anhand der Gasproduktion sowie in Anlehnung an die anderen Versuche, in welchen Maissilage zum Einsatz kam. Tabelle 31 gibt die so kalibrierten Werte für diesen Versuch wieder.

Tabelle 31: Kalibrierte Substratparameter zum Versuch V08 (Monovergärung Maissilage)

Parameter	Einheit	Maissilage
$k_{dis}$	1/d	0,7
$f_{XF,deg}$	kg/kg	0,8
$f_{XX,deg}$	kg/kg	0,9
$f_{XL,deg}$	kg/kg	0,8
$f_{XP,deg}$	kg/kg	0,9

Wie zu sehen ist, konnten auch für diesen Versuch die exakt gleichen Verdaulichkeitswerte herangezogen werden, wie sie in den Versuchen V04 (BS+Maissilage, vgl. Tab. 27) und V10c (Batch-Ansatz mit Maissilage, vgl. Tabelle 36) anhand der Analysen zu den Weender Komponenten im Gärsubstrat ermittelt wurden.

## 6.5.2 Simulationsergebnisse

Abbildung 37 stellt die Simulationsergebnisse und die Messwerte der in diesem Versuch erhobenen Daten gegenüber.

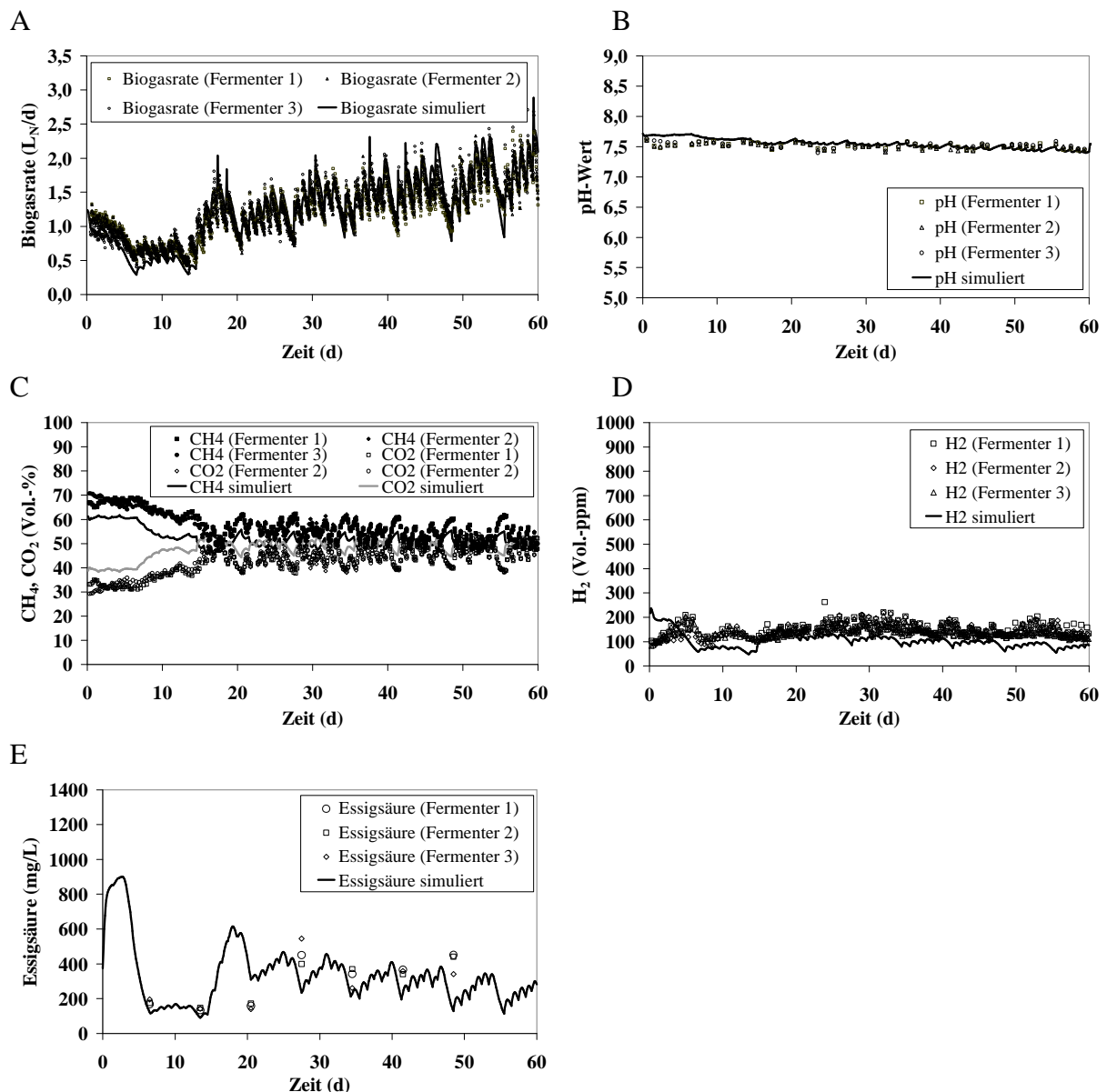


Abbildung 37: Messdaten und Simulationsergebnisse zur Biogasrate (A), pH-Wert (B) Gasqualität (C/D) und Essigsäure (E) während des Versuchs V08 (Mono Maissilage)

Die Gasproduktion wird durch die Simulation gut nachgebildet (Bild A). Zu erkennen ist auch, dass mit steigender Belastung der pH-Wert etwas abfällt (Bild B). Der prinzipielle Verlauf des  $CH_4$ -Gehaltes mit steigenden Werten bei Fütterungspausen wird korrekt nachgebildet, jedoch ist das absolute simulierte Niveau etwas zu niedrig (Bild C). Die

simulierten Werte der  $H_2$ -Produktion und der gebildeten Essigsäure liegen im Vergleich zu den gemessenen Werten in etwa auf dem gleichen Niveau.

Über die Monovergärung von Substraten lassen sich durch Simulation auch die Gasausbeuten von einzelnen Substraten bestimmen. Abbildung 38 zeigt die sich einstellende Gasproduktion und  $CH_4$ -Konzentration bei kontinuierlicher Monovergärung von Maissilage bei einer eingestellten Raumbelastung in Höhe von  $2 \text{ kg OTS}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ .

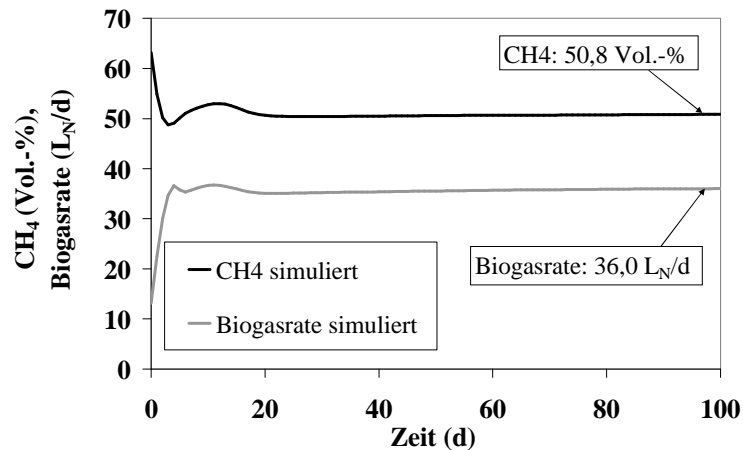


Abbildung 38: Simulierte Biogasrate und  $CH_4$ -Gehalt am Beispiel von kontinuierlicher Monovergärung von Maissilage bei einer Raumbelastung von  $2 \text{ kg OTS}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$

Zur Simulation kamen die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werte zur Substratzusammensetzung (vgl. Tab. 26) und Verdaulichkeit (vgl. Tab. 27) zum Einsatz. Daten zu über 700 Substraten und deren Verdaulichkeit sind in landwirtschaftlichen Futterwerttabellen zur Ernährung von Wiederkäuern gelistet (z. B. DLG, 1997). Diese können dann als Initialwerte für dynamische Simulationen mit „agriADM1“ herangezogen werden (vgl. hierzu auch Kap. 7.5), wenn keine eigenen Messdaten zu bestimmten Substraten vorliegen. Bei der dynamischen Simulation ist eine erhöhte Flexibilität im Vergleich zu Black-Box-Modellen gegeben. So lassen sich gemäß Abbildung 40 z. B. die Gasausbeuten bei verschiedenen Raumbelastungen berechnen (Abb. 39, vgl. auch Tab. 47).

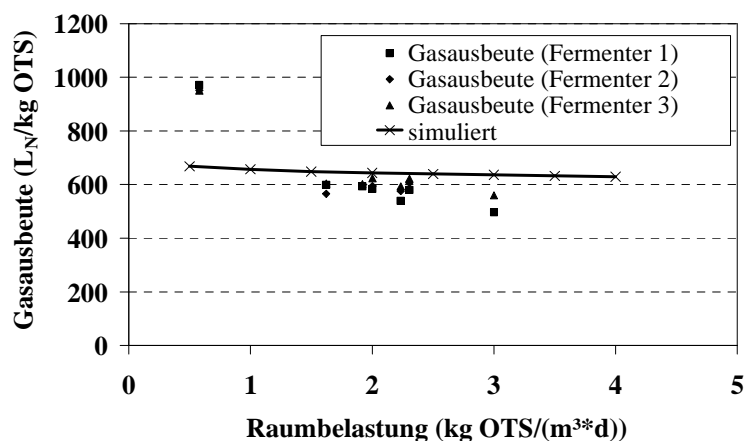


Abbildung 39: Im Versuch ermittelte und simulierte Gasausbeuten in Abhängigkeit der Raumbelastung bei der Monovergärung von Maissilage

In dieser Abbildung sind die simulierten Gasausbeuten bei verschiedenen Raumbelastungen denen gegenübergestellt, die sich bei wochenweiser Betrachtung aus Versuch V08 ergeben. Hierbei wurde jeweils die erste Woche nach einer Erhöhung nicht berücksichtigt, da die Gasproduktion der erhöhten Substratzufuhr noch hinterherläuft und somit zu niedrigen Gasausbeuten führt. Andersherum betrachtet lässt sich so auch die im Diagramm belassene auffallend hohe Gasausbeute in Woche 2 bei der geringen Startraumbelastung von etwa  $0,5 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  erklären. Diese hohe Gasausbeute ergibt sich dadurch, dass noch etwas Gas aus der Startbefüllung des Fermenters mit Basissubstrat zu Versuchsbeginn entsteht.

Es ist aber auch durch dynamische Simulation der oft beschriebene Effekt von sinkender Gasausbeute bei steigender Raumbelastung erkennbar. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass eine höhere Raumbelastung – insbesondere bei sehr feuchten Substraten – bei gleichbleibenden Arbeitsvolumen zu niedrigeren hydraulischen Verweilzeiten führt und es somit verständlich ist, dass dann die Gasausbeute bei steigender Raumbelastung sinkt.

## 6.6 Monovergärung von Zucker (V09)

Nachfolgend werden die Ergebnisse zum Test der Simulationsergebnisse bei der quasi-kontinuierlichen Zufuhr von Zucker als Monosubstrat betrachtet. Da Zucker ein chemisch eindeutig definierbarer, wasserlöslicher, vollverdaulicher Stoff ist, eignen sich diese Simulationen besonders zur Überprüfung der Kohlenstoff-, CSB- und Stickstoff-Bilanzen und damit der Konsistenz des entwickelten Modells sowie dessen Implementation.

### 6.6.1 Zulaufcharakterisierung

Ein Zulauf von anaerob aktiver mikrobieller Biomasse findet bei der Monovergärung von reinem Zucker nicht statt. Die Charakterisierung der Zusammensetzung des Zulaufs des Monosubstrates „Zucker“ (Saccharose) ist in Tabelle 32 dargestellt.

Tabelle 32: Zulaufcharakterisierung zur Simulation des Versuches V09 (Monovergärung Zucker)

Zulaufgröße	Einheit	Saccharose
TS	%FM	100
$f_{XF,xc}$	kg/kg TS	0,000
$f_{XX,xc}$	kg/kg TS	1,000
$f_{XL,xc}$	kg/kg TS	0,000
$f_{XP,xc}$	kg/kg TS	0,000
Essigsäure	mg/L	0
Propionsäure	mg/L	0
Buttersäure	mg/L	0
Valeriansäure	mg/L	0
NH <sub>4</sub> -N	mg/L	0

Darin zeigt sich, dass die Charakterisierung zu 100 % N-freien Extraktstoffen (XX) erfolgt, wozu die Zucker nach der Weender Aufteilung dazugehören (vgl. Abb. 17). Weitere Komponenten sind nicht enthalten.

Da in diesem Versuch mit Saccharose ein Substrat bekannter chemischer Zusammensetzung  $C_{12}H_{24}O_{11}$  zugegeben wurde, kann (vgl. Tab. 14)

$$f_{csb,ots(Kohlenhydrate)} = 1,22807$$

gesetzt werden, anstatt mit Glucose als Referenzmolekül zu rechnen.

Tabelle 33 gibt die eingesetzten Substratparameter zum Abbau der Saccharose wieder. Der Wert für  $k_{dis}$  wurde mit 10 bewusst hoch gewählt, so dass der als Masse (50 g pro Fütterungsereignis) zugegebene Zucker (vgl. Gl. 48) umgehend als verdaulicher N-freier Extraktstoff (XX) und damit als Zucker  $S_{su}$  in der Simulation vorliegt (vgl. Abb. 22).

Tabelle 33: Kalibrierte Substratparameter zum Versuch V09 (Monovergärung Zucker)

Parameter	Einheit	Saccharose
$k_{dis}$	1/d	10
$f_{XF,deg}$	kg/kg	0,0*
$f_{XX,deg}$	kg/kg	1,0
$f_{XL,deg}$	kg/kg	0,0*
$f_{XP,deg}$	kg/kg	0,0*

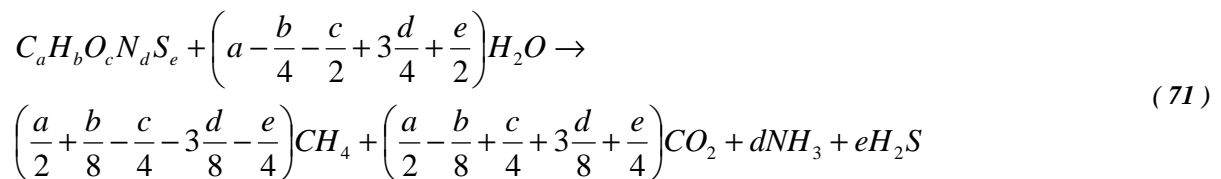
\* irrelevant, da Stoffgruppen nicht in reinem Zucker enthalten sind

## 6.6.2 Simulationsergebnisse

In Abbildung 40 werden die Simulationsergebnisse und die Messwerte der in diesem Versuch erhobenen Daten gegenübergestellt.

Die Abbildungen zeigen, dass Mess- und Simulationsergebnisse gut übereinstimmen. Insbesondere bei der Gasproduktion (Bild A) lässt sich bei der stündlichen Auflösung der Messdaten jedes Fütterungsereignis mit 50 g Zucker (als Saccharose) erkennen. Auffallend ist auch, dass die Gasqualität (Bild C) in einem weiten Bereich zwischen 40-60 %  $CH_4$ , bzw  $CO_2$  schwankt und diese Dynamik auch von der Simulation wiedergegeben wird. Während direkt nach einer Zudosierung schnell  $CO_2$  und  $H_2$  entstehen, steigt der Methangehalt in der Zeit nach der Fütterung bei fortschreitender Methanisierung wieder an.

Da Zucker ein Substrat bekannter chemischer Zusammensetzung ist, eignet es sich insbesondere für weitere theoretische Betrachtungen und Überprüfungen des Modells und dessen Implementierung. So stellten BUSWELL UND MUELLER (1952) eine allgemeine Abbaupformel von Kohlenhydraten zu  $CO_2$  und  $CH_4$  vor, die von BOYLE (1976) mit den Komponenten Stickstoff und Schwefel weiter verallgemeinert wurde:



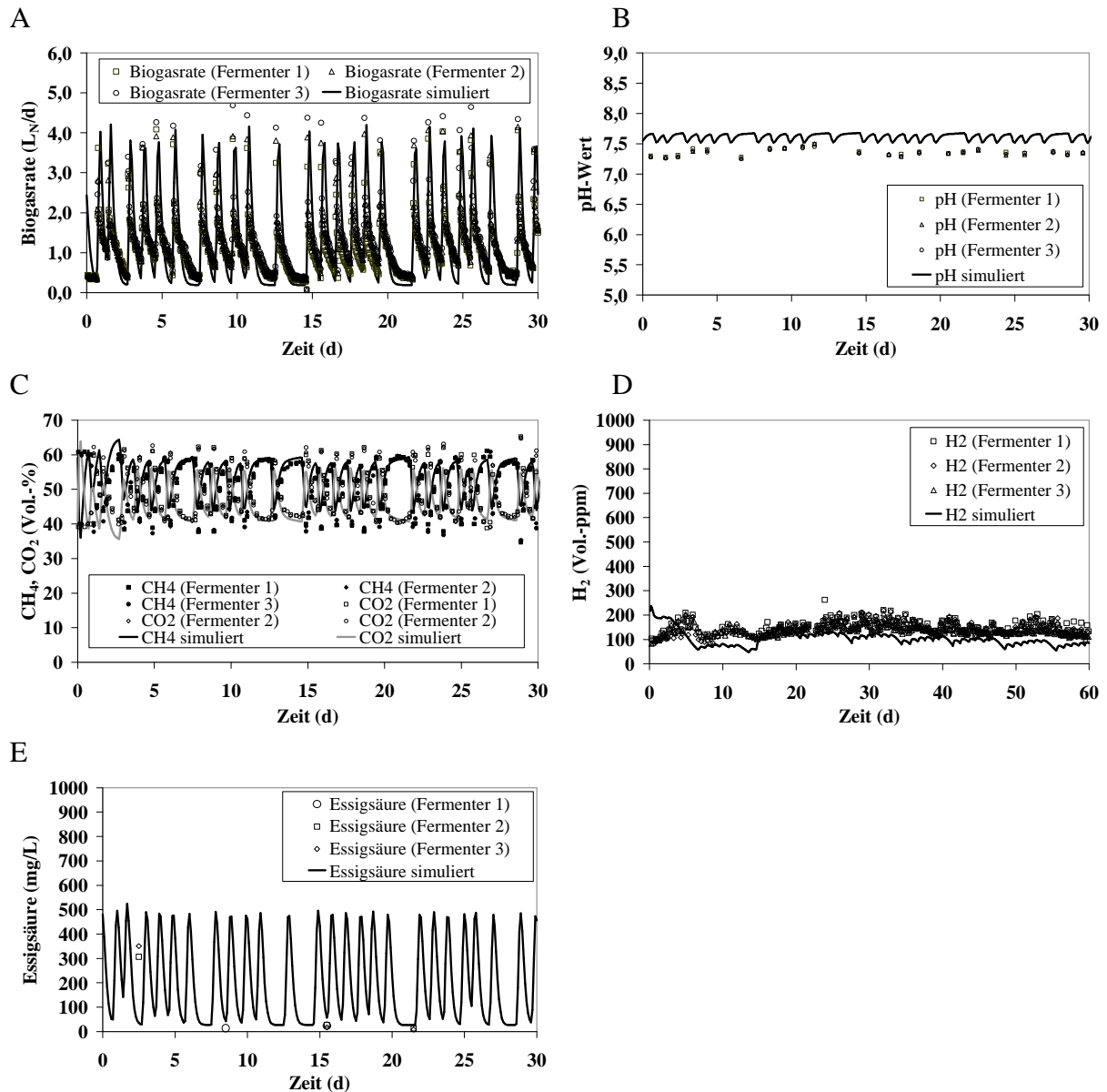


Abbildung 40: Messdaten und Simulationsergebnisse zur Biogasrate (A), pH-Wert (B) Gasqualität (C/D) und Essigsäure (E) während des Versuchs V09 (Mono Zucker)

Somit lässt sich für Glucose ( $C_6H_{12}O_6$ ) eine theoretische Gasausbeute von  $0,75 \text{ Nm}^3/\text{kg}$  OTS berechnen. Wird dem „agriADM1“ direkt ein Zulauf als gelöste Glucose in die Zulaufvariable  $X_{c,1}$  ohne Volumenbeeinflussung zugeführt, lässt sich die Modell-Bilanz einfach überprüfen, da es keine Ausspülung gibt. In einem Zustand, in welchem die internen Zustandsvariablen auf konstantem eingependeltem Niveau bleiben, müssen die Bilanzen bzgl. des Inputs an Zucker und die Abfuhr über das Biogas geschlossen sein. Dazu zeigt Abbildung 41 die wesentlichen Größen zur Herleitung der Bilanz, wenn  $50 \text{ g}$  Glucose je Tag als kontinuierlicher Zulauf zugeführt werden.

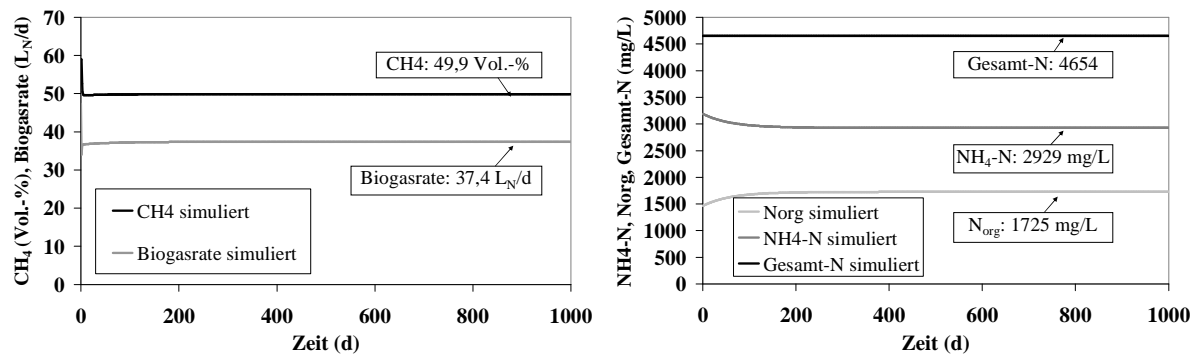


Abbildung 41: Einpendeln von Biogasrate und  $\text{CH}_4$ -Gehalt (links) sowie organischer, anorganischer und Gesamt-Stickstoff bei kontinuierlicher Zufuhr von Glucose in Höhe von 50 g/d

Die rechte Abbildung lässt erkennen, dass Biogasrate und  $\text{CH}_4$ -Gehalt (und damit auch der  $\text{CO}_2$ -Gehalt) konstant sind. Hieraus lässt sich der C- und CSB-Gehalt, welcher das System verlässt, herleiten. Die linke Abbildung bestätigt die interne Konstanz des N-Kreislaufs. Während zu Beginn anorganischer Stickstoff zur Bildung mikrobieller Biomasse verbraucht wird, pendelt sich dieses System auf konstante Werte ein, wobei absterbende Biomasse genau den Stickstoff bei der Desintergration wieder freigibt, der durch neu wachsende Biomasse wieder aufgenommen wird. Da jedoch mit der Glucose kein Stickstoff zugeführt wird, und dadurch, dass kein Volumen zugeführt wird, auch kein Stickstoff das System verlässt, muss das System von Beginn an einen konstanten Gesamt-N-Gehalt haben, was die rechte Grafik auch bestätigt. Etwaige Fehler im Modellkonzept oder der erstellten Implementierung lassen sich durch diese Betrachtungsweise aufspüren. Tabelle 34 stellt abschließend die CSB-, C-, N- und Masse-Bilanz bei kontinuierlicher Zufuhr von 50 g Glucose am Tag in das hier entwickelte „agriADM1“ detailliert dar.

Tabelle 34: Massen-, CSB-, C- und N-Bilanz am Beispiel von volumenneutraler Monovergärung von Glucose

Substrat: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	Einheit	Input	Output
$\text{Masse}_{\text{in}}$	kg/d	0,05	
$\text{Molgewicht}_{\text{Glucose}}$	g/mol	180	
$\text{Mol}_{\text{in,Glucose}}$	mol/d	0,28	
$\text{CSB}_{\text{Glucose}}$	CSB/mol	192	
$\text{CSB}_{\text{in}}$	CSB/d	53,3	
$\text{Mol}_{\text{in,C}}$	mol/d	1,67	
$\text{Mol}_{\text{in,N}}$	mol/d	0	
Biogasrate	$\text{L}_\text{N}/\text{d}$		37,4
Biogasausbeute	$\text{Nm}^3/\text{kg}$		0,75
Gasqualität	%		$\text{CH}_4$ 49,9 $\text{CO}_2$ 50,1
$\text{Mol}_{\text{out,N}}$	mol/d	0	0
$\text{Molgewicht}_{\text{CH}_4(\text{CO}_2)}$	g/mol	16	44
$\text{Mol}_{\text{out,C,CH}_4(\text{CO}_2)}$	mol/d	0,83	0,84
$\text{Mol}_{\text{out,C}}$	mol/d		1,67
$\text{Gasrate}_{\text{CH}_4(\text{CO}_2)}$	$\text{L}_\text{N}/\text{d}$	18,7	18,7
$\text{CSB}_{\text{CH}_4(\text{CO}_2)}$	CSB/ $\text{L}_\text{N}$	0,35	0
$\text{CSB}_{\text{out}}$	CSB/d		53,3
$\text{Masse}_{\text{out,CH}_4(\text{CO}_2)}$	kg/d	0,013	0,037
$\text{Masse}_{\text{out}}$	kg/d		0,05



## 6.7 Batch-Ansätze (V10a, V10b, V10c)

Parallel zu den quasikontinuierlichen Versuchen V01-V06 mit den Co-Substraten Maissilage, Grassilage und Rapsöl wurden Batch-Versuche in 2L-Fermentern angesetzt (vgl. Tab. 9). Diese eignen sich insbesondere zur Betrachtung des Abbaus der Weender Komponenten und pflanzlicher Gerüstsubstanzen, da es nach der einmaligen Startbefüllung keinen weiteren Substratzulauf gibt. Außerdem erfolgt auch dabei eine Betrachtung der Asche und Stickstoffanteile zur Konsistenzprüfung des entwickelten Modells und dessen Implementation.

### 6.7.1 Zulaufcharakterisierung

Die Startwerte der Biomasse ergeben sich aus der ermittelten Biomassekonzentration in Versuch V00 (Tab. 23) und dem Anteil des Basissubstrates an der Mischung des jeweiligen Ansatzes (vgl. Tab. 12). Die Zusammensetzung des Basissubstrates muss deshalb dementsprechend um die mikrobielle Biomasse korrigiert werden (Kap. 5.7.4). Tabelle 35 enthält dazu die resultierende Charakterisierung (vgl. Abb. 23, Tab. 23, Tab. 68, Tab. 69, Tab. 70, Tab. 71).

Tabelle 35: Zulaufcharakterisierung zur Simulation der Batch-Versuche V10a, V10b und V10c

Zulaufgröße	Einheit	V010a		V010b		V010c	
		BS	MS	BS	GS	BS	RÖ
$X_{c,1}$	kg TS/m <sup>3</sup>	21,10	---	31,52	---	25,22	---
$X_{c,2}$	kg TS/m <sup>3</sup>	---	6,28	---	8,85	---	7,14
$f_{XF,xc,i}$	kg/kg TS	0,143	0,184	0,210	0,330	0,196	0,000
$f_{XX,xc,i}$	kg/kg TS	0,422	0,666	0,410	0,408	0,425	0,013
$f_{XL,xc,i}$	kg/kg TS	0,019	0,024	0,031	0,011	0,019	0,986
$f_{XP,xc,i}$	kg/kg TS	0,131	0,082	0,124	0,149	0,113	0,000
Essigsäure	mg/L		522		1288		451
Propionsäure	mg/L		14		420		93
Buttersäure	mg/L		8		130		13
Valeriansäure	mg/L		0		6		0
NH <sub>4</sub> -N	mg/L		1484		1552		1547

BS=Basissubstrat, MS=Maissilage, GS=Grassilage, RÖ=Rapsöl

Die Einstellung der Abbauparameter erfolgt für die Co-Substrate mit Bezug auf die in den Versuchen V02, V04 und V06 ermittelten Werte. Tabelle 36 fasst diese Ergebnisse der Batch-Ansätze zusammen.

Tabelle 36: Substratparameter zu den Versuchen V10a, V10b und V10c (Batch-Ansätze)

Zulaufgröße	Einheit	V10a		V10b		V10c	
		BS	MS	BS	GS	BS	RÖ
$k_{dis}$	1/d	0,1	0,7	0,1	0,3	0,1	0,05
$f_{XF,deg,i}$	kg/kg	0,7	0,8	0,6	0,7	0,6	0,0*
$f_{XX,deg,i}$	kg/kg	0,2	0,9	0,2	0,7	0,2	0,9
$f_{XL,deg,i}$	kg/kg	0,3	0,8	0,5	0,7	0,4	0,9
$f_{XP,deg,i}$	kg/kg	0,1	0,9	0,1	0,8	0,1	0,0*

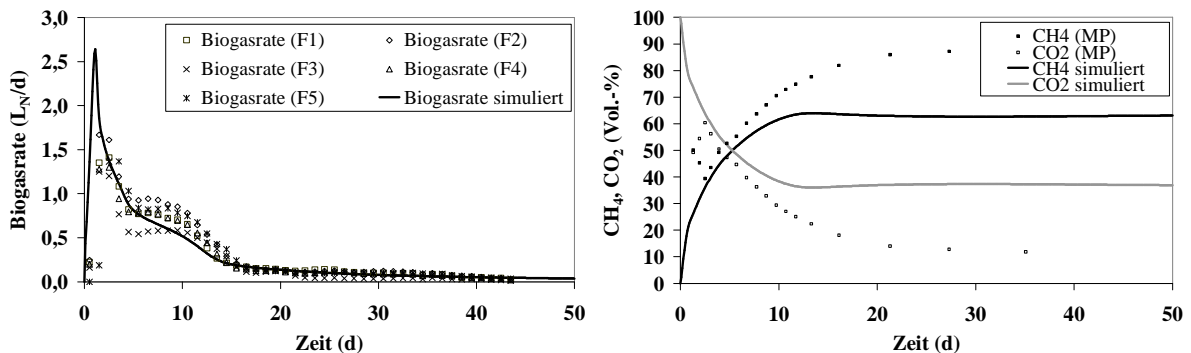
\* irrelevant, da Stoffgruppe nicht in Rapsöl enthalten; BS=Basissubstrat, MS=Maissilage, GS=Grassilage, RÖ=Rapsöl

Damit Biogasrate und Komponenten in den Analysen mit den Simulationen übereinstimmen, müssen im Batch-Ansatz die Verdaulichkeiten für das Basissubstrat insbesondere für die Rohfaserfraktion etwas erhöht werden (vgl. auch folgenden Abschnitt). Die Desintegrationskonstante für Rapsöl wurde deshalb reduziert, damit Gasbildung und Rohfettanalysen mit den simulierten Werten in Einklang gebracht werden können (vgl. auch Anhang V10c). Dass Rapsöl im Batch-Ansatz langsamer abgebaut wird, scheint allerdings plausibel, weil Rapsöl auf der Oberfläche schwimmt und somit nur die Unterschicht des Öls dem Abbau zur Verfügung steht (in den Batch-Ansätzen wurde im Gegensatz zu den quasi-kontinuierlich beschickten Fermentern nicht gerührt).

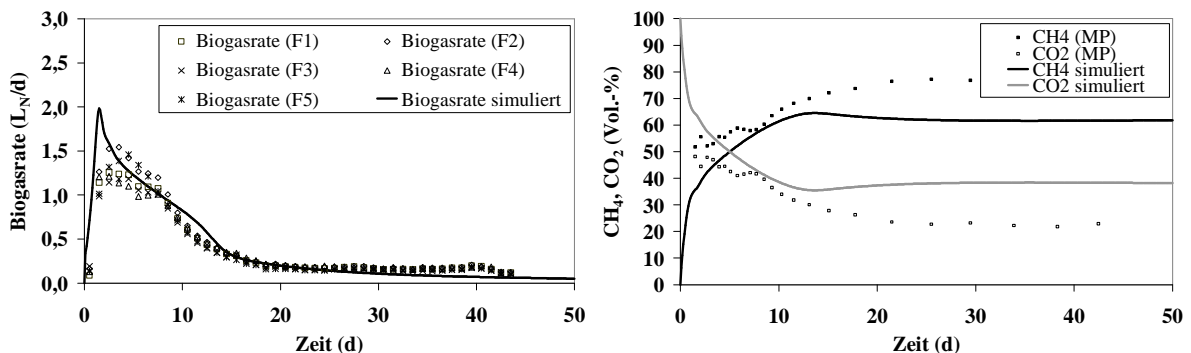
## 6.7.2 Simulationsergebnisse

Einführend sind auch hier die Biogasbildung und die Gasqualitäten der Batch-Ansätze in folgender Abbildung 42 dargestellt.

### V010a – Batch-Ansatz Basissubstrat+Wasser+Maissilage



### V010b – Batch-Ansatz Basissubstrat+Wasser+Grassilage



### V010c – Batch-Ansatz Basissubstrat+Wasser+Rapsöl

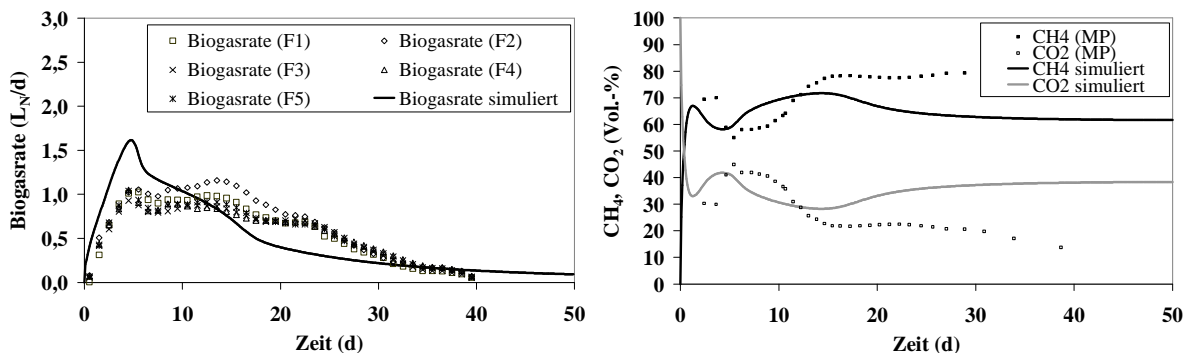


Abbildung 42: Messdaten und Simulationsergebnisse zur Biogasrate (links) und Gasqualität (rechts) während der Batch-Versuche V010a (oben), V010b (Mitte) und V010c (unten)

Es ist zu erkennen, dass der dynamische Verlauf der Gasbildung im Batchansatz sehr gut nachgebildet wird, jedoch bei der Variante 10c mit Rapsöl zu Beginn im Vergleich zu den Messdaten etwas zuviel entstehendes Gas simuliert wird und im weiteren Versuchsverlauf demzufolge etwas zu wenig. Weiter oben wurde bereits die Entmischung von Rapsöl in den ungerührten Batch-Fermentern angesprochen, welches im Gegensatz zu einem – wie in der Simulation vorausgesetztem – voll durchmischten Fermenter zu einer geringeren Angriffsfläche und damit einer langsameren Abbauleistung führt. Die simulierten Gasqualitäten verlaufen in ihrer prinzipiellen Form (auch bei Variante 10c – Rapsöl) richtig, jedoch erreichen sie nie die hohen Gehalte der gemessenen Werte. Dieses kann damit zusammenhängen, dass mit fortschreitender Versuchsdauer im 2L-Batch-Versuch – im Gegensatz zu den quasi-kontinuierlichen Versuchen in den 36L-Fermentern – die Gasproduktion gegen 0 strebt. Dieses führt zu längeren Messintervallen, da der Gasbeutel nur bei Füllung mit 4L für eine Messung geleert werden konnte. Hierdurch stieg der Sauerstoffgehalt in der Gasmessung gegen Ende des Versuchverlaufs an, was auf kleine Undichtigkeiten oder Diffusionen schließen lässt. Die Unsicherheit der dargestellten Messwerte, die sich aus der Korrektur nach Gleichung 38 ergeben, erhöht sich somit.

Auffallend ist, dass im Gegensatz zu den quasikontinuierlichen Versuchen die Werte zur Verdaulichkeit des Basissubstrates, und hier insbesondere der Rohfaser, erhöht werden mussten (vgl. Tab. 25/Tab. 36). Dies wird in Abbildung 43 verdeutlicht.

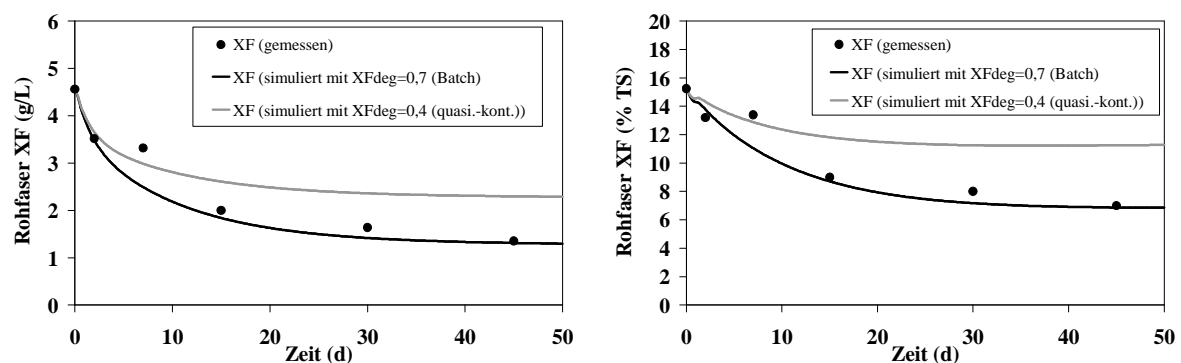


Abbildung 43: Abbau von Rohfaser mit der direkt am Batch-Versuche kalibrierten Verdaulichkeit im Gegensatz zur Verwendung der im quasikontinuierlichen Versuch ermittelten Verdaulichkeit am Beispiel von Versuch V10a

Hieraus lässt sich schließen, dass, wenn es keine weitere Zufuhr leicht verdaulicher Anteile gibt, die enthaltenen Bakterien in der Lage sind sich auf schwerer abbaubare Gerüstsubstanzen umzustellen.

Ein weiterer auffälliger Aspekt bei Betrachtung der Analyseergebnisse zur ADL-Fraktion in den Batch-Ansätzen ist, dass bei den Varianten mit Maissilage und Grassilage ein Abbau von ca. 30 % stattfindet, bei der Variante mit Rapsöl jedoch nicht (Abb. 44).

Rapsöl selbst enthält keine Gerüstsubstanzen (vgl. Abb. 46). Somit stammen die enthaltenen, nicht weiter abbaubaren ADL-Fractionen aus dem Basissubstrat, welches im Pilotfermenter bereits einem Abbau unterlag. Wird dieses für die Varianten mit den Silagen ebenfalls unterstellt, folgt hieraus, dass Teile der mittels der ADL-Analyse erfassten Substratanteile verdaulich sind, ADL also nicht grundsätzlich zu 100 % als unverdaulich anzusehen ist.

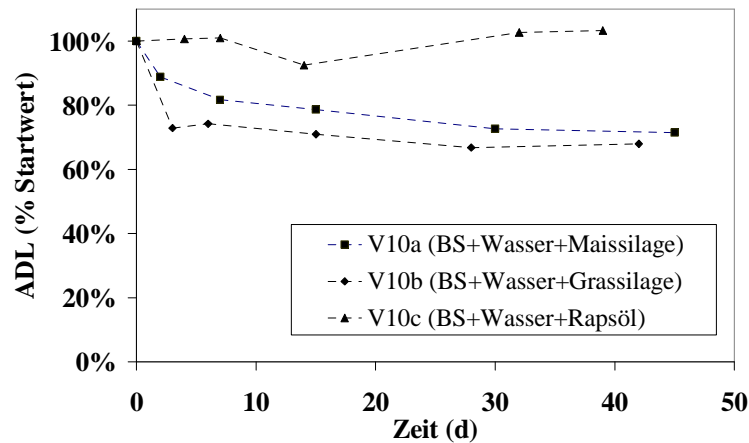


Abbildung 44: Abbau von ADL während der Batch-Versuche V10a-c im relativen Vergleich

Auch die Batch-Versuche eignen sich besonders zur Konsistenzprüfung des entwickelten Modells sowie dessen Implementation, da es außer den initialen Startbedingungen keine weitere Zufuhr an Substrat gibt. Dieses wird abschließend in Abbildung 45 am Beispiel des Versuchs V10a verdeutlicht.

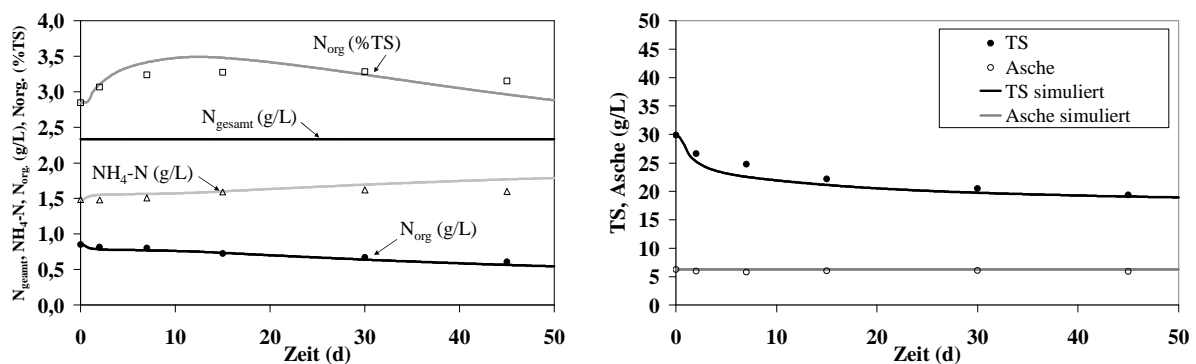


Abbildung 45:  $N_{org}$ ,  $NH_4$  und  $N_{gesamt}$  (links, simulierte Werte mit durchgezogener Linie) und TS- und Aschekonzentration (rechts) im Batch-Ansatz am Beispiel von Versuch V10a

Die linke Abbildung zeigt, dass der organische N-Gehalt kontinuierlich sinkt, da die im Substrat enthaltenen Proteine nach und nach abgebaut werden und keine neuen verdaulichen Proteine in Form von Substrat hinzugefügt werden. Dementsprechend steigt die anorganische  $NH_4-N$ -Konzentration an. Sowohl die Messdaten als auch die simulierte Werte zeigen, dass der Anteil des organischen Stickstoffs an der Trockensubstanz zuerst ansteigt und dann wieder abfällt. Dies liegt daran, dass nach Versuchsstart mineralisierter N zum Aufbau der mikrobiellen Biomasse verwendet wird und damit wieder organisch gebunden wird, wodurch sich der im relativen Vergleich zu den anderen Fraktionen höhere Anteil ergibt. Der gesamte simulierte Stickstoff im System bleibt jedoch konstant, was die Konsistenz der erstellten Implementation bestätigt.

Im rechten Bild ist zu sehen, dass die Trockensubstanz im Fermenter durch den Abbau der verdaulichen organischen Substanz abnimmt. Sowohl in den Messwerten als auch in den simulierte Werte ergibt sich ein konstanter Aschegehalt, da keine weiteren mineralischen Anteile zugegeben werden und auch keine mineralischen Anteile das System mit dem Gas verlassen. Während auch hier die simulierte Werte so auf eine konsistente Implementation schließen lassen, unterstreichen die Messergebnisse die Plausibilität der TS- und OTS-

Analytik, da sich aus diesen beiden sich im Verlauf jeweils verändernden Größen berechnet die konstant bleibende Aschekonzentration ergibt.

Eine umfassende Darstellung der Mess- und Simulationsergebnisse dieser Versuche ist in den Anhängen V10a (Tab. 69, Abb. 109-115), V10b (Tab. 70, Abb. 116-122) und V10c (Tab. 71, Abb. 123-129) dargestellt.

## 6.8 Zusammenfassung Gasausbeuten

Die drei zu testenden Substrate wurden aufgrund ihrer unterschiedlichen Zusammensetzung gewählt: Maissilage enthält viel Stärke und ist somit ein kohlenhydratbetontes Substrat, Grassilage ist vergleichsweise proteinreich und Rapsöl ist wasserfrei und besteht fast ausschließlich aus Rohfett (Abb. 46, links).

Die Substrate unterscheiden sich außerdem bzgl. ihres Gehaltes an pflanzlichen Gerüstsubstanzen: Während Rapsöl frei von Gerüstsubstanzen ist, enthält die eingesetzte Grassilage die höchsten Gehalte (Abb. 46, rechts).

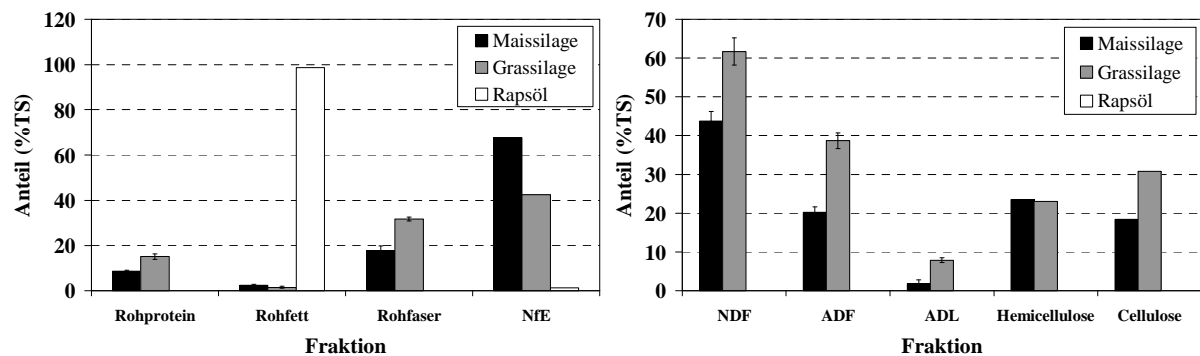


Abbildung 46: Ergebnisse der Weender Analysen (links) und van Soest-Fractionen (rechts) der eingesetzten Co-Substrate Maissilage, Grassilage und Rapsöl

Um die Gasbildung der Substrate bei der Co-Fermentation im quasi-kontinuierlichen Verfahren zu bestimmen, wurden parallel eine Nullvariante (Basissubstrat und Wasser) und eine Versuchsvariante (Basissubstrat+Testsubstrat) betrieben (vgl. Kap. 5.4.2). Abbildung 47 zeigt die Biogasraten des betreffenden Versuchsabschnittes am Beispiel des Versuchs mit Maissilage (V01/V02).

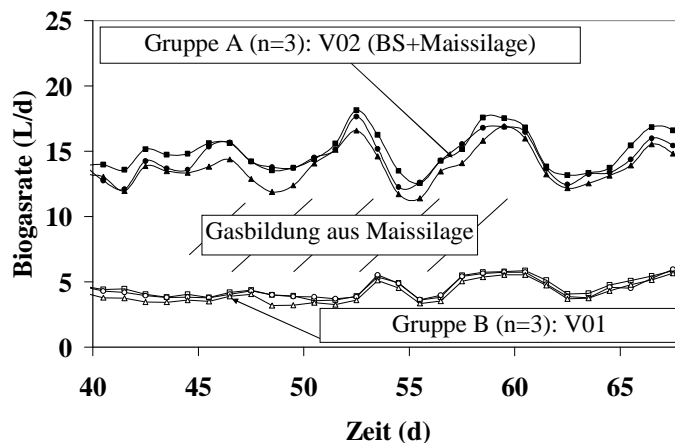


Abbildung 47: Ermittlung der Gasbildung aus Maissilage als Co-Substrat aus den Biogasraten bei eingependelter Gasproduktion während der Versuche V01 und V02

Tabelle 37 fasst die Gasausbeuten und Methangehalte der im quasi-kontinuierlichen Durchflussverfahren getesteten Substrate zusammen.

Tabelle 37: Übersicht zu den Gasausbeuten und Methangehalten der in den Versuchen V01-V06 eingesetzten Substrate

	<b>Gasausbeute (L<sub>N</sub>/kg OTS)</b>	<b>Methanausbeute (L<sub>N</sub>/kg OTS)</b>	<b>Methangehalt (%)</b>
Basissubstrat V01	141 ± 6 (± 4,5 %)	92 ± 3 (± 3,5 %)	65,2 %
Basissubstrat V03	166 ± 2 (± 1,4 %)	102 ± 2 (± 1,9 %)	61,4 %
Basissubstrat V05	156 ± 6 (± 4,0 %)	99 ± 4 (± 3,9 %)	63,5 %
Maissilage	671 ± 43 (± 6,4 %)	359 ± 25 (± 6,9 %)	53,5 %
Grassilage	558 ± 39 (± 6,9 %)	302 ± 22 (± 7,5 %)	54,1 %
Rapsöl	1042 ± 31 (± 3,3 %)	737 ± 22 (± 3,0 %)	70,7 %

Es zeigt sich, dass die Gasausbeuten des Basissubstrates erwartungsgemäß vergleichsweise gering sind, da es sich um bereits vergorenes Material aus dem Pilotfermenter handelt und der Anteil leicht verdaulicher Stoffe schon deutlich reduziert ist (vgl. auch die im Versuch ermittelten Verdaulichkeiten im Vergleich zu den Substraten in Tabelle 42).

Der im quasi-kontinuierlichen Versuch ermittelte Wert für Maissilage als Co-Substrat liegt mit 671 L/kg OTS leicht über den als Planungsgrundlage angegebenen 650 L/kg OTS in den „Faustzahlen Biogas“ (KTBL, 2009). Die Grassilage hat eine deutlich geringere Gasausbeute. Dieses erscheint plausibel, da sie weniger leicht verdauliche Kohlenhydrate als Maissilage enthält und der Abbau durch vergleichsweise mehr pflanzliche Gerüstsubstanzen ADL, NDF und ADL erschwert ist (vgl. Abb. 46). Generell hat Rapsöl die höchste Gasausbeute, da es aus reinen, abbaubaren Fetten ohne schwer abbaubare Gerüstsubstanzen besteht. Außerdem tritt hier der höchste ermittelte Methangehalt auf. Dieser kann ebenfalls durch theoretische Betrachtungen mit der Formel nach BUSWELL oder BOYLE (vgl. Gl. 71) bestätigt werden, nach welcher die Methanisierung von langkettigen Fettsäuren zu hohen Gasausbeuten und Methangehalten führt (z. B. Palmitinsäure mit einem theoretischen Methangehalt von 72 %).

## 6.9 Zusammenfassung der „agriADM1“-Modell-Parameter

In den Simulationen wurden die stöchiometrischen Verteilungen und physikalisch-chemischen Parameter (vgl. Tabelle 57) unverändert übernommen. Dazu gibt Tabelle 38 abschließend den kalibrierten Parametersatz des hier entwickelten „agriADM1“ im Vergleich zu den vorgeschlagenen Initialwerten im ADM1 wieder, wobei nach Möglichkeit die ursprünglichen Werte weitgehend beibehalten wurden.

- Diese Tabellenwerte kommen in den Simulationen aller Versuche in dieser Arbeit zum Einsatz.
- Unterschiede zwischen den Versuchen gibt es lediglich in der Anpassung des Parameters  $K_{S,H_2}$  im Bereich von  $7 \cdot 10^{-6}$  kg CSB/m<sup>3</sup> (ADM1-Initialwert) bis  $3,0 \cdot 10^{-5}$  kg CSB/m<sup>3</sup> (im Versuch V09), um die simulierte H<sub>2</sub>-Konzentration der gemessenen Konzentration anzugleichen. Im Mittel ergibt sich über alle Versuche ein Wert von  $1,5 \cdot 10^{-5}$  kg CSB/m<sup>3</sup>, weshalb dieser Wert als Initialwert zur Verwendung im „agriADM1“ angegeben ist. H<sub>2</sub> gehört aufgrund der kleinen Molekülgröße und der

damit einhergehenden Fähigkeit zur Diffusion durch Materialien jedoch auch zu den schwerer messbaren und vergleichbaren Größen insbesondere bei verschiedenartigen Versuchsansätzen.

- Bei den Parametern zur pH-Inhibition gilt es zu beachten, dass diese im „agriADM1“ grundsätzlich zur 2-seitigen Inhibition verwendet werden, während im ADM1 die 1-seitige Inhibition zugrunde liegt (vgl. hierzu auch Kap. 7.10).

Tabelle 38: Kalibrierter „agriADM1“-Parametersatz und ADM1-Initialwerte (Teil 1)

Parameter	Wert ADM1	Einheit	im ADM1 angegebene Variabilität	Wert „agriADM1“
<b>k<sub>dis</sub></b>	1,0	1/d	300 %	<b>0,1-10,0*</b>
<b>k<sub>hyd,ch</sub></b>	10	1/d	100 %	<b>10</b>
<b>k<sub>hyd,pr</sub></b>	10	1/d	100 %	<b>8</b>
<b>k<sub>hyd,li</sub></b>	10	1/d	300 %	<b>6</b>
<b>K<sub>S,IN</sub></b>	0,0001	kmol N/m <sup>3</sup>	30 %	<b>0,0001</b>
<b>K<sub>S,su</sub></b>	0,5	kg CSB/m <sup>3</sup>	100 %	<b>0,5</b>
<b>K<sub>S,aa</sub></b>	0,3	kg CSB/m <sup>3</sup>	30 %	<b>0,3</b>
<b>K<sub>S,fa</sub></b>	0,4	kg CSB/m <sup>3</sup>	300 %	<b>0,4</b>
<b>K<sub>S,c4</sub></b>	0,2	kg CSB/m <sup>3</sup>	300 %	<b>0,3</b>
<b>K<sub>S,pro</sub></b>	0,1	kg CSB/m <sup>3</sup>	100 %	<b>0,3</b>
<b>K<sub>S,ac</sub></b>	0,15	kg CSB/m <sup>3</sup>	100 %	<b>0,2</b>
<b>K<sub>S,acetox</sub></b>	---	kg CSB/m <sup>3</sup>	---	<b>0,5</b>
<b>K<sub>S,h2</sub></b>	7,0*10 <sup>-6</sup>	kg CSB/m <sup>3</sup>	100 %	<b>1,5*10<sup>-5</sup></b>
<b>K<sub>I,h2fa</sub></b>	5,0*10 <sup>-6</sup>	kg CSB/m <sup>3</sup>	30 %	<b>5,0*10<sup>-6</sup></b>
<b>K<sub>I,h2c4</sub></b>	1,0*10 <sup>-5</sup>	kg CSB/m <sup>3</sup>	30 %	<b>1,0*10<sup>-5</sup></b>
<b>K<sub>I,h2pro</sub></b>	3,5*10 <sup>-6</sup>	kg CSB/m <sup>3</sup>	30 %	<b>3,5*10<sup>-6</sup></b>
<b>K<sub>I,nh3</sub></b>	0,0018	kg CSB/m <sup>3</sup>	30 %	<b>0,0018</b>
<b>k<sub>m,su</sub></b>	30	kg CSB/(kg CSB·d)	100 %	<b>30</b>
<b>k<sub>m,aa</sub></b>	50	kg CSB/(kg CSB·d)	100 %	<b>50</b>
<b>k<sub>m,fa</sub></b>	6	kg CSB/(kg CSB·d)	300 %	<b>10</b>
<b>k<sub>m,c4</sub></b>	20	kg CSB/(kg CSB·d)	100 %	<b>20</b>
<b>k<sub>m,pro</sub></b>	13	kg CSB/(kg CSB·d)	100 %	<b>13</b>
<b>k<sub>m,ac</sub></b>	8	kg CSB/(kg CSB·d)	100 %	<b>8</b>
<b>k<sub>m,acetox</sub></b>	---	kg CSB/(kg CSB·d)	---	<b>10</b>
<b>k<sub>m,h2</sub></b>	35	kg CSB/(kg CSB·d)	100 %	<b>35</b>

Tabelle 39: Kalibrierter „agriADM1“-Parametersatz und ADM1-Initialwerte (Teil 2)

Parameter	Wert ADM1	Einheit	im ADM1 angegebene Variabilität	WERT „agriADM1“
<b>k<sub>dec,xsu</sub></b>	0,02	1/d	100 %	<b>0,02</b>
<b>k<sub>dec,xaa</sub></b>	0,02	1/d	100 %	<b>0,02</b>
<b>k<sub>dec,xfa</sub></b>	0,02	1/d	100 %	<b>0,02</b>
<b>k<sub>dec,xc4</sub></b>	0,02	1/d	100 %	<b>0,02</b>
<b>k<sub>dec,xpro</sub></b>	0,02	1/d	100 %	<b>0,02</b>
<b>k<sub>dec,xac</sub></b>	0,02	1/d	100 %	<b>0,02</b>
<b>k<sub>decx,acetox</sub></b>	---	1/d	---	<b>0,02</b>
<b>k<sub>dec,xh2</sub></b>	0,02	1/d	100 %	<b>0,02</b>
<b>Y<sub>su</sub></b>	0,10	kg CSB/kg CSB	30 %	<b>0,10</b>
<b>Y<sub>aa</sub></b>	0,08	kg CSB/kg CSB	30 %	<b>0,08</b>
<b>Y<sub>fa</sub></b>	0,06	kg CSB/kg CSB	30 %	<b>0,06</b>
<b>Y<sub>c4</sub></b>	0,06	kg CSB/kg CSB	30 %	<b>0,06</b>
<b>Y<sub>pro</sub></b>	0,04	kg CSB/kg CSB	30 %	<b>0,04</b>
<b>Y<sub>ac</sub></b>	0,05	kg CSB/kg CSB	30 %	<b>0,05</b>
<b>Y<sub>acetox</sub></b>	---	kg CSB/kg CSB	---	<b>0,05</b>
<b>Y<sub>h2</sub></b>	0,06	kg CSB/kg CSB	30 %	<b>0,06</b>
<b>pH<sub>ul,a</sub></b>	5,5 <sup>**</sup>	-	100 %	<b>7,0<sup>***</sup></b>
<b>pH<sub>ll,a</sub></b>	4,0 <sup>**</sup>	-	100 %	<b>5,0<sup>***</sup></b>
<b>pH<sub>ul,fa</sub></b>	---	-	---	<b>8,0<sup>***</sup></b>
<b>pH<sub>ll,fa</sub></b>	---	-	---	<b>6,0<sup>***</sup></b>
<b>pH<sub>ul,pro</sub></b>	---	-	---	<b>8,0<sup>***</sup></b>
<b>pH<sub>ll,pro</sub></b>	---	-	---	<b>6,8<sup>***</sup></b>
<b>pH<sub>ul,ac</sub></b>	7,0 <sup>**</sup>	-	30 %	<b>8,0<sup>***</sup></b>
<b>pH<sub>ll,ac</sub></b>	6,0 <sup>**</sup>	-	30 %	<b>6,5<sup>***</sup></b>
<b>pH<sub>ul,acetox</sub></b>	---	-	---	<b>6,8<sup>***</sup></b>
<b>pH<sub>ll,acetox</sub></b>	---	-	---	<b>5,5<sup>***</sup></b>
<b>pH<sub>ul,h2</sub></b>	6,0 <sup>**</sup>	-	300 %	<b>6,8<sup>***</sup></b>
<b>pH<sub>ll,h2</sub></b>	5,0 <sup>**</sup>	-	100 %	<b>5,5<sup>***</sup></b>

\* substratabhängig, siehe Kapitel 7.5

\*\* das ADM1 schlägt Initialwerte für die einseitige pH-Inhibition vor

\*\*\* im „agriADM1“ wird grundsätzlich die beidseitige pH-Inhibition verwendet

Der ermittelte Parametersatz ist aufgrund der geänderten Methodik (Tabelle 51) nur schwer mit anderen Arbeiten aus dem Bereich der Anwendung und Anpassung des ADM1 auf lanwirtschaftliche Substrate (z.B. SCHÖN (2009), LÜBKEN (2009), KOCH (2010)) zu vergleichen.



## 7 Diskussion und Schlussfolgerungen

Im Folgenden wird auf wichtige Aspekte, Ergebnisse, durchgeführte Modelländerungen und deren Auswirkungen weiter eingegangen.

### 7.1 Zusammensetzung der mikrobiellen Biomasse

CHMIEL (2006) gibt den N-Gehalt von Bakterien mit 10-14 Prozent der Trockenmasse an. Dieses entspricht somit 62-88 % Proteinmasseanteil. Die Verfasser des ADM1 geben einen N-Gehalt von 0,007 kmol N/kg CSB Aminosäuren/Proteinen an. BLUMENSAAT UND KELLER (2004) verwenden einen Gehalt von 0,00625 kmol N/kg CSB Biomasse, was somit einem Proteinanteil von 90 % am Bakterien-Gesamt-CSB entspricht. SCHÖN (2009) rechnet mit einem Protein-N-Gehalt von 0,0072 kmol N/kg CSB und einem Bakterien-N-Gehalt von 0,0057 kmol N/kg CSB und somit einem Proteinanteil von ca. 80 % am Bakterien-Gesamt-CSB.

⇒ *Die Zusammensetzung der Biomasse wurde im Rahmen dieser Arbeit in Bezug auf die Masse mit 80 % Proteinen, 15 % Kohlenhydraten und 5 % Fett definiert.*

Dies entspricht dann einem N-Gehalt von etwa 13 Masseprozent und liegt somit ebenfalls innerhalb des oben angegebenen Bereiches.

### 7.2 Zerfall von Biomasse und C/N-Kreislauf

Ein Schwachpunkt bei der landwirtschaftlichen Anwendung im ADM1 ist, dass Biomasse in die Substrat-Zulaufvariable  $X_c$  zerfällt. Dieses hat Auswirkungen auf Gasbildung und auch C- und N-Bilanzen, da hier je nach Abweichung der Substrat-Zulaufzusammensetzung von der Biomasse-Zusammensetzung Ungleichgewichte entstehen. Gerade im landwirtschaftlichen Bereich, in welchem es aufgrund der pflanzlichen Gerüstsubstanzen einen hohen Anteil an inerten Material im Zulauf gibt, ist dieser Schwachpunkt zu beheben. Abbildung 48 zeigt den sich ergebenden Unterschied, wenn die Biomasse einerseits wie im ADM1 in  $X_c$  zerfällt und andererseits wenn die zerfallene mikrobielle Biomasse nach den Anpassungen im „agriADM1“ in einer eigenen Variablen  $X_{c,biom,dec}$  abgebildet wird.

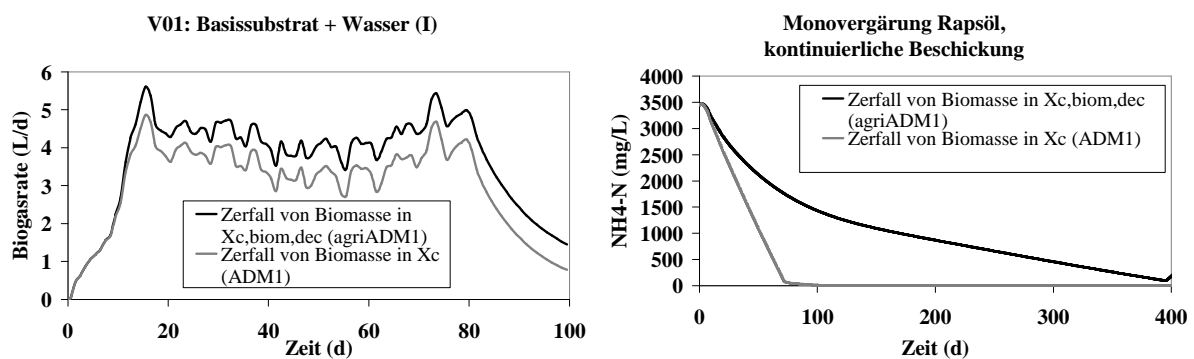


Abbildung 48: Unterschied der Rückführung von Biomasse in  $X_c$  (ADM1) und in eine neue, zusätzliche Variable  $X_{c,biom,dec}$  („agriADM1“) am Beispiel der Versuchsreihen V01 (links, Gasbildung) und V07 (rechts,  $NH_4-N$ -Konzentration)

Im linken Bild ist zu erkennen, dass am Beispiel von Basissubstrat (welches einen hohen Inertanteil hat, vgl. Tab 25) im Zulaufsubstrat zu einer deutlich geringeren simulierten Gasbildung bei sonst gleichbleibenden Parametern führt, falls die Biomasse nach ADM1 in  $X_c$  zerfällt.

Im Rahmen dieser Arbeit zerfällt die Biomasse ohne jeweils inerte Anteile der gebildeten Proteine, Kohlenhydrate und Fette zu unterstellen, d. h. die gebildete Biomasse ist ihrerseits wieder voll biologisch abbaubar. Im Rahmen der Stickstoffkorrektur nach WETT ET AL. (2006) zerfallen Bakterien mit einem inerten Anteil (8 %) in eine neue Zustandsvariable  $X_p$ . Allerdings zerfällt auch hier der nicht inerte Anteil gemäß der Verteilung von Kohlenhydraten, Proteinen und Fetten im Zulauf ( $X_c$ ). Die Rückführung erfolgt außerdem direkt in die hydrolysierbaren Zustandsvariablen  $X_{ch}$ ,  $X_{pr}$  und  $X_{li}$ , so dass bakterielle Biomasse nicht einem Desintegrationsprozess unterliegt. Dieser Ansatz von WETT ET AL. (2006) findet bei der Simulation des anaeroben Abbaus von landwirtschaftlichen Substraten in SCHOEN (2009), LÜBKEN (2009) und KOCH (2010) Anwendung.

Die Rückführung der mikrobiellen Biomasse in eine eigene Zustandsvariable  $X_{c,biom,dec}$  löst ebenfalls mögliche Inbalancen in der N-Bilanz auf, wie sie im ADM1 auftreten können (Abb. 49).

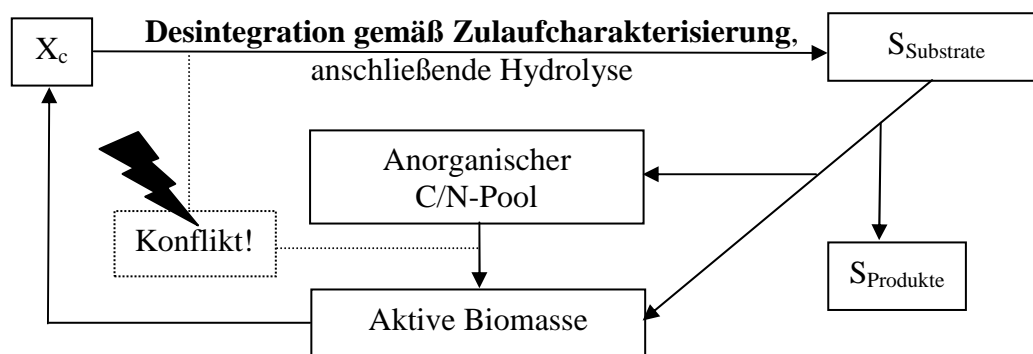


Abbildung 49: Schematischer C/N-Fluss im ADM1

Bakterien nehmen einen im Modell fest definierten C- und N-Anteil auf. Erfolgt die Rückführung zerfallener Biomasse in die partikuläre Substanz des Zulaufsubstrates  $X_c$ , so zerfällt auch der vormalige Biomasse CSB entsprechend dieser Fraktionierung, jedoch nicht nach den Anteilen bei der Aufnahme beim Wachstum. Hieraus ergibt sich aus rein theoretischen Überlegungen das Problem, dass z. B. bei Substraten, die keinen Stickstoff enthalten (wie Zucker und Rapsöl) Bakterien dem N-Pool zwar N entnehmen, aber bei einem Zerfall nach der Substratfraktionierung den aufgenommenen Stickstoff nicht wieder abgeben. Deshalb kann dabei die N-Bilanz nicht geschlossen sein und es kommt zu einem vorzeitigen N-Mangel im System.

Das rechte Bild in Abbildung 48 verdeutlicht diese Verschiebung in der N-Bilanz bei kontinuierlicher Vergärung von Rapsöl. Bakterien, die nach ADM1 vorher für ihr Wachstum Stickstoff aufgenommen haben, geben diesen nach dem ADM1 nicht wieder ab und dementsprechend geht dieser Stickstoff im System verloren. Anders hingegen ist der Verlauf in "agriADM1": Hier wird der Bakterien-Stickstoff wieder in der Menge zurückgeführt, wie er zuvor aufgenommen wurde. Die verbleibende Reduzierung der  $NH_4$ -Konzentration ist dann nur die Reduktion, die sich durch Ausspülung ergibt, da der Zulauf keinen Stickstoff enthält.

Dieses Problem wird in BLUMENSAAT UND KELLER (2004) gelöst, indem die Differenz zwischen dem C- und N-Gehalt des Zulaufs sowie der Biomasse nach den in Tabelle 40 angegebenen erweiterten stöchiometrischen Verteilungen bei den jeweiligen Zerfallprozessen der mikrobiellen Biomasse über den C/N-Pool ausgeglichen wird.

Tabelle 40: Stöchiometrische Verteilung mit C/N-Korrektur bei den Prozessen zum Zerfall von mikrobieller Biomasse (nach BLUMENSAAT & KELLER, 2004)

Zustandsvariable	Stöchiometrischer Faktor
$X_{\text{Bakteriengruppe}}$	-1
$X_{\text{c}}$	1
$S_{\text{IN}}$	$C_{\text{XB}} - C_{\text{XC}}$
$S_{\text{IC}}$	$N_{\text{XB}} - N_{\text{XC}}$

In der genannten Veröffentlichung werden dazu die in Tabelle 41 aufgeführten Werte herangezogen.

Tabelle 41: Ausgleich der C/N-Bilanz (nach BLUMENSAAT & KELLER, 2005)

Parameter	Beschreibung	Wert	Einheit
$C_{\text{XB}}$	Kohlenstoffgehalt der mikrobiellen Biomasse	0,03125	kmol C/kg CSB
$C_{\text{XC}}$	Kohlenstoffgehalt des partikulären Zulaufs	0,0279	kmol C/kg CSB
$N_{\text{XB}}$	Stickstoffgehalt der mikrobiellen Biomasse	0,00625	kmol N/kg CSB
$N_{\text{XC}}$	Stickstoffgehalt des partikulären Zulaufs	0,002	kmol N/kg CSB

Bei obiger Korrektur gilt es jedoch zu beachten, dass sich bei Substratänderung eine Änderung des Zulaufs ergibt und damit auch die entsprechenden Werte zur Korrektur der C- und N- Bilanz angepasst werden müssen. Wird dieses bei der praktischen Anwendung nicht berücksichtigt (z. B. aus Unwissen bei Übernahme fertiger Implementationen), können sich wiederum stark fehlerhafte Bilanzen und außerdem auch Auswirkungen auf den pH-Wert ergeben, da die Konzentrationen an anorganischen C und N über ihre Gleichgewichtsreaktionen auf den pH-Wert wirken (vgl. Tab. 7). Außerdem betrifft die Korrektur zur C-Bilanz über die anorganische C-Konzentration zusätzlich auch die simulierte Gasqualität.

Im „agriADM1“ wird diese Problematik der C- und N-Bilanz bereits aufgrund der geänderten Modellstruktur umgangen, da Biomasse in eine eigene Zustandsvariable zerfällt ( $X_{\text{c,biom,dec}}$ ) und somit unabhängig vom Zulauf ( $X_{\text{c,i}}$ ) ist. Abbildung 50 stellt dies im Vergleich dar. Biomasse zerfällt gemäß der festgelegten Zusammensetzung wieder in Kohlenhydrate, Proteine und Fette und somit werden wieder genau diejenigen C- und N-Mengen freigesetzt, welche vorher aufgenommen wurden (vgl. auch Kap. 5.7.3).

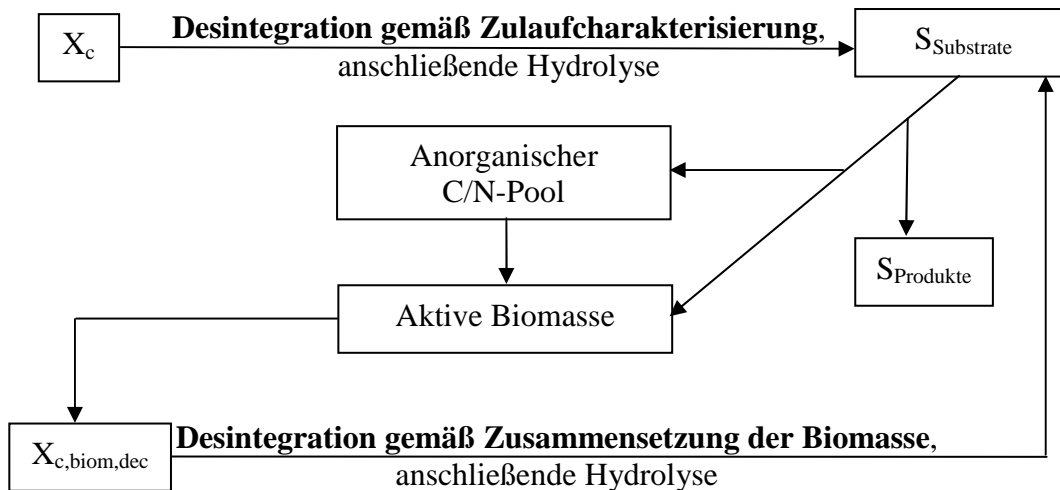


Abbildung 50: Schematischer C/N-Fluss im „agriADM1“

Die hier nicht benötigten - Werte für  $C_{XC}$  und  $N_{XC}$  müssen somit bei Substratwechseln auch nicht angepasst werden, da kein Bilanzfehler zwischen Zulauf und mikrobieller Biomasse entsteht. Anhand der einfach nachzuvollziehenden Versuche V09 (Monovergärung Zucker, vgl. Kap. 6.6.2) und V10a-c (Batch-Ansätze, vgl. Kap. 6.7.2) wurde bereits auf die Bilanzierung im „agriADM1“ eingegangen.

⇒ *Die Einführung einer neuen Zustandsvariablen zur Rückführung von zerfallener Biomasse löst die Problematik von zu geringen simulierten Gasflüssen im Bereich landwirtschaftlicher Substrate, die einen hohen Anteil nicht abbaubarer Substanzen haben. Außerdem ergibt sich eine schlüssige CSB-, C- und N-Bilanz ohne weitere notwendige Korrekturen.*

### 7.3 Mikrobielle Biomasse und acetatoxidierende Bakterien

Aus den Simulationsergebnissen der gebildeten Biomassen (vgl. Tab. 23) lässt sich ableiten, dass die acetoklastischen Methanbildner in landwirtschaftlichen Biogasreaktoren einen Anteil von ca. 10 % an den gesamten methanogenen Organismen haben. Dieses entspricht auch den neuesten mikrobiologischen Untersuchungsergebnissen aus landwirtschaftlichen Biogasanlagen (vgl. Abb. 51).

Aus Tabelle 23 in Kapitel 6.1.2 lässt sich ebenfalls ableiten, dass die methanogene Population einen Anteil von ca. 30 % an der gesamten mikrobiellen Biomasse hat. Dieser Fermenter wurde explizit zur Produktion aktiver Biomasse, welche an landwirtschaftliche Substrate adaptiert ist, zum Animpfen weiterer Fermenter betrieben. Dieser durch Simulation ermittelte Anteil der methanogenen Bakterien an der Gesamtpopulation entspricht somit auch im Rahmen des mikrobiellen Qualitätsindex von SCHERER ET. AL (2009b) einem sehr guten Zustand (vgl. Tab. 4).

⇒ *Durch Einführung der Gruppe der acetatoxidierenden Bakterien in das Modell entspricht das „agriADM1“ ebenfalls aktuellen mikrobiologischen Untersuchungsergebnissen an landwirtschaftlichen Biogasanlagen.*

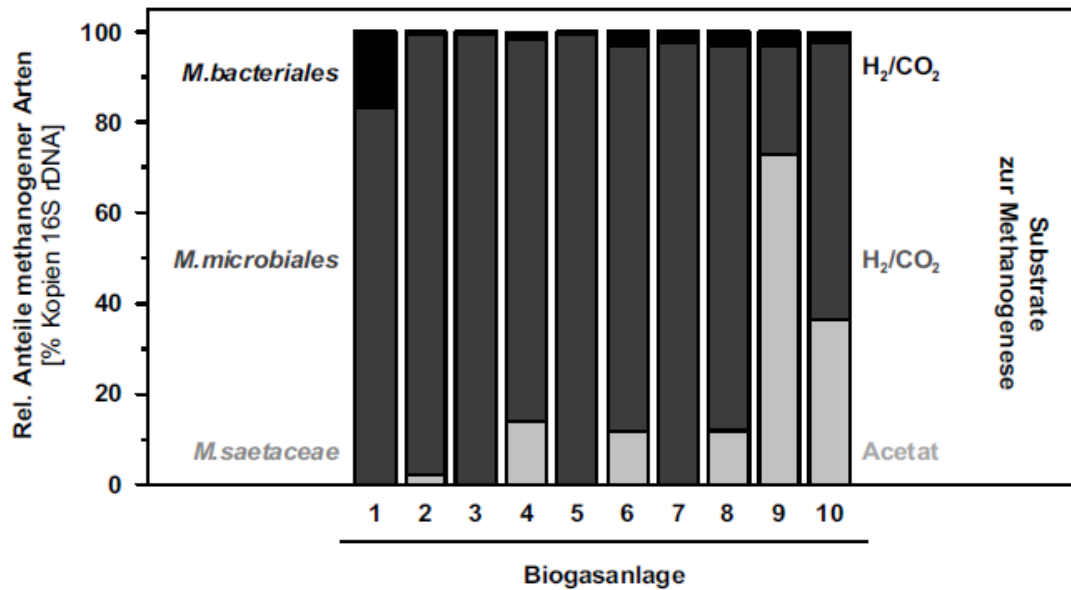


Abbildung 51: Nachweis methanogener Archaea in landwirtschaftlichen Biogasanlagen in der Vergärung von nachwachsenden Rohstoffen (KLOCKE ET AL., 2009)

#### 7.4 N-Inhibition

Im ADM1 entstehen bei Anwendung im landwirtschaftlichen Bereich schnell Probleme bei der N-Inhibition der acetoklastischen Methanogene, da die N-Gehalte in landwirtschaftlichen Fermentern vergleichsweise hoch sind (siehe Kap. 1). Insbesondere die Simulation über längere Zeiträume ist kritisch, da die acetoklastischen Bakterien aufgrund der N-Inhibition kaum wachsen, ausgespült werden und außerdem dem Zerfall unterliegen. Da dieses die einzige Gruppe im ADM1 ist, die Acetat verwertet, akkumuliert sich Acetat als Folge des Fehlens dieser Organismen. Die Inhibition kann in diesen Fällen umgangen werden, indem der Wert der Inhibitionskonstante  $K_{I,NH_3}$  entsprechend heraufgesetzt wird und die rechnerische Inhibition somit dann geringer ausfällt bzw. unberücksichtigt bleibt.

Mit Einführung der in landwirtschaftlichen Versuchsfermentern dominanten acetat-oxidierenden Organismen (KARAKASHEV ET AL., 2006) in das „agriADM1“ existiert nun eine weitere acetatverwertende Gruppe. Der im ADM1 angegebene Initialwert für die Inhibitionskonstante  $K_{I,NH_3}$  der acetoklastischen Organismen in Höhe von 0,0018 konnte somit unverändert beibehalten und bestätigt werden. Die dann auftretende Hemmung führt zu dem oben beschriebenen geringen Anteil der acetoklastischen Methanogenen an der gesamten methanogenen Population in landwirtschaftlichen Biogasanlagen einerseits, und andererseits wird einer Akkumulation an Acetat entgegengewirkt.

⇒ *Das Problem der durch die im landwirtschaftlichen Bereich hohen  $NH_4$ -N-Werte auftretenden N-Inhibition acetoklastischer Methanogene wird durch die Einbindung der acetatoxidierenden Organismen gelöst.*

## 7.5 Desintegration und Verdaulichkeiten

Die Einstellung der Verdaulichkeitsparameter ( $f_{XF,deg}$ ,  $f_{XX,deg}$ ,  $f_{XL,deg}$  und  $f_{XP,deg}$ ) der zugeführten Substrate hat einen Einfluss auf die Höhe der im Gärsubstrat vorliegenden Stoffgruppen der Weender Fraktionen, deren Anteil an der Trockensubstanz (und damit auch deren relatives Verhältnis zueinander) sowie direkt auf die Biogasbildung. Abbildung 52 veranschaulicht diese Zusammenhänge am Beispiel der N-freien Extraktstoffe (XX) während des Versuchs V03. Im Vergleich zur kalibrierten Verdaulichkeit  $f_{XX,deg}$  in Höhe von 0,2 wurde dieser Wert einerseits verdoppelt und andererseits halbiert und die entsprechenden Simulationsergebnisse im Vergleich dargestellt.

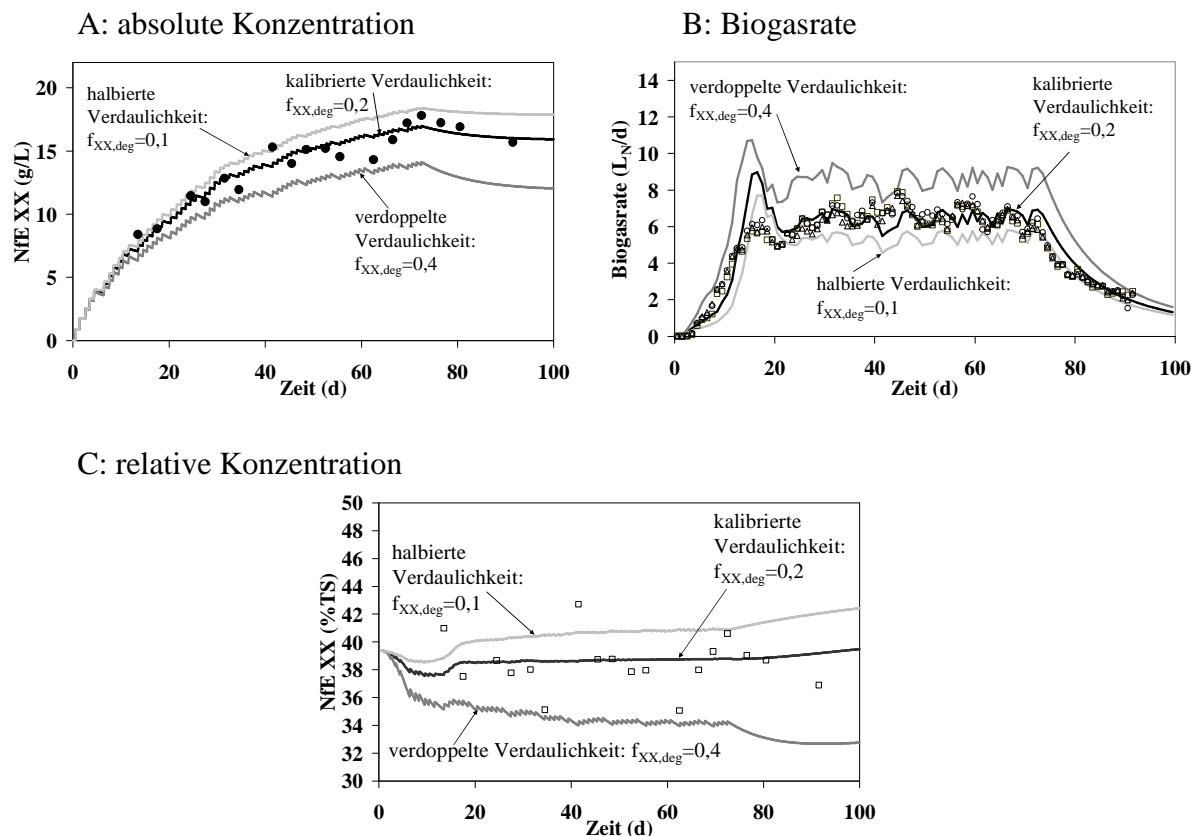


Abbildung 52: Einfluss des Parameters zur Verdaulichkeit einer Weender Komponente des Zulaufsubstrates auf den absoluten Gehalt (A) im Gärsubstrat, die Biogasrate (B) und relativen Anteil an der TS (C) am Beispiel der Komponente „N-freie Extraktstoffe“ im Versuch V03 (Basissubstrat+Wasser (II))

Es ist zu erkennen, dass die erhöhte Verdaulichkeit  $f_{XX,deg}$  die Biogasrate steigen lässt (Bild B), da mehr Substrat umgesetzt wird und der Inertanteil ( $1-f_{XX,deg}$ ) geringer wird. Dementsprechend sinkt bei der erhöhten Verdaulichkeit der absolute Gehalt N-freier Extraktstoffe im Gärsubstrat (Bild A), da ein höherer Anteil zu Gas umgesetzt wird und sich die verbleibenden Anteile auf einem niedrigeren Niveau befinden. Auch sinkt dadurch die gesamte verbleibende Trockensubstanz und der relative Anteil der N-freien Extraktstoffe an der gesamten TS (Bild C). Dieses bedeutet aber auch, dass sich dadurch gleichzeitig die Anteile der anderen Weender Komponenten an der Trockensubstanz entsprechend erhöhen. Beim Herabsetzen der Verdaulichkeitsparameter verhalten sich diese Zusammenhänge genau umgekehrt (vgl. Abbildung 52).

⇒ *Die Kalibrierung der Verdaulichkeitsparameter innerhalb eines Versuches darf nicht allein anhand der Messdaten zur Konzentration der entsprechenden Stoffgruppe im Gärsubstrat erfolgen, sondern auch im Hinblick auf die Gasproduktion, Anteile an der Trockensubstanz und die Anteile der anderen Komponenten an der Trockensubstanz.*

Außerdem sollten sich die so durch Kalibrierung erhaltenen Werte im Vergleich zu den Werten anderer Substrate plausibel verhalten. Tabelle 42 zeigt zusammenfassend die kalibrierten Verdaulichkeitsparameter der verwendeten Substrate.

Tabelle 42: Kalibrierte Substratparameter zur Verdaulichkeit und Desintegrationskonstanten im Überblick

Parameter	Einheit	Gülle	TMR	BS I	BS II	BS III	MS	GS	RÖ
$f_{XF,deg,i}$	-	0,3	0,7	0,4	0,5	0,5	0,8	0,7	0,0*
$f_{XX,deg,i}$	-	0,3	0,7	0,2	0,25	0,25	0,9	0,7	0,9
$f_{XL,deg,i}$	-	0,8	0,7	0,4	0,4	0,4	0,8	0,7	0,9
$f_{XP,deg,i}$	-	0,6	0,6	0,1	0,1	0,1	0,9	0,8	0,0*

\* irrelevant, da Stoffgruppe nicht in Rapsöl enthalten; BS=Basissubstrat, MS=Maissilage, GS=Grassilage, RÖ=Rapsöl

Es ist zu erkennen, dass die kalibrierten Parameter zur Verdaulichkeit für das Basissubstrat über alle drei Versuchszeiträume fast gleich sind, obwohl sich der TS-Gehalt geändert hat. Die Verdaulichkeiten von frischen Substraten sind deutlich höher als die des Basissubstrates, da das Basissubstrat ja seinerseits bereits vergorenes Material aus dem Pilotfermenter ist und somit leicht verdauliche Substanzen reduziert sind und sich schwer verdauliche Anteile (z. B. Lignin und pflanzliche Gerüstsubstanzen) angereichert haben. Die Werte der Gülle liegen zwischen denen von Basissubstrat und pflanzlicher Frischmasse und die Werte von TMR zwischen denen von Maissilage und Grassilage. Dies ist ebenfalls plausibel, da TMR überwiegend aus Maissilage und Grassilage besteht. Rapsöl enthält keine pflanzlichen Gerüstsubstanzen, ist hochverdaulich und hat dementsprechend die höchsten Werte. Tabelle 43 stellt die Verdaulichkeiten der verwendeten Testsubstrate denen der DLG-Futterwerttabelle für Wiederkäuer (DLG, 1997) gegenüber.

Tabelle 43: Anhand der Versuche geschätzte Verdaulichkeiten im Vergleich zu DLG-Futterwerttabellewerten

Parameter	Einheit	MS	GS	RÖ	MS	GS	RÖ	MS	GS	RÖ
		<b>in den Versuchen V01-V06 ermittelt / geschätzt</b>			<b>DLG Futterwerttabelle für Wiederkäuer</b>			<b>Versuch im Vergleich zur Futterwerttabelle</b>		
$f_{XF,deg,i}$	-	0,8	0,7	0,0*	0,63	0,63	0,00*	+27 %	+11 %	-*
$f_{XX,deg,i}$	-	0,9	0,7	0,9	0,78	0,69	0,00*	+15 %	+1 %	-*
$f_{XL,deg,i}$	-	0,8	0,7	0,9	0,79	0,65	0,96	+1 %	+8 %	-6 %
$f_{XP,deg,i}$	-	0,9	0,8	0,0*	0,56	0,78	0,00*	+61 %	+3 %	-*

\* irrelevant, da Stoffgruppe nicht in Rapsöl enthalten; BS=Basissubstrat, MS=Maissilage, GS=Grassilage, RÖ=Rapsöl

Es zeigt sich, dass die ermittelten Verdaulichkeiten im quasikontinuierlichen Biogas-Test höher sind, als die in der Futterwerttabelle angegebenen Werte. Dieses deckt sich mit Angaben aus der Praxis, bei denen die tatsächliche Gasausbeute in einem Bereich von 10-15 % um den errechneten Wert schwankt, tendenziell aber etwas höher liegt. Dieser Unterschied kann darin begründet liegen, dass die Verweilzeit in einem Fermenter deutlich

höher ist als in einem Rindermagen und somit auch insbesondere in Hungerphasen die Rohfaserfraktion vergleichsweise stärker abgebaut wird (vgl auch Kap. 6.7.2).

⇒ *Die in landwirtschaftlichen Biogasanlagen ermittelte Verdaulichkeit ist höher als jene in Tabellen für Wiederkäuer angegebene Verdaulichkeit. Initialwerte, die auf Basis von Futterwerttabellen stammen, können somit aufgerundet werden. Anhand der hier an lediglich 3 Substraten im quasi-kontinuierlichen Durchflussbetrieb ermittelten Versuche empfiehlt sich nach Tabelle 43 auch eine Erhöhung der Verdaulichkeit von Rohfaser um 20 %, von NfE um 10 %, von Rohfett um 0 % und von Rohprotein um 10 %.*

Die Desintegration ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt beim anaeroben Abbau komplexer organischer Substanzen. Niedrige Desintegrationskonstanten führen zu niedrigeren Biogasraten, da Materialanteile ausgespült werden, bevor diese hydrolysiert werden können. Die folgende Tabelle zeigt die anhand der Versuche ermittelten Werte der Desintegrationskonstanten der eingesetzten Substrate im Überblick.

Tabelle 44: Ermittelte Desintegrationskonstanten im Überblick

Parameter	Einheit	Gülle	TMR	BS I	BS II	BS III	MS	GS	RÖ
$k_{dis}$	1/d	0,3	0,7	0,1	0,1	0,1	0,7	0,5	0,6

TMR=Total Mixed Ration, BS=Basissubstrat, MS=Maissilage, GS=Grassilage, RÖ=Rapsöl

Die Desintegrationskonstanten des Basissubstrates liegen mit jeweils 0,1 am niedrigsten. Auch hier gilt, dass das Basissubstrat Gärrest aus dem Pilotfermenter ist und somit die leichtverdaulichen Anteile bereits dort verwertet wurden. Der Gehalt an pflanzlichen Gerüstsubstanzen ist höher und diese müssen erst aufgeschlossen werden, bis weitere verdauliche Anteile freigesetzt werden. Dementsprechend erfolgt hier die Desintegration der partikulären Substanz am langsamsten. Am höchsten sind die Werte von Maissilage und TMR, die in Form von Kornanteilen und schnell verfügbaren Kohlenhydraten und dementsprechend geringeren Anteilen pflanzlicher Gerüstsubstanzen schneller desintegrieren. Somit ist es auch plausibel, dass Gülle mit einem Wert von 0,3 dazwischen liegt, da diese bereits teilweise umgesetzt durch den Rindermagen entspricht, bevor sie im Pilotfermenter zum Basissubstrat weitervergoren wird und sich dann die schwerverdaulichen Anteile anreichern. Der Wert der Grassilage ist vergleichsweise niedriger als der von Maissilage, jedoch enthält die eingesetzte Grassilage auch die höchsten Anteile an Gerüstsubstanzen (vgl. auch Abb. 46). Koch (2010) ermittelte für Grassilage einen Wert für  $k_{dis}$  in Höhe von 0,6. Lübken (2007, 2010) verzichtet auf die Desintegration von Maissilage und fraktioniert den abbaubaren Teil des Zulaufs direkt in die hydrolysierbaren Zustandsvariablen.

Tabelle 44 lässt auch erkennen, dass die Desintegrationskonstante umso niedriger ist, je höher der Anteil an Gerüstsubstanzen ist. Dazu stellt Abbildung 53 den Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Lignin+Zellulose und dem über die Versuche kalibrierten Werte dar.



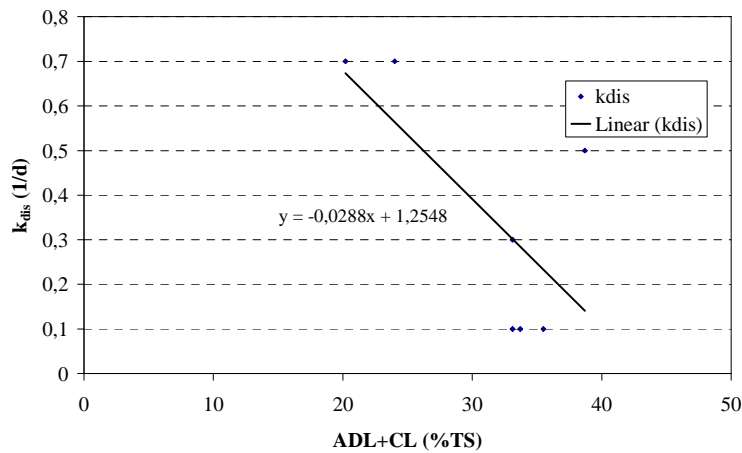


Abbildung 53: Abschätzung der Desintegrationskonstanten landwirtschaftlicher Substrate in Abhängigkeit der Gerüstsubstanzen ADL und Zellulose (CL)

⇒ *Für Simulationen mit weiteren Substraten lassen sich Initialwerte für die Desintegrationskonstante mit der in Abbildung 53 angegebenen Formel abschätzen, oder es kann eine Einordnung je nach Substratart anhand Tabelle 44 erfolgen.*

## 7.6 Letalität

Sowohl beim Herauspumpen des Basissubstrates aus dem Pilotfermenter als auch dem nachfolgenden Umfüllen und Versetzen mit frischem Substrat zur Befüllung der kleineren Fermenter kommt das Basissubstrat mit Luft-Sauerstoff in Kontakt. Bereits geringe Mengen an Sauerstoff reichen aus, um obligat anaerobe Bakterien abzutöten (MUNK, 2008). Daher erfolgt hier eine Reduktion dieser Biomassegruppen. Entsprechend erhöht ist dann der Anteil der inaktiven Biomasse  $X_{c,biom,dec}$  (Tab. 23), so dass die gesamte bakterielle Biomasse konstant bleibt. Die Tabelle 45 zeigt dieses am Beispiel einer Inaktivierung von 30 % der strikt anaeroben Gruppen ausgehend von den in Tabelle 23 dargestellten Biomassekonzentrationen, die sich bei der Simulation des Betriebes der Pilotanlage zur Bereitstellung des Basissubstrates ergeben.

Tabelle 45: Beispiel für die Inaktivierung obligat anaerober Bakterien im Basissubstrat nach Luftsauerstoffkontakt

Variable	Bakteriengruppe	Biom.-konz. im Fermenter kg CSB/m <sup>3</sup>	Inaktivierung bei Umfüllung	Biom.-konz. im Basissubstrat als Zulauf kg COD / m <sup>3</sup>
$X_{ac}$	Acetogenotrophe Metahonegene	0,22 ( 3,0 %)	30 %	0,154 ( 2,1 %)
$X_{acetox}$	Acetatoxidierende Organismen	0,93 (12,7 %)	30 %	0,651 ( 8,9 %)
$X_{h2}$	Hydrogenotrophe Methanogene	2,06 (28,1 %)	30 %	1,442 (19,6 %)
$X_{c,biom,dec}$	Inaktive Biomasse	0,14 ( 1,9 %)	-	1,103 (15,0 %)
	<b>Summe</b>	<b>3,35 (45,6 %)</b>	<b>-</b>	<b>3,35 (45,6 %)</b>

Aufbauend darauf zeigen die einzelnen Bilder in Abbildung 54 den Einfluss der Inaktivierung von obligat anaeroben Mikroorganismen im Basissubstrat auf den Gärverlauf bei verschiedenen Inaktivierungsraten sowohl im Batch-Ansatz (links) als auch im quasi-kontinuierlichen Betrieb (rechts).

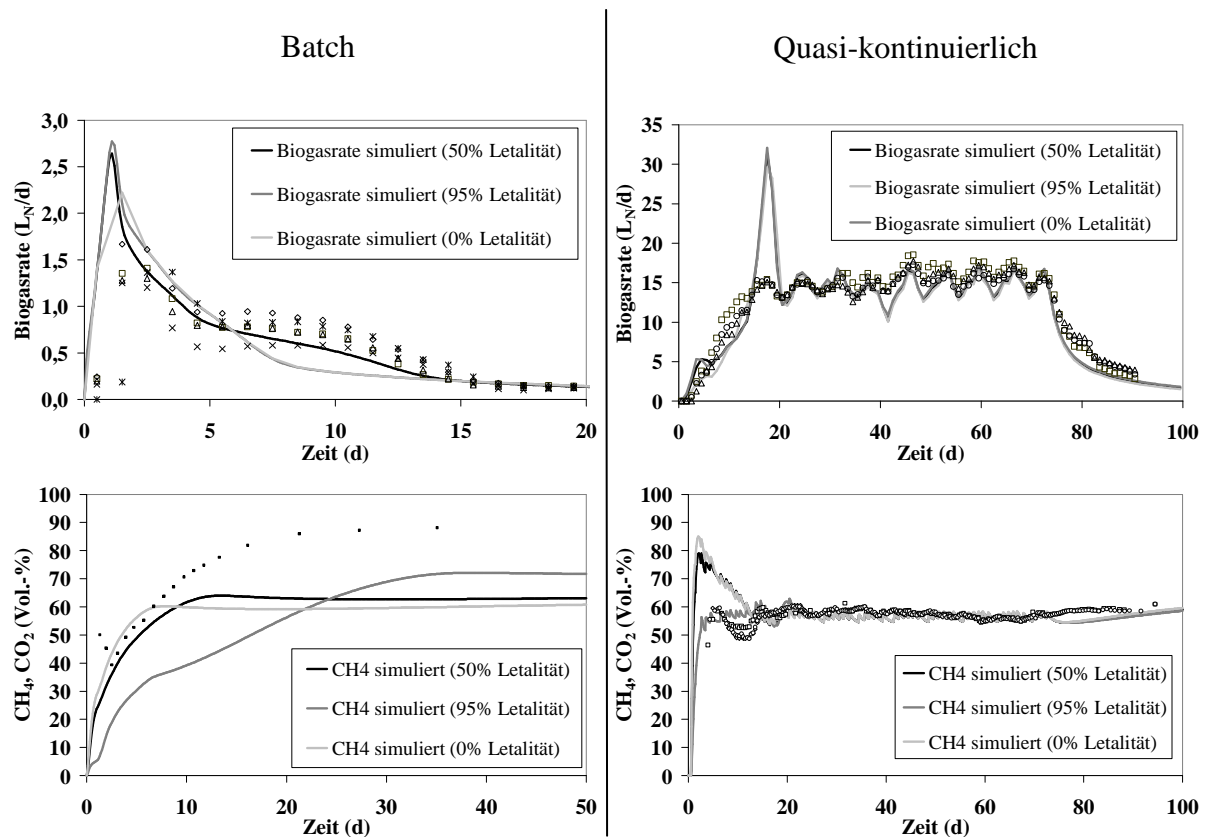


Abbildung 54: Einfluss der Letalität strikt anaerober Mikroorganismen auf die Gasproduktion und Gasqualität im Batch-Ansatz am Beispiel von Versuch 10a (links) und im quasikontinuierlichen Versuch am Beispiel von Versuch V04 (rechts)

Es ist deutlich zu erkennen, dass im quasikontinuierlichen Betrieb die Inaktivierung außer in den ersten Tagen des Anfahrens keine Bedeutung hat. Insbesondere im Regelbetrieb ergeben sich hier keine Unterschiede, da die sich im Fermenter entwickelte Biozönose dominiert und die zugegebene Biomasse – auch durch die entsprechende Verdünnung der mit der Fütterung eingebrachten Biomasse auf das Fermenter-Gesamtvolumen – kaum mehr eine Rolle spielt. Anders verhält es sich jedoch bei Ansätzen, bei denen nach der Startgabe keine weitere Zugabe an mikrobieller Biomasse mehr erfolgt. Hier beeinflusst die Aktivität zu Beginn deutlich den Verlauf von Gasfluss, Gasqualität (siehe Abb. 54, links) und organischen Säuren (siehe folgende Abb. 55).

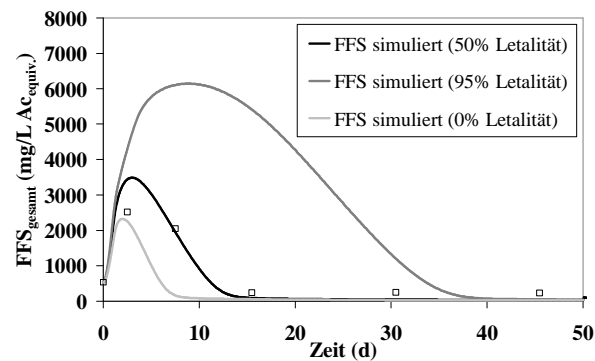


Abbildung 55: Einfluss der Inaktivierung strikt anaerober Mikroorganismen auf die Säurekonzentration im Batch-Ansatz am Beispiel von Versuch 10a

Der Verlauf der Säurekonzentration im Batch-Ansatz variiert stark in Abhängigkeit des Inaktivierungsgrades strikt anaerober Bakterien aufgrund des Kontaktes mit Sauerstoff. Da hier keine weiteren Mikroorganismen zugegeben werden, ist das auch plausibel, da ein höherer Grad an Inaktivierung zu weniger Säureaufnahme führt und sich die entsprechenden Gruppen erst im Verlauf der Fermentation entwickeln müssen. Bei den einzelnen Versuchen wurde somit der Inaktivierungsanteil bei der Startgabe der besagten Bakteriengruppen auf 10 % (V07/V08), 30 % (V10b, V10c) und 50 % (V10a) gesetzt.

Grundsätzlich ist Grad und Umfang der Sauerstofftoleranz bzw. -intoleranz von Anaerobiern noch nicht vollständig geklärt (SCHAUMANN & RODLOFF, 2007). Aber auch an den vorliegenden Versuchen zeigt sich, dass der Umfang der Inaktivierung mit der Exposition des Materials an Sauerstoff zusammenhängt. Während für die Versuche V07 und V08 das Material direkt vom Probeauslass des Pilotfermenters in große Eimer (5L) ohne Spritzer erfolgte und ohne weiteren Umfüllvorgang in die 36L-Fermenter gefüllt werden konnte, ist bei den Batch-Versuchen und den täglichen Beschickungen ein deutlich intensiverer Kontakt mit Sauerstoff gegeben. Material spritzt hier beim Auffangen während des Abpumpens über dem Anmischbehälter in einen großen Eimer (5L). Zum weiteren kontrollierten Verteilen muss dieser in einen 2L-Becher umgefüllt werden, bevor die tatsächliche Füllmischung in einem weiteren 1L-Becher angesetzt wird, der dann letztendlich in den Fermenter gefüllt wird. Durch die zahlreichen Umfüllvorgänge ist somit die Aussetzung an Luftsauerstoff deutlich höher. Außerdem konnte die Zeit an Tagen des Ansetzens von gleichzeitig mehreren Fermentern vom Zapfen des Baissubstrates bis zum Befüllen des letzten Fermenters 3-4 Stunden und mehr betragen.

⇒ *Die Inaktivierung von obligat anaeroben Organismen im Basissubstrat wurde in den vorliegenden Versuchsreihen je nach Sauerstoff-Expositionsdauer und –intensität mit ca. 10 %-50 % abgeschätzt. Während dieses im quasi-kontinuierlichen Standardbetrieb keine Rolle spielt, kann die Dynamik in Batch-Ansätzen deutlich davon beeinflusst werden. Hieraus folgt, dass dieser Umstand bei vergleichenden Betrachtungen der Prozessdynamik in Batch-Ansätzen berücksichtigt werden muss und zugleich auf sauerstoffeintragende Verfahrensweisen größte Bedeutung zu legen ist..*

## 7.7 CSB, OTS und Weender Analysen

Durch die Einführung der massebasierten Zustandsvariablen in das „agriADM1“ vereinfacht sich die Anwendung auf landwirtschaftliche Substrate deutlich.

Einerseits kann der Verlauf der massebasierten Größen direkt dargestellt werden. Insbesondere zur Schulung und dem Prozessverständnis werden Zusammenhänge gerade für den landwirtschaftlichen Bereich leichter einem breiteren Publikum vermittelbar, da der CSB hierfür eine weitgehend unbekannte Größe ist. Außerdem lässt sich der Zulauf sehr einfach charakterisieren, da die Zusammensetzung nach den Weender Komponenten mehrerer hundert Substrate in Futterwerttabellen gelistet ist und außerdem ein Initialwert über die in Versuchen ermittelte Verdaulichkeit der jeweiligen Komponenten angegeben ist (vgl. Kapitel 7.5). Eine für das ADM1 notwendige CSB-Bestimmung, Aufteilung in die verdaulichen Komponentenanteile sowie der jeweils partikulären und gelösten Gesamtinertanteile entfällt hierdurch.

Im üblichen Küvettentestverfahren zur CSB-Bestimmung werden 2 ml Wasserprobe eingesetzt (BANK, 2000). Bei Proben mit großen Anteilen partikulärer Substanz, die zudem inhomogen verteilt ist, ist dieses Verfahren somit nicht geeignet. Folglich muss durch Mahlen, Verdünnen und Verwendung größerer Probemengen eine Anpassung bei der CSB-Bestimmung von landwirtschaftlichen Substraten erfolgen.

Außerdem stellt der Anfall von stark umweltschädlicher mit  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Hg}^{2+}$  verunreinigter Chromschwefelsäure ein zusätzliches, ernstzunehmendes Sonderabfallproblem dar (BANK, 2000). Aufgrund des höheren Verbrauchs bei landwirtschaftlichen Substraten verschärft sich dieses Umweltproblem noch. Auch im Abwasserbereich wird als umweltfreundliche Alternative zur CSB-Bestimmung schon seit längerer Zeit der TOC (Total Organic Carbon) diskutiert (BANK, 2000).

Gruber (1999) führt hierzu folgende Gründe an, warum nach den Vorstellungen des Deutschen Bundesgesundheitsamtes das CSB-Verfahren mittelfristig durch TOC-Analysen abgelöst werden sollte:

- Arbeitsschutz (Umgang mit heißer Chromschwefelsäure)
- Umweltrelevanz verwendeter Chemikalien (Quecksilber, Silber, Dichromat)
- relativ ungünstige untere Bestimmungsgrenze von 15 mg/l
- Bestimmungsprobleme bei hohen Salzgehalten
- relativ schlechte Praktikabilität

⇒ *Durch die Einführung der Weender Komponenten auf Massebasis im „agriADM1“ ist es möglich auf die im landwirtschaftlichen Bereich ohnehin ungängige CSB-Bestimmung mit den oben angesprochenen Problemen zu verzichten. Außerdem kann auf bereits vielfach vorhandene Substratdaten bekannter Futterwerttabellen (z. B. DLG (1997); eine neue Auflage ist für 2011 angekündigt), zurückgegriffen werden.*

Im Rahmen der behandelten Versuche der vorliegenden Arbeit wurden auch CSB-Analysen durchgeführt, um den Zulauf in ADM1-Simulationen ggf. mit OTS-CSB-Korrelationen bedienen zu können. Dieses ist mit den durchgeführten Erweiterungen zum „agriADM1“ nun nicht mehr nötig. Der Vollständigkeit halber sind jedoch die gewonnen Ergebnisse zur Verwendung in Simulationen mit landwirtschaftlichen Substraten in ADM1-Implementationen auf CSB-Basis in Tabelle 46 zusammengefasst.

Tabelle 46: Übersicht über die aus den erhobenen Daten ermittelten Korrelationen zwischen OTS und CSB

Versuchsreihe	n	Verhältnis CSB/OTS	R <sup>2</sup>
Gülle	63	1,504	0,88
TMR	28	1,293	0,57
Basissubstrat	152	1,473	0,94
Maissilage	7	1,226	0,57
Grassilage	8	1,304	0,99
Rapsöl	1	2,417	---
Fermenterinhalt während Versuch V01	26	1,469	0,91
Fermenterinhalt während Versuch V03	22	1,485	0,94
Fermenterinhalt während Versuch V05	25	1,401	0,97
Fermenterinhalt während Versuch V02	26	1,457	0,85
Fermenterinhalt während Versuch V04	23	1,505	0,97
Fermenterinhalt während Versuch V06	26	1,573	0,94

HENZE ET AL. (2002) geben zur Umrechnung von (kg CSB) in (kg OTS) eine Faktorspanne von 1,3 bis 1,7 an. Anhand der aus den in Tabelle 46 gewonnenen Experimentaldaten lässt sich dies bestätigen. Durch die komplette Beprobung inklusive des Anfahrbetriebs des Pilotfermenters und der eingesetzten 36 L-Reaktoren konnten für den Fermenterinhalt Wertepaare von CSB und OTS ab einem Bereich von 0 (Startbetrieb mit Wasser) erhoben werden. Die den Korrelationen zu Grunde liegenden Wertepaare sind in den Abbildungen im Anhang 13.11 dargestellt.

⇒ *Falls Monovergärungen mit ADM1 auf CSB-Basis durchgeführt werden müssen, kann für Silagen nachwachsender pflanzlicher Rohstoffe ein Umrechnungsfaktor von 1,27 verwendet werden. Für Pflanzenöle empfiehlt sich ein Wert von 2,42, für Gülle und aktive Gärreste ein Wert von 1,5 und für ausgehungerte Gärreste ein Wert in Höhe von 1,45.*

## 7.8 Parameter, Kalibrierung und Validierung

Bei der Kalibrierung der biochemischen Parameter wurde darauf geachtet, möglichst die ADM1-Initialwerte zu übernehmen. Kleinere Wertänderungen sollten sich im Rahmen der angegebenen Variabilität (vgl. Tab. 38) befinden. Wenn Wertänderungen außerhalb des Rahmens liegen, um ein bestimmtes Simulationsergebnis zu erreichen, sollte eher eine Änderung am Modell in Betracht gezogen werden, anstatt Parameterwerte zu verwenden, deren Werte im Vergleich zu den Initialwerten und der angegebenen Variabilität schwer begründbar werden. Diese würden sonst auch im Gegensatz zu speziellen Versuchsergebnissen und Literaturangaben (auf denen das ADM1 seinerseits bereits basiert) stehen.

Die Vorgehensweise bei Modellanpassungen ist iterativ, d. h. neue Ansätze werden solange gegeneinander ausgetauscht bis das Ergebnis hinreichend genau ist. Werden Änderungen in der Modellstruktur vorgenommen, ist in der Regel eine neue Schätzung der numerischen Koeffizienten erforderlich (MARENBACH, 1999).

In der vorliegenden Arbeit konnten mehrere verschiedenartige Versuche während dieses iterativen Prozesses verwendet werden, um ein möglichst allgemeingültiges Konzept zu entwickeln. Abbildung 56 stellt dazu die grundsätzlich verschiedenen Versuchsreihen in einer

schematischen Übersicht dar und verdeutlicht den gegenseitigen Einfluss im Bezug auf diesen Entwicklungsprozess.

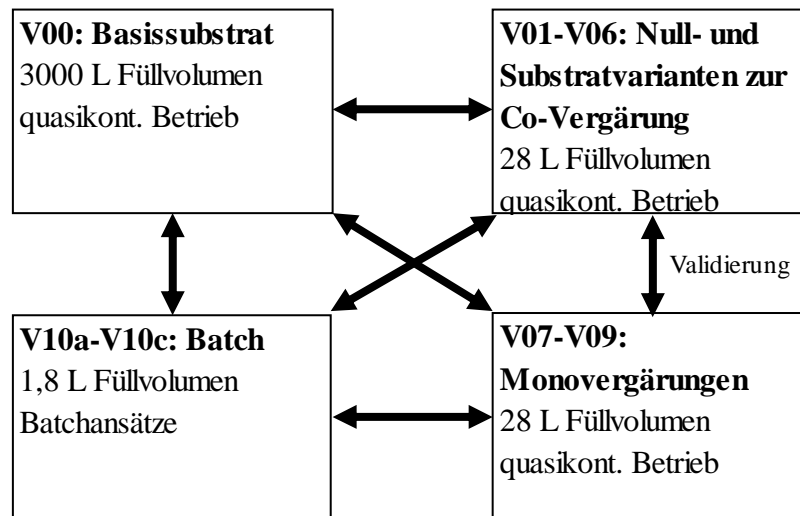


Abbildung 56: Modellanpassungen, Kalibrierung und Validierung der Modellparameter als iterativer Prozess unter Berücksichtigung aller Versuchsreihen

Durch eine hohe Versuchsdynamik von Anfahrbetrieb bis Fütterungsstopp innerhalb der Versuchsreihen ist die Schätzung von Parametern im - Gegensatz zur Betrachtung von kurzzeitigen Ausschnitten mit wenig gleichzeitig erhobenen Versuchsmesswerten - deutlich eingegrenzt. Parameter sollen auch über den gesamten Versuchszeitraum innerhalb einer Versuchsreihe und über die verschiedenen Versuchsreihen hinweg gültig sein.

Durch die große Anzahl der betrachteten Versuche mit verschiedener Dynamik wird der Aufwand des iterativen Vorgehens deutlich größer. Aber die Sicherheit für eine allgemeine Übertragbarkeit des Modells und der Parameter auf weitere Fermentationen im landwirtschaftlichen Bereich steigt dadurch.

⇒ *Durch dieses iterative Vorgehen konnten für die Simulation aller Versuchsreihen die in Tabelle 51 angegebenen Anpassungen vorgenommen und die in Tabelle 38 angegebenen biochemischen Parameter erarbeitet werden.*

## 7.9 Gasausbeuten

Neben dem im landwirtschaftlichen Bereich oft verwendeten und bekannten Ansatz zur Abschätzung von Gasausbeuten anhand der Futterwerttabellen für Wiederkäuer (vgl. z.B. KEYMER & SCHILCHER, 1999; FNR, 2004; KTBL, 2005) wurden auch weitere Ansätze zur Ertragsabschätzung anhand einfacher Black-Box-Modelle speziell zur Anwendung auf nachwachsende Rohstoffe vorgestellt:

AMON ET AL. (2007) stellten folgendes Black-Box-Modell zur Abschätzung der Methanausbeute vor:

$$\text{Methan (L}_N\text{/kg OTS)} = 19,05 \text{ XP} + 27,73 \cdot \text{XL} + 1,80 \cdot \text{CL} + 1,70 \cdot \text{HC}$$

wobei die Angaben in (% TS) erfolgen.

( 72 )

KAISER (2007) kam zu folgenden Black-Box-Gleichungen:

$$\text{Biogas (L}_N\text{/kg FM)} = 0,307 * XP + 0,781 * XL + 0,627 * OR + 0,938 * HC + 0,691 * CL - 0,358 * ADL \quad (73)$$

und

$$\text{Methan (L}_N\text{/kg FM)} = 0,147 * XP + 0,560 * XL + 0,289 * OR + 0,459 * HC + 0,382 * CL - 0,271 * ADL \quad (74)$$

wobei die Angaben in (g/kg FM) erfolgen.

Tabelle 47 stellt diese Black-Box-Ansätze, die im Versuch ermittelten Daten und Varianten der dynamischen Simulation mit „agriADM1“ vergleichend gegenüber.

Tabelle 47: Versuchsdaten und Vergleich der Ergebnisse unterschiedlicher Modellansätze bzgl. der drei eingesetzten Substrate Maissilage, Grassilage und Rapsöl

	Maissilage			Grassilage			Rapsöl		
	Gas- ausbeute (L <sub>N</sub> /kg OTS)	Methan- ausbeute (L <sub>N</sub> /kg OTS)	CH <sub>4</sub> (%)	Gas- ausbeute (L <sub>N</sub> /kg OTS)	Methan- ausbeute (L <sub>N</sub> /kg OTS)	CH <sub>4</sub> (%)	Gas- ausbeute (L <sub>N</sub> /kg OTS)	Methan- ausbeute (L <sub>N</sub> /kg OTS)	CH <sub>4</sub> (%)
<b>Versuch*</b>	<b>671</b>	<b>359</b>	<b>53,5</b>	<b>558</b>	<b>302</b>	<b>54,1</b>	<b>1042</b>	<b>737</b>	<b>70,7</b>
<b>Black-Box-Ansätze</b>									
NACH KEYMER (1999)	662	350	52,9	571	307	53,7	1195	811	67,8
NACH KAISER (2007)	647	320	49,4	537	269	50,0	779	556	71,4
NACH AMON (2007)	---	303	---	---	424	---	---	2735	---
<b>Dynamische Simulationen mit „agriADM1“**</b>									
R <sub>B</sub> = 1 kg OTS/(m <sup>3</sup> .d)	657	335	51,1	526	276	52,5	1176	806	68,6
R <sub>B</sub> = 2 kg OTS/(m <sup>3</sup> .d)	643	327	50,8	514	268	52,2	1157	793	68,5
R <sub>B</sub> = 3 kg OTS/(m <sup>3</sup> .d)	636	322	50,7	505	262	52,0	---***	---***	---***
R <sub>B</sub> = 4 kg OTS/(m <sup>3</sup> .d)	629	318	50,5	497	258	51,9	---***	---***	---***

\* Versuchsergebnisse bei quasi-kontinuierlicher Beschickung als Co-Substrat, vgl. Kapitel 6.8

\*\* kontinuierliche Beschickung als Monosubstrat (vgl. auch Kapitel 6.5.2)

\*\*\* N-Mangel bei Beschickung als Monosubstrat

Es ist zu erkennen, dass hier sowohl die Ergebnisse nach dem Black-Box-Modell nach Keymer als auch in der dynamischen Simulation mit „agriADM1“ als kontinuierlich zugegebenes Substrat über alle Substrate hinweg in einem Bereich von ±15 % vom Versuchswert liegen. Somit verfügen diese beiden Ansätze über eine höhere Flexibilität was die Anwendung auf eine Vielzahl verschiedenartiger Substrate angeht. Größere Abweichungen gibt es in den Ergebnissen nach KAISER (2007) bei Rapsöl, da die hier zugrundeliegende Regression die durchschnittlichen Verdaulichkeiten unter gasertragsmindernder Wirkung von Lignin bei nachwachsenden Rohstoffen (im wesentlichen Maissilage und Grassilagen) widerspiegelt. Noch größere Abweichungen ergeben sich in den

Berechnungen nach AMON (2007), da hier die zugrunde liegende Regression auf Versuchen mit Maissilage basiert und somit nicht generell flexibel auf andere Substrate übertragbar zu sein scheint.

Während bei den Black-Box-Modellen das Ergebnis nur von den Substratdaten abhängt, bleiben Größen wie z. B. Verweilzeit, Raumbelastung oder Stickstoffverfügbarkeit unberücksichtigt. Diese Einschränkungen gelten nicht für die dynamische Simulation. In obiger Tabelle sind daher ebenfalls die Simulationsergebnisse bei verschiedenen Raumbelastungen dargestellt. Auch dabei ist zu erkennen, dass mit höherer Raumbelastung die Gasausbeute bei allen Substraten etwas sinkt (vgl. auch Kap. 6.5.2). Tabelle 48 stellt zur Verdeutlichung die Gas- und Methanausbeuten der eingesetzten Substrate im relativen Vergleich dar. Die jeweilige Versuchsvariante wurde hierbei als 100 % festgesetzt.

Tabelle 48: Vergleich der Ergebnissen unterschiedlicher Modellansätze bzgl. der drei eingesetzten Substrate Maissilage, Grassilage und Rapsöl im relativen Vergleich zum quasikontinuierlichen Versuch

Versuch	Maissilage		Grassilage		Rapsöl	
	Gas- ausbeute (L <sub>N</sub> /kg OTS)	Methan- ausbeute (L <sub>N</sub> /kg OTS)	Gas- ausbeute (L <sub>N</sub> /kg OTS)	Methan- ausbeute (L <sub>N</sub> /kg OTS)	Gas- ausbeute (L <sub>N</sub> /kg OTS)	Methan- ausbeute (L <sub>N</sub> /kg OTS)
	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
NACH KEYMER (1999)	99 %	97 %	102 %	102 %	115 %	110 %
NACH KAISER (2007)	96 %	89 %	96 %	89 %	75 %	75 %
NACH AMON (2007)	---	84 %	---	140 %	---	371 %
„agriADM1“	96 %	91 %	92 %	89 %	111 %	108 %

⇒ Auch durch die dynamische Simulation mit „agriADM1“ können anhand vorhandener Tabellenwerte von sehr unterschiedlichen Substraten die Gasausbeuten mit einem Fehler von ±10-15 % abgeschätzt werden.

### 7.10 2-seitige pH-Inhibition

Es gibt einen klaren Zusammenhang zwischen Proteinstruktur und Funktion. Die biologischen Funktionen von Enzymen können somit durch starke Erhitzung, Änderung des pH-Wertes und Anwesenheit von Agenzien dauerhaft verloren gehen, da sich hierdurch die dreidimensionale Struktur der Enzyme ändert. Der pH-Wert bestimmt auch die Ladung der Seitenketten von Proteinen, da die einzelnen Aminosäuren in Abhängigkeit des pH-Wertes Protonen aufnehmen oder abgeben können und somit ihre Ladung und damit die Ladung des gesamten Proteins und damit die Struktur und Funktionalität beeinflussen können (CHMIEL, 2006). Diese Zusammenhänge zeigt Abbildung 57.

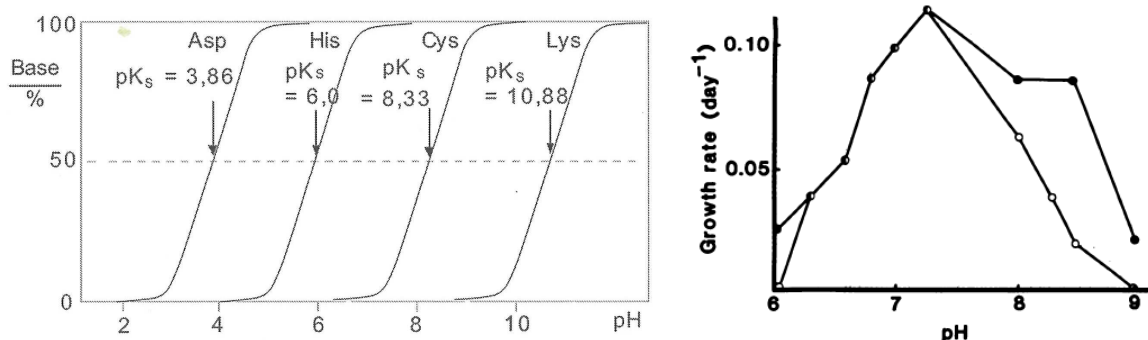


Abbildung 57: Protonierung von Aminosäuren (links: CHMIEL, 2006) und pH-Abhängigkeit Propionsäure-abbauender Organismen im Versuch (rechts: BOONE, D. & XUN, L.,1987)



Im linken Bild ist ersichtlich, wie einzelne Aminosäuren in Abhängigkeit des vorliegenden pH-Wertes als protonierte Form vorliegen (CHMIEL, 2007). Im Bild rechts sind Versuchsdaten zur Wachstumsrate Propionsäure-abbauender Organismen dargestellt und auch hier ist zu sehen, dass sowohl niedrige als auch hohe pH-Werte das Wachstum beeinträchtigen (BOONE & XUN, 1987).

Der Initial-Parametersatz für die pH-Inhibierung im ADM1 basiert auf der 1-seitigen Inhibierung (vgl. Gl. 19 und Abb. 10) und spiegelt somit die obigen Zusammenhänge nicht wieder. Außerdem sind die ADM1-Initialwerte so gewählt, dass alle betrachteten Mikroorganismen-Gruppen bei einem pH-Wert von 7 bereits den Maximalwert von 1 (vgl. Abb. 10) erreicht haben, d. h., dass hier bei der 1-seitigen Betrachtung in der Simulation keinerlei Inhibierung mehr stattfindet. Landwirtschaftliche Biogasanlagen werden im Regelbetrieb immer im leicht alkalischen Bereich betrieben. Somit ist die 1-seitige Betrachtung ohne Belang. Außerdem widerspricht dieses gängigen Literaturangaben, in welchen säurebildende Gruppen ihr Optimum im sauren Bereich haben. Aufgrund dieser Überlegungen sollten im „agriADM1“ generell alle Organismengruppen mit einer 2-seitigen pH-Inhibition behandelt werden. Tabelle 49 fasst die ermittelten Werte sowie Bemerkungen dazu zusammen.

Tabelle 49: Entwickelter Parametersatz zur 2-seitigen pH-Inhibition im „agriADM1“

Parameter	Kalibrierter Wert „agriADM1“ (2-seitige pH-Inhibition)	Resultierendes pH-Optimum „agriADM1“	Bemerkungen
$pH_{ll,a}$ $pH_{ul,a}$	5,0 7,0	6,0	Das Optimum der acidogenen Organismen liegt zwischen 5 und 6,5 (EDELMANN, 2001b). Vgl. auch Tabelle 3 (WEILAND, 2003). Bei Versuchen mit Glucose wurde das Optimum um 6,0 ermittelt (ZOETEMEYER ET AL., 1982).
$pH_{ll,pro}$ $pH_{ul,pro}$	6,8 8,0	7,4	Diese Gruppe ist im ADM1 der allgemeinen acidogenen Gruppe zugeordnet. Im „agriADM1“ wurde jedoch eine eigene Gruppe definiert und die 2-seitige Inhibition mit Werten nach BOONE & XUN (1987) festgelegt (siehe auch Abbildung 57).
$pH_{ll,fa}$ $pH_{ul,fa}$	6,0 8,0	7,0	Diese Gruppe ist nicht als eigene Inhibitionsgruppe im ADM1 enthalten, sondern der allgemeinen acidogenen Gruppe zugeordnet. Im „agriADM1“ wurde über alle Versuche mit neutralem Optimum kalibriert.
$pH_{ll,ac}$ $pH_{ul,ac}$	6,5 8,0	7,25	Das Optimum der Methanbildung liegt zwischen 7,0 und 7,5 (EDELMANN, 2001b). Vgl. auch Tabelle 3 (WEILAND, 2003).
$pH_{ll,acetox}$ $pH_{ul,acetox}$	5,5 6,8	6,15	Acetatoxidierende Organismen sind im ADM1 nicht vorhanden und wurden erst im „agriADM1“ hinzugefügt. Da es sich um syntrophe Acetatoxidierung handelt, erfolgt hier die pH-Inhibition in Anlehnung an den pH-Bereich der Wasserstoff verwertenden Bakterien.
$pH_{ll,h2}$ $pH_{ul,h2}$	5,5 6,8	6,15	Das pH-Optimum der hydrogenotrophen Methanogenen ist niedriger als das der acetoklastischen Methanogenen.

⇒ *Die 2-seitige pH-Inhibition konnte über alle Versuche hinweg mit diesem gleichbleibenden Parametersatz umgesetzt werden und somit die ursprüngliche 1-seitige Inhibierung ersetzen.*

## 8 Weiterführende Arbeiten

Durch die sehr einfache Zulaufcharakterisierung und durchgeführten Anpassungen steht mit dem hier entwickelten „agriADM1“ ein Konzept zur Verfügung, welches nun auch im landwirtschaftlichen Bereich vergleichsweise einfach angewendet werden kann. Da aber generell Modelle je nach den Anforderungen ergänzt und vereinfacht werden können, werden nachfolgend einige Hinweise zu sinnvollen weiterführenden Arbeiten am „agriADM1“ vorgestellt.

Die Entwicklung, Kalibrierung und Validierung erfolgte in diesen Untersuchungen an verschiedenen Fermenterkonzepten im Bereich von kleinen Laborfermentern bis hin zu Behältern im Pilotmaßstab. Dieses ist auch sinnvoll, um eine größtmögliche Kontrolle im Versuchsablauf und der messtechnischen Datenerhebung gerade bei der Entwicklung und Validierung zu erhalten. In einem nächsten Schritt müsste jedoch das nun entwickelte Konzept mit Datensätzen von existierenden landwirtschaftlichen Biogasanlagen im Praxismaßstab angewendet, validiert und gegebenenfalls ergänzt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Prozess der Aufnahme von Valerat unverändert vom ADM1 (vgl. Tabelle 55, Prozess 8) übernommen. Valeriansäure spielt jedoch weder als gemessene Größe (Werte gleich oder annähernd 0, vgl. Datentabellen im Anhang), noch als simulierte Daten eine nennenswerte Rolle (darum in den Anhangsergebnissen nicht dargestellt, vgl. auch Abb. 58).

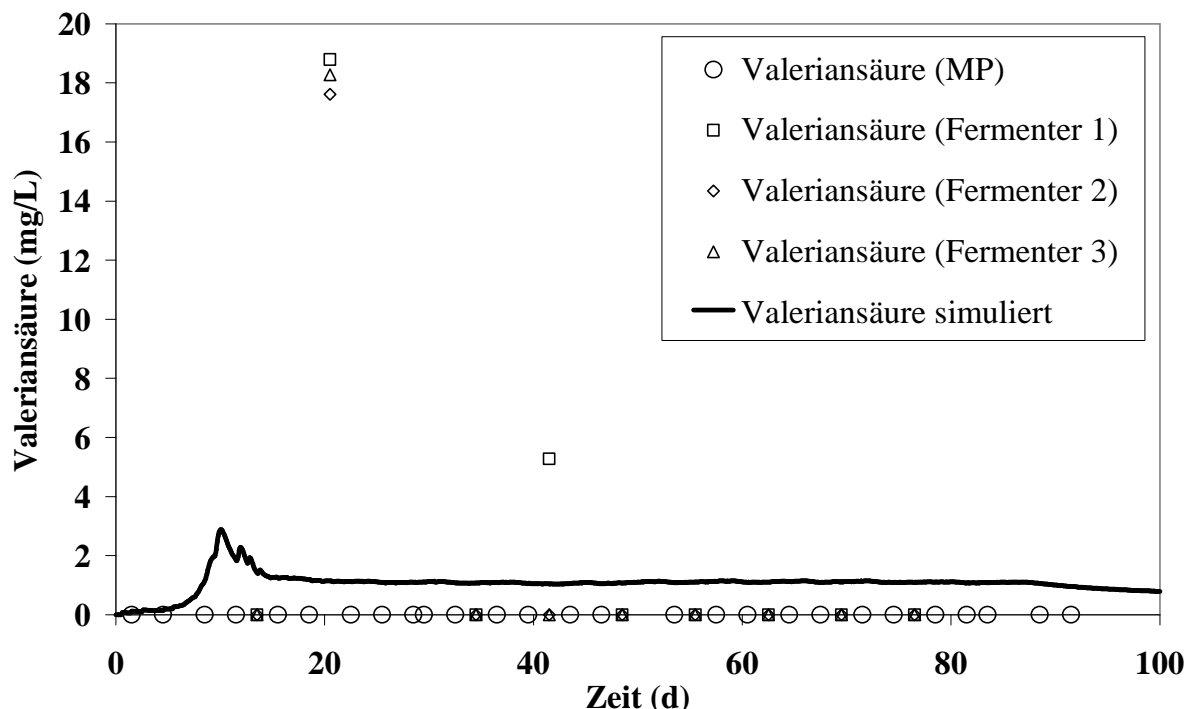


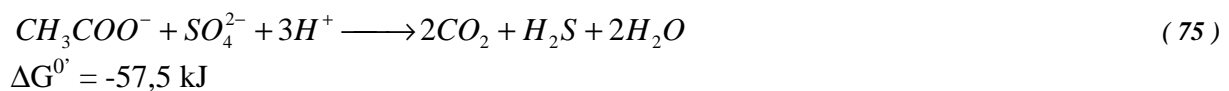
Abbildung 58: Valeriansäure, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V05

Um das Modell weiter zu vereinfachen und den Rechenaufwand zu vermindern, lässt sich deshalb Valeriansäure aus dem „agriADM1“ entfernen (vgl. hierzu auch FENG ET AL., 2006:

hier wurde Valeriansäure bei der Anwendung des ADM1 bei der anaeroben Behandlung von Toilettenabwässern entfernt).

Die Modellimplementierung und Simulationsdurchführung mit gebräuchlicher, allgemeiner Simulationssoftware ist für Laien in der Regel sehr mühsam und umständlich. Da ein Ziel der Simulationsdurchführung auch die Verwendung zur Veranschaulichung von komplexen Zusammenhängen bei der anaeroben Vergärung ist, macht es Sinn, zu diesem Zwecke auch eine einfach zu bedienende, speziell auf das „agriADM1“ basierend ausgelegte Simulationssoftware zur Verfügung zu stellen. Die Anwendung - und somit ein Lehr- und Informationsgewinn daraus - wird dann auch einem breiteren Publikum möglich.

Das Modell berücksichtigt bisher die Bildung von Schwefelwasserstoff nicht. Schwefelwasserstoff ist jedoch eine Komponente im Biogas, die bei landwirtschaftlichen Biogasanlagen ebenfalls von Interesse ist, da Schwefelwasserstoff im Biogas bei der Nutzung in Verbrennungsmotoren schädlich ist. Wie bereits angeführt wurde, ist die Acetatoxidation der Hauptweg des Acetatabbaus in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. ARAB (2005) stellte bei seinen mikrobiologischen Untersuchungen bei der Vergärung von landwirtschaftlichen Substraten hohe Anteile an sulfatreduzierenden Bakterien fest. Die Sulfatreduktion erfolgt in Zusammenhang mit der Acetatoxidation nach folgender Gleichung (MADIGAN ET AL., 2003):



Somit könnte die Einbindung eines Prozesses auf Basis dieser Reaktion einerseits zur Simulation der Schwefelwasserstoffbildung und andererseits als zusätzlicher Weg der Acetatoxidation genutzt werden.

Auch die Einführung (analog zur Verfügbarkeit von Stickstoff im ADM1) limitierend wirkender Spurenelemente (z. B. Ni, Co, Mo, Se, vgl. Tab. 4) ist ein weiterer Ansatz, um z. B. den Zeitpunkt der Auswaschung essentieller Spurennährstoffe abschätzen zu können. Hierzu müssen Daten des Spurenelementgehaltes in den zugeführten Substraten vorliegen.

Ein weiterer Entwicklungsvorschlag ist die Einbindung des Modells in die automatische Prozesssteuerung, um diese durch automatisch ablaufende Simulationen und daraus resultierende Ergebnisse zu unterstützen. Der Rechenaufwand und die Anforderungen an Online-Sensorik sind jedoch hoch. Damit steht eine solche Einbindung in Konkurrenz zu deutlich einfacheren Methoden wie z. B. der Fuzzy-Logic-Regelung, die mit deutlich weniger Daten, einfachen Regeln und geringem Rechenaufwand auskommen. Die Entwicklung einer Fuzzy-Regelung im Anaerobbereich wird z. B. bei MURNLEITNER (2002) beschrieben, ein modellbasierter Ansatz mit dem Ziel der Einbindung in ein Prozessleitsystem ist in BLESSEN (2009) dargestellt.

Das ADM1 - wie auch das hieraus weiterentwickelte „agriADM1“ - gehen von einem vollaufgemischtem Behälter aus. Schwimmschichten und Feststoffablagerungen werden nicht berücksichtigt. Daraus ergibt sich beispielsweise, dass der simulierte TS-Gehalt bei der Kofermentation von Maissilage höher ist als die Analyse-Ergebnisse da die Probe unten am Auslauf des Fermenter entnommen wurde (Abb. 59).

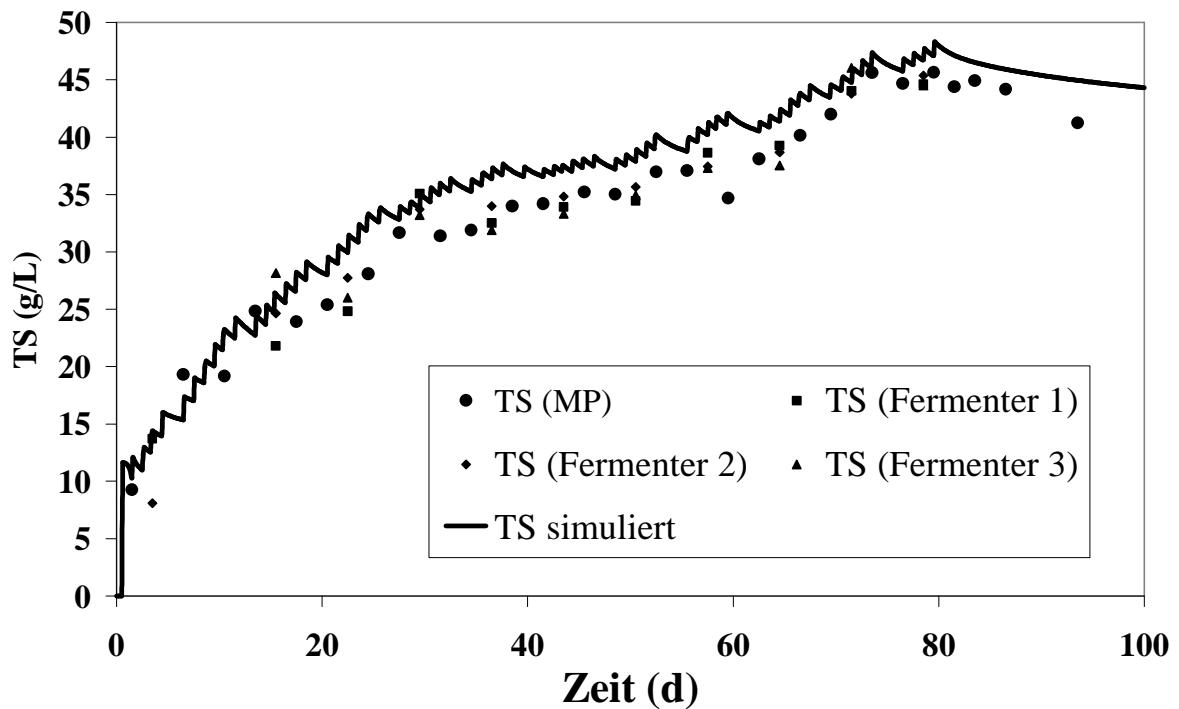


Abbildung 59: Trockensubstanz, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V02

Durch das Aufschwimmen und Akkumulieren von Maissilageresten sind diese Partikel nicht gleichmäßig in der Flüssigphase verteilt und bei der Probenahme am Behälterboden wird dementsprechend im Vergleich zur Simulation ein etwas zu niedriger TS-Gehalt ermittelt. Weiterentwicklungen des „agriADM1“ könnten somit weitere Flüssigphasen-Kompartimente (z. B. eine für eine Schwimmschicht und eine weitere für eine Sinkschicht) beinhalten, die mit der Haupt-Flüssigkeitphase in einem Stoffaustausch stehen und ihrerseits evtl. auch nachteilig gären (z. B. weil in einer Schwimmschicht Teile aus der Flüssigkeit herausragen und in einer Sinkschicht, weil es sich um dichter gepresste, grobe Partikel handelt, die nicht sofort vollständig dem Aufschluss zur Verfügung stehen). Die Neigung zur Schwimm- und/oder Sinksichtbildung wäre dann substratspezifisch zu ermitteln.

## 9 Zusammenfassung

Im Bereich landwirtschaftlicher Biogastechnologie und nachwachsender Rohstoffe kommen dynamische Modelle (im Gegensatz zu Black-Box-Modellen) bisher kaum zum Einsatz. Ansätze bestehen bereits in der Anwendung des ADM1 (Anaerobic Digestion Model No. 1), einer anerkannten Ausgangsbasis zur Modellierung und Simulation anaerober Abbauprozesse. Landwirtschaftliche Substrate wie z.B. Gülle verfügen über hohe Inertanteile und Stickstoffkonzentrationen. Bei der einfachen Anwendung des ADM1 im landwirtschaftlichen Bereich ergeben sich hierdurch mehrere Probleme, insbesondere in den Bereichen Zulaufcharakterisierung, Biomassezerfall und N-Inhibition. ADM1-Simulationen mit landwirtschaftlichen Substraten sind oft nur mit extremen Änderungen der Initialparameter möglich. Auch entspricht das Modell nicht den neuesten mikrobiologischen Erkenntnissen im Bereich landwirtschaftlicher Biogasanlagen. Somit war das Ziel, auf Basis des bestehenden ADM1 ein schlüssiges, erweitertes Modellkonzept „agriADM1“ mit einem allgemeingültigen Initial-Parametersatz für den landwirtschaftlichen Bereich zu entwickeln.

Das Konzept wurde anhand von 13 Versuchsreihen, die an verschiedenen Fermentertypen (Pilotfermenter 3000 L, Technikumsfermenter 28 L, Laborfermenter 1,8 L Füllvolumen) im mesophilen Betrieb bei 38°C erhoben wurden, validiert. Hierbei kamen verschiedene Beschickungsweisen (quasi-kontinuierliche Beschickung bei Co-Fermentation und Monovergärung, Batch-Ansatz) zum Einsatz. Um die Technikums- und Laborfermenter mit vergleichbarer mikrobieller Biomasse zu beimpfen, wurde der Gärrest des mit Gülle und Kuhmischfutter beschickten Pilotfermenters verwendet. Sechs der Versuchsreihen bei quasi-kontinuierlicher Beschickungsweise der Technikumsfermenter beinhalten durchgehende Datensätze bei unterschiedlicher Prozessdynamik (Anfahrbetrieb, Zustand gleichbleibender Gasproduktion, Fütterungsaussatz, Fütterungsstopp). In den Versuchen kamen kohlenhydratbetonte (Maissilage, Saccharose), proteinbetonte (Grassilage) und fettbetonte (Rapsöl) Substrate zum Einsatz.

Mit der Anpassung der Zulaufcharakterisierung des Zulaufs von CSB-Basis auf TS-Basis konnte eine Vereinfachung für die Anwendung im landwirtschaftlichen Bereich erzielt werden. Des Weiteren können bereits vorliegende Daten zu Substraten aus Futterwerttabellen nach den Weender Fraktionen nun direkt als Initialwerte herangezogen werden.

Durch die Einführung der acetatoxidierenden Bakteriengruppe konnten aktuelle Erkenntnisse über die mikrobiologische Zusammensetzung in landwirtschaftlich betriebenen Reaktoren nachgebildet werden. Durch diese Maßnahme wurde zudem das Problem der N-Inhibition acetoklastischer methanogener Mikroorganismen bei Anwendung des unveränderten ADM1 im landwirtschaftlichen Bereich behoben. Eine weitere wesentliche Anpassung war der Zerfall von Biomasse in eine eigene Zustandsvariable. Es wurde grundsätzlich eine 2-seitige pH-Inhibition implementiert und es konnte ein Parametersatz erarbeitet werden, der über alle behandelten Versuche validiert werden konnte.

Die Ergänzung um eine zusätzliche Zustandsvariable zur vom Substratzulauf getrennten Aufnahme von zerfallener mikrobieller Biomasse löst einerseits das Problem, dass durch den hohen Inertanteil landwirtschaftlicher Substrate ein zu geringer Gasfluss simuliert wird und führt außerdem dazu, dass die Bilanzen geschlossen sind. Am Beispiel der kontinuierlichen Zufuhr von Glucose konnten die interne Modellstruktur und die entwickelte Implementation anhand der CSB, C-, N- und Massenbilanzen überprüft und bestätigt werden.

Anhand der Versuchsdaten und durch Anpassungen des Modells auf Komponenten der Weender Analyse wurden die Desintegrationskonstanten und Verdaulichkeiten der untersuchten Substrate im quasi-kontinuierlichen Verfahren ermittelt (vgl. Tab. 50).

Tabelle 50: Ermittelte Substratparameter zur Verdaulichkeit und Desintegrationskonstanten

Parameter	Einheit	Gülle	TMR	BS I	BS II	BS III	MS	GS	RÖ
$k_{dis}$	1/d	0,3	0,7	0,1	0,1	0,1	0,7	0,5	0,6
$f_{XF,deg,i}$	kg/kg	0,3	0,7	0,4	0,5	0,5	0,8	0,7	0,0*
$f_{XX,deg,i}$	kg/kg	0,3	0,7	0,2	0,25	0,25	0,9	0,7	0,9
$f_{XL,deg,i}$	kg/kg	0,8	0,7	0,4	0,4	0,4	0,8	0,7	0,9
$f_{XP,deg,i}$	kg/kg	0,6	0,6	0,1	0,1	0,1	0,9	0,8	0,0*

\* irrelevant; TMR=Total Mixed Ration, BS=Basissubstrat, MS=Maissilage, GS=Grassilage, RÖ=Rapsöl

Die entwickelten Modellanpassungen des ADM1 zum „agriADM1“ zur Anwendung auf landwirtschaftliche Substrate sind im Vergleich zur Original-Veröffentlichung des ADM1 (BATSTONE ET AL., 2002) in der auf der folgenden Seite dargestellten Tabelle 51 zusammengefasst. Der Initial-Parametersatz des ADM1 konnte mit nur geringfügigen Änderungen übernommen und somit auch im Rahmen dieser Arbeit bestätigt werden.

Es konnte gezeigt werden, dass die Letalität anaerober Organismen im Zulauf durch Kontakt mit Luftsauerstoff auf quasi-kontinuierliche Fermenter keinen Einfluss hat, bei Batch-Ansätzen jedoch zu geänderter Prozessdynamik führt.

Anhand der durchgeführten Versuche wurden die Gasausbeuten aus den Testsubstraten bei der Co-Vergärung in quasi-kontinuierlicher Betriebsweise ermittelt. Die eingesetzte Maissilage ergab eine Gasausbeute von  $671 \pm 43$  L<sub>N</sub>/(kg OTS) bei einem Methangehalt von 53,5 %, Grassilage eine Gasausbeute von  $558 \pm 39$  L<sub>N</sub>/(kg OTS) bei einem Methangehalt von 54,1 % und Rapsöl eine Gasausbeute von  $1042 \pm 31$  L<sub>N</sub>/(kg OTS) bei einem Methangehalt von 70,7 %.

Im Vergleich mit Black-Box-Modellen zur Ermittlung von Gasausbeuten besitzt das „agriADM1“ die höchste Flexibilität. Die Gasausbeuten lassen sich ebenso wie mit dem Modell nach KEYMER (1999) in einem Bereich von  $\pm 10-15$  % abschätzen. Ein direkter Vergleich mit anderen ADM1-Anpassungen für landwirtschaftliche Substrate (z.B. SCHÖN (2009), LÜBKEN (2009), KOCH (2010)) ist aufgrund jeweils unterschiedlicher Methodik bezüglich der Modellstruktur und Parameterwerte schwer möglich.

Weiterführende Arbeiten könnten die weitere Validierung des „agriADM1“ mit Datensätzen von landwirtschaftlichen Biogasanlagen im Praxismaßstab sein. Ansätze zur Weiterentwicklung des „agriADM1“ sind die Eliminierung des Prozesses der Aufnahme von Valeriansäure, die Einbindung des Prozesses der Schwefelwasserstoffbildung durch Acetatoxidation und die Einführung von Schwimm- und Sinkschicht-Kompartimenten.

Tabelle 51: Übersicht der „agriADM1“-Anpassungen im Vergleich zum ADM1

	ADM1 (BATSTONE ET AL., 2002)	„agriADM1“
Basiseinheit des Zulaufs	CSB	kg
Zustandsvariablen für den Zulauf partikulärer Substanz und Anzahl der Parametersätze zur Beschreibung der jeweiligen Zusammensetzung	$X_c$ 1	Je nach Anzahl der zur Anwendung kommenden Substrate: $X_{c,1} \dots X_{c,s}$ s
Desintegration des Zulaufs in die verschiedenen Stoffkomponenten	Direkte Aufteilung aus $X_c \Rightarrow$ keine variablen Substratmixe verschiedener Zusammensetzung möglich	Getrennte Aufteilung jeder Substratkomponente $\Rightarrow$ variable Substratmixe während eines Simulationslauf möglich
Zulaufcharakterisierung: Initialwerte anhand bestehender Substratdaten aus landwirtschaftlichen Futterwerttabellen	Nicht direkt möglich	Direkt möglich
Inertvariablen	Partikuläre und gelöste inerte Substanz in jeweils einer eigenen Variablen 2	Keine Unterscheidung in partikuläres und gelöstes inertes Material, jeweils eine Inertvariable für jede Komponente der Weender Fraktion, eine weitere für Asche 5
Zerfall von Biomasse	Zerfällt in zulaufendes Substrat $X_c$ und wird nach der gegebenen Substratzusammensetzung desintegriert	Zerfällt in eine eigene Zustandsvariable $X_{c,biom,dec}$ und wird nach der Bakterienzusammensetzung desintegriert und ist somit unabhängig von der Substratzusammensetzung
Acetatoxidierende Organismen	Nein	Ja
Simulation der Weender Komponenten	Nein	Ja
Hydrolyse	Konstante Rate	Rate in Abhängigkeit der Biomassekonzentration
pH-Inhibition	1-seitig (i.d.R. auch in Anwendung) und 2-seitig vorgeschlagen	Grundsätzlich 2-seitig
pH-Inhibition Acidogene	1 allgemeiner Term für acidogene/acetogene Gruppen	Separate Terme für acidogene, acetogene und acetatoxidierende Bakterien

## 10 Summary

In the area of agricultural biogas technology and renewable resources dynamic mathematical models (opposite to black-box models) are hardly used. Some approaches already exist in the application of the ADM1 (Anaerobic Digestion Model No. 1.), a common basis for modeling and simulation of anaerobic digestion processes. Agricultural substrates like liquid manure consist of inert fractions and high ammonia concentrations. In the simple application of the original ADM1 in the agricultural sector however several problems occur, especially in the areas of feed characterization, microbial biomass decay and N-inhibition. ADM1 simulations with agricultural substrates often are only possible by changing the initial default parameters. Also, the model does not correspond to the latest microbial research results made in the field of agricultural biogas plants. Therefore it was intended to develop a coherent, extended model concept “agriADM1” based on the existing ADM1. A universal initial parameter set for the agricultural sector should be developed and validated by a variety of data sets collected from different digester types.

The concept was validated with 13 data sets obtained from experiments in different digester types (pilot-scale 3000 L, tech-scale 28 L, lab-scale 1,8 L filling volume) at mesophil conditions (38°C). Different operation modes were investigated (semi-continuous mono digestion, semi-continuous co-digestion, batch). For the comparable inoculation of the tech- and lab-scale digesters with microbial biomass digestate from the pilot-scale digester fed with liquid manure and cow fodder was used. Six of the tech-scale experiments with semi-continuous feeding contain persistent data sets with different process dynamics (start-up phase, state of steady gas production, intermission of feeding, feeding stop). Carbohydrate-stressed (maize silage, saccharose), protein-stressed (grass silage) and fat-stressed (rapeseed oil) substrates were used in the experiments.

With the adjustment of the inflow characterization from a COD-based input to a TS-based input it now is possible to simplify the application of the model with the use of agricultural substrates. Additionally existing data of substrates listed in feeding value tables including the Weender fractions can thus be directly used as initial values.

The introduction of the acetate-oxidising bacterial group into the model integrated current knowledge about the microbial composition in agricultural digesters for simulation. This also solved the problem of N-inhibition of acetoclastic methanogenic microorganisms in the application of the unchanged ADM1 in the agricultural sector. Another major adjustment was the decay of biomass in its own state variable. Generally the 2-sided pH inhibition terms were implemented and a general set of parameters was developed and validated over all experiments (see Table 49).

Based on the experimental data and by adapting the model to the components of the Weender analysis the disintegration constants and digestibility values of the tested substrates in semi-continuous digestion processes were determined (see following Table 52).



Tabelle 52: Determined parameters for substrate digestibility and disintegration constants

Parameter	Unit	LM	TMR	BS I	BS II	BS III	CS	GS	RO
$k_{dis}$	1/d	0,3	0,7	0,1	0,1	0,1	0,7	0,5	0,6
$f_{XF,deg,i}$	-	0,3	0,7	0,4	0,5	0,5	0,8	0,7	0,0*
$f_{XX,deg,i}$	-	0,3	0,7	0,2	0,25	0,25	0,9	0,7	0,9
$f_{XL,deg,i}$	-	0,8	0,7	0,4	0,4	0,4	0,8	0,7	0,9
$f_{XP,deg,i}$	-	0,6	0,6	0,1	0,1	0,1	0,9	0,8	0,0*

\* irrelevant; LM=liquid manure, TMR=total mixed ration, BS=base substrate, CS=corn silage, GS=grass silage, RO=rapeseed oil

The model extensions of the ADM1 for application with agricultural substrates developed in this work ("agriADM1") are summarized in comparison to the original release of the ADM1 (BATSTONE ET AL., 2002), as given on the following page in Table 53. The initial parameter set of the ADM1 could be taken over with only minor changes and thus was also confirmed in this work.

It was shown that the lethality by contact with atmospheric oxygen of anaerobic organisms in the inflow for semi-continuous digestion process has no effect. In batch approaches, however, lethality of organisms in the inoculum resulted in changes of process dynamics.

Based on these experiments the gas yields of the co-substrates were determined in the co-digestion process in semi-continuous operation. Corn silage resulted in a gas yield of  $671 \pm 43$  L<sub>N</sub>/(kg OTS) with a methane content of 53,5 %, grass silage in a gas yield of  $558 \pm 39$  L<sub>N</sub>/(kg OTS) with a methane content of 54,1 % and rapeseed oil in a gas yield of  $1042 \pm 31$  L<sub>N</sub>/(kg OTS) with a methane content of 70,7 %.

Compared with black-box models for determining gas yields the "agriADM1" has the highest flexibility. The gas yields can be estimated as well as with the model by KEYMER (1999) in a range of  $\pm 10-15$  %. Due to differences in methodology concerning model structure and differing parameter values a direct comparison with other ADM1 modifications for the use with agricultural substrates (e.g. Schön (2009), Lübken (2009), Koch (2010)) is not directly possible.

Further works could further validate the "agriADM1" with data sets of agricultural full scale biogas plants. Approaches to further extensions of the "agriADM1" could be the elimination of the process of inclusion of valerate, the integration of the process of hydrogen sulfide formation by acetate-oxidation and the introduction of floating and sinking layers compartments.

Tabelle 53: Overview of the „agriADM1“-adapions in comparison to the original ADM1

	ADM1 (BATSTONE ET AL., 2002)	„agriADM1“
Base unit of the influent	COD	kg
State variable for the influent of particulate substance and parameter sets for describing the composition of the substrates	$X_c$ 1	Depending on the number of different substrates: $X_{c,1} \dots X_{c,s}$ s
Disintegration of the inflow material into the various components	Direct Disintegration of $X_c \Rightarrow$ no variable substrates of different composition are possible	Separated Disintegration of each component $\Rightarrow$ variable substrate mixes in the simulation run are possible
Inflow characterisation: Initial values based on substrate data in existing agricultural feed value tables	Not directly possible	Directly possible
Inert variables	Particulate and dissolved inert substance, each one a variable:  2	No difference in particulate and dissolved inert material, one for each component of the inert fraction of each Weender component, another one for ash:  5
Decay of biomass	Decays into inflow substrate  $X_c$  and disintegrates as given by the inflow substrate characterisation	Decays into new variable  $X_{c,biom,dec}$  And disintegrates as given by the microbial biomass composition and is therefore indipendet of the inflow substrates compositions
Acetate-oxidising organisms	No	Yes
Simulation of Weender fractions	No	Yes
Hydrolysis	Constante rate	Rate in dependency of the biomass concentration
pH-Inhibition	1-sided (normally also used in implementations) and 2-sided proposed	Generally 2-sided
pH-Inhibition of acidogens	1 single term for all acidogenic/acetogenic groups	Separate terms for acidogenic, acetogenic and acetate-oxidising bacteria

## 11 Literaturverzeichnis

- [1] AMON, T., AMON, B., VITALIY KRYVORUCHKO, V., ZOLLITSCH, W., MAYER, K. & GRUBER, L. (2007). Biogas production from maize and dairy cattle manure - Influence of biomass composition on the methane yield. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 118, 173-182.
- [2] ANONYMOUS (2004a). Erneuerbare Energien Gesetz (EEG) in der Ausfertigung vom 21. Juli 2004. Verkündet im BGBl I 2004, S. 1918ff.
- [3] ANONYMOUS (2004b). Vergärung organischer Stoffe. VDI-Richtlinien VDI 4630. Düsseldorf: Verein Deutscher Ingenieure.
- [4] ARAB, H. (2005). Konzeptionierung, Erstellung und Betrieb einer Versuchsfermentieranlage zur Bearbeitung von Fragestellung im Bereich Inputmaterialien und Mikrobiologie bei landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Endbericht an das Bundesministerium für Bildung und Forschung.
- [5] BAADER, W., DOHNE, E. & BRENNDÖRFER, M. (1978). Biogas in Theorie und Praxis. Behandlung organischer Reststoffe aus der Landwirtschaft durch Methangärung. KTBL-Schrift 229. Frankfurt: Repro-Gesellschaft mbH.
- [6] BANK, M. (2000). Basiswissen Umwelttechnik. Wasser, Luft, Abfall, Lärm, Umweltrecht (4. komplett neue, bearb. Aufl.). Würzburg: Vogel.
- [7] BATSTONE, D.J. (2000). High-rate Anaerobic Treatment of Complex Wastewater. PhD thesis, University of Queensland, Brisbane.
- [8] BATSTONE, D.J., KELLER, J., ANGELIDAKI, I., KALYUZHNYI, S.V., PAVLOSTHATIS, S.G., ROZZI, A., SANDERS, W.T.M., SIEGRIST, H. & VAVILIN, V.A. (2002). Anaerobic Digestion Model No. 1. IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes, Scientific and Technical Report No. 13, IWA Publishing.
- [9] BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT (2007). Biogashandbuch Bayern – Materialienband. Kapitel 1: Grundlagen und Technik. Augsburg: Bayerisches Landesamt für Umwelt.
- [10] BLESGEN, A. (2009). Entwicklung und Einsatz eines interaktiven Biogas-Echtzeit-Simulators. Dissertation an der Universität Bremen.
- [11] BLUMENSAAT, F. & KELLER, J. (2005). Modelling of two-stage anaerobic digestion using the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1). *Water Research*, 39 (1), 171-183.
- [12] BOONE, D. & XUN, L. (1987). Effect of pH, Temperature, and Nutrients on Propionate Degradation by a Methanogenic Enrichment Culture. *Applied and Environmental Microbiology*, 53 (7), 1589-1592.

- 
- [13] BÖHNKE, B., BISCHOFBERGER, W. & SEYFRIED, C.F. (1993). Anaerobtechnik. Berlin: Springer.
- [14] BOSSEL, H. (1994). Modellbildung und Simulation. Konzepte, Verfahren und Modelle zum Verhalten dynamischer Systeme. Ein Lehr- und Arbeitsbuch (2., veränd. Aufl.). Braunschweig, Wiesbaden: Vieweg.
- [15] BOYLE, W.C. (1976). Energy recovery from sanitary landfills – a review, in Microbial Energy Conversion. Proceedings, 119-138.
- [16] BRAUN, R. (1982). Biogas – Methangärung organischer Abfallstoffe. Grundlagen und Anwendungsbeispiele. Wien: Springer.
- [17] BUSWELL, A.M. & MUELLER, H.F. (1952). Mechanism of Methane Fermentation. Industrial and Engineering Chemistry, 44 (3), 550-552.
- [18] CHMIEL, H. (2006). Bioprozesstechnik – Einführung in die Bioverfahrenstechnik (2., neu bearb. Aufl.). München: Elsevier.
- [19] DIN 1343 (1990). Referenzzustand, Normzustand, Normvolumen; Begriffe und Werte. Düsseldorf: Beuth Verlag Ingenieure.
- [20] DLG (1997). Futterwertabelle für Wiederkäuer (7. Aufl.). Frankfurt: DLG-Verlag.
- [21] EDELMANN, W. (2001a). Grundlagen der biochemischen Umwandlung. In M. Kaltschmitt & H. Hartmann (Hrsg.), Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren. Berlin: Springer.
- [22] EDELMANN, W. (2001b). Biogaserzeugung und -nutzung. In M. Kaltschmitt & H. Hartmann (Hrsg.), Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren. Berlin: Springer.
- [23] FACHVERBAND BIOGAS E.V. (2006). Biogas – die universelle Energie von morgen. Info-papier des FVB.
- [24] FACHVERBAND BIOGAS E.V. (2010). Biogas – die Energie künftiger Generationen. Tagungsband 19. Jahrestagung des Fachverbandes Biogas e.V., 02. Februar bis 04. Februar 2010, Congress Center Leipzig. Freising: Fachverband Biogas e.V.
- [25] FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V. (2004). Handreichung Biogasgewinnung und Nutzung. Gülzow: FNR e.V. (Hrsg.).
- [26] FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V. (2006). Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz. Gülzow: FNR e.V. (Hrsg.).
- [27] FENG, Y., BEHRENDT, J., WENDLAND, C. & OTTERPOHL, R. (2006). Parameter analysis of the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1 for the anaerobic digestion of blackwater with kitchen refuse. Water Science & Technology, 54 (4), 139–147.
- [28] FÖRSTNER, U. (1995). Umweltschutztechnik: eine Einführung (5. überarb. und erw. Aufl.). Berlin: Springer.

- 
- [29] GOTTSCHALK, G. (1986). *Bacterial Metabolism* (2nd ed.). New York: Springer.
- [30] GREPMEIER, M. (2002). Experimentelle Untersuchungen an einer zweistufigen fuzzy-geregelten anaeroben Abwasserreinigungsanlage mit neuartigem Festbettmaterial. Dissertation an der Technischen Universität München, Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie.
- [31] GRADY, C.P.L, DAIGGER, G.T. & LIM, H.C. (1999). *Biological Wastewater Treatment* (2nd ed., rev. and expanded). New York: Marcel Dekker, Inc.
- [32] GRUBER, G. (1999). Der biologisch abbaubare Kohlenstoffgehalt in der Abwassertechnik. BTOC und BDOC als Alternative. Schriftenreihe zur Wasserwirtschaft der Technischen Universität Graz 33. Graz: Eigenverlag des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft und Landschaftswasserbau.
- [33] GRONAUER, A., SCHLATTMANN, M., SPECKMAIER, M. & METZNER, T. (2006). Konzeptionierung, Erstellung und Betrieb einer Versuchsfermentieranlage zur Bearbeitung von Fragestellungen im Bereich Inputmaterialien und Mikrobiologie bei landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Endbericht der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft, Institut für Landtechnik, Bauwesen und Umwelttechnik an das Bundesministerium für Bildung und Forschung (FKZ 0330151).
- [34] HE, P.-J., LU, F., SHAO, L.-M., PAN, X.-J. & LEE, D.-J. (2007). Kinetics of enzymatic hydrolysis of polysaccharide-rich particulates. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 38, 21–27.
- [35] HENZE, M., HARREMOES, P., JANSEN, J. & ARVIN, E. (2000). *Wastewater treatment: Biological and Chemical Processes* (3rd ed.). Berlin: Springer.
- [36] IFAK (2002). *SIMBA User's Guide*. Ifak system GmbH. Magdeburg, Germany.
- [37] KAISER, F. (2007). Einfluss der stofflichen Zusammensetzung auf die Verdaulichkeit nachwachsender Rohstoffe beim anaeroben Abbau in Biogasanlagen. Dissertation an der Technischen Universität München, Lehrstuhl für Agrarsystemtechnik.
- [38] KARAKASHEV, D., BATSTONE, D.J., TRABLY, E. & ANGELIDAKI, I. (2006). Acetate Oxidation Is the Dominant Methanogenic Pathway from Acetate in the Absence of Methanosaetaceae. *Appl. Environ. Microbiol.*, 72 (7), 5138-5141.
- [39] KARP, G. (2005). *Molekulare Zellbiologie* (1. deutsche Aufl.). Berlin: Springer.
- [40] KEYMER, U. & SCHILCHER, A. (1999). Überlegungen zur Errechnung theoretischer Gasausbeuten vergärbare Substrate in Biogasanlagen. *Landtechnik-Bericht Nr. 32*. Freising.
- [41] KIRCHGEBNER, M. (1996). *Tierernährung: Leitf. für Studium, Beratung und Praxis* (9. unveränd. Aufl.). Frankfurt (Main): DLG-Verlag.
- [42] KLEEMANN, M. & MELIB, M. (1993). *Regenerative Energiequellen* (2., völlig neu überarb. Aufl.). Berlin: Springer.

- [43] KLOCKE, M. NETTMANN, E. & BERGMANN, I. (2009). Mikrobielle Diversität in Biogasreaktoren bei der Vergärung von nachwachsenden Rohstoffen. In: Tagungsband „Biogas in der Landwirtschaft – Stand und Perspektiven“. Gülzower Fachgespräche Band 32. Gülzow: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe.
- [44] KTBL (2005). Gasausbeute in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. KTBL-Arbeitsgruppe „Biogaserträge“. Darmstadt: Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft (KTBL).
- [45] KOCH, K., LÜBKEN, M., GEHRING, T. AND WICHERN, M. (2009). Biogas from grass silage – measurements and modelling. Internationale Wissenschaftstagung Biogas Science 2009. 02.-04. Dezember 2009 in Erding. Tagungsband 2. Freising: Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (Hrsg.).
- [46] KOCH, K. (2010). Verfahrenstechnische Untersuchungen und mathematische Modellierung der Prozesse bei der Vergärung von Grassilage. Dissertation an der Technischen Universität München, Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft. Berichte aus der Siedlungswasserwirtschaft. Technische Universität München. Berichtsheft Nr. 201.
- [47] LÜBKEN, M. (2009). Mathematical modeling of anaerobic digestion processes. Dissertation an der Technischen Universität München, Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft.
- [48] 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 Res.*, 41 (18), 4085-4096.
- [49] MCCARTY, P.L. & MOSEY, F.E. (1991). Modelling of Anaerobic Digestion Processes (A Discussion of Concepts). *Water Science & Technology*, 24 (8), 17–33.
- [50] MONOD, J. (1942). Recherches sur la croissance des cultures bactériennes. *Actualités scientifiques et industrielles* 991. Deuxième Edition. Hermann: Paris.
- [51] MADIGAN, M.T., MARTINKO, J.M. & PARKER, J.(2003). *Brock Biology of Microorganisms*. Upper Saddle River: Pearson Education, Inc.
- [52] MARENBACH, P. (1999). Rechnergestützte Methoden zur interaktiven Modellierung biotechnologischer Prozesse. Dissertation an der Technischen Universität Darmstadt.
- [53] MUNK, K. (2008). *Mikrobiologie*. Stuttgart: Thieme.
- [54] MURNLEITNER, E. (2002). State Detection and Feedback Control of the Anaerobic Wastewater Treatment Using Fuzzy Logic. *Fortschr.-Ber. VDI-Reihe 15 Nr. 237*. Düsseldorf: VDI-Verlag.
- [55] NETTMANN, E., BERGMANN, I. & KLOCKE, M. (2009). Methanogene Archaea in landwirtschaftlichen Biogasanlagen.. Internationale Wissenschaftstagung Biogas Science 2009. 02.-04. Dezember 2009 in Erding. Tagungsband 2. Freising: Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (Hrsg.).

- [56] PAVLOSTHATHIS, S.G. & GIRALDO-GOMEZ, E. (1991). Kinetics of Anaerobic Treatment: A Critical Review. *Critical Reviews in Environmental Control*, 21(5,6), pp. 411-490. CRC Press, Inc.
- [57] WENZEL, W. (2002). Mikrobiologische Charakterisierung eines Anaerobreaktors zur Behandlung von Rübenmelasseschlempe. Dissertation an der Technischen Universität Berlin.
- [58] OTTOW, J. & BIDLINGMAIER, W. (1997). *Umweltbiotechnologie*. Stuttgart: Fischer.
- [59] PRECHT, M. & KRAFT, R. (1992). *Bio-Statistik*. München: Oldenbourg.
- [60] REICHERT, P. (1998). AQUASIM 2.0-User manual; Computer program for the identification and simulation of Aquatic Systems., Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG).
- [61] SANDERS, W.T.M., GEERINK, M., ZEEMAN, G. & LETTINGA, G.(2000). Anaerobic hydrolysis kinetics of particulate substrates. *Wat. Sci. Tech.* 41, 17-24.
- [62] SCHAUMAN, R. & RODLOFF, A.C. (2007). Diagnostik, Identifizierung und Empfindlichkeitsprüfung von obligaten Anaerobiern. *Chemotherapie Journal*, 16 (3), S. 75-87.
- [63] SCHERER, P. (2002). Biologie der Anaerobtechnik. Kap. 4.3 des ATV-Handbuchs „Mechanische und biologische Verfahren der Abfallbehandlung“, *Bornimer Agrartechnische Berichte* 2009.
- [64] SCHERER, P., KRAKAT, N., SATKE, K., WESTPHAL, A., NEUMANN, L., SCHMIDT, O., DEMIREL, B., SCHARFENBERG, N., RÖSNER, C. & UNBEHAUEN, M. (2009a). Neue mikrobiologische Erkenntnisse bei der Vergärung von Rübensilagen unter kontrollierten, Fuzzy-geregelten Reaktorbedingungen ergeben Konsequenzen bei der Prozessführung. *Bornimer Agrartechnische Berichte* 2009.
- [65] SCHERER, P., KRAKAT, N., WESTPHAL, A., SATKE, K. & NEUMANN, L. (2009b). Systematic analysis of biogas plants by microbiological and genetic methods: Comparison hyper-thermophilic (60 °C) with thermophilic (55 °C). *Internationale Wissenschaftstagung Biogas Science 2009*. 02.-04. Dezember 2009 in Erding. Tagungsband 2. Freising: Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (Hrsg.).
- [66] SCHÖN, M. (2009). Numerical Modelling of anaerobic digestion processes in agricultural biogas plants. Dissertation an der Leopold-Franzens-Universität Innsbruck.
- [67] SCHUBERT, S. (2008). *Biochemie*. Stuttgart: Eugen-Ulmer Verlag.
- [68] SCHULZ, H., PERWANGER, A. & MITTERLEITNER H. (1982). Einsatzmöglichkeiten verschiedener Energieträger in der Landwirtschaft. Endbericht des Landtechnischen Vereins in Bayern e.V.. München: Bayerisches Staatsministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten (Hrsg.).

- 
- [69] SCHULZ, H. & EDER, B. (2001). *Biogas-Praxis. Grundlagen, Planung, Anlagenbau, Beispiele* (2. überarb. Aufl.). Staufen bei Freiburg: ökobuch Verlag.
- [70] SIEGRIEST, H., RENGGLI, D. & W.GUJER (1993). Mathematical Modelling of anaerobic mesophilic sewage sludge treatment, *Water Science Technology* (27), No. 2, 25-36.
- [71] SIEGRIST, H., VOGT, D., GARCIA-HERAS, J. & GUJER, W. (2002). Mathematical Model for Meso- and Thermophilic Anaerobic Sewage Sludge Digestion. *Environ. Sci. Technol.* (36), 1113-1123.
- [72] THAUER, R.K., JUNGERMANN, K. & DECKER, K. (1977). Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. *Bact. Rev.* (41), 100-180.
- [73] VAVILIN, V.A., RYTOV, S.V. & LOKSHINA, L.Y. (1996). A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. *Biores. Tech.* (56), 229-237.
- [74] WEILAND, P. (2001). Stand und Perspektiven der Biogasnutzung und -erzeugung in Deutschland. In: *Gülzower Fachgespräche, Band 15: Energetische Nutzung von Biogas: Stand der Technik und Optimierungspotenzial. Gülzower Fachgespräche: Weimar 26./27. Oktober 2000. Gülzow: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) (Hrsg.)*.
- [75] WEILAND, P. (2003). *Biologie der Biogaserzeugung. ZNR Biogastagung, Bad Sassendorf-Ostlinghausen am 02.04.2003.*
- [76] WEIßBACH, F., ELMENHORST & STRUBELT C. (2008). Die Korrektur des Trockensubstanzgehaltes von Grassilagen als Substrat für Biogasanlagen. *Landtechnik Landtechnik* 63/4, 210-211.
- [77] WELLINGER, A., BASERGA, U., EDELMANN, W., EGGER, K. & SEILER, B. (1991). *Biogas-Handbuch. Grundlagen – Planung – Betrieb landwirtschaftlicher Anlagen. Aarau: Wirz.*
- [78] WETT, B., ELADAWY, A. & OGUREK, M. (2006). Description of nitrogen incorporation and –release in ADM1. *Wat. Sci. Tech.* 54, 67-76.
- [79] WIESE, J. (2006). *Dynamische Simulation von Kläranlagen. Bad Oeynhausen: Enercess GmbH.*
- [80] ZEEMAN, G., WIEGANT, W.M., KOSTER-TREFFERS, M.E. & LETTINGA, B. (1985). The Influence of the Total Ammonia Concentration on the Thermophilic Digestion of Cow Manure. *Agricultural Wastes* 14, pp. 19-35.
- [81] ZOETEMEYER, R.J., HEUVEL, J.C. VAN DEN & COHEN, A. (1982). pH Influence on Acidogenic Dissimilation of Glucose in an Anaerobic Digestor. *Water Research* 16, pp. 303-311.



## 12 Anhang A

Tabelle 54: Überblick über die eingesetzten messtechnischen Geräte vor Ort und die zur Anwendung gekommenen analytischen Methoden in den beauftragten Labors

Parameter	Einheit	Methode / Gerät
pH	pH-Wert	- potentiometrisch, Handmessgerät, DIN EN 12176
T	Temperatur	°C Pt-100 Messfühler
TS	Trockensubstanz	%FM DIN EN 12880
OTS	Rohasche (bzw. OTS)	%TS DIN EN 12879
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf	g O <sub>2</sub> /kg DIN 38414 (modifiziert)
XF	Rohfaser	%TS LUFÄ Bd. III 6.1.1
XP	Rohprotein	%TS LUFÄ Bd. III 4.1.1
XF	Rohfett	%TS LUFÄ Bd. III 5.1.2
NDF	Neutral detergent fibre	%TS LUFÄ Bd. III 6.5.1
ADF	Acid detergent fibre	%TS LUFÄ Bd. III 6.5.2
ADL	Acid detergent lignine	%TS LUFÄ Bd. III 6.5.3
C, N, S	Kohlenstoff, N <sub>org</sub> , Schwefel	%TS Elementaranalysator vario MSX CNS
K, Ca, P	Kalium, Calcium, Phosphor	%TS Atomemissions-Spektrometers AES
NH <sub>4</sub> -N	Ammonium-N	mg/L spez. Ionenselektive Elektrode ORION Model 95-12
FFS	Freie, flüchtige Fettsäuren als Summenparameter	mg/L DIN 38414-19
Bu, Pro, Ac, Va	Organisches Säurespektrum	mg/L GC Agilent 6890N
CH <sub>4</sub>	Methangehalt	Vol.-% AWITE Serie 3
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxidgehalt	Vol.-% AWITE Serie 3
O <sub>2</sub>	Sauerstoffgehalt	Vol.-% AWITE Serie 3
H <sub>2</sub>	Wasserstoffgehalt	Vol.-ppm AWITE Serie 3
H <sub>2</sub> S	Schwefelwasserstoffgehalt	Vol.-ppm AWITE Serie 3
V	Produziertes Gasvolumen Laborfermenter	ml RITTER MilliGascounter MGC-1
V	Produziertes Gasvolumen Technikumfermenter	ml RITTER MilliGascounter MGC-10
V	Produziertes Gasvolumen Pilotfermenter	L RITTER Trommelgaszähler TG-5/5

Tabelle 55: ADM1-Matrix, Komponenten 1-12 (nach Batstone et al., 2002)

Komponente i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Rate
Prozess j	$S_{su}$	$S_{aa}$	$S_{fa}$	$S_{va}$	$S_{bu}$	$S_{pro}$	$S_{ac}$	$S_{h2}$	$S_{ch4}$	$S_{IC}$	$S_{IN}$	$S_i$	$\rho_j$
	$\frac{kgCSB}{m^3}$	$\frac{kgCSB}{m^3}$	$\frac{kgCSB}{m^3}$	$\frac{kgCSB}{m^3}$	$\frac{kgCSB}{m^3}$	$\frac{kgCSB}{m^3}$	$\frac{kgCSB}{m^3}$	$\frac{kgCSB}{m^3}$	$\frac{kgCSB}{m^3}$	$\frac{kmolC}{m^3}$	$\frac{kmolN}{m^3}$	$\frac{kgCSB}{m^3}$	$\frac{kgCSB}{m^3d}$
1 Desintegration												$f_{sixc}$	$k_{dis}X_c$
2 Hydrolyse KH	1												$k_{hyd, ch}X_{ch}$
3 Hyd. Proteine		1											$k_{hyd, pr}X_{pr}$
4 Hyd. Fette	$1-f_{fali}$		$f_{fali}$										$k_{hyd, li}X_{li}$
5 Aufnahme von Zuckern	-1				$(1-Y_{su}) \cdot f_{bu, su}$	$(1-Y_{su}) \cdot f_{pro, su}$	$(1-Y_{su}) \cdot f_{ac, su}$	$(1-Y_{su}) \cdot f_{h2, su}$		$-\sum_{i=9,11-24} C_i V_{i,5}$	$-(Y_{su}) \cdot N_{bac}$		$k_{m, su} \frac{S_{su}}{K_{S, su} + S_{su}} X_{su} I_1$
6 Aufnahme von Aminosäuren		-1		$(1-Y_{aa}) \cdot f_{va, aa}$	$(1-Y_{aa}) \cdot f_{bu, aa}$	$(1-Y_{aa}) \cdot f_{pro, aa}$	$(1-Y_{aa}) \cdot f_{ac, aa}$	$(1-Y_{aa}) \cdot f_{h2, aa}$		$-\sum_{i=9,11-24} C_i V_{i,6}$	$N_{aa} \cdot (Y_{aa}) \cdot N_{bac}$		$k_{m, aa} \frac{S_{aa}}{K_{S, aa} + S_{aa}} X_{aa} I_1$
7 Aufnahme von LCFA			-1				$(1-Y_{fa}) \cdot 0,7$	$(1-Y_{fa}) \cdot 0,3$			$-(Y_{fa}) \cdot N_{bac}$		$k_{m, fa} \frac{S_{fa}}{K_{S, fa} + S_{fa}} X_{fa} I_2$
8 Aufnahme von Valerat				-1		$(1-Y_{c4}) \cdot 0,54$	$(1-Y_{c4}) \cdot 0,31$	$(1-Y_{c4}) \cdot 0,15$			$-(Y_{c4}) \cdot N_{bac}$		$k_{m, c4} \frac{S_{va}}{K_{S, va} + S_{va}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{bu} / S_{va}} I_2$
9 Aufnahme von Butyrat					-1		$(1-Y_{c4}) \cdot 0,8$	$(1-Y_{c4}) \cdot 0,2$			$-(Y_{c4}) \cdot N_{bac}$		$k_{m, c4} \frac{S_{bu}}{K_{S, bu} + S_{bu}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{va} / S_{bu}} I_2$
10 Aufnahme von Propionat						-1	$(1-Y_{pro}) \cdot 0,57$	$(1-Y_{pro}) \cdot 0,43$		$-\sum_{i=9,11-24} C_i V_{i,10}$	$-(Y_{pro}) \cdot N_{bac}$		$k_{m, pr} \frac{S_{pro}}{K_{S, pro} + S_{pro}} X_{pro} I_2$
11 Aufnahme von Acetat							-1		$(1-Y_{ac})$	$-\sum_{i=9,11-24} C_i V_{i,11}$	$-(Y_{ac}) \cdot N_{bac}$		$k_{m, ac} \frac{S_{ac}}{K_{S, ac} + S_{ac}} X_{ac} I_3$
12 Aufnahme von Wasserstoff								-1	$(1-Y_{h2})$	$-\sum_{i=9,11-24} C_i V_{i,12}$	$-(Y_{h2}) \cdot N_{bac}$		$k_{m, h2} \frac{S_{h2}}{K_S + S_{h2}} X_{h2} I_1$
13 Zerfall von $X_{su}$													$k_{dec, Xsu} X_{su}$
14 Zerfall von $X_{aa}$													$k_{dec, Xaa} X_{aa}$
15 Zerfall von $X_{fa}$													$k_{dec, Xfa} X_{fa}$
16 Zerfall von $X_{c4}$													$k_{dec, Xc4} X_{c4}$
17 Zerfall von $X_{pro}$													$k_{dec, Xpro} X_{pro}$
18 Zerfall von $X_{ac}$													$k_{dec, Xac} X_{ac}$
19 Zerfall von $X_{h2}$													$k_{dec, Xh2} X_{h2}$
	Mono-saccharide	Aminosäuren	Langkettige Fettsäuren	Gesamt Valerat	Gesamt Butyrat	Gesamt Propionat	Gesamt Acetat	Wasserstoff	Methan	Anorg. C	Anorg. N	Inert (löslich)	Inhibitionsfaktoren: $I_1 = I_{pH} I_{N, lim}$ $I_2 = I_{pH} I_{N, lim} I_{H2}$ $I_3 = I_{pH} I_{N, lim} I_{NH3, Xac}$

Tabelle 56: ADM1-Matrix, Komponenten 13-24 (nach BATSTONE ET AL., 2002)

Komponente i	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	Rate
Prozess j	$X_c$	$X_{ch}$	$X_{pr}$	$X_{li}$	$X_{su}$	$X_{aa}$	$X_{fa}$	$X_{c4}$	$X_{pro}$	$X_{ac}$	$X_{h2}$	$X_i$	$\rho_j$
	$\frac{kgCSB}{m^3}$	$\frac{kgCSB}{m^3}$	$\frac{kgCSB}{m^3}$	$\frac{kgCSB}{m^3}$	$\frac{kgCSB}{m^3}$	$\frac{kgCSB}{m^3}$	$\frac{kgCSB}{m^3}$	$\frac{kgCSB}{m^3}$	$\frac{kgCSB}{m^3}$	$\frac{kgCSB}{m^3}$	$\frac{kgCSB}{m^3}$	$\frac{kgCSB}{m^3}$	$\frac{kgCSB}{m^3 d}$
1 Desintegration	-1	$f_{ch,xc}$	$f_{pr,xc}$	$f_{li,xc}$								$f_{xi,xc}$	$k_{dis} X_c$
2 Hydrolyse KH		-1											$k_{hyd,ch} X_{ch}$
3 Hyd. Proteine			-1										$k_{hyd,pr} X_{pr}$
4 Hyd. Fette				-1									$k_{hyd,li} X_{li}$
5 Aufnahme von Zuckern					$Y_{su}$								$k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_{S,su} + S_{su}} X_{su} I_1$
6 Aufnahme von Aminosäuren						$Y_{aa}$							$k_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_{S,aa} + S_{aa}} X_{aa} I_1$
7 Aufnahme von LCFA							$Y_{fa}$						$k_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_{S,fa} + S_{fa}} X_{fa} I_2$
8 Aufnahme von Valerat								$Y_{c4}$					$k_{m,c4} \frac{S_{va}}{K_{S,va} + S_{va}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{bu} / S_{va}} I_2$
9 Aufnahme von Butyrat								$Y_{c4}$					$k_{m,c4} \frac{S_{bu}}{K_{S,bu} + S_{bu}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{va} / S_{bu}} I_2$
10 Aufnahme von Propionat									$Y_{pro}$				$k_{m,pr} \frac{S_{pro}}{K_{S,pro} + S_{pro}} X_{pro} I_2$
11 Aufnahme von Acetat										$Y_{ac}$			$k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_{S,ac} + S_{ac}} X_{ac} I_3$
12 Aufnahme von Wasserstoff											$Y_{h2}$		$k_{m,h2} \frac{S_{h2}}{K_S + S_{h2}} X_{h2} I_1$
13 Zerfall von $X_{su}$	1				-1								$k_{dec,Xsu} X_{su}$
14 Zerfall von $X_{aa}$	1					-1							$k_{dec,Xaa} X_{aa}$
15 Zerfall von $X_{fa}$	1						-1						$k_{dec,Xfa} X_{fa}$
16 Zerfall von $X_{c4}$	1							-1					$k_{dec,Xc4} X_{c4}$
17 Zerfall von $X_{pro}$	1								-1				$k_{dec,Xpro} X_{pro}$
18 Zerfall von $X_{ac}$	1									-1			$k_{dec,Xac} X_{ac}$
19 Zerfall von $X_{h2}$	1										-1		$k_{dec,Xh2} X_{h2}$
	Partikuläre Substanz	Kohlenhydrate	Proteine	Fette	Zucker- verwerter	Aminosäure- verwerter	LCFA- verwerter	Valer.-/Butyr.- verwerter	Propionat- verwerter	Acetat- verwerter	Wasserstoff- verwerter	Inert (partikulär)	Inhibitionsfaktoren: $I_1 = I_{pH} I_{N,lim}$ $I_2 = I_{pH} I_{N,lim} I_{H2}$ $I_3 = I_{pH} I_{N,lim} I_{NH3,Xac}$

Tabelle 57: Zusammenstellung der ADM1 Parameterwerte mit Einheiten, Beschreibung und vorgeschlagenem Initialwert (nach BATSTONE ET AL., 2002)

Lfd. Nr.	Parameter	Wert	Einheit	Beschreibung
1	$Y_{su}$	0,10	kg CSB/kg CSB	Anteil Biomasseertrag aus Zuckern
2	$Y_{aa}$	0,08	kg CSB/kg CSB	Anteil Biomasseertrag aus Aminosäuren
3	$Y_{fa}$	0,06	kg CSB/kg CSB	Anteil Biomasseertrag aus Fetten
4	$Y_{c4}$	0,06	kg CSB/kg CSB	Anteil Biomasseertrag aus C4-/C5-Säuren
5	$Y_{pro}$	0,04	kg CSB/kg CSB	Anteil Biomasseertrag aus Propionat
6	$Y_{ac}$	0,05	kg CSB/kg CSB	Anteil Biomasseertrag aus Acetat
7	$Y_{h2}$	0,06	kg CSB/kg CSB	Anteil Biomasseertrag aus Wasserstoff
8	$f_{si,xc}$	0,10	kg CSB/kg CSB	Anteil gelöster inerter Substanzen aus $X_c$
9	$f_{xi,xc}$	0,25	kg CSB/kg CSB	Anteil partikulärer inerter Substanzen aus $X_c$
10	$f_{ch,xc}$	0,20	kg CSB/kg CSB	Anteil Kohlenhydrate aus $X_c$
11	$f_{pr,xc}$	0,25	kg CSB/kg CSB	Anteil Proteine aus $X_c$
12	$f_{li,xc}$	0,25	kg CSB/kg CSB	Anteil Fette aus $X_c$
13	$f_{fa,li}$	0,95	kg CSB/kg CSB	Anteil langkettiger Fettsäuren aus Fetten
14	$f_{fa,su}$	0,05	kg CSB/kg CSB	Anteil Zucker aus Fetten
15	$f_{h2,su}$	0,19	kg CSB/kg CSB	Anteil Wasserstoff aus Zuckern
16	$f_{bu,su}$	0,13	kg CSB/kg CSB	Anteil Butyrat aus Zuckern
17	$f_{pro,su}$	0,27	kg CSB/kg CSB	Anteil Propionat aus Zuckern
18	$f_{ac,su}$	0,41	kg CSB/kg CSB	Anteil Acetat aus Zuckern
19	$f_{h2,aa}$	0,06	kg CSB/kg CSB	Anteil Wasserstoff aus Aminosäuren
20	$f_{va,aa}$	0,23	kg CSB/kg CSB	Anteil Valerat aus Aminosäuren
21	$f_{bu,aa}$	0,26	kg CSB/kg CSB	Anteil Butyrat aus Aminosäuren
22	$f_{pro,aa}$	0,05	kg CSB/kg CSB	Anteil Propionat aus Aminosäuren
23	$f_{ac,aa}$	0,40	kg CSB/kg CSB	Anteil Acetat aus Aminosäuren
24	$f_{h2,fa}$	0,30	kg CSB/kg CSB	Anteil Wasserstoff aus langkettigen Fettsäuren
25	$f_{ac,fa}$	0,70	kg CSB/kg CSB	Anteil Acetat aus langkettigen Fettsäuren
26	$f_{h2,va}$	0,15	kg CSB/kg CSB	Anteil Wasserstoff aus Valerat
27	$f_{pro,va}$	0,54	kg CSB/kg CSB	Anteil Propionat aus Valerat
28	$f_{ac,va}$	0,31	kg CSB/kg CSB	Anteil Acetat aus Valerat
29	$f_{ac,bu}$	0,80	kg CSB/kg CSB	Anteil Acetat aus Butyrat
30	$f_{h2,bu}$	0,20	kg CSB/kg CSB	Anteil Wasserstoff aus Butyrat
31	$f_{h2,pro}$	0,43	kg CSB/kg CSB	Anteil Wasserstoff aus Propionat
32	$f_{ac,pro}$	0,57	kg CSB/kg CSB	Anteil Acetat aus Propionat

Lfd. Nr.	Parameter	Wert	Einheit	Beschreibung
33	$k_{dis}$	0,5	1/d	Desintegrationsrate
34	$k_{hch}$	10	1/d	Hydrolyserate Kohlenhydrate
35	$k_{hpr}$	10	1/d	Hydrolyserate Protein
36	$k_{hli}$	10	1/d	Hydrolyserate Lipide
37	$K_{S,IN}$	0,0001	kmol N/m <sup>3</sup>	Halbsättigungskoeffizient anorganischer N
38	$K_{S,su}$	0,5	kg CSB/m <sup>3</sup>	Halbsättigungskoeffizient Zuckerabbau
39	$K_{S,aa}$	0,3	kg CSB/m <sup>3</sup>	Halbsättigungskoeffizient Aminosäureabbau
40	$K_{S,fa}$	0,4	kg CSB/m <sup>3</sup>	Halbsättigungskoeffizient Fettsäureabbau
41	$K_{S,c4}$	0,2	kg CSB/m <sup>3</sup>	Halbsättigungskoeffizient C4/C5-Säureabbau
42	$K_{S,pro}$	0,1	kg CSB/m <sup>3</sup>	Halbsättigungskoeffizient Propionatabbau
43	$K_{S,ac}$	0,15	kg CSB/m <sup>3</sup>	Halbsättigungskoeffizient Acetatabbau
44	$K_{S,h2}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	kg CSB/m <sup>3</sup>	Halbsättigungskoeffizient hyd. Methanogenese
45	$K_{I,h2fa}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	kg CSB/m <sup>3</sup>	Halbsättigungskoeffizient Wasserstoffinhibition
46	$K_{I,h2c4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	kg CSB/m <sup>3</sup>	Halbsättigungskoeffizient Wasserstoffinhibition
47	$K_{I,h2pro}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	kg CSB/m <sup>3</sup>	Halbsättigungskoeffizient Wasserstoffinhibition
48	$K_{I,nh3}$	0,0018	kg CSB/m <sup>3</sup>	Halbsättigungskoeffizient Ammoniakinhibition
49	$K_{m,su}$	30	kg CSB/ (kg CSB*d)	Maximale Aufnahme rate Zuckerabbau
50	$K_{m,aa}$	50	kg CSB/ (kg CSB*d)	Maximale Aufnahme rate Aminosäureabbau
51	$K_{m,fa}$	6	kg CSB/ (kg CSB*d)	Maximale Aufnahme rate Fettsäureabbau
52	$K_{m,c4}$	20	kg CSB/ (kg CSB*d)	Maximale Aufnahme rate C4/C5-säureabbau
53	$K_{m,pro}$	13	kg CSB/ (kg CSB*d)	Maximale Aufnahme rate Propionatabbau
54	$K_{m,ac}$	8	kg CSB/ (kg CSB*d)	Maximale Aufnahme rate Acetatabbau
55	$K_{m,h2}$	35	kg CSB/ (kg CSB*d)	Maximale Aufnahme rate hydrogen. Methan.
56	$k_{dec,xsu}$	0,02	1/d	Zerfallsrate Biomasse Zuckerverwerter
57	$k_{dec,xaa}$	0,02	1/d	Zerfallsrate Biomasse Aminosäureverwerter
58	$k_{dec,xfa}$	0,02	1/d	Zerfallsrate Biomasse Fettsäureverwerter
59	$k_{dec,xc4}$	0,02	1/d	Zerfallsrate Biomasse C4/C5-Säureverwerter
60	$k_{dec,xpro}$	0,02	1/d	Zerfallsrate Biomasse Propionatverwerter

Lfd. Nr.	Parameter	Wert	Einheit	Beschreibung
61	$k_{dec,xac}$	0,02	1/d	Zerfallsrate Biomasse Acetatverwerter
62	$k_{dec,xh2}$	0,02	1/d	Zerfallsrate Biomasse Wasserstoffverwerter
63	$k_{La,H2}$	200	1/d	$K_{La}$ -Wert Wasserstoff
64	$k_{La,CH4}$	200	1/d	$K_{La}$ -Wert Methan
65	$k_{La,CO2}$	200	1/d	$K_{La}$ -Wert Kohlendioxid
66	$k_{H,h2}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	mol/(bar m <sup>3</sup> )	Henrykonstante Wasserstoff
67	$k_{H,ch4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	mol/(bar m <sup>3</sup> )	Henrykonstante Methan
68	$k_{H,co2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	mol/(bar m <sup>3</sup> )	Henrykonstante Kohlendioxid
69	$N_{Xc}$	0,002	kmol N/kg CSB	N-Gehalt $X_c$
70	$N_I$	0,002	kmol N/kg CSB	N-Gehalt inerter Substanzen
71	$N_{aa}$	0,007	kmol N/kg CSB	N-Gehalt Protein
72	$N_{bac}$	0,00625	kmol N/kg CSB	N-Gehalt Bakterien
73	$C_{Xc}$	0,03	kmol C/kg CSB	C-Gehalt partikulärer Substanzen
74	$C_{SI}$	0,03	kmol C/kg CSB	C-Gehalt gelöster inerter Substanzen
75	$C_{ch}$	0,0313	kmol C/kg CSB	C-Gehalt Kohlenhydrate
76	$C_{pr}$	0,03	kmol C/kg CSB	C-Gehalt Proteine
77	$C_{li}$	0,022	kmol C/kg CSB	C-Gehalt Fette
78	$C_i$	0,03	kmol C/kg CSB	C-Gehalt partikulärer inerter Substanzen
79	$C_{bac}$	0,0313	kmol C/kg CSB	C-Gehalt Bakterien
80	$C_{su}$	0,0313	kmol C/kg CSB	C-Gehalt Zucker
81	$C_{aa}$	0,03	kmol C/kg CSB	C-Gehalt Aminosäuren
82	$C_{fa}$	0,0217	kmol C/kg CSB	C-Gehalt LCFA
83	$C_{va}$	0,024	kmol C/kg CSB	C-Gehalt Valerat
84	$C_{bu}$	0,025	kmol C/kg CSB	C-Gehalt Butyrat
85	$C_{pro}$	0,0268	kmol C/kg CSB	C-Gehalt Propionat
86	$C_{ac}$	0,0313	kmol C/kg CSB	C-Gehalt Acetat
87	$C_{ch4}$	0,0156	kmol C/kg CSB	C-Gehalt Methan
88	$pH_{ul,a}$	5,5	-	pH-Obergrenze (keine Inhibition) für Versäuerungsprozesse
89	$pH_{ll,a}$	4,0	-	pH-Untergrenze (volle Inhibition) für Versäuerungsprozesse
90	$pH_{ul,ac}$	7,0	-	pH-Obergrenze (keine Inhibition) für acetotrophe Methanogenese
91	$pH_{ll,ac}$	6,0	-	pH-Untergrenze (volle Inhibition) für acetotrophe Methanogenese
92	$pH_{ul,h2}$	6,0	-	pH-Obergrenze (keine Inhibition) für hydrogenotrophe Methanogenese
93	$pH_{ll,h2}$	5,0	-	pH-Untergrenze (volle Inhibition) für hydrogenotrophe Methanogenese

Tabelle 58: agriADM1-Matrix, Komponenten 1-11

Komponente i Prozess j, Substrat s	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Rate $\rho_j$
	$\frac{S_{su}}{m^3}$ $\frac{kgCSB}{m^3}$	$\frac{S_{aa}}{m^3}$ $\frac{kgCSB}{m^3}$	$\frac{S_{fa}}{m^3}$ $\frac{kgCSB}{m^3}$	$\frac{S_{va}}{m^3}$ $\frac{kgCSB}{m^3}$	$\frac{S_{bu}}{m^3}$ $\frac{kgCSB}{m^3}$	$\frac{S_{pro}}{m^3}$ $\frac{kgCSB}{m^3}$	$\frac{S_{ac}}{m^3}$ $\frac{kgCSB}{m^3}$	$\frac{S_{h2}}{m^3}$ $\frac{kgCSB}{m^3}$	$\frac{S_{ch4}}{m^3}$ $\frac{kgCSB}{m^3}$	$\frac{S_{IC}}{m^3}$ $\frac{kmolC}{m^3}$	$\frac{S_{IN}}{m^3}$ $\frac{kmolN}{m^3}$	
1 <sub>0</sub> Dis. Biomasse												$k_{dis,biom}X_c,biom$
1 <sub>1</sub> Dis. Substrat 1	$f_{XX,deg,xc,1}$											$k_{dis,1}X_{c,1}$
...												
1 <sub>s</sub> Dis. Substrat s	$f_{XX,deg,xc,s}$											$k_{dis,s}X_{c,s}$
2 Hydrolyse KH	$f_{csbots,ch}$											$k_{hyd,ch}(X_{su})XF$
3 Hydrolyse Proteine		$f_{csbots,pr}$										$k_{hyd,pr}(X_{aa})XP$
4 Hydrolyse Fette	$(1-f_{fa,i})f_{csbots,li}$		$(f_{fa,i})f_{csbots,li}$									$k_{hyd,li}(X_{fa})XL$
5 Aufnahme von Zuckern	-1				$(1-Y_{su}) \cdot f_{bu,su}$	$(1-Y_{su}) \cdot f_{pro,su}$	$(1-Y_{su}) \cdot f_{ac,su}$	$(1-Y_{su}) \cdot f_{h2,su}$		$-\sum_{i=9,11-38} C_i V_{i,5}$	$-(Y_{su}) \cdot N_{bac}$	$k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_{S,su} + S_{su}} X_{su} I_1$
6 Aufnahme von Aminosäuren		-1		$(1-Y_{aa}) \cdot f_{va,aa}$	$(1-Y_{aa}) \cdot f_{bu,aa}$	$(1-Y_{aa}) \cdot f_{pro,aa}$	$(1-Y_{aa}) \cdot f_{ac,aa}$	$(1-Y_{aa}) \cdot f_{h2,aa}$		$-\sum_{i=9,11-38} C_i V_{i,6}$	$N_{aa} \cdot (Y_{aa}) \cdot N_{bac}$	$k_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_{S,aa} + S_{aa}} X_{aa} I_1$
7 Aufnahme von LCFA			-1				$(1-Y_{fa}) \cdot 0,7$	$(1-Y_{fa}) \cdot 0,3$			$-(Y_{fa}) \cdot N_{bac}$	$k_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_{S,fa} + S_{fa}} X_{fa} I_2$
8 Aufnahme von Valerat				-1		$(1-Y_{c4}) \cdot 0,54$	$(1-Y_{c4}) \cdot 0,31$	$(1-Y_{c4}) \cdot 0,15$			$-(Y_{c4}) \cdot N_{bac}$	$k_{m,c4} \frac{S_{va}}{K_{S,va} + S_{va}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{bu}/S_{va}} I_2$
9 Aufnahme von Butyrat					-1		$(1-Y_{c4}) \cdot 0,8$	$(1-Y_{c4}) \cdot 0,2$			$-(Y_{c4}) \cdot N_{bac}$	$k_{m,c4} \frac{S_{bu}}{K_{S,bu} + S_{bu}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{va}/S_{bu}} I_2$
10 Aufnahme von Propionat						-1	$(1-Y_{pro}) \cdot 0,57$	$(1-Y_{pro}) \cdot 0,43$		$-\sum_{i=9,11-38} C_i V_{i,10}$	$-(Y_{pro}) \cdot N_{bac}$	$k_{m,pr} \frac{S_{pro}}{K_{S,pro} + S_{pro}} X_{pro} I_2$
11 Acetatoxidation							-1	$(1-Y_{acetox})$		$-\sum_{i=9,11-38} C_i V_{i,11}$	$-(Y_{acetox}) \cdot N_{bac}$	$k_{m,acetox} \frac{S_{acetox}}{K_{S,acetox} + S_{acetox}} X_{acetox} I_2$
12 Aufnahme von Acetat							-1	$(1-Y_{ac})$	$(1-Y_{ac})$	$-\sum_{i=9,11-38} C_i V_{i,12}$	$-(Y_{ac}) \cdot N_{bac}$	$k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_{S,ac} + S_{ac}} X_{ac} I_3$
13 Aufnahme von Wasserstoff								-1	$(1-Y_{h2})$	$-\sum_{i=9,11-38} C_i V_{i,13}$	$-(Y_{h2}) \cdot N_{bac}$	$k_{m,h2} \frac{S_{h2}}{K_S + S_{h2}} X_{h2} I_1$
14 Zerfall von X <sub>su</sub>												$k_{dec,Xsu}X_{su}$
15 Zerfall von X <sub>aa</sub>												$k_{dec,Xaa}X_{aa}$
16 Zerfall von X <sub>fa</sub>												$k_{dec,Xfa}X_{fa}$
17 Zerfall von X <sub>c4</sub>												$k_{dec,Xc4}X_{c4}$
18 Zerfall von X <sub>pro</sub>												$k_{dec,Xpro}X_{pro}$
19 Zerfall von X <sub>acetox</sub>												$k_{dec,Xacetox}X_{acetox}$
20 Zerfall von X <sub>ac</sub>												$k_{dec,Xac}X_{ac}$
21 Zerfall von X <sub>h2</sub>												$k_{dec,Xh2}X_{h2}$
	Mono-saccharide	Aminosäuren	Langkettige Fettsäuren	Gesamt Valerat	Gesamt Butyrat	Gesamt Propionat	Gesamt Acetat	Wasserstoff	Methan	Anorg. C	Anorg. N	Inhibitionsfaktoren: $I_1 = I_{pH} I_{N,lim}$ $I_2 = I_{pH} I_{N,lim} I_{H2}$ $I_3 = I_{pH} I_{N,lim} I_{NH3,Xac}$

Tabelle 59: agriADM1-Matrix, Komponenten 12-38

Prozess j, Substrat s ↓	Komponente i																				Rate $\rho_j$
	12	13.1	...	13.s	14	15	16	17	18	19	30	31	31	32	33	34	35	36	37	38	
	$X_{c,biom,dec}$ $\frac{kgCSB}{m^3}$	$X_{c,1}$ $\frac{kg}{m^3}$	...	$X_{c,s}$ $\frac{kg}{m^3}$	$X_{XF}$ $\frac{kg}{m^3}$	$X_{XP}$ $\frac{kg}{m^3}$	$X_{XL}$ $\frac{kg}{m^3}$	$X_{XF,inert}$ $\frac{kg}{m^3}$	$X_{XP,inert}$ $\frac{kg}{m^3}$	$X_{XL,inert}$ $\frac{kg}{m^3}$	$X_{XX,inert}$ $\frac{kg}{m^3}$	$X_{Ash}$ $\frac{kg}{m^3}$	$X_{su}$ $\frac{kgCSB}{m^3}$	$X_{aa}$ $\frac{kgCSB}{m^3}$	$X_{fa}$ $\frac{kgCSB}{m^3}$	$X_{c4}$ $\frac{kgCSB}{m^3}$	$X_{pro}$ $\frac{kgCSB}{m^3}$	$X_{acetox}$ $\frac{kgCSB}{m^3}$	$X_{ac}$ $\frac{kgCSB}{m^3}$	$X_{h2}$ $\frac{kgCSB}{m^3}$	
1 <sub>0</sub> Dis. Biomasse	-1				$f_{ch,biom}$	$f_{pr,biom}$	$f_{li,biom}$														$k_{dis,biom} X_{c,biom,dec}$
1 <sub>1</sub> Dis. Substrat 1		-1			$f_{XP,deg,xc,1}$	$f_{XP,deg,xc,1}$	$f_{XL,deg,xc,1}$	$f_{XF,inert,xc,1}$	$f_{XP,inert,xc,1}$	$f_{XL,inert,xc,1}$	$f_{XX,inert,xc,1}$	$f_{ash,xc,1}$									$k_{dis,1} X_{c,1}$
...																					...
1 <sub>s</sub> Dis. Substrat s				-1	$f_{XF,deg,xc,s}$	$f_{XP,deg,xc,s}$	$f_{XL,deg,xc,s}$	$f_{XF,inert,xc,s}$	$f_{XP,inert,xc,s}$	$f_{XL,inert,xc,s}$	$f_{XX,inert,xc,s}$	$f_{ash,xc,s}$									$k_{dis,s} X_{c,s}$
2 Hydrolyse KH					-1																$k_{hyd,ch(Xso)} XF$
3 Hyd. Proteine						-1															$k_{hyd,prt(Xaa)} XP$
4 Hyd. Fette							-1														$k_{hyd,li(Xfa)} XL$
5 Aufnahme von Zuckern													$Y_{su}$								$k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_{S,su} + S_{su}} X_{su} I_1$
6 Aufnahme von Aminosäuren														$Y_{aa}$							$k_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_{S,aa} + S_{aa}} X_{aa} I_1$
7 Aufnahme von LCFA															$Y_{fa}$						$k_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_{S,fa} + S_{fa}} X_{fa} I_2$
8 Aufnahme von Valerat																$Y_{c4}$					$k_{m,c4} \frac{S_{va}}{K_{S,va} + S_{va}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_{bu}/S_{va}} I_2$
9 Aufnahme von Butyrat																$Y_{c4}$					$k_{m,c4} \frac{S_{bu}}{K_{S,bu} + S_{bu}} X_{c4} \frac{1}{1 + S_w/S_{bu}} I_2$
10 Aufnahme von Propionat																	$Y_{pro}$				$k_{m,pr} \frac{S_{pro}}{K_{S,pro} + S_{pro}} X_{pro} I_2$
11 Acetatoxidation																		$Y_{acetox}$			$k_{m,acetox} \frac{S_{acetox}}{K_{S,acetox} + S_{acetox}} X_{acetox} I_2$
12 Acetoklastische Methanogenese																			$Y_{ac}$		$k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_{S,ac} + S_{ac}} X_{ac} I_3$
13 Hydrogenotrophe Methanogenese																				$Y_{h2}$	$k_{m,h2} \frac{S_{h2}}{K_S + S_{h2}} X_{h2} I_1$
14 Zerfall von $X_{su}$	1												-1								$k_{dec,Xsu} X_{su}$
15 Zerfall von $X_{aa}$	1													-1							$k_{dec,Xaa} X_{aa}$
16 Zerfall von $X_{fa}$	1														-1						$k_{dec,Xfa} X_{fa}$
17 Zerfall von $X_{c4}$	1															-1					$k_{dec,Xc4} X_{c4}$
18 Zerfall von $X_{pro}$	1																-1				$k_{dec,Xpro} X_{pro}$
19 Zerfall von $X_{acetox}$	1																	-1			$k_{dec,Xacetox} X_{acetox}$
20 Zerfall von $X_{ac}$	1																		-1		$k_{dec,Xac} X_{ac}$
21 Zerfall von $X_{h2}$	1																			-1	$k_{dec,Xh2} X_{h2}$
	Partikuläre Substanz $S_1$		..	Partikuläre Substanz $S_s$	Kohlenhydrate	Proteine	Fette	Inert Kohlenhydrate (partikulär)	Inert Proteine (partikulär)	Inert Fette (partikulär)	Inert NfE (partikulär)	Asche	Zucker- verwerter	Aminosäure- verwerter	LCFA- verwerter	Valer.-/Butyr.- verwerter	Propionat- verwerter	Acetat- oxidierer	Acetat- verwerter	Wasserstoff- verwerter	Inhibitionsfaktoren: $I_1 = I_{pH} I_{N,lim}$ $I_2 = I_{pH} I_{N,lim} I_{H2}$ $I_3 = I_{pH} I_{N,lim} I_{NH3,Xac}$



## 13 Anhang V

### 13.1 Anhang V00: *Basissubstrat aus der Vergärung von Gülle und TMR*

Tabelle 60: Physikalisch-chemische Eigenschaften von Gülle zur Basissubstrat-Herstellung

Messgröße	Einheit	n	Mittelwert	Standardabweichung	Min	Max
TS	%FM	130	6,4	1,6	2,4	10,2
oTS	%TS	118	80,1	4,3	69,7	95,5
pH	-	86	7,4	0,3	6,8	7,9
CSB	g O <sub>2</sub> /kg	54	74,8	18,9	31,4	106,1
CSB <sub>löslich</sub>	g O <sub>2</sub> /kg	2	18,3	0,9	17,6	18,9
NH <sub>4</sub> -N	mg/L	51	2779	603	1394	4024
FFS gesamt	mg/L	56	6849	2128	1961	11143
Essigsäure	mg/L	49	3361	1505	290	6547
Propionsäure	mg/L	49	2607	1172	0	4681
iso-Buttersäure	mg/L	49	241	165	0	1106
Buttersäure	mg/L	49	406	336	0	1703
iso-Valeriansäure	mg/L	49	310	149	0	652
Valeriansäure	mg/L	49	151	151	0	778
Capronsäure	mg/L	49	63	126	0	779
Oenanthsäure	mg/L	49	25	42	0	159
Rohprotein	%TS	34	16,2	3,6	2,3	24,4
Rohfaser	%TS	27	18,1	2,2	13,0	21,3
Rohfett	%TS	29	4,7	3,0	1,9	15,2
NfE	%TS	-	41,1*	-	-	-
Stärke	%TS	32	0,7	0,4	0,2	1,6
Zucker	%TS	32	n.n.	-	-	-
NDF	%TS	31	44,3	5,1	32,7	52,9
ADF	%TS	31	33,1	2,4	29,5	38,6
ADL	%TS	30	27,7	4,9	10,3	34,3
Hemicellulose	%TS	-	11,2*	-	-	-
Cellulose	%TS	-	5,4*	-	-	-
Gesamt-C	%TS	31	42,5	2,1	39,1	47,1
N <sub>org</sub>	%TS	30	2,65	0,36	1,97	3,40
P	%TS	8	1,27	0,61	0,15	2,30
K	%TS	8	4,25	1,80	0,55	6,00
Ca	%TS	8	2,33	0,98	0,25	3,60
S	%TS	10	0,48	0,17	0,05	0,70

\*rechnerisch ermittelt

Tabelle 61: Physikalisch-chemische Eigenschaften von TMR zur Basissubstrat-Herstellung

Messgröße	Einheit	n	Mittelwert	Standardabweichung	Min	Max
TS	%FM	34	47,4	3,3	43,9	59,6
OTS	%TS	31	93,6	0,8	91,2	96,0
pH	-	12	4,8	0,1	4,7	5,0
CSB	g O <sub>2</sub> /kg	13	571,9	73,9	471,6	755,0
NH <sub>4</sub> -N	mg/L	13	1605	264	1030	1970
FFS gesamt	mg/L	12	4749	1195	2858	6880
Essigsäure	mg/L	12	4310	2816	2247	12923
Propionsäure	mg/L	12	710	1774	15	6328
iso-Buttersäure	mg/L	12	66	203	0	710
Buttersäure	mg/L	12	336	361	0	1265
iso-Valeriansäure	mg/L	12	116	320	0	1121
Valeriansäure	mg/L	12	88	179	0	576
Capronsäure	mg/L	12	45	97	0	294
Oenanthsäure	mg/L	12	54	138	0	476
Rohprotein	%TS	14	16,8	1,9	11,9	19,8
Rohfaser	%TS	14	18,2	2,0	15,0	22,8
Rohfett	%TS	14	1,8	0,7	0,4	2,8
NfE	%TS	-	56,8*	-	-	-
Stärke	%TS	14	22,6	4,8	13,7	29,5
Zucker	%TS	8	0,8	0,5	0,2	1,7
NDF	%TS	14	50,4	4,9	43,5	59,3
ADF	%TS	14	24,0	2,9	18,9	30,3
ADL	%TS	14	5,0	1,4	2,8	7,5
Hemicellulose	%TS	-	26,4*	-	-	-
Cellulose	%TS	-	19,0*	-	-	-
Gesamt-C	%TS	14	45,5	0,9	44,2	47,1
N <sub>org</sub>	%TS	14	2,7	0,3	1,9	3,2
P	%TS	4	0,41	0,07	0,35	0,50
K	%TS	4	1,69	0,03	1,67	1,73
Ca	%TS	4	0,98	0,33	0,69	1,29
S	%TS	4	0,38	0,22	0,20	0,64

\*rechnerisch ermittelt

Tabelle 62: Durchschnittliche physikalisch-chemische Eigenschaften des Basissubstrates

Messgröße	Einheit	n	Mittelwert	Standardabweichung	Min	Max
TS	%FM	145	5,6	0,8	3,7	7,6
OTS	%TS	145	77,6	1,8	71,6	83,2
pH	-	389	7,7	0,1	7,3	8,1
CSB	g O <sub>2</sub> /kg	145	63,8	9,7	40,8	82,2
CSB <sub>löslich</sub>	g O <sub>2</sub> /kg	5	9,0	1,8	6,7	11,2
NH <sub>4</sub> -N	mg/L	123	3075	313	2000	3665
FFS gesamt	mg/L	141	1698	960	376	7011
Essigsäure	mg/L	135	1106	731	158	4936
Propionsäure	mg/L	135	272	329	0	1803
iso-Buttersäure	mg/L	135	27	37	0	171
Buttersäure	mg/L	135	27	40	0	254
iso-Valeriansäure	mg/L	135	57	68	0	339
Valeriansäure	mg/L	135	1	6	0	39
Capronsäure	mg/L	135	1	8	0	68
Oenanthsäure	mg/L	135	3	15	0	90
Rohprotein	%TS	106	17,6	2,5	14,6	22,9
Rohfaser	%TS	107	17,1	2,5	11,2	18,2
Rohfett	%TS	107	2,6	0,7	1,5	5,5
NfE	%TS	-	40,3*	-	-	-
Stärke	%TS	102	0,9	0,3	0,2	1,8
Zucker	%TS	102	n.n.	-	-	-
NDF	%TS	105	42,4	4,5	29,1	49,8
ADF	%TS	105	33,2	2,7	26,1	39,1
ADL	%TS	103	16,9	0,8	14,5	19,4
Hemicellulose	%TS	-	9,2*	-	-	-
Cellulose	%TS	-	16,3*	-	-	-
Gesamt-C	%TS	90	40,8	1,7	36,4	43,5
N <sub>org</sub>	%TS	88	2,85	0,24	2,34	3,70
P	%TS	21	1,36	0,74	0,08	2,71
K	%TS	21	4,77	2,48	0,43	9,62
Ca	%TS	21	2,11	1,14	0,10	3,65
S	%TS	21	0,59	0,09	0,44	0,88

\*rechnerisch ermittelt

## Abbildungen der Messdaten und Simulationsergebnisse

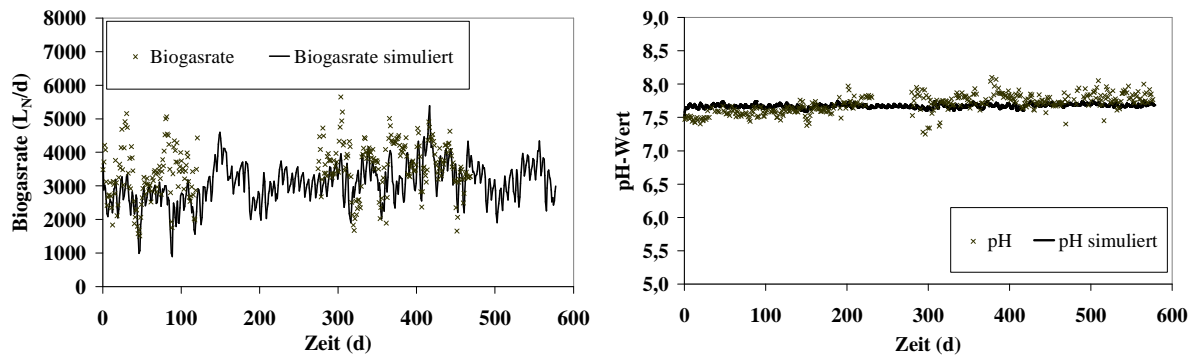


Abbildung 60: Biogasrate und pH-Wert, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V00

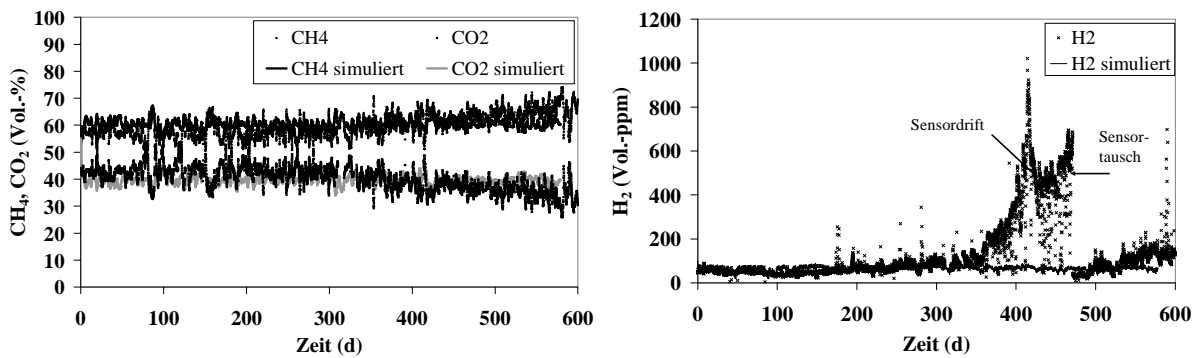
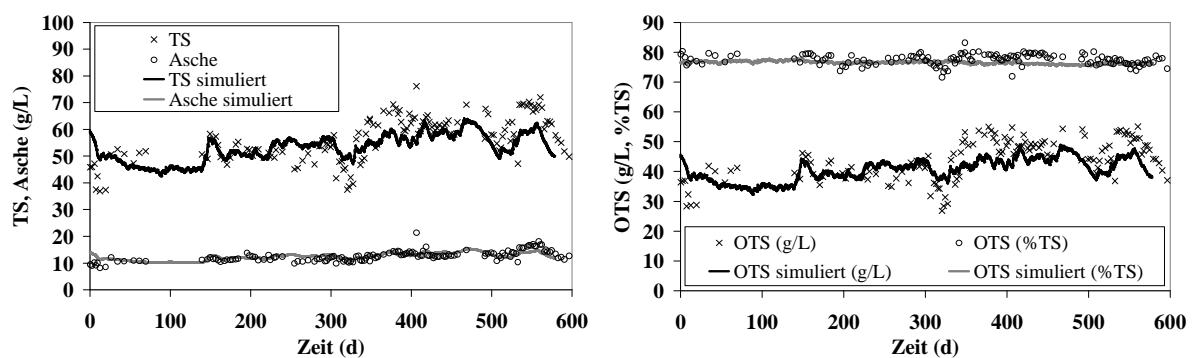
Abbildung 61: Gasqualität ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ), Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V00

Abbildung 62: TS, Asche und OTS, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V00

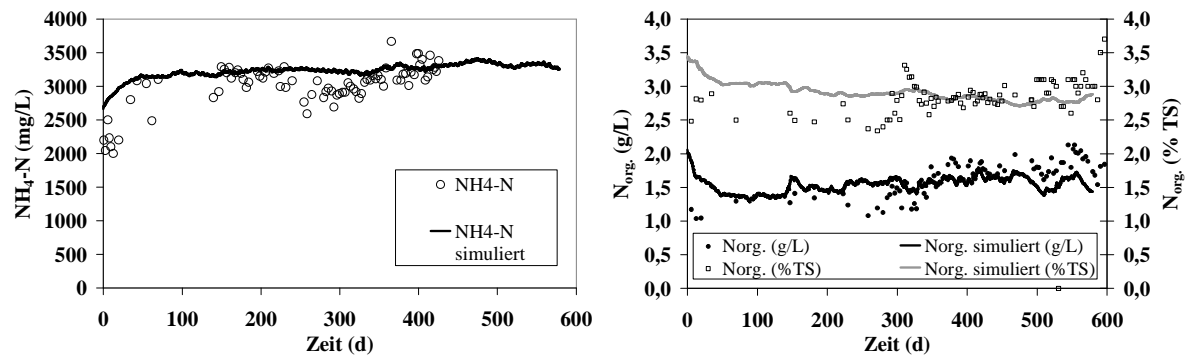
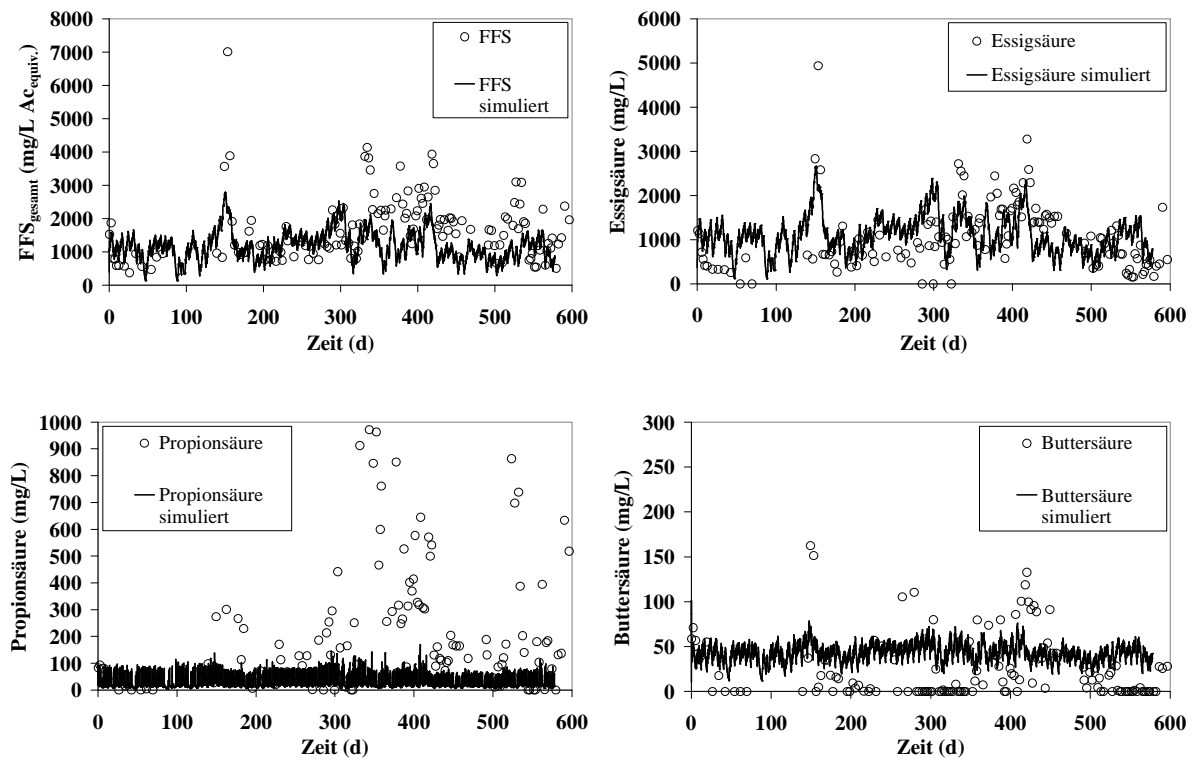
Abbildung 63:  $\text{NH}_4\text{-N}$  und  $N_{\text{org}}$ , Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V00

Abbildung 64: Freie flüchtige Fettsäuren, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V00

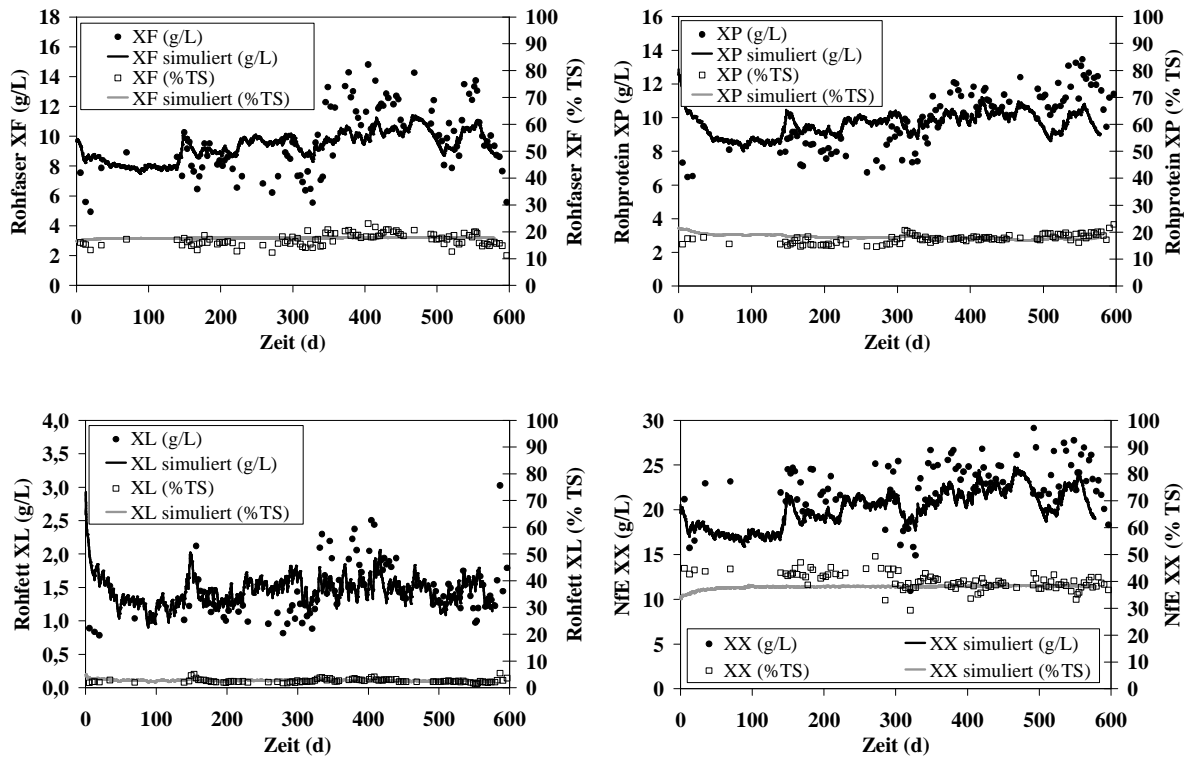


Abbildung 65: Weender Analysen, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V00

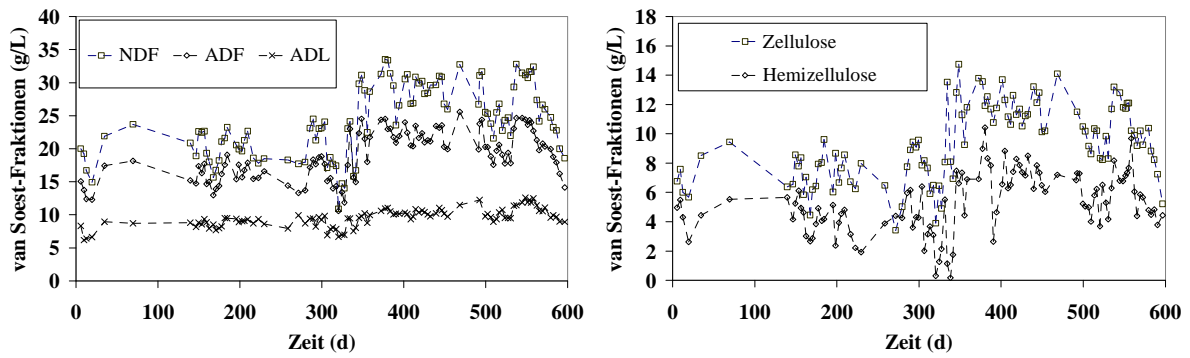


Abbildung 66: van-Soest-Fractionen, Messergebnisse während des Versuchs V00

### 13.2 Anhang V01: Vergärung von Basissubstrat+Wasser (I) während des Maissilage-Versuchs

Tabelle 63: Physikalisch-chemische Eigenschaften des Basissubstrates während des Versuchs V01/V02

Messgröße	Einheit	n	Mittelwert	Standardabweichung	Min	Max
TS	%FM	33	5,2	0,8	3,7	6,6
OTS	%TS	33	77,5	2,3	71,6	83,2
pH	-	73	7,7	0,2	7,1	8,0
CSB	g O <sub>2</sub> /kg	25	60,2	9,8	41,7	74,9
CSB <sub>löslich</sub>	g O <sub>2</sub> /kg	4	8,6	1,9	6,7	11,2
NH <sub>4</sub> -N	mg/L	24	2991	133	2690	3270
FFS gesamt	mg/L	32	1989	901	799	4134
Essigsäure	mg/L	29	1345	571	448	2719
Propionsäure	mg/L	29	491	467	0	1803
iso-Buttersäure	mg/L	29	28	38	0	142
Buttersäure	mg/L	29	17	31	0	110
iso-Valeriansäure	mg/L	29	64	73	0	284
Valeriansäure	mg/L	29	0	0	0	0
Capronsäure	mg/L	29	0	0	0	0
Oenanthsäure	mg/L	29	0	1	0	5
Rohprotein	%TS	24	17,6	1,5	15,0	20,7
Rohfaser	%TS	24	17,4	3,1	14,0	28,2
Rohfett	%TS	24	2,6	0,6	1,7	3,9
NfE	%TS	-	39,9*	-	-	-
Stärke	%TS	24	1,0	0,4	0,5	1,8
Zucker	%TS	24	n.n.	-	-	-
NDF	%TS	24	40,6	5,1	29,1	48,7
ADF	%TS	24	33,1	2,9	28,2	39,1
ADL	%TS	24	16,7	0,8	15,2	18,5
Hemicellulose	%TS	-	7,5*	-	-	-
Cellulose	%TS	-	16,5*	-	-	-
Gesamt-C	%TS	24	40,4	1,1	38,3	42,3
N <sub>org</sub>	%TS	24	2,8	0,2	2,4	3,3
P	%TS	4	1,59	0,21	1,42	1,90
K	%TS	4	5,87	1,26	4,69	7,10
Ca	%TS	4	2,65	0,18	2,50	2,87
S	%TS	4	0,61	0,03	0,60	0,65

\*rechnerisch ermittelt

Abbildungen der Messdaten und Simulationsergebnisse

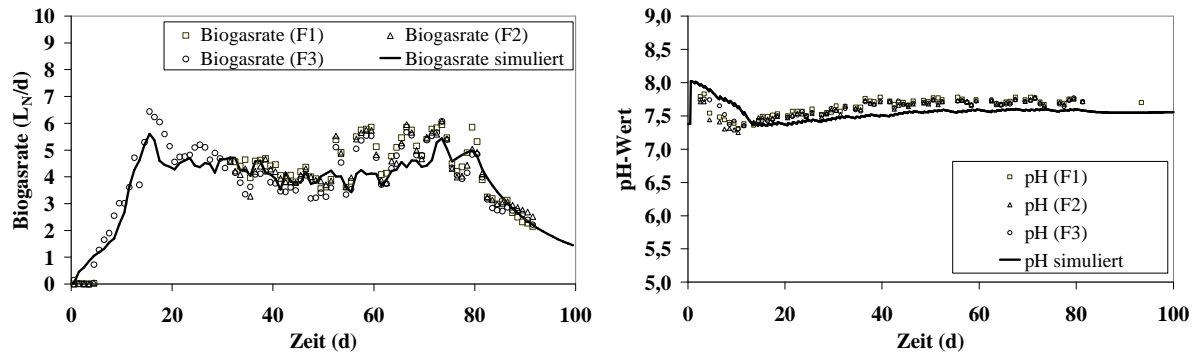


Abbildung 67: Biogasrate und pH-Wert, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V01

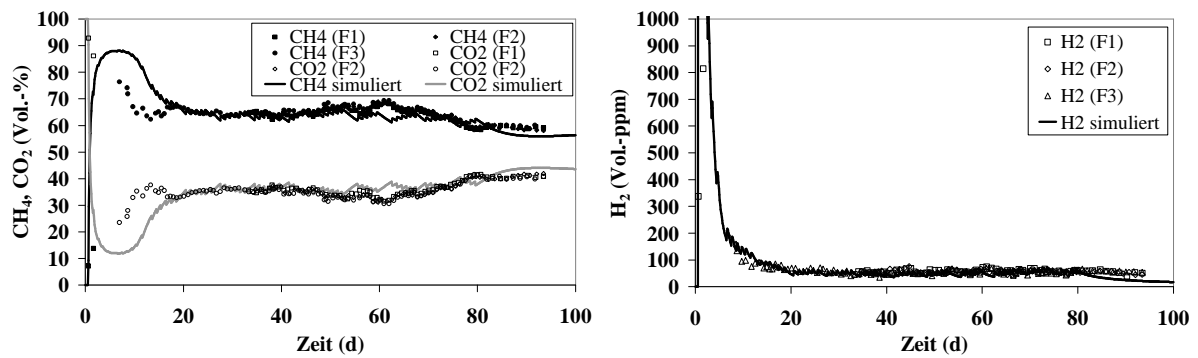


Abbildung 68: Gasqualität (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>), Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V01

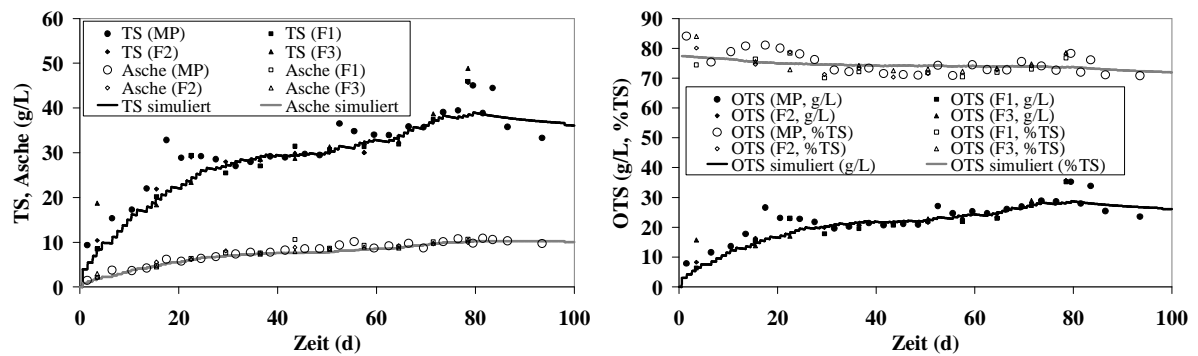


Abbildung 69: TS, Asche und OTS, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V01



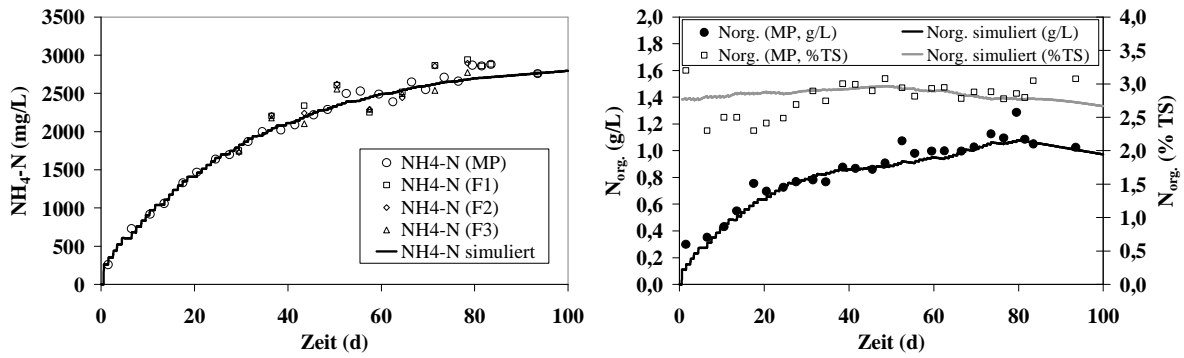


Abbildung 70:  $\text{NH}_4\text{-N}$  und  $\text{N}_{\text{org}}$ , Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V01

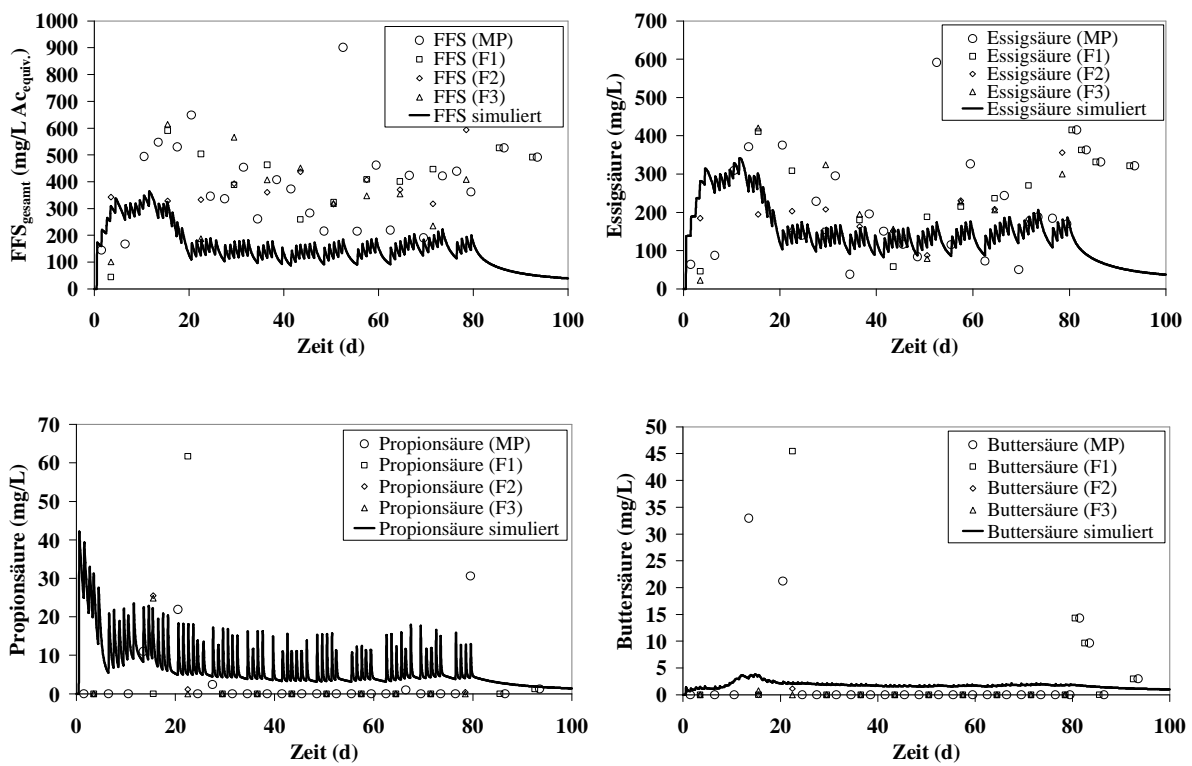


Abbildung 71: Freie flüchtige Fettsäuren, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V01

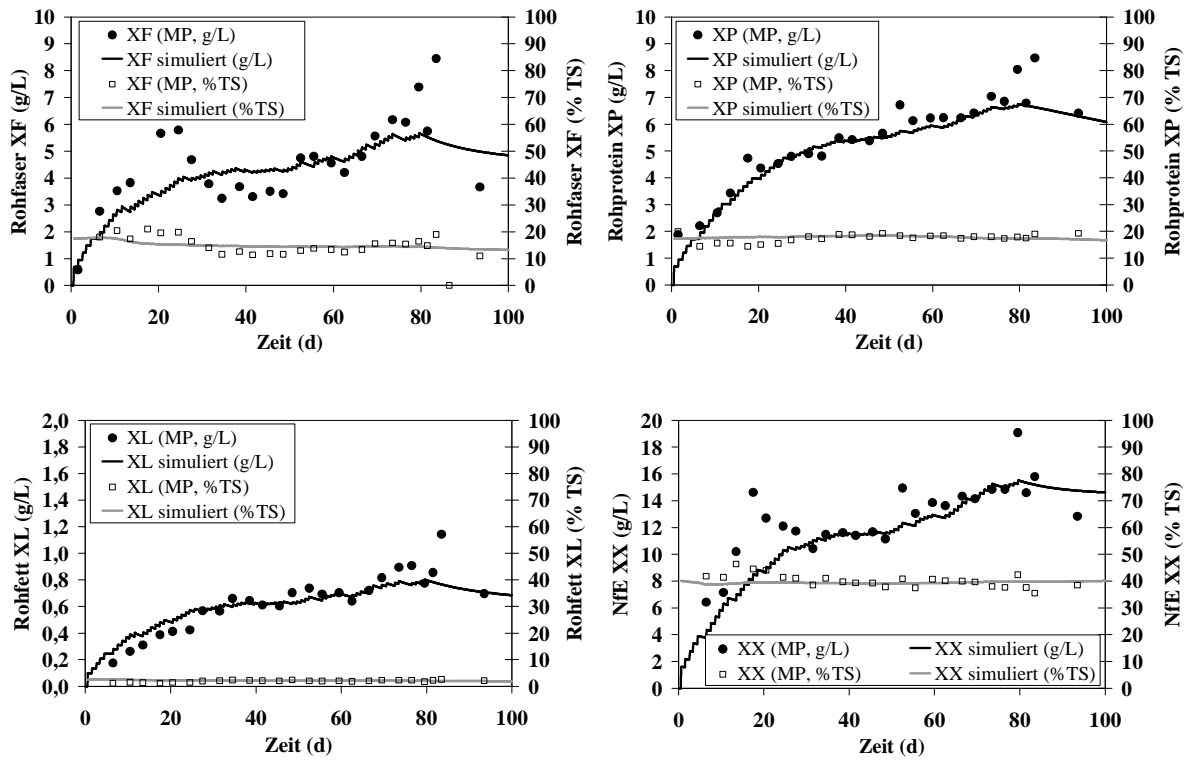


Abbildung 72: Weender Analysen, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V01

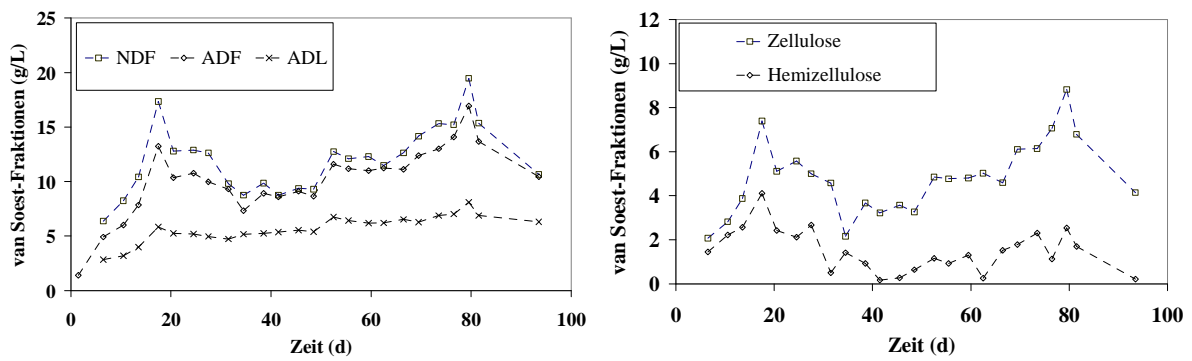


Abbildung 73: van-Soest-Fractionen, Messergebnisse während des Versuchs V01

### 13.3 Anhang V02: *Vergärung von Basissubstrat+Maissilage*

Tabelle 64: Physikalisch-chemische Eigenschaften des Testsubstrates „Maissilage“

Messgröße	Einheit	n	Mittelwert	Standardabweichung	Min	Max
TS	%FM	44	39,3	6,7	23,8	49,6
OTS	%TS	32	96,3	0,6	94,9	97,4
pH	-	7	4,1	0,2	3,8	4,2
CSB	g O <sub>2</sub> /kg	7	482	50	423	549
NH <sub>4</sub> -N	mg/L	7	764	80,2	610	830
FFS gesamt	mg/L	7	5092	1929	2697	7502
Essigsäure	mg/L	7	3600	1271	1817	5370
Propionsäure	mg/L	7	145	165	0	407
iso-Buttersäure	mg/L	7	52	117	0	315
Buttersäure	mg/L	7	507	668	0	1564
iso-Valeriansäure	mg/L	7	48	108	0	292
Valeriansäure	mg/L	7	12	20	0	47
Capronsäure	mg/L	7	18	40	0	107
Oenanthsäure	mg/L	7	11	29	0	76
Rohprotein	%TS	7	8,6	0,5	7,9	9,1
Rohfaser	%TS	7	17,7	2,1	16,4	22,2
Rohfett	%TS	7	2,4	0,5	1,6	3,0
NfE	%TS	-	67,6*	-	-	-
Stärke	%TS	7	38,3	2,7	34,2	41,5
Zucker	%TS	7	n.n.	-	-	-
NDF	%TS	7	43,7	2,5	40,7	47,2
ADF	%TS	7	20,2	1,4	18,8	22,4
ADL	%TS	7	1,8	1,0	0,4	3,4
Hemicellulose	%TS	-	23,5*	-	-	-
Cellulose	%TS	-	18,4*	-	-	-
Gesamt-C	%TS	7	44,9	0,8	43,7	46,1
N <sub>org</sub>	%TS	7	1,37	0,07	1,26	1,45
P	%TS	2	0,27	0,04	0,24	0,30
K	%TS	2	1,17	0,05	1,13	1,20
Ca	%TS	2	0,31	0,01	0,30	0,31
S	%TS	2	0,21	0,16	0,10	0,33

\*rechnerisch ermittelt

Analysenergebnisse Basissubstrat: siehe Tabelle 63: Physikalisch-chemische Eigenschaften des Basissubstrates während des Versuchs V01/V02.

## Abbildungen der Messdaten und Simulationsergebnisse

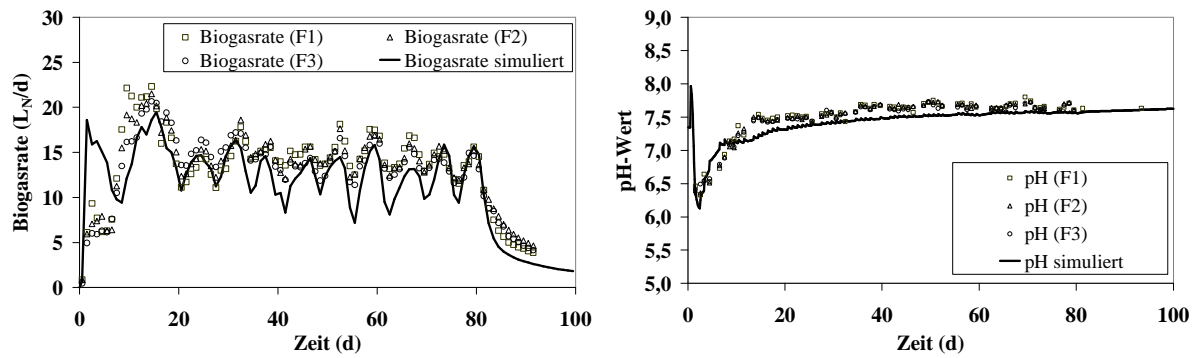


Abbildung 74: Biogasrate und pH-Wert, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V02

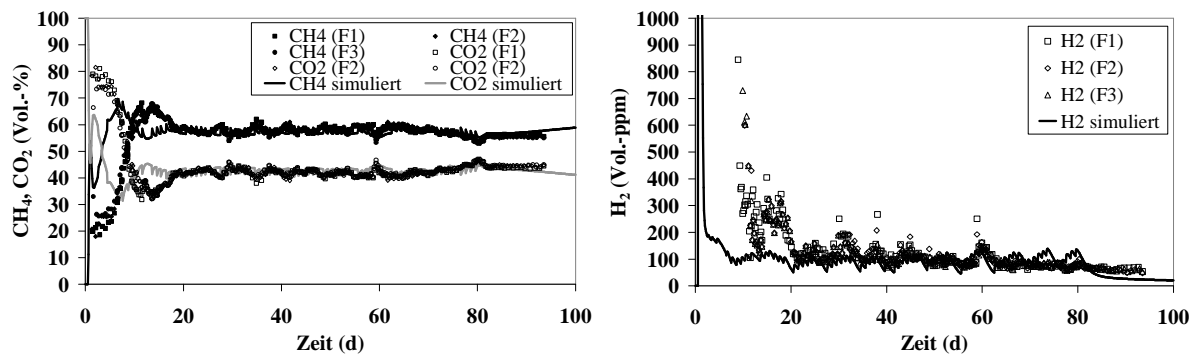
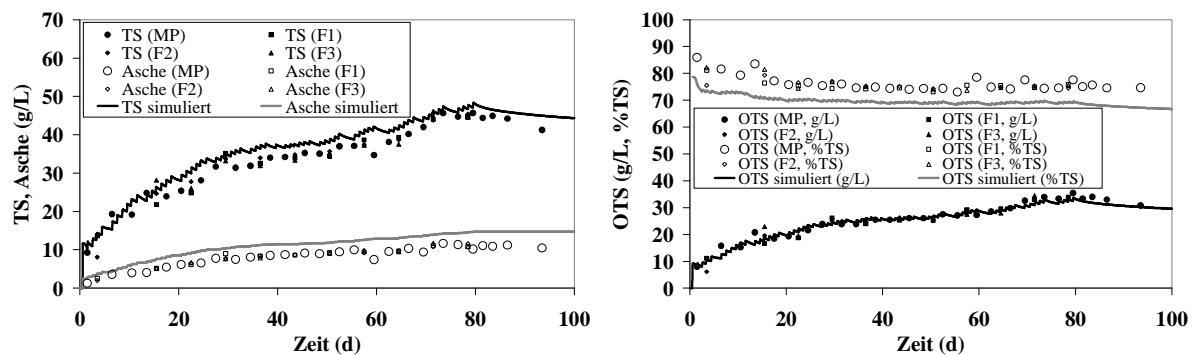
Abbildung 75: Gasqualität (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>), Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V02

Abbildung 76: TS, Asche und OTS, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V02

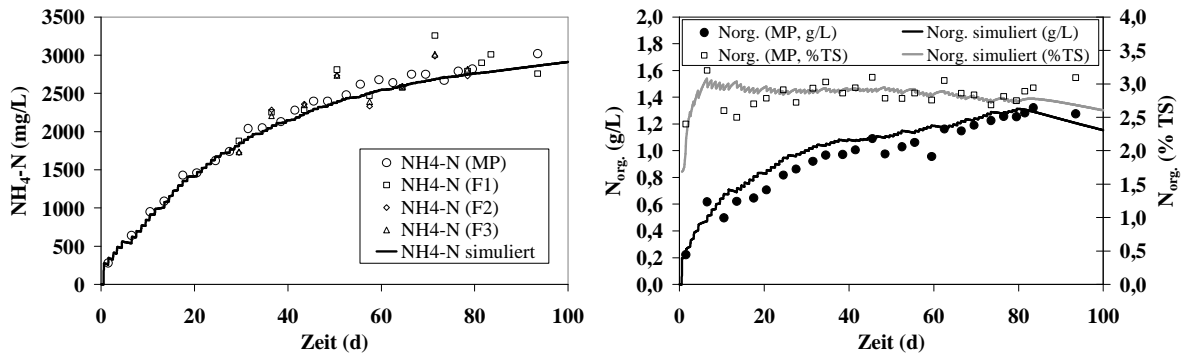


Abbildung 77:  $\text{NH}_4\text{-N}$  und  $N_{\text{org}}$ , Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V02

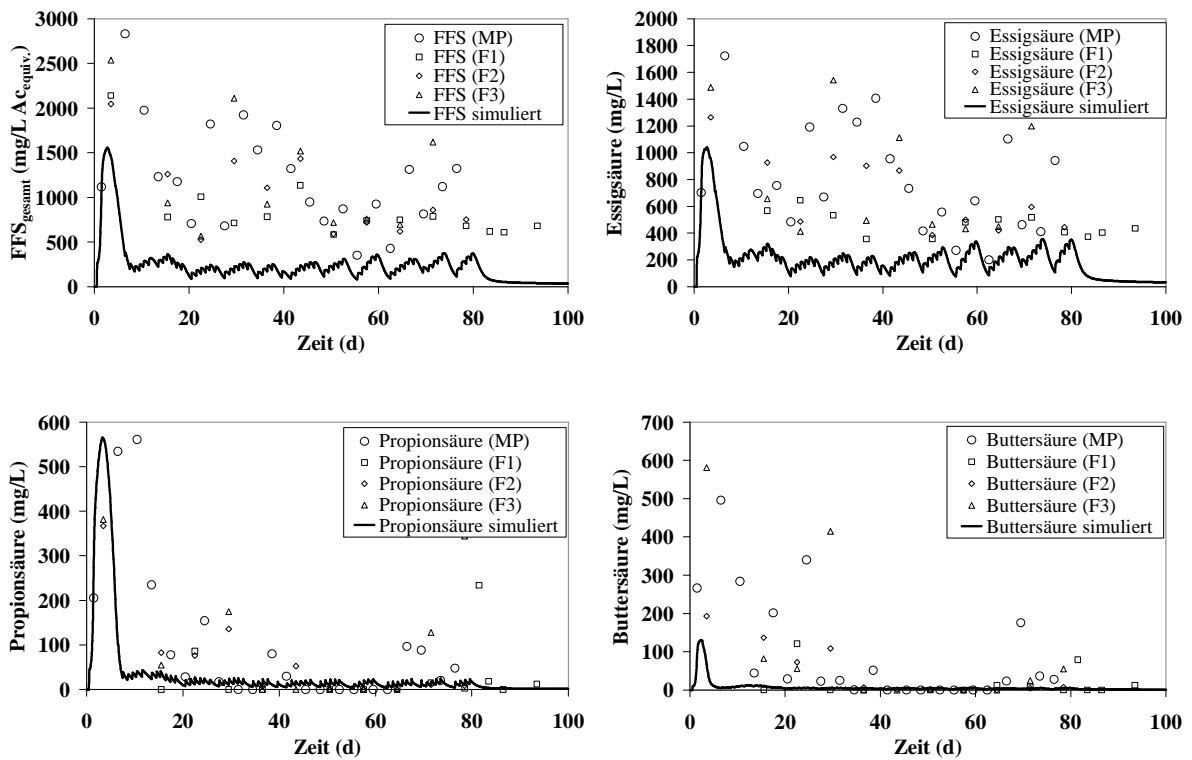


Abbildung 78: Freie flüchtige Fettsäuren, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V02

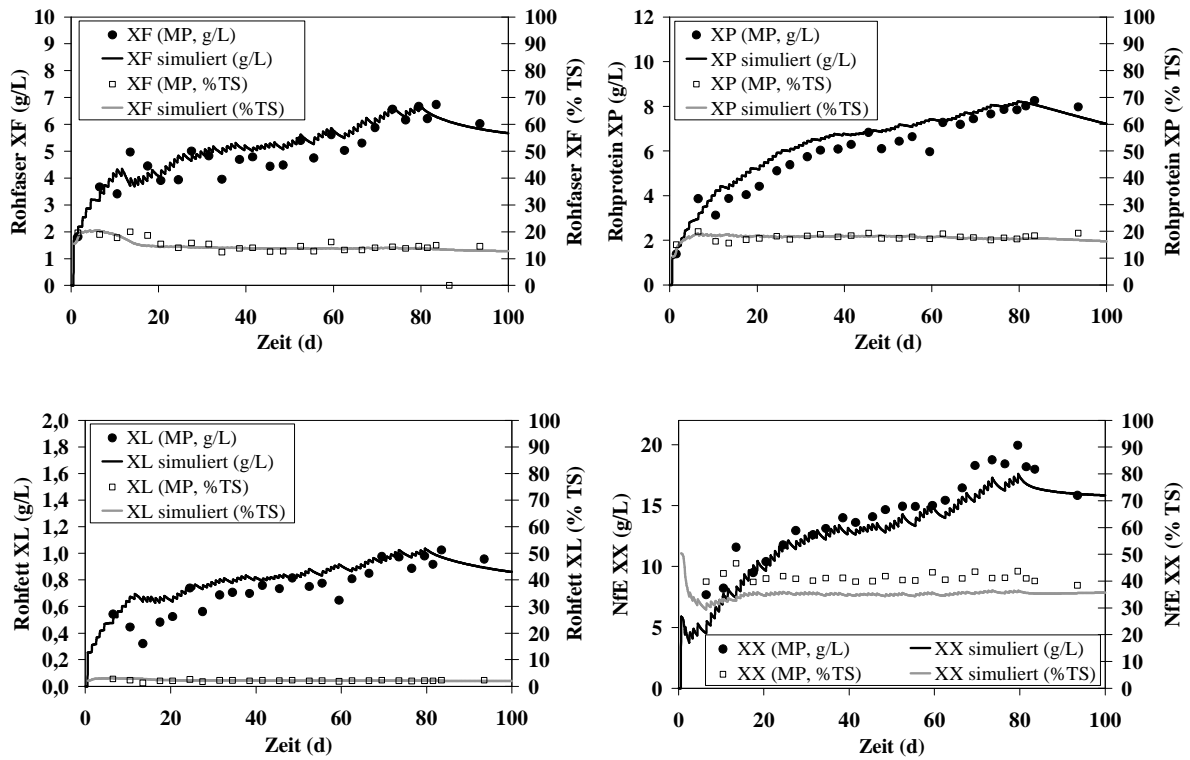


Abbildung 79: Weender Analysen, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V02

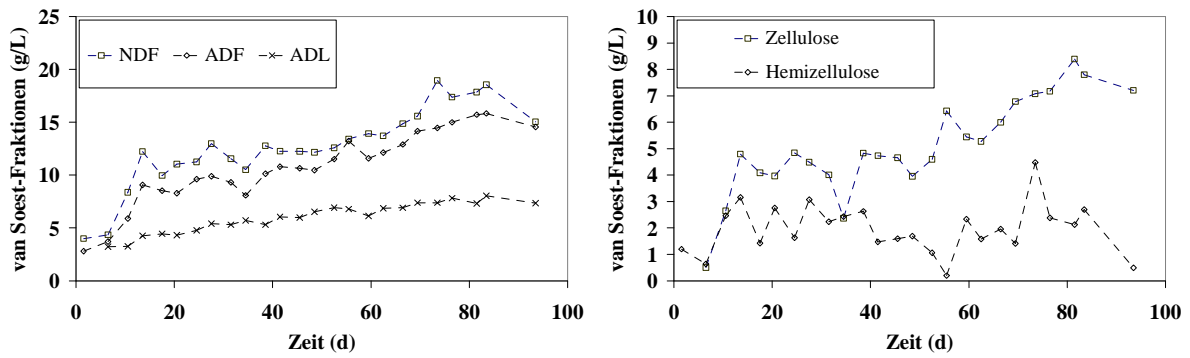


Abbildung 80: van-Soest-Fraktionen, Messergebnisse während des Versuchs V02

### 13.4 Anhang V03: Vergärung von Basissubstrat+Wasser (II) während des Grassilage-Versuchs

Tabelle 65: Physikalisch-chemische Eigenschaften des Basissubstrates während des Versuchs V03/V04

Messgröße	Einheit	n	Mittelwert	Standardabweichung	Min	Max
TS	%FM	32	6,3	0,4	5,8	7,6
OTS	%TS	32	78,5	1,6	71,9	80,2
pH	-	73	7,8	0,1	7,6	8,1
CSB	g O <sub>2</sub> /kg	23	73,5	4,6	62,6	82,2
NH <sub>4</sub> -N	mg/L	26	3227	168	3000	3646
FFS gesamt	mg/L	32	2194	702	847	3933
Essigsäure	mg/L	32	1685	524	576	3276
Propionsäure	mg/L	32	300	195	73	851
iso-Buttersäure	mg/L	32	50	40	0	171
Buttersäure	mg/L	32	56	52	0	254
iso-Valeriansäure	mg/L	32	107	82	0	339
Valeriansäure	mg/L	32	0	2	0	9
Capronsäure	mg/L	32	0	0	0	0
Oenanthsäure	mg/L	32	5	18	0	74
Rohprotein	%TS	23	17,7	0,5	16,8	18,8
Rohfaser	%TS	23	19,5	1,3	17,8	23,0
Rohfett	%TS	23	2,9	0,5	2,2	4,2
NfE	%TS	-	38,3*	-	-	-
Stärke	%TS	22	0,9	0,3	0,4	1,4
Zucker	%TS	22	n.n.	-	-	-
NDF	%TS	22	47,0	2,3	39,5	49,8
ADF	%TS	22	35,5	1,4	33,5	38,6
ADL	%TS	22	16,5	0,6	15,7	17,7
Hemicellulose	%TS	-	11,5	-	-	-
Cellulose	%TS	-	18,9	-	-	-
Gesamt-C	%TS	23	42,5	0,7	40,9	43,5
Norg	%TS	23	2,8	0,1	2,7	3,0
P	%TS	2	1,29	0,01	1,28	1,30
K	%TS	2	4,60	0,14	4,50	4,70
Ca	%TS	2	2,84	0,38	2,57	3,11
S	%TS	2	0,60	0,01	0,59	0,61

\*rechnerisch ermittelt

## Abbildungen der Messdaten und Simulationsergebnisse

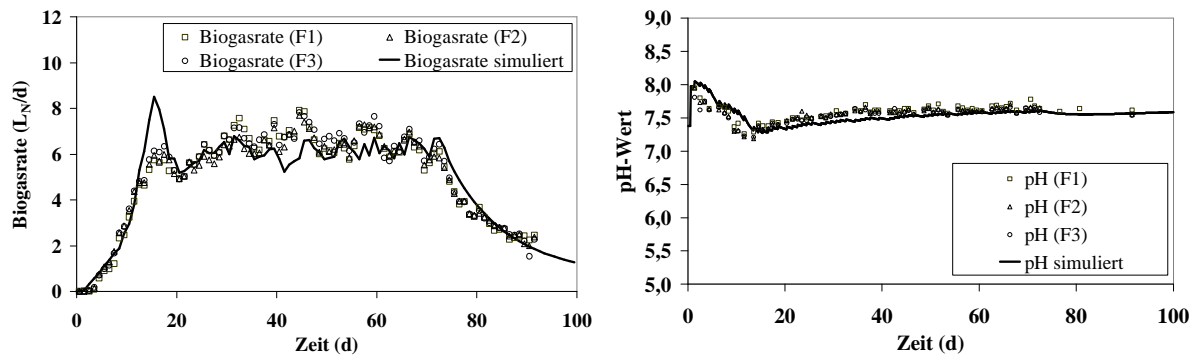


Abbildung 81: Biogasrate und pH-Wert, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V03

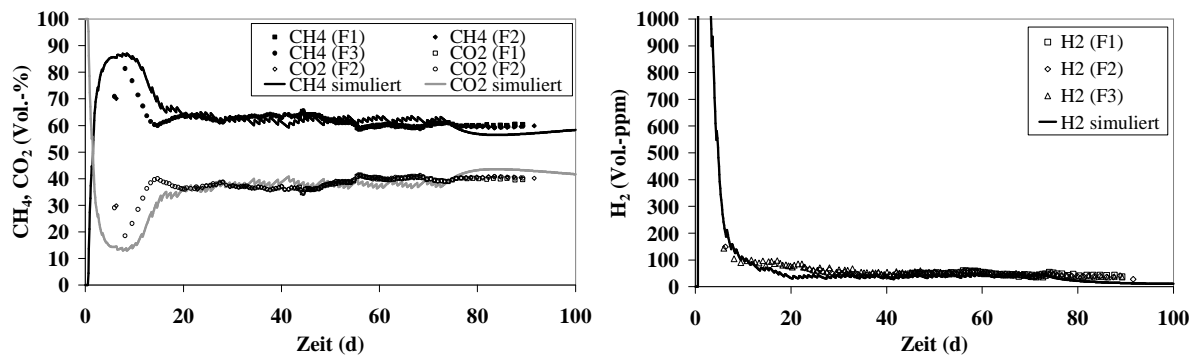
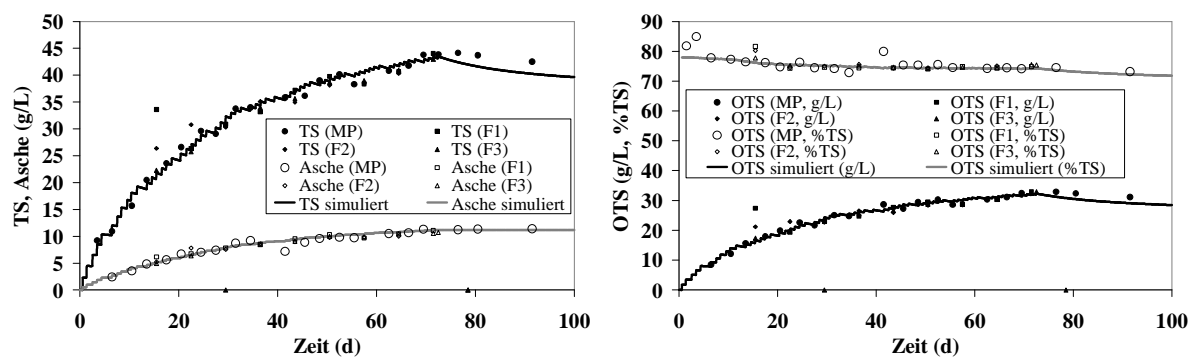
Abbildung 82: Gasqualität (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>), Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V03

Abbildung 83: TS, Asche und OTS, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V03



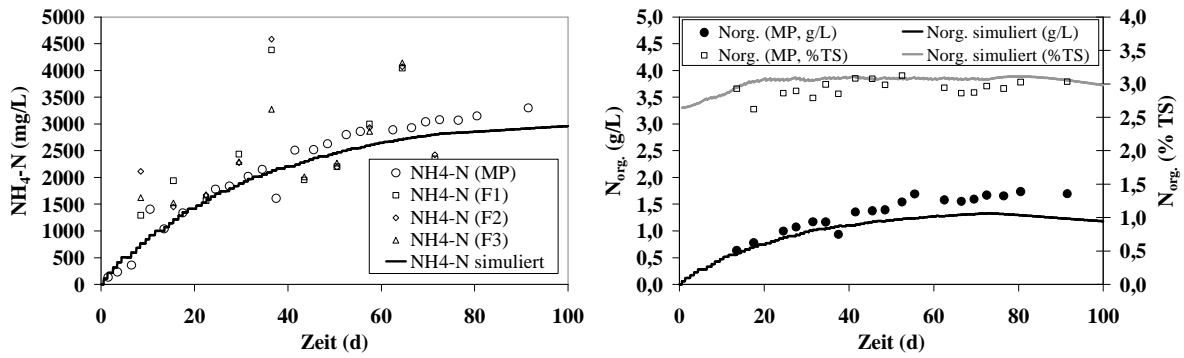


Abbildung 84:  $\text{NH}_4\text{-N}$  und  $N_{\text{org}}$ , Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V03

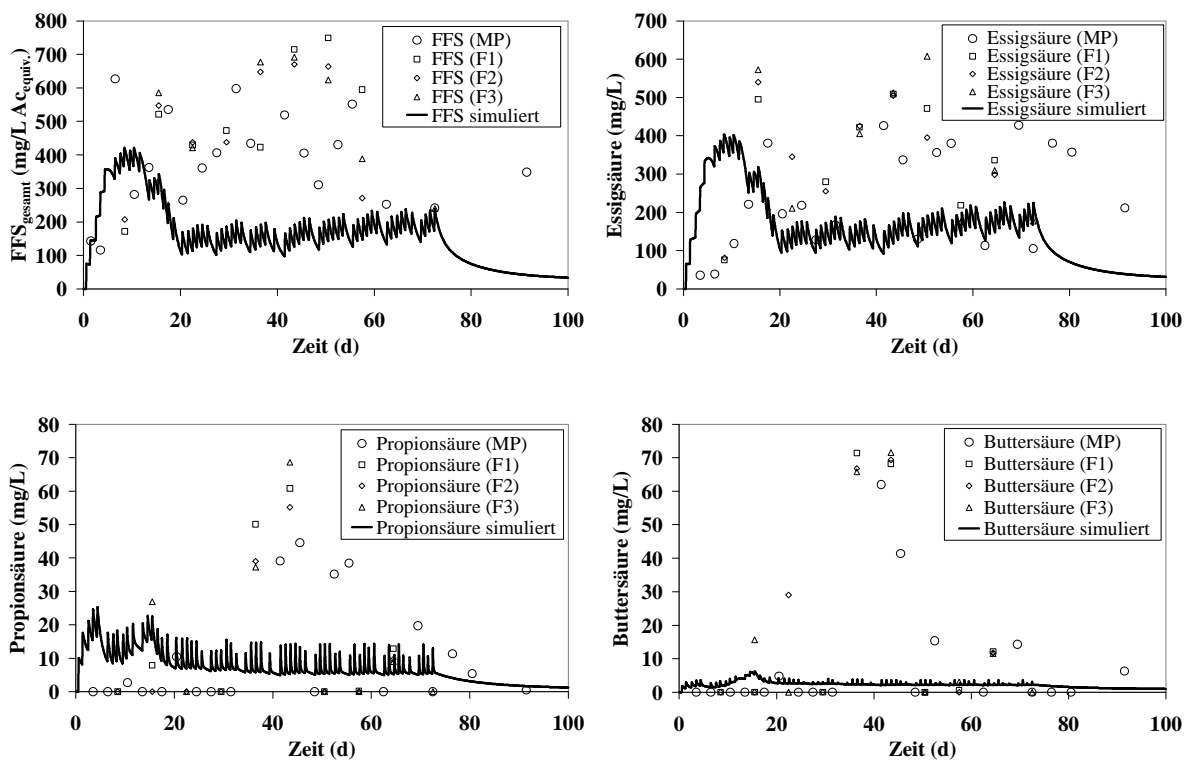


Abbildung 85: Freie flüchtige Fettsäuren, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V03

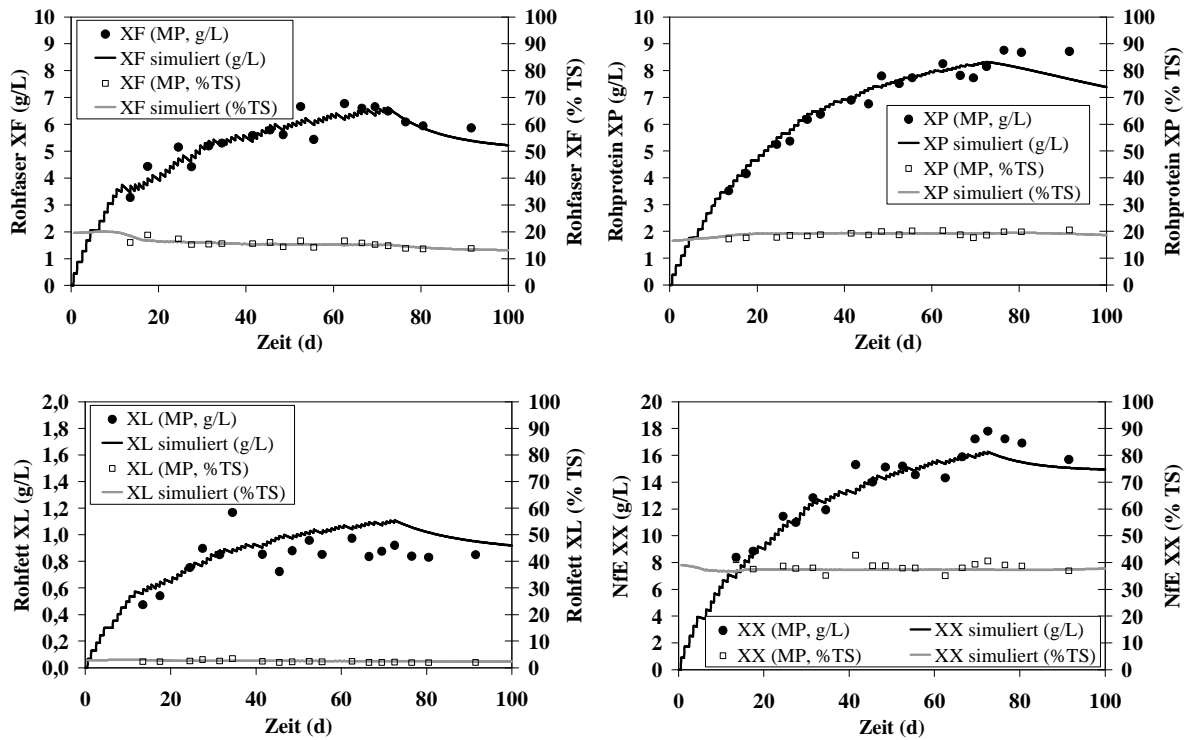


Abbildung 86: Weender Analysen, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V03

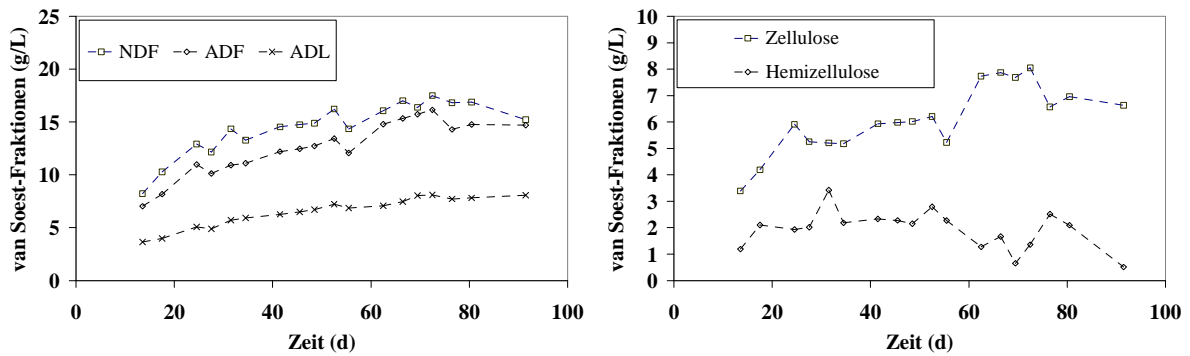


Abbildung 87: van-Soest-Fractionen, Messergebnisse während des Versuchs V03

### 13.5 Anhang V04: Vergärung von Basissubstrat+Grassilage

Tabelle 66: Physikalisch-chemische Eigenschaften des Testsubstrates „Grassilage“

Messgröße	Einheit	n	Mittelwert	Standardabweichung	Min	Max
TS	%FM	26	49,0	7,8	31,1	62,4
OTS	%TS	24	90,8	2,5	84,6	92,2
pH	-	5	5,2	0,2	4,9	5,5
CSB	g O <sub>2</sub> /kg	8	624	92	482	760
NH <sub>4</sub> -N	mg/L	7	1574	233	1290	1950
FFS gesamt	mg/L	6	3856	1903	1455	7461
Essigsäure	mg/L	6	2950	1139	1557	4895
Propionsäure	mg/L	6	54	69	0	164
iso-Buttersäure	mg/L	6	8	16	0	41
Buttersäure	mg/L	6	146	161	0	339
iso-Valeriansäure	mg/L	6	42	47	0	108
Valeriansäure	mg/L	6	20	50	0	122
Capronsäure	mg/L	6	57	88	0	183
Oenanthsäure	mg/L	6	24	60	0	147
Rohprotein	%TS	7	15,1	1,2	14,2	17,7
Rohfaser	%TS	7	31,7	0,9	30,6	33,0
Rohfett	%TS	7	1,5	0,4	1,1	2,2
NfE	%TS	-	42,5*	-	-	-
Stärke	%TS	7	1,8	0,6	1,0	2,6
Zucker	%TS	7	n.n.	-	-	-
NDF	%TS	7	61,7	3,5	56,0	65,7
ADF	%TS	7	38,7	2,0	35,6	40,9
ADL	%TS	7	7,9	0,6	7,4	9,1
Hemicellulose	%TS	-	23,0*	-	-	-
Cellulose	%TS	-	30,8*	-	-	-
Gesamt-C	%TS	7	45,0	0,7	44,0	46,0
N <sub>org</sub>	%TS	7	2,32	0,07	2,20	2,40
P	%TS	2	0,42	0,11	0,34	0,49
K	%TS	2	3,14	0,62	2,70	3,57
Ca	%TS	2	1,35	0,35	1,10	1,59
S	%TS	2	0,28	0,03	0,26	0,30

\*rechnerisch ermittelt

Analysenergebnisse des Basissubstrat siehe Tabelle 65: Physikalisch-chemische Eigenschaften des Basissubstrates während des Versuchs V03/V04

Abbildungen der Messdaten und Simulationsergebnisse

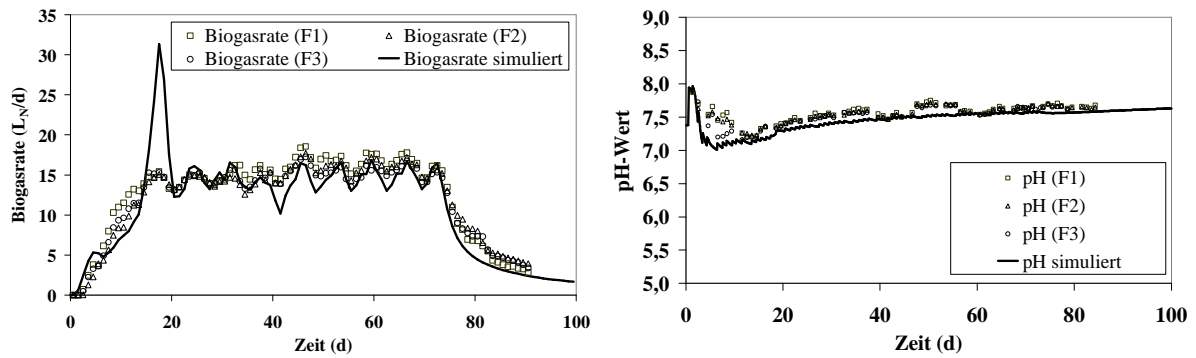


Abbildung 88: Biogasrate und pH-Wert, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V04

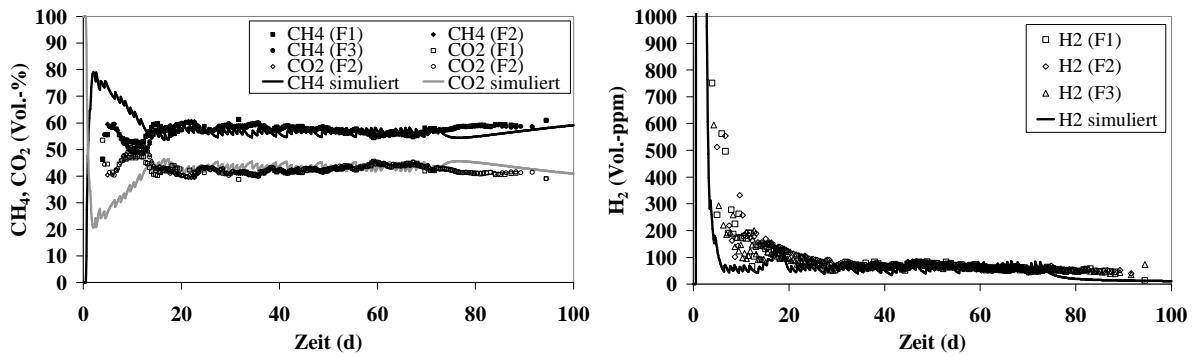


Abbildung 89: Gasqualität (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>): Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V04

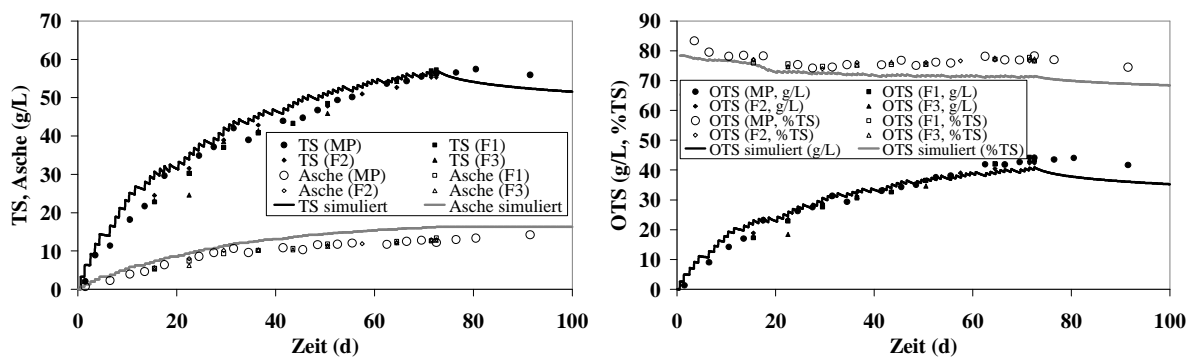


Abbildung 90: TS, Asche und OTS, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V04

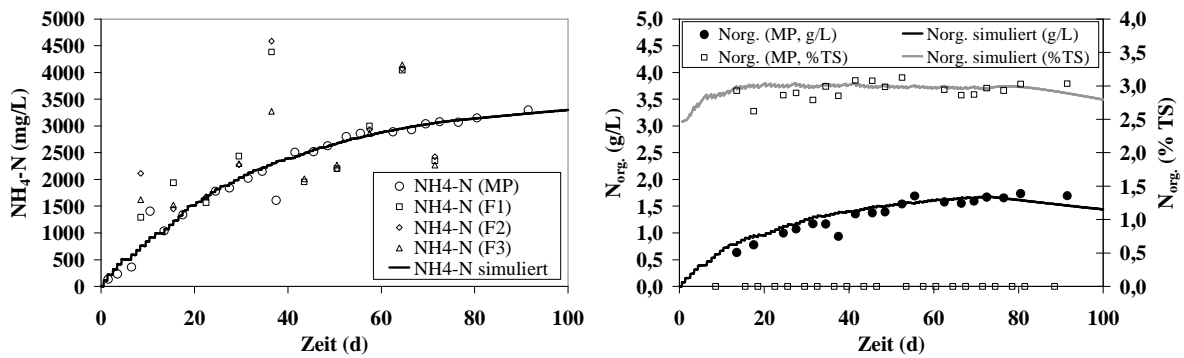
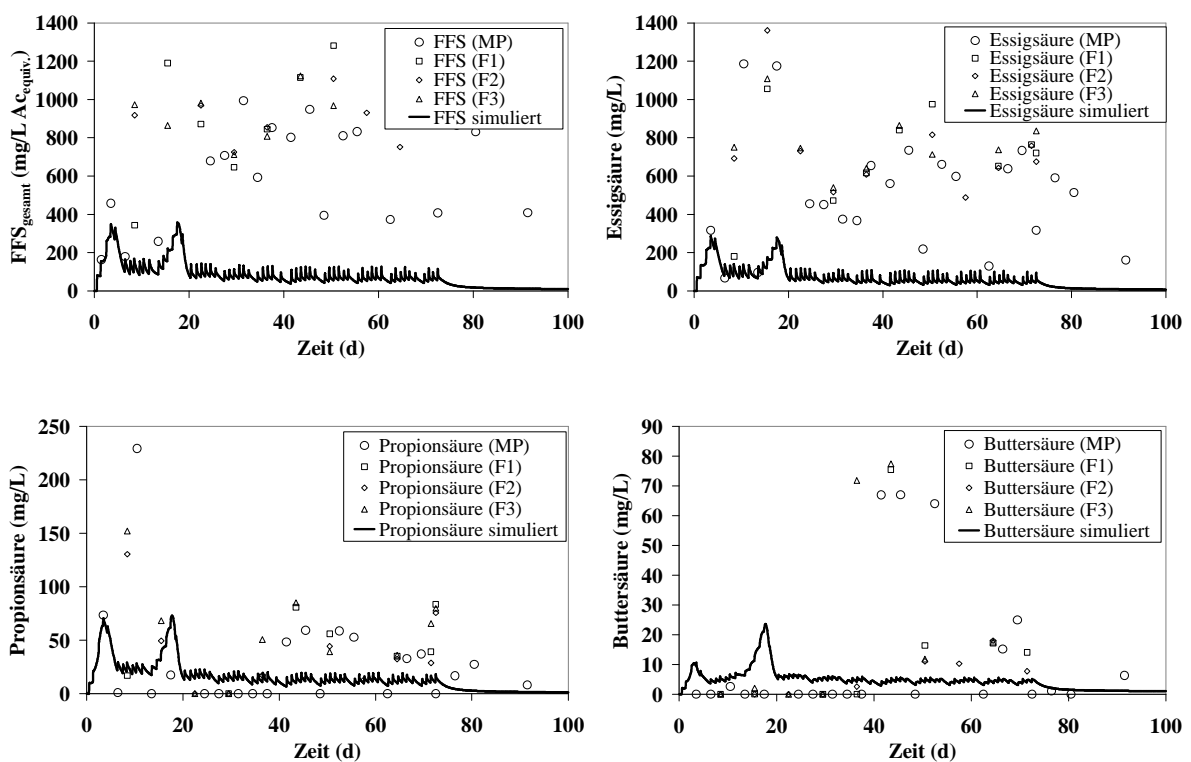
Abbildung 91:  $\text{NH}_4\text{-N}$  und  $N_{\text{org}}$ , Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V04

Abbildung 92: Freie flüchtige Fettsäuren, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V04

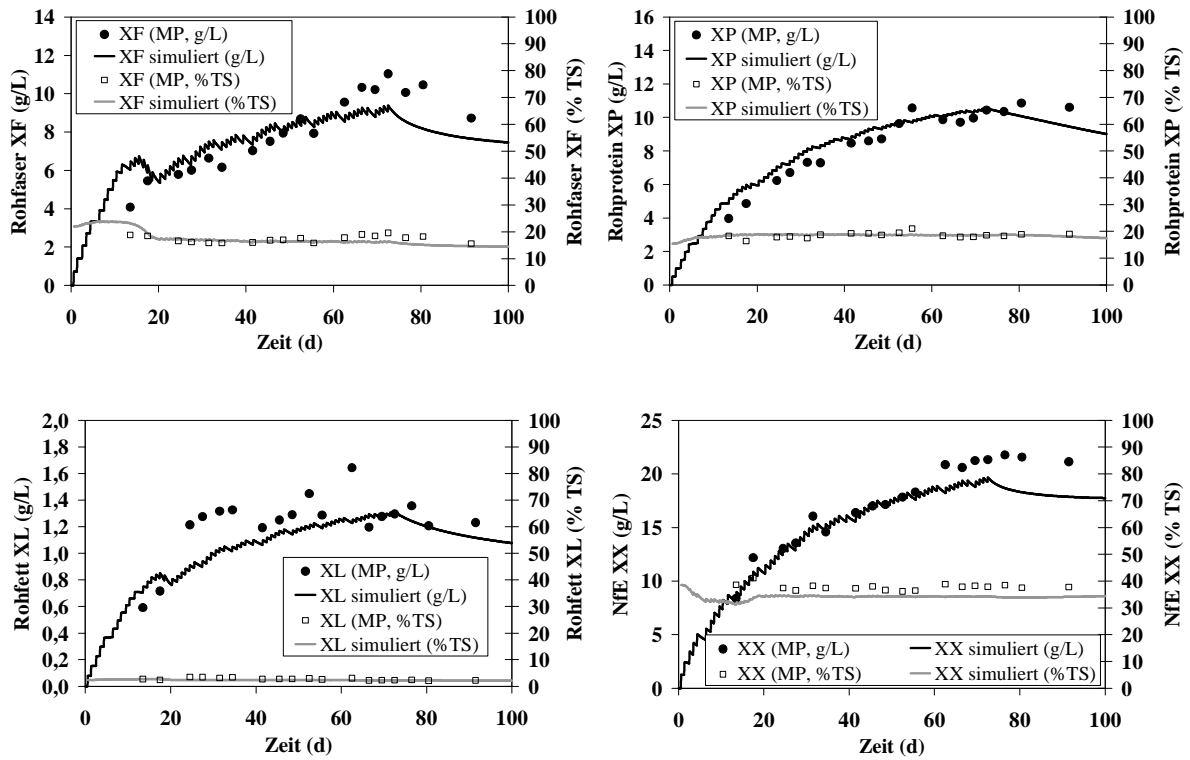


Abbildung 93: Weender Analysen, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V04

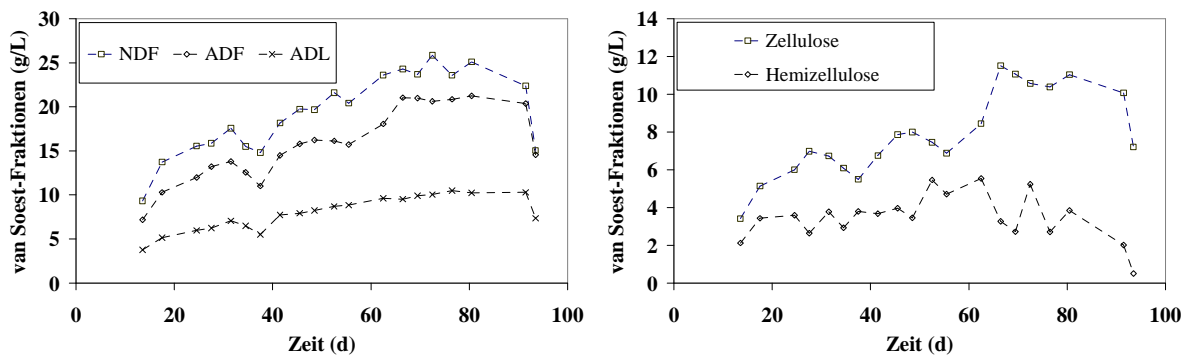


Abbildung 94: van-Soest-Fraktionen, Messergebnisse während des Versuchs V04

### 13.6 Anhang V05: Vergärung von Basissubstrat+Wasser (III) während des Rapsöl-Versuchs

Tabelle 67: Physikalisch-chemische Eigenschaften des Basissubstrates während des Versuchs V05/V06

Messgröße	Einheit	n	Mittelwert	Standardabweichung	Min	Max
TS	%FM	37	6,1	0,7	4,7	7,2
OTS	%TS	37	76,9	1,4	73,8	80,1
pH	-	73	7,8	0,1	7,5	8,1
CSB	g O <sub>2</sub> /kg	30	66,7	7,9	50,2	80,1
NH <sub>4</sub> -N	mg/L	32	3199	266	2187	3520
FFS gesamt	mg/L	36	1478	695	506	3100
Essigsäure	mg/L	35	645	377	158	1733
Propionsäure	mg/L	35	217	270	0	1023
iso-Buttersäure	mg/L	35	7	11	0	38
Buttersäure	mg/L	35	8	11	0	28
iso-Valeriansäure	mg/L	35	16	21	0	75
Valeriansäure	mg/L	35	1	7	0	39
Capronsäure	mg/L	35	2	9	0	39
Oenanthsäure	mg/L	35	7	23	0	90
Rohprotein	%TS	31	19,0	1,4	16,1	22,9
Rohfaser	%TS	31	16,7	2,1	11,2	20,0
Rohfett	%TS	31	2,4	0,7	1,5	5,5
NfE	%TS	-	38,8*	-	-	-
Stärke	%TS	27	0,8	0,3	0,2	1,4
Zucker	%TS	27	n.n.	-	-	-
NDF	%TS	30	43,2	3,1	36,4	48,2
ADF	%TS	30	33,7	1,9	28,4	37,1
ADL	%TS	28	17,3	0,6	16,3	18,2
Hemicellulose	%TS	-	9,5*	-	-	-
Cellulose	%TS	-	16,4*	-	-	-
Gesamt-C	%TS	29	40,6	1,5	36,8	42,3
N <sub>org</sub>	%TS	29	3,0	0,2	2,6	3,7
P	%TS	4	1,31	0,13	1,17	1,47
K	%TS	4	4,73	0,24	4,46	4,97
Ca	%TS	4	3,40	0,26	3,10	3,65
S	%TS	4	0,62	0,05	0,58	0,70

\*rechnerisch ermittelt

Abbildungen der Messdaten und Simulationsergebnisse

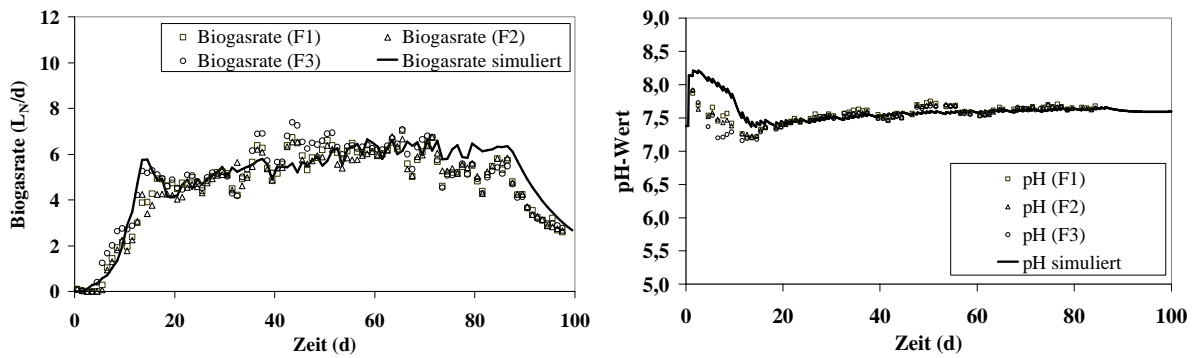


Abbildung 95: Biogasrate und pH-Wert, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V05

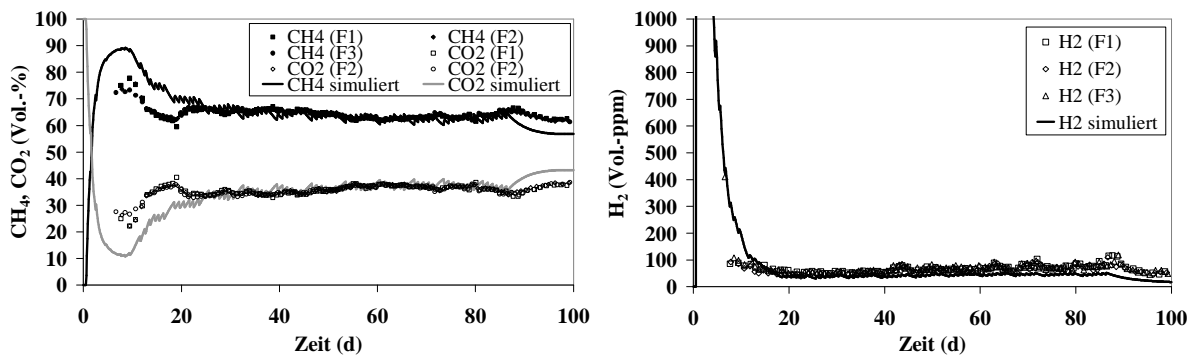


Abbildung 96: Gasqualität (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>), Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V05

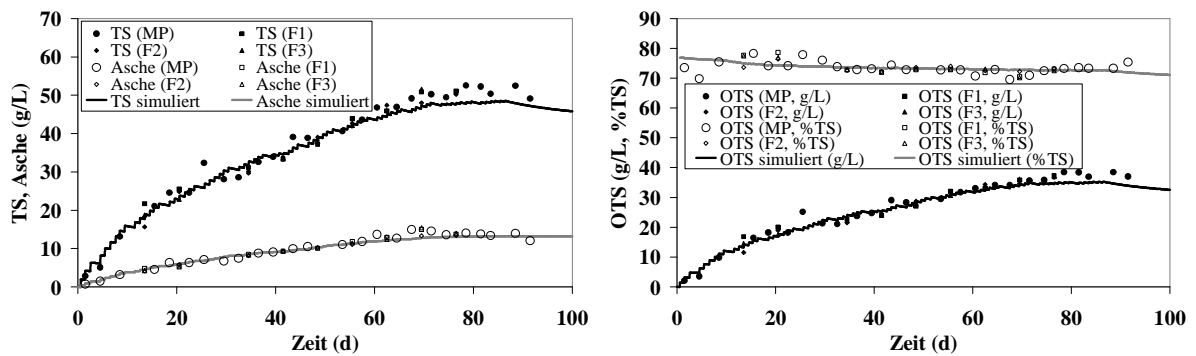


Abbildung 97: TS, Asche und OTS, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V05



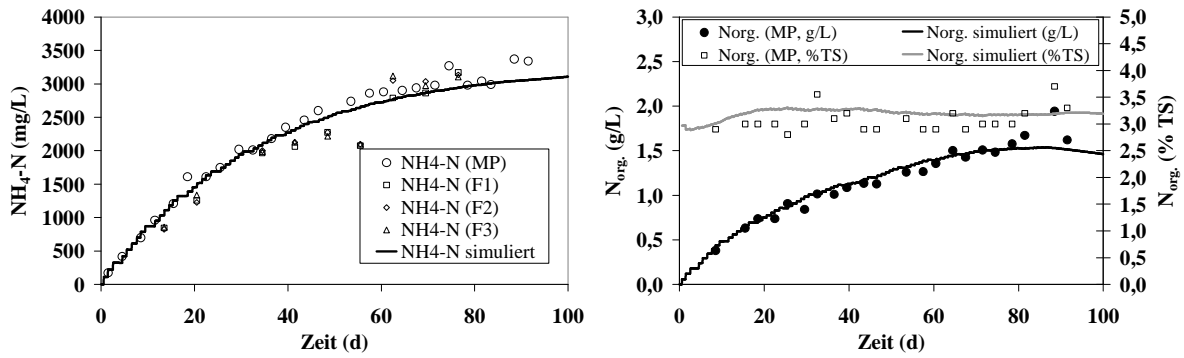


Abbildung 98:  $\text{NH}_4\text{-N}$  und  $N_{\text{org}}$ , Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V05

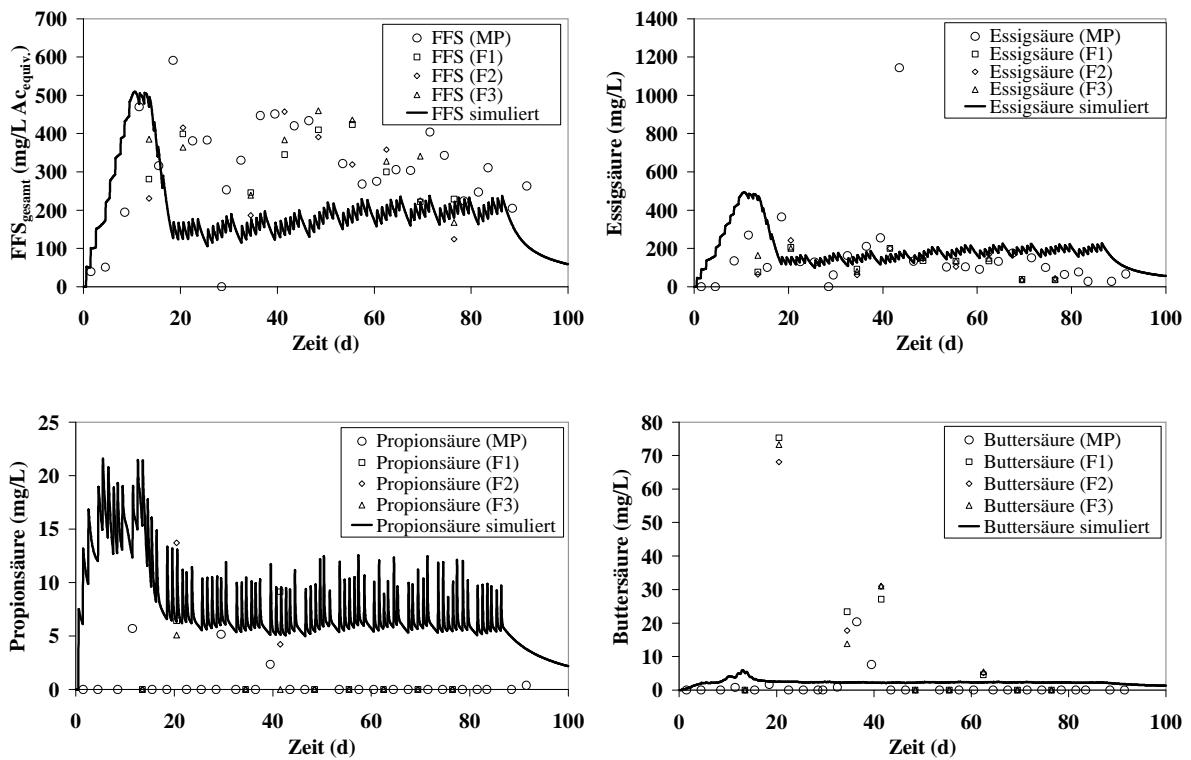


Abbildung 99: Freie flüchtige Fettsäuren, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V05

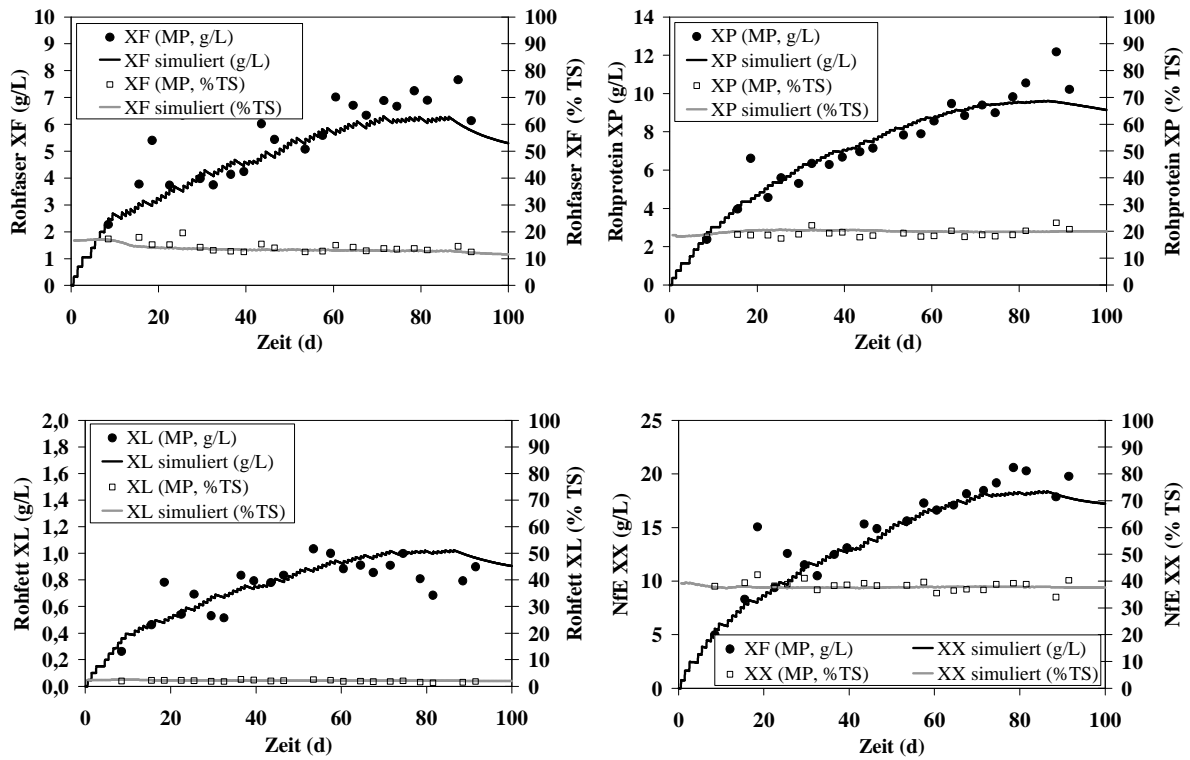


Abbildung 100: Weender Analysen, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V05

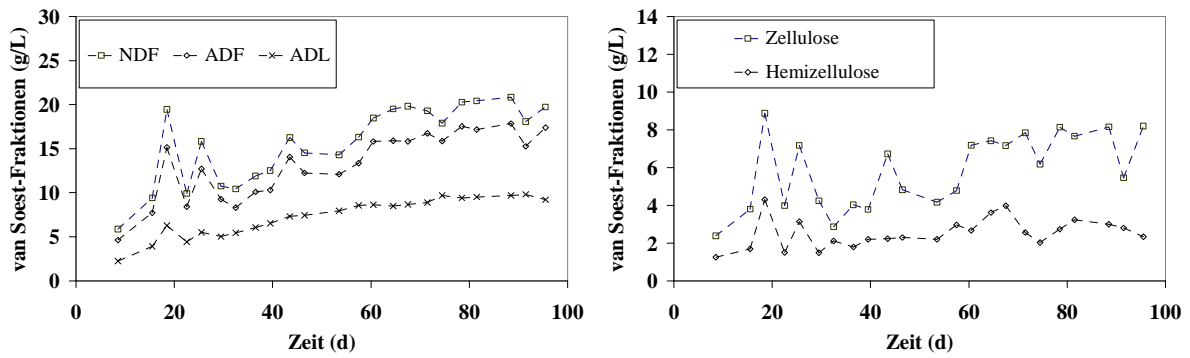


Abbildung 101: van-Soest-Fractionen, Messergebnisse während des Versuchs V05

### 13.7 Anhang V06: *Vergärung von Basissubstrat+Rapsöl*

Tabelle 68: Physikalisch-chemische Eigenschaften des Testsubstrates „Rapsöl“

Messgröße	Einheit	n	Wert
TS	% FM	1	100,00
OTS	%TS	1	99,95
CSB	g O <sub>2</sub> /kg	1	2416
FFS gesamt	mg / L	1	26
Rohfett	% TS	1	98,64
NfE	% TS	-	1,31*
Gesamt-C	% TS	1	73,22
N <sub>org</sub>	% TS	1	n.n.
P	%TS	1	n.n.
K	%TS	1	n.n.
Ca	%TS	1	n.n.
S	%TS	1	0,08

\*rechnerisch ermittelt

Analysenergebnisse Basissubstrat siehe Tabelle 67: Physikalisch-chemische Eigenschaften des Basissubstrates während des Versuchs V05/V06.

Abbildungen der Messdaten und Simulationsergebnisse

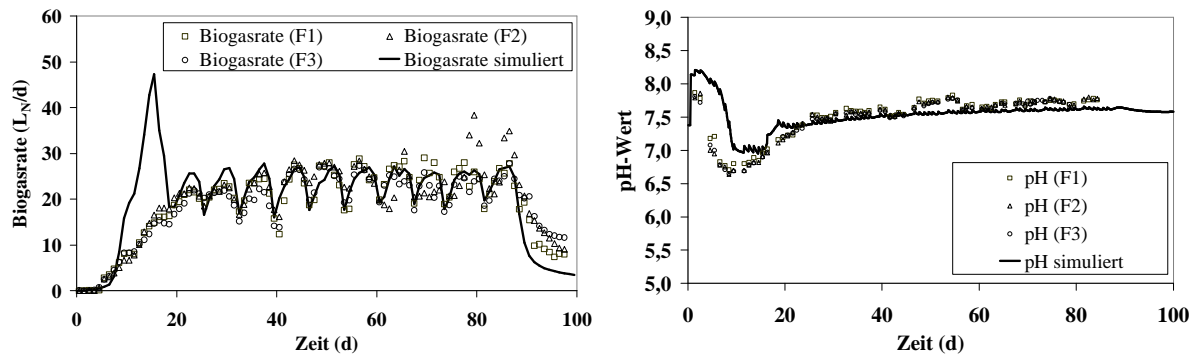


Abbildung 102: Biogasrate und pH-Wert, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V06

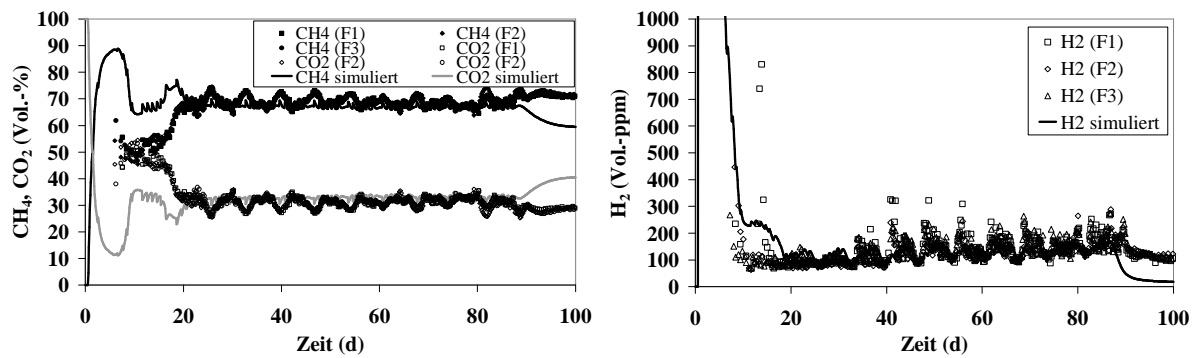


Abbildung 103: Gasqualität (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>), Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V06

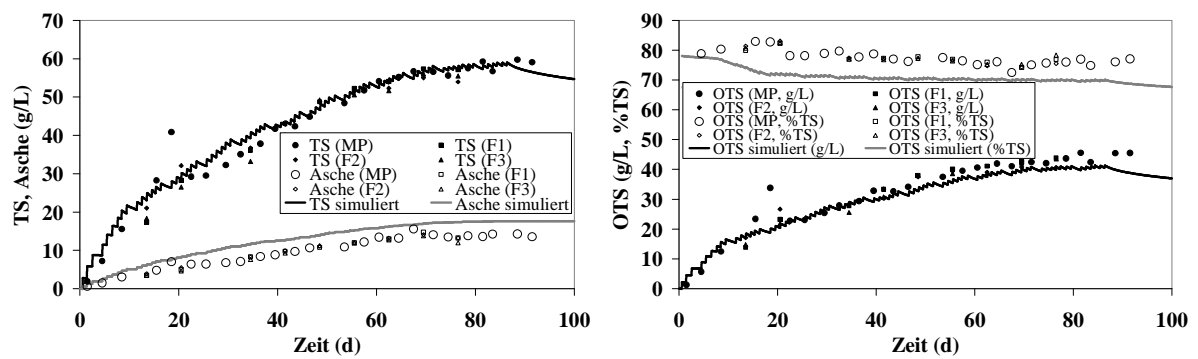


Abbildung 104: TS, Asche und OTS, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V06

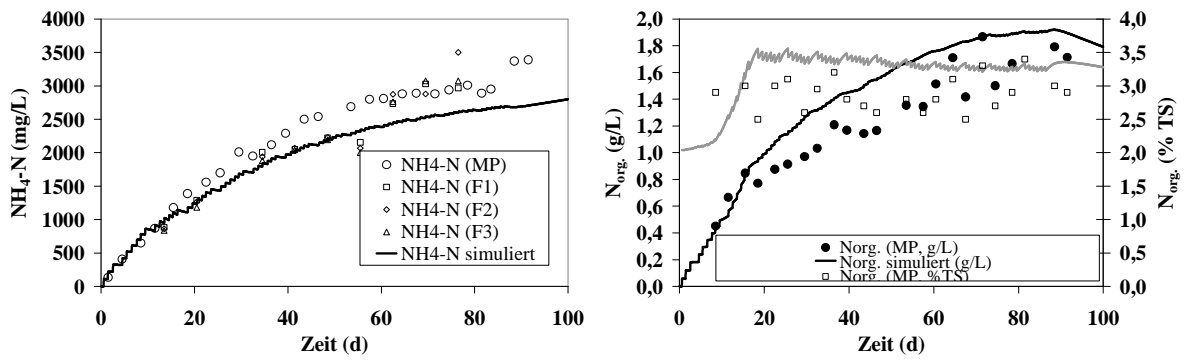
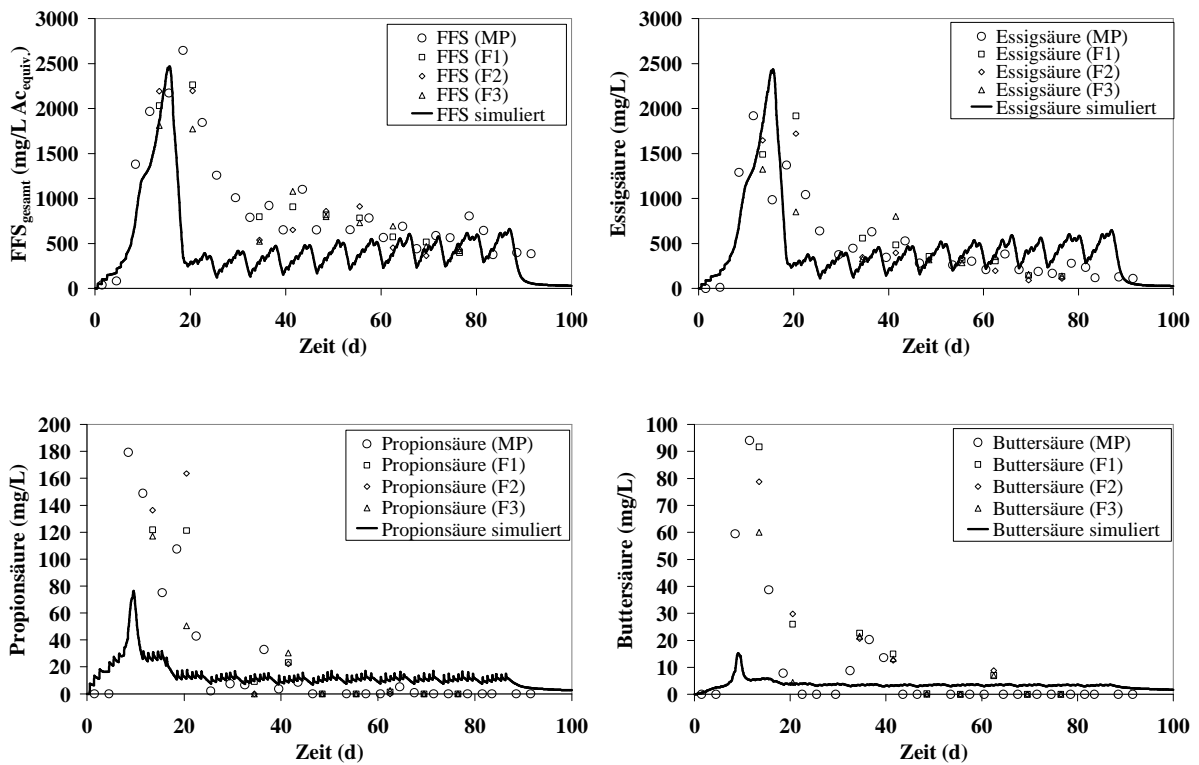
Abbildung 105:  $\text{NH}_4\text{-N}$  und  $\text{N}_{\text{org}}$ , Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V06

Abbildung 106: Freie flüchtige Fettsäuren, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V06

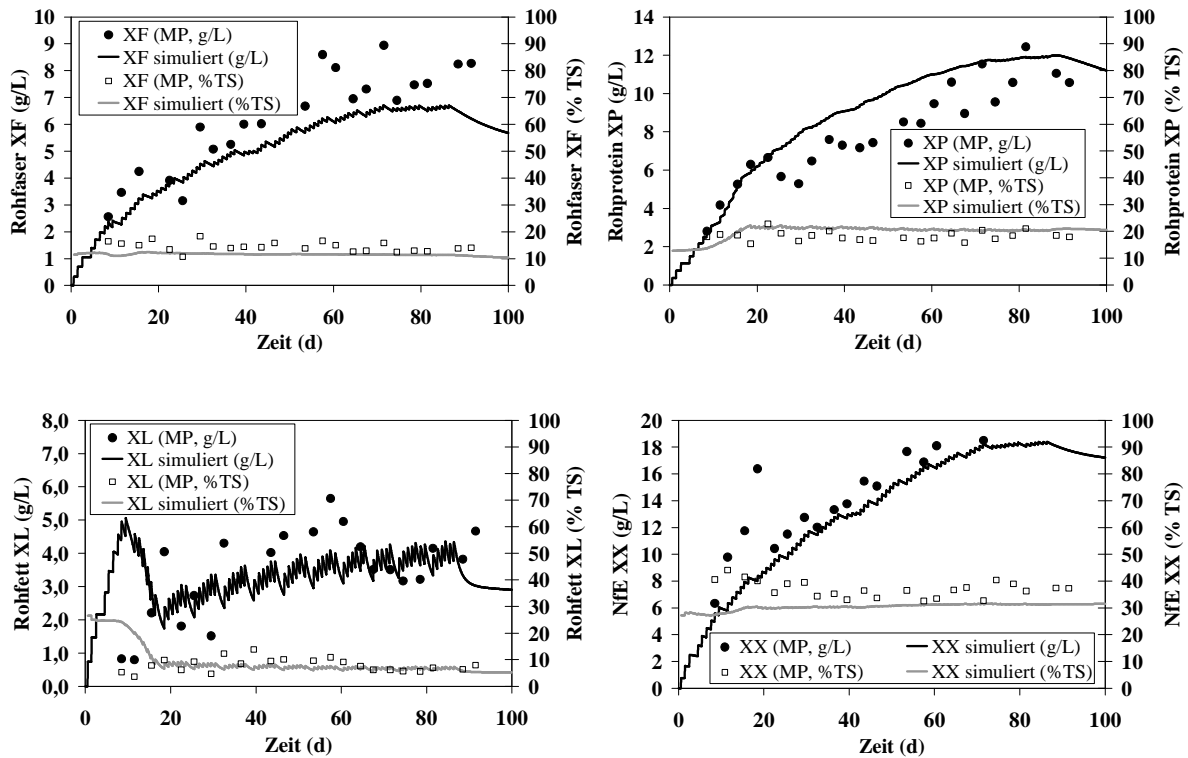


Abbildung 107: Weender Analysen, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V06

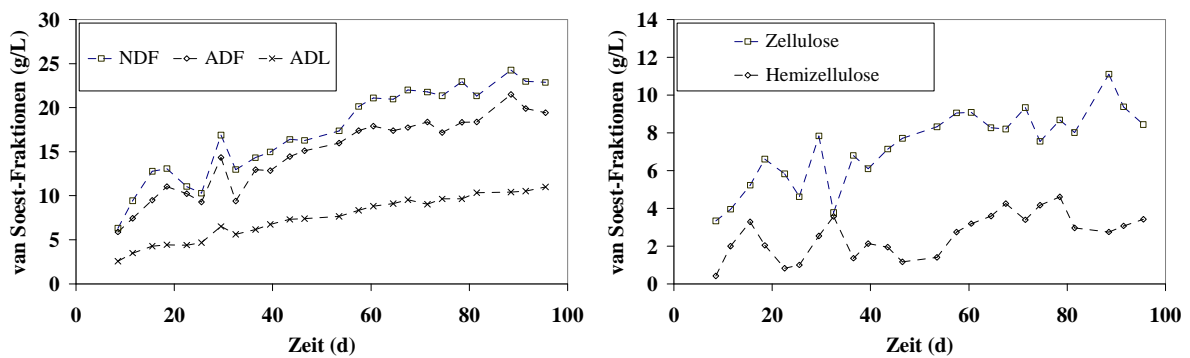


Abbildung 108: van-Soest-Fraktionen, Messergebnisse während des Versuchs V06

### 13.8 Anhang V10a: Basissubstrat+Maissilage (Batch-Ansatz)

Tabelle 69: Physikalisch-chemische Eigenschaften des Basissubstrates und der Maissilage zum Batch-Ansatz in Versuch V10a

Messgröße	Einheit	Basissubstrat	Maissilage
TS	%FM	4,8	35,3
OTS	% TS	74,7	95,6
CSB	g O <sub>2</sub> /kg	55,2	421,6
NH <sub>4</sub> -N	mg/L	3000	610
FFS gesamt	mg/L	809	7502
Essigsäure	mg/L	800	7241
Propionsäure	mg/L	11	455
iso-Buttersäure	mg/L	0	0
Buttersäure	mg/L	0	460
iso-Valeriansäure	mg/L	0	0
Valeriansäure	mg/L	0	0
Capronsäure	mg/L	0	0
Oenanthsäure	mg/L	5	0
Rohprotein	% TS	20,3	8,2
Rohfaser	% TS	14,4	18,4
Rohfett	% TS	2,2	2,4
NfE	% TS	37,7*	66,6
Stärke	% TS	0,6	34,2
Zucker	% TS	n.n.	n.n.
NDF	% TS	36,7	44,3
ADF	% TS	29,1	22,4
ADL	% TS	16,8	2,1
Hemicellulose	% TS	7,7*	21,9*
Cellulose	% TS	12,3*	20,3*
Gesamt-C	% TS	39,7	44,8
N <sub>org</sub>	% TS	3,25	1,32
P	% TS	1,5	0,3
K	% TS	5,4	1,2
Ca	% TS	2,7	0,3
S	% TS	0,6	0,2

\*rechnerisch ermittelt

## Abbildungen der Messdaten und Simulationsergebnisse

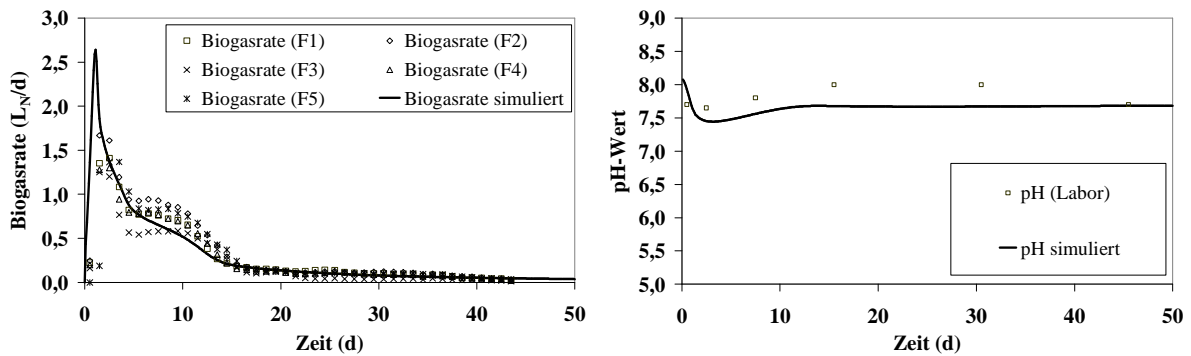


Abbildung 109: Biogasrate und pH-Wert, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10a

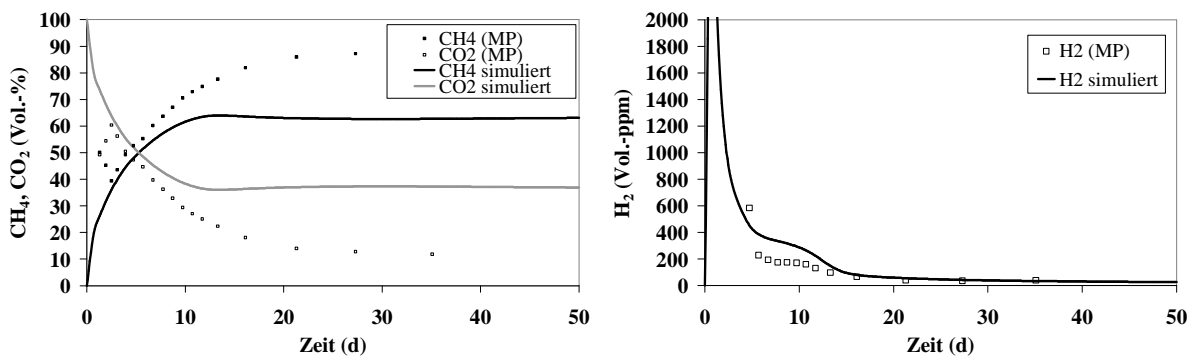
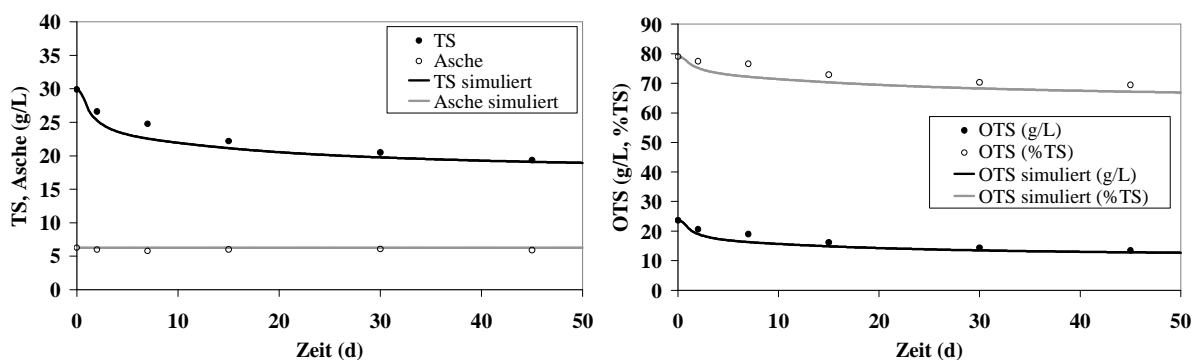
Abbildung 110: Gasqualität ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ), Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10a

Abbildung 111: TS, Asche und OTS, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10a



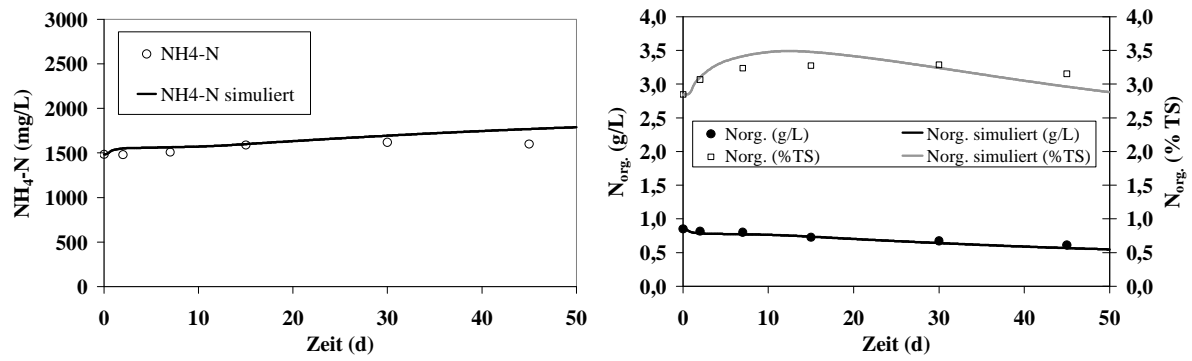
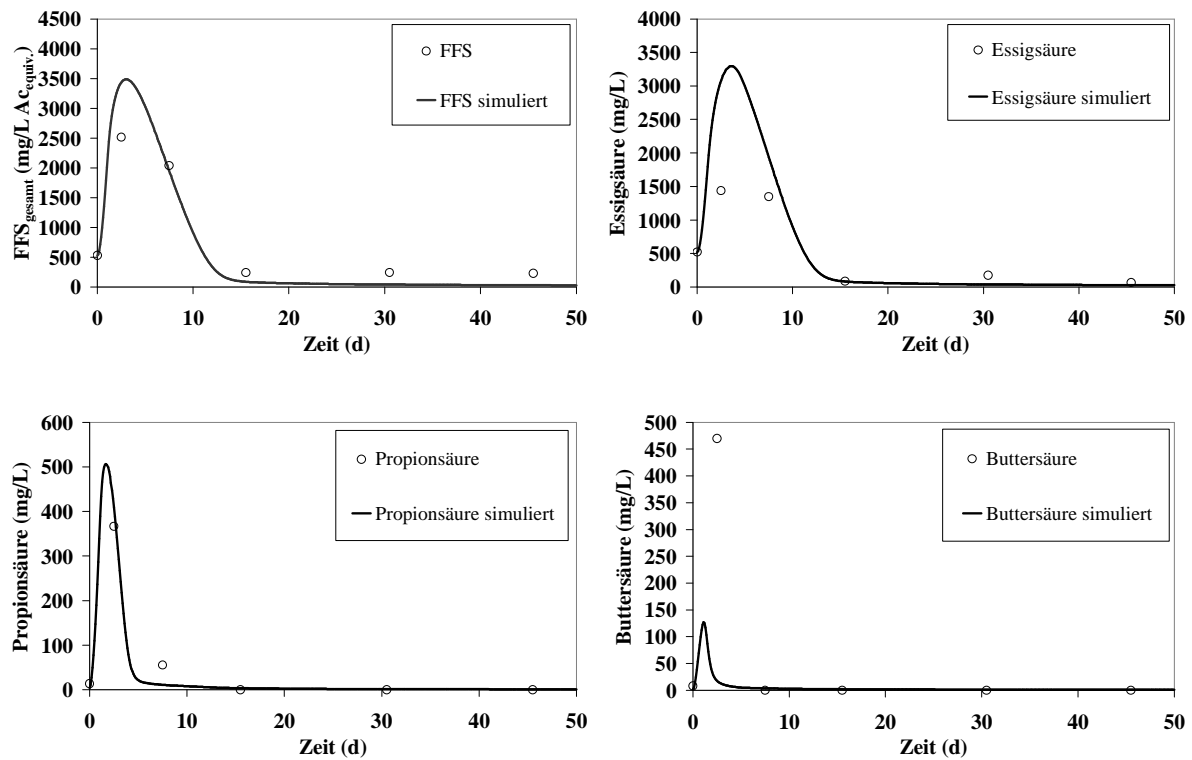
Abbildung 112:  $\text{NH}_4\text{-N}$  und  $N_{\text{org}}$ , Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10a

Abbildung 113: Freie flüchtige Fettsäuren, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10a

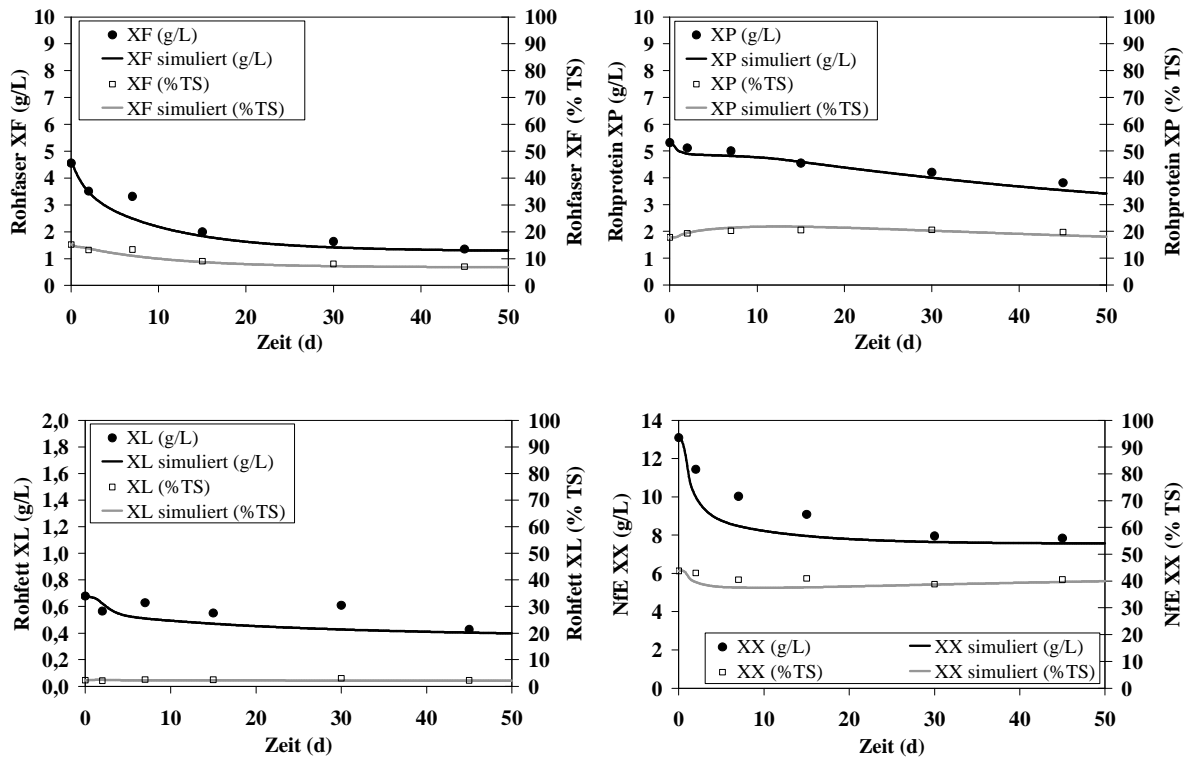


Abbildung 114: Weender Analysen, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10a

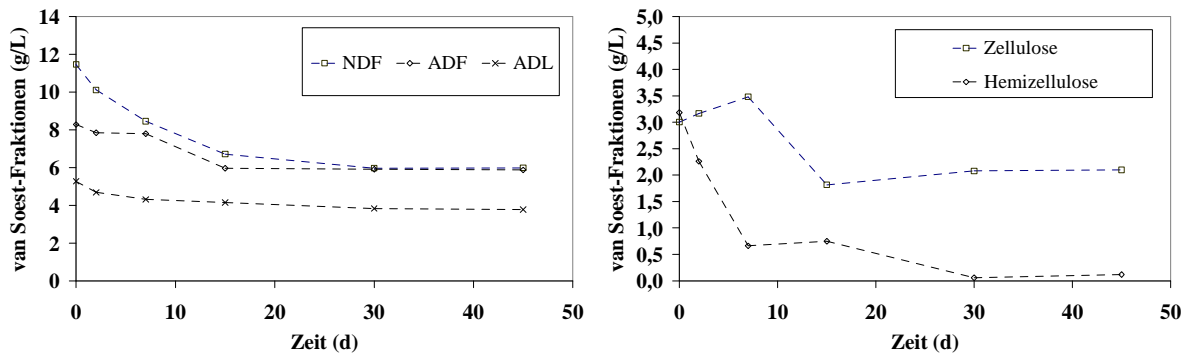


Abbildung 115: van-Soest-Fractionen, Messergebnisse während des Versuchs V10a

### 13.9 Anhang V10b: Basissubstrat+Grassilage (Batch-Ansatz)

Tabelle 70: Physikalisch-chemische Eigenschaften des Basissubstrates und der Grassilage zum Batch-Ansatz in Versuch V10b

Messgröße	Einheit	Basissubstrat	Grassilage
TS	%FM	6,9	49,8
OTS	% TS	49,2	89,8
CSB	g O <sub>2</sub> /kg	82,2	564,5
NH <sub>4</sub> -N	mg/L	3090	1950
FFS gesamt	mg/L	3576	7461
Essigsäure	mg/L	2446	4895
Propionsäure	mg/L	851	111
iso-Buttersäure	mg/L	108	9
Buttersäure	mg/L	254	285
iso-Valeriansäure	mg/L	204	108
Valeriansäure	mg/L	9	122
Capronsäure	mg/L	0	157
Oenanthsäure	mg/L	0	147
Rohprotein	% TS	17,4	14,9
Rohfaser	% TS	20,6	33,0
Rohfett	% TS	3,2	1,1
NfE	% TS	38,0*	40,8
Stärke	% TS	0,4	2,3
Zucker	% TS	n.n.	n.n.
NDF	% TS	48,3	58,8
ADF	% TS	35,4	40,9
ADL	% TS	15,8	36,5
Hemicellulose	% TS	13,0*	17,9*
Cellulose	% TS	19,6*	33,4*
Gesamt-C	% TS	42,6	44,0
N <sub>org</sub>	% TS	2,79	2,38
P	% TS	1,3	0,5
K	% TS	4,7	3,6
Ca	% TS	2,6	1,6
S	% TS	0,6	0,3

\*rechnerisch ermittelt

## Abbildungen der Messdaten und Simulationsergebnisse

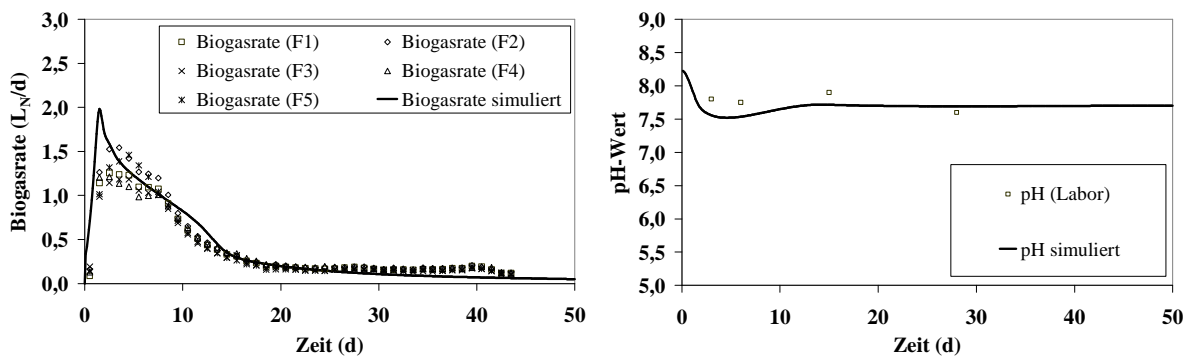


Abbildung 116: Biogasrate und pH-Wert, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10b

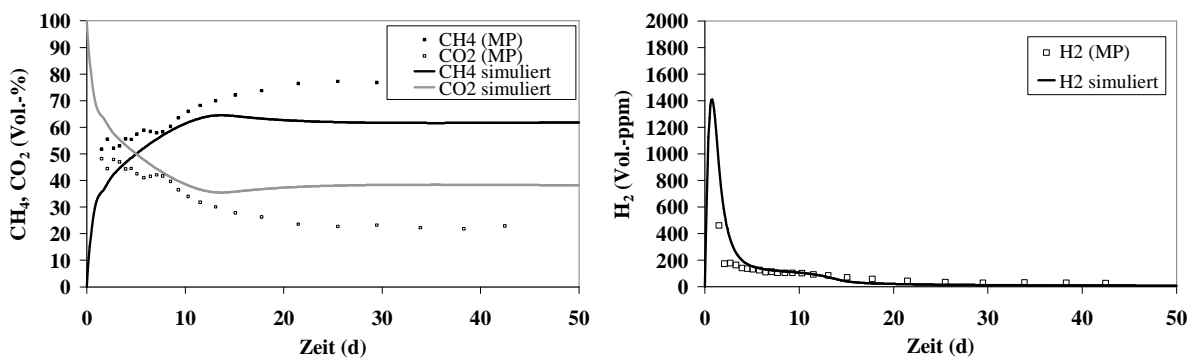
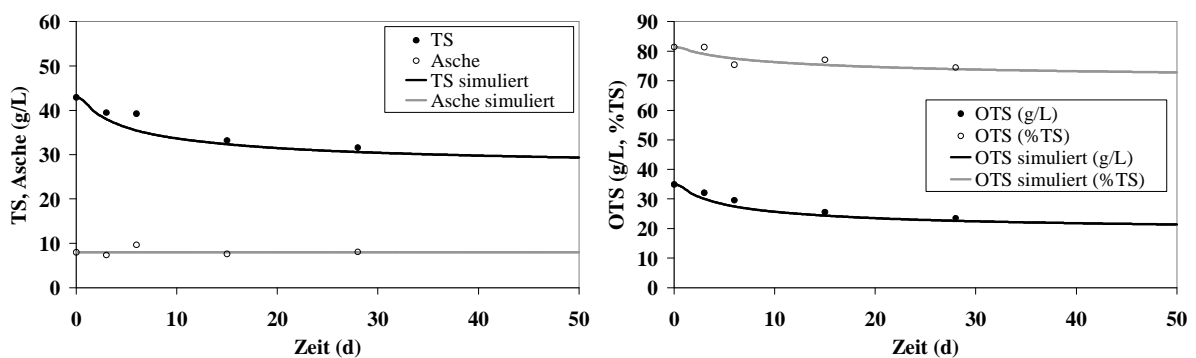
Abbildung 117: Gasqualität (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>), Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10b

Abbildung 118: TS, Asche und OTS, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10b

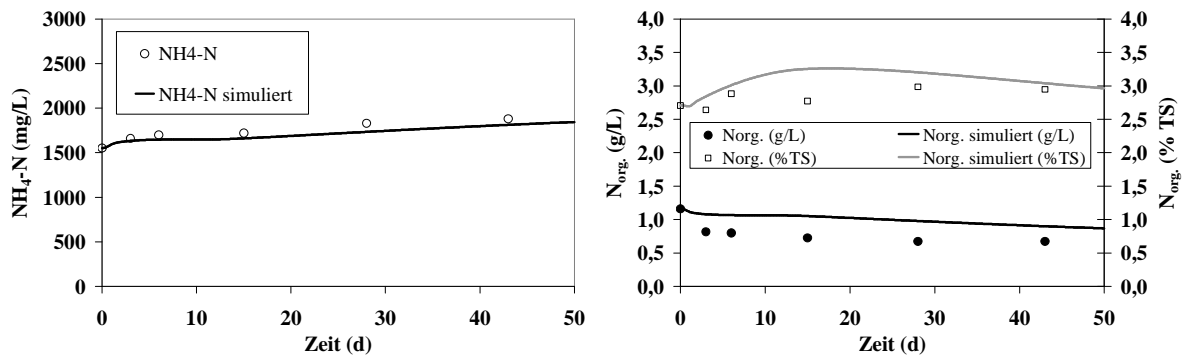
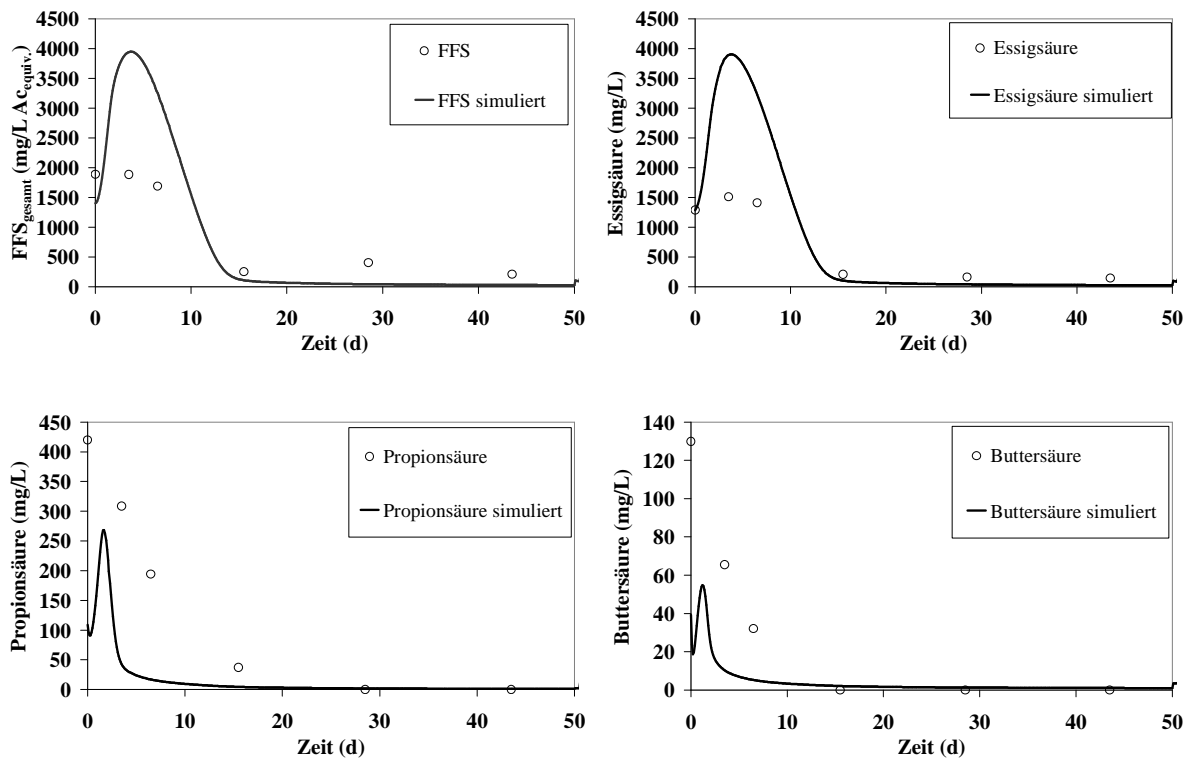
Abbildung 119:  $\text{NH}_4\text{-N}$  und  $N_{\text{org}}$ , Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10b

Abbildung 120: Freie flüchtige Fettsäuren, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10b

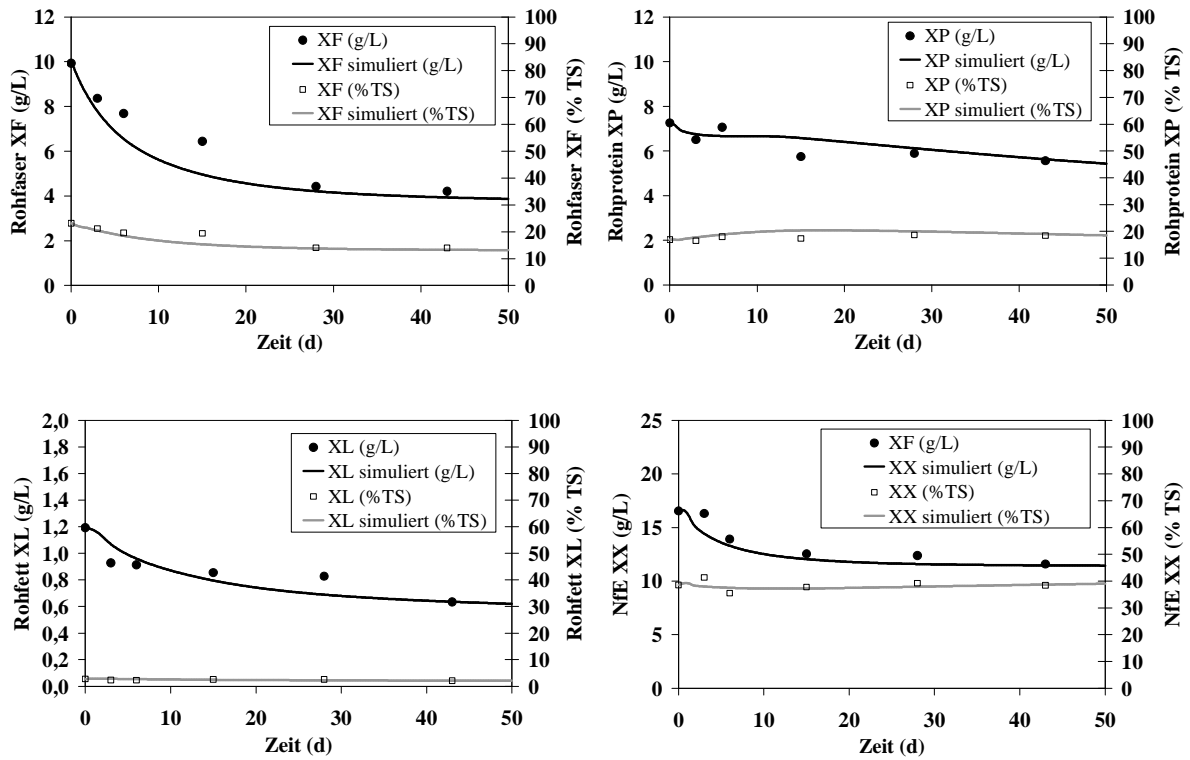


Abbildung 121: Weender Analysen, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10b

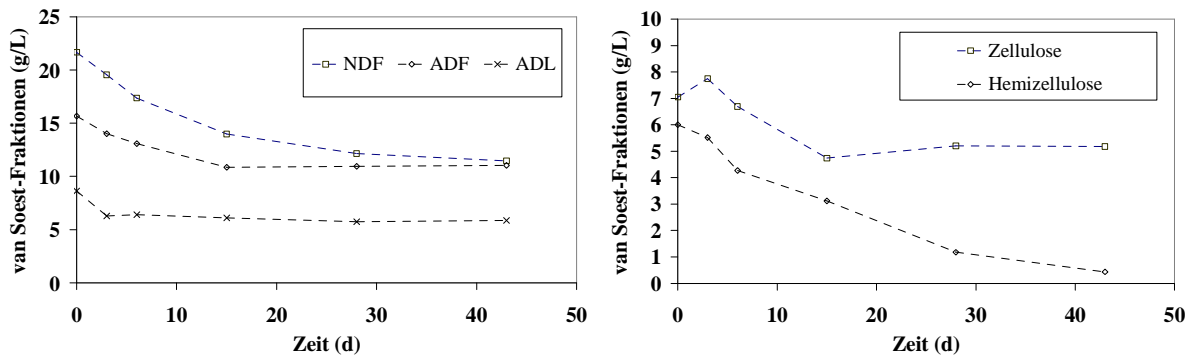


Abbildung 122: van-Soest-Fraktionen, Messergebnisse während des Versuchs V10b

### 13.10 Anhang V10c: Basissubstrat+Rapsöl (Batch-Ansatz)

Tabelle 71: Physikalisch-chemische Eigenschaften des Basissubstrates zum Batch-Ansatz in Versuch V10c

Messgröße	Einheit	Basissubstrat
TS	%FM	5,7
OTS	%TS	77,6
CSB	g O <sub>2</sub> /kg	64,9
NH <sub>4</sub> -N	mg/L	3150
FFS gesamt	mg/L	1207
Essigsäure	mg/L	918
Propionsäure	mg/L	188
iso-Buttersäure	mg/L	34
Buttersäure	mg/L	27
iso-Valeriansäure	mg/L	75
Valeriansäure	mg/L	0
Capronsäure	mg/L	0
Oenanthsäure	mg/L	0
Rohprotein	%TS	17,6
Rohfaser	%TS	19,2
Rohfett	%TS	2,2
NfE	%TS	38,6*
Stärke	%TS	0,8
Zucker	%TS	n.n.
NDF	%TS	47,3
ADF	%TS	35,2
ADL	%TS	17,0
Hemicellulose	%TS	12,1*
Cellulose	%TS	18,2*
Gesamt-C	%TS	41,7
N <sub>org</sub>	%TS	2,80
P	%TS	1,47
K	%TS	4,89
Ca	%TS	3,65
S	%TS	0,60

\*rechnerisch ermittelt

Für das zugegeben Rapsöl gelten die in Tabelle 68 angegebenen Werte.

## Abbildungen der Messdaten und Simulationsergebnisse

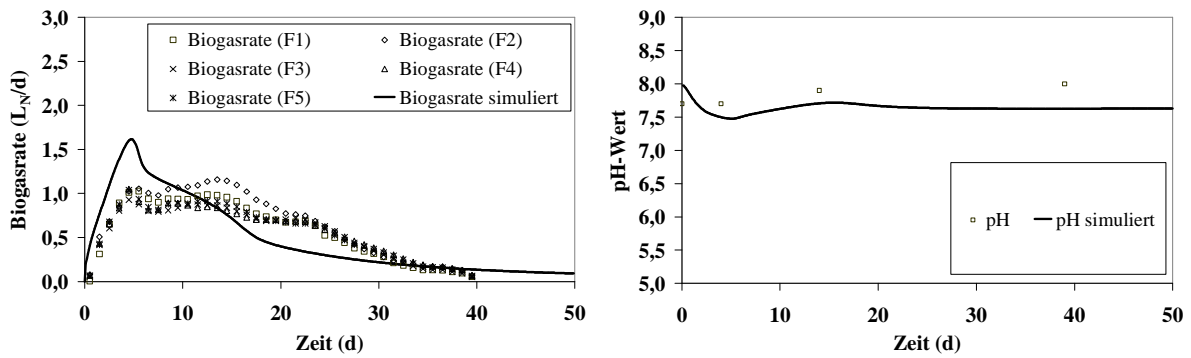


Abbildung 123: Biogasrate und pH-Wert, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10c

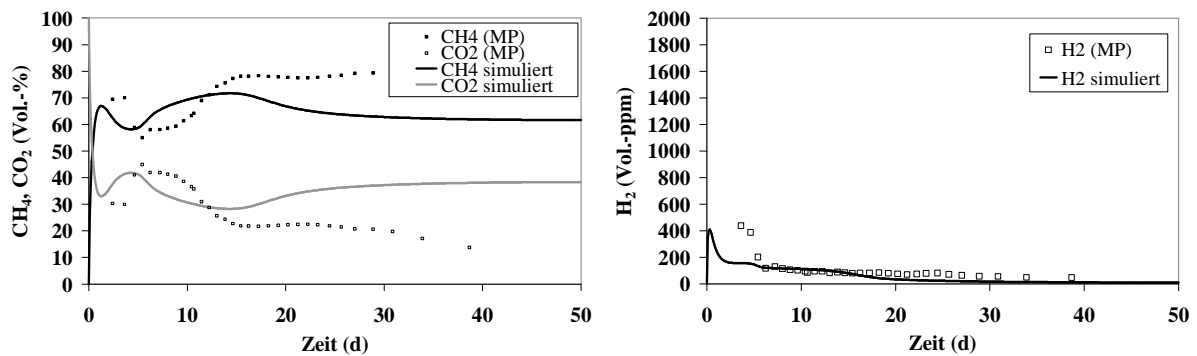
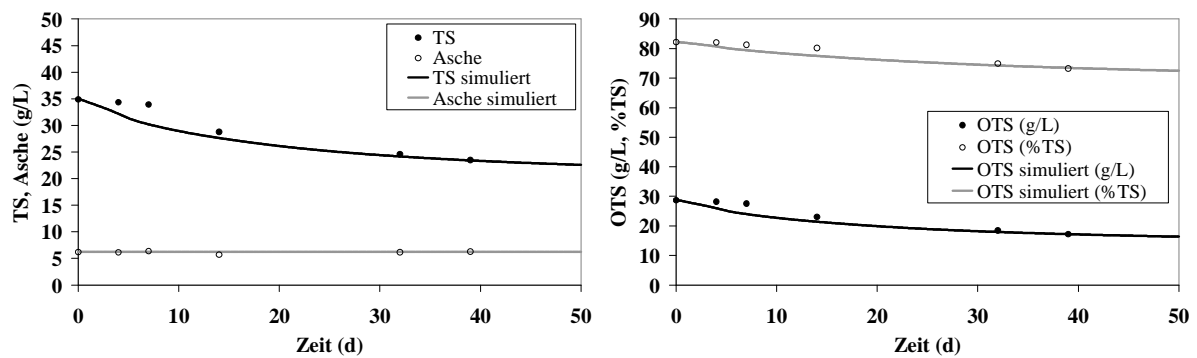
Abbildung 124: Gasqualität ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ), Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10c

Abbildung 125: TS, Asche und OTS, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10c



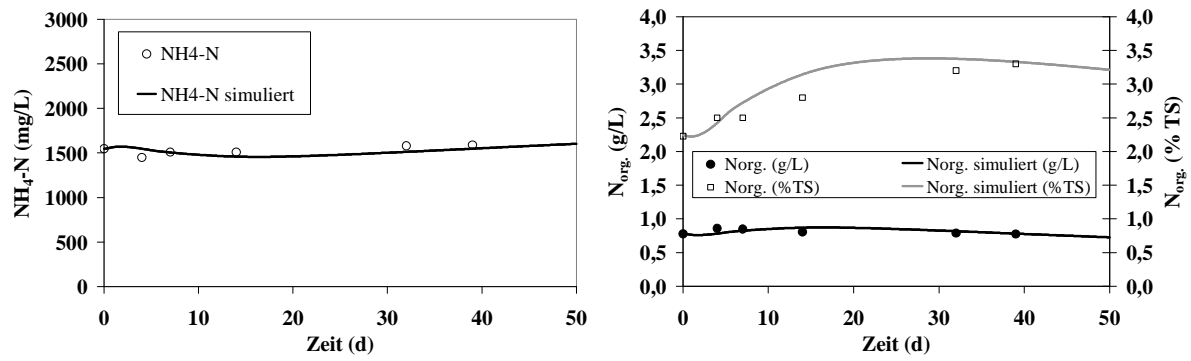


Abbildung 126:  $\text{NH}_4\text{-N}$  und  $N_{\text{org}}$ , Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10c

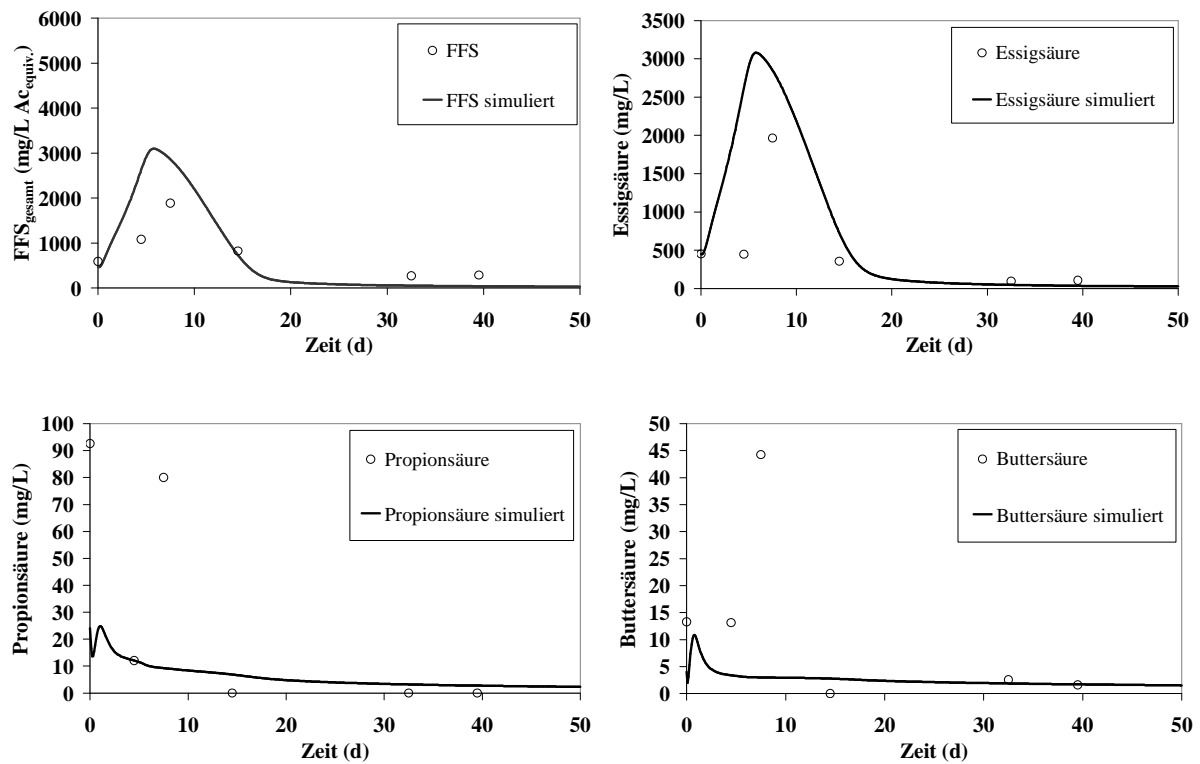


Abbildung 127: Freie flüchtige Fettsäuren, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10c

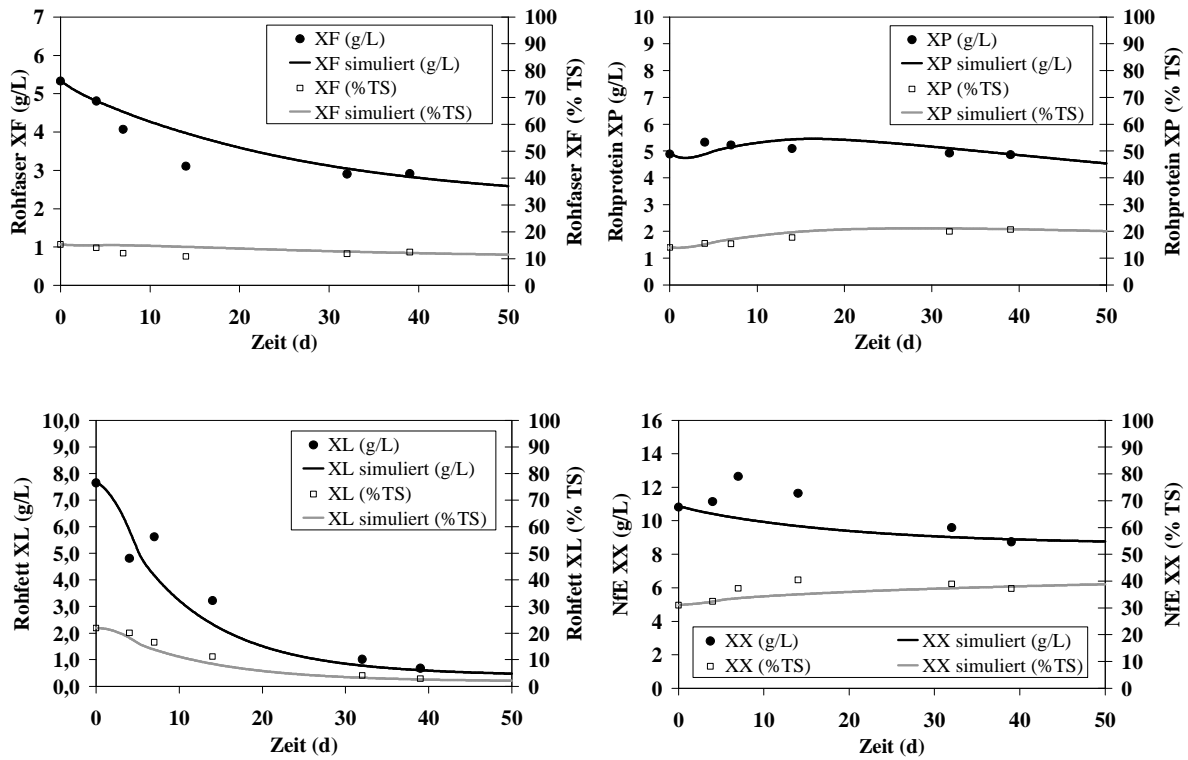


Abbildung 128: Weender Analysen, Mess- und Simulationsergebnisse während des Versuchs V10c

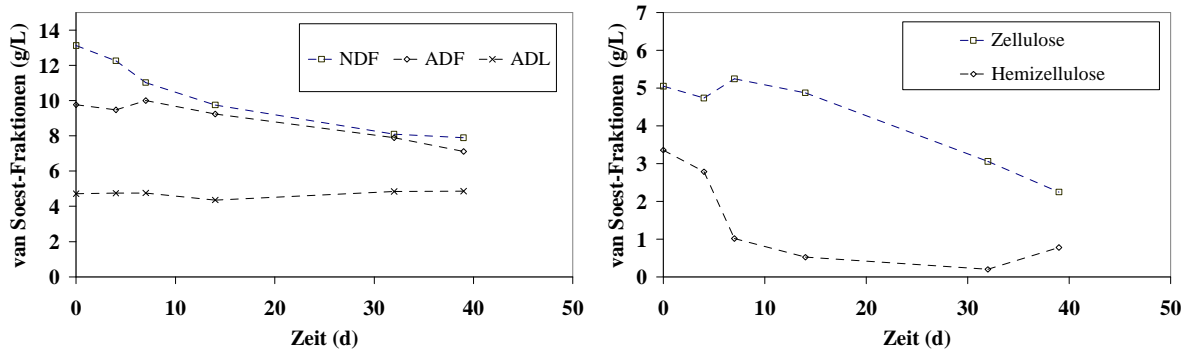


Abbildung 129: van-Soest-Fractionen, Messergebnisse während des Versuchs V10c

### 13.11 Korrelationen OTS-CSB

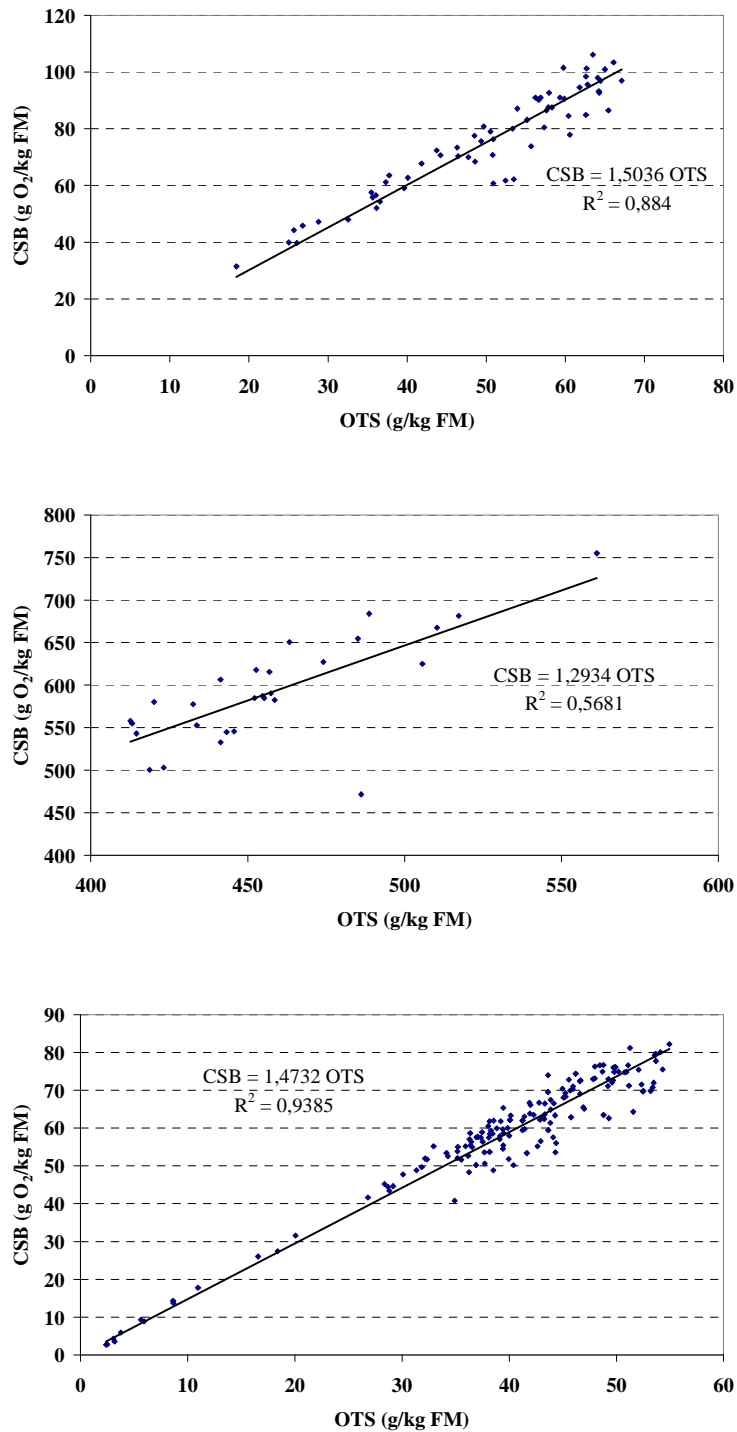


Abbildung 130: Korrelation OTS-CSB bei Gülle (oben), TMR (Mitte) und Basissubstrat (unten)

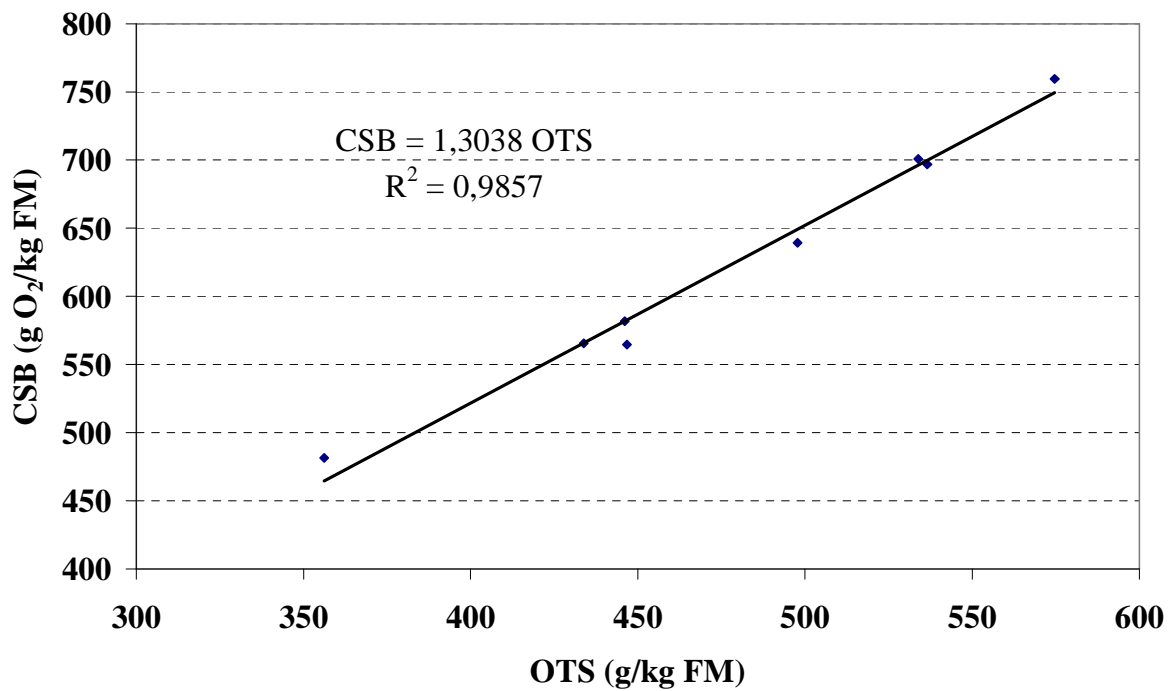
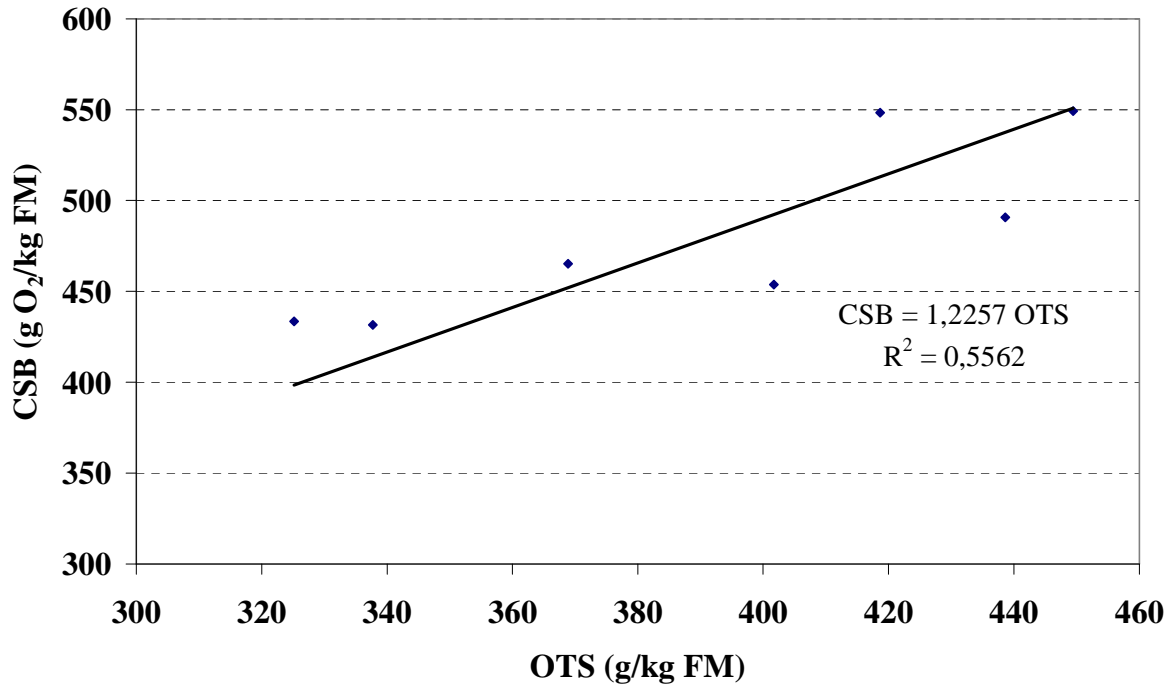


Abbildung 131: Korrelation OTS-CSB bei Maissilage (oben) und Grassilage (unten)

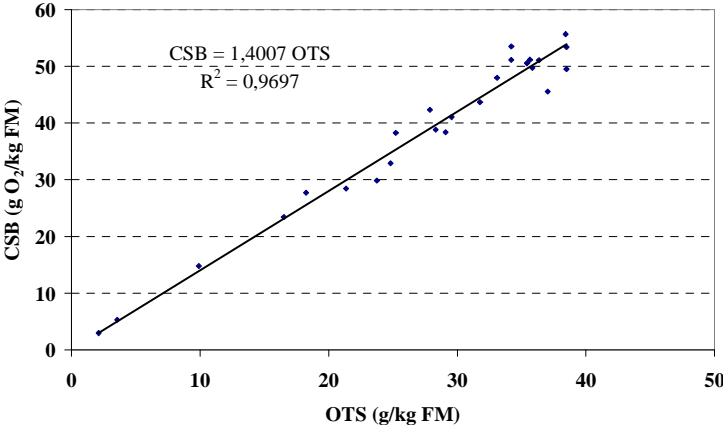
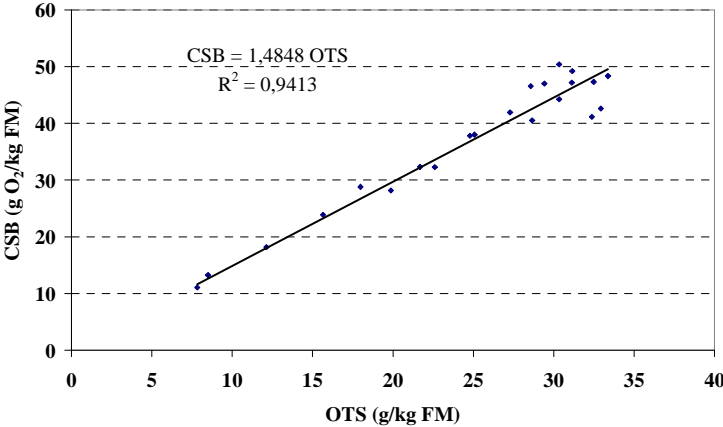
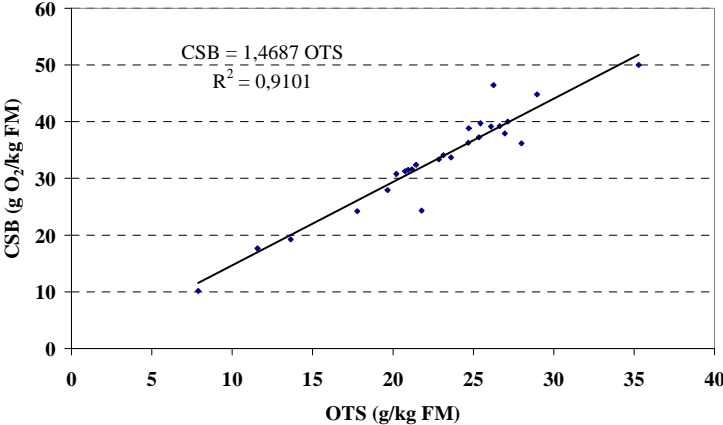


Abbildung 132: Korrelation OTS-CSB des Fermenterinhalt bei den Versuchen V01 (oben), V03 (Mitte) und V05 (unten)

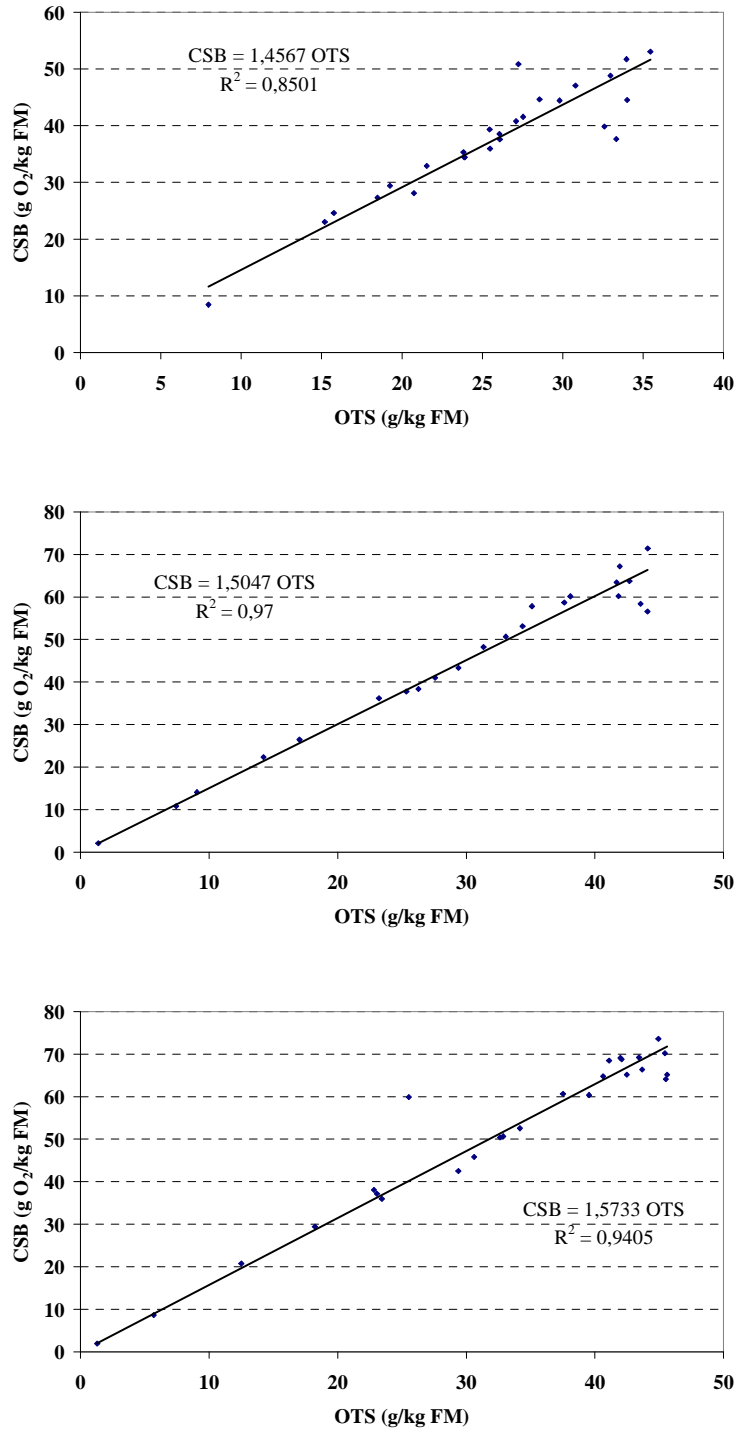


Abbildung 133: Korrelation OTS-CSB des Fermenterinhalt bei den Versuchen V02 (oben), V04 (Mitte) und V06 (unten)