

# Simulation und Modellierung des anaeroben Prozesses der Biogaserzeugung mit verschiedenen Substraten

Vom Promotionsausschuss der  
Technischen Universität Hamburg-Harburg  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

**Christian José Rojas Reina**

aus Puerto Ordaz, Venezuela

2014

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Ralf Otterpohl

Prof. Dr.-Ing. Kerstin Kuchta

Prüfungsausschussvorsitzender:

Prof. Dr. An-Ping Zen

Tag der mündlichen Prüfung:

7. Juli 2014

# Danksagung

Herrn Prof. Dr.-Ing. Ralf Otterpohl danke ich für die Übernahme der Hauptprüfung an der Technischen Universität Hamburg-Harburg und die Möglichkeit, die Ergebnisse meiner Arbeit diskutieren zu können.

Ich danke Herrn Prof. Dr. M. Schlaak für die Möglichkeit zur Bearbeitung dieses Themas, für die Übernahme des Koreferats sowie für die intensive Unterstützung.

Herrn Dr. F. Uhlenhut danke ich für das Interesse an dieser Arbeit und die überaus gute Integration an der Hochschule Emden/Leer.

Auch Herrn Behrendt von der Technischen Universität Hamburg-Harburg gilt ein sehr großer Dank für die angenehme Zusammenarbeit im Rahmen dieser Promotion.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. U. Jumar, dem Leiter des Instituts für Automation und Kommunikation (ifak) in Magdeburg, für die Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

Herrn Dr.-Ing. J. Alex und Herrn M. Ogurek danke ich für die wertvollen Hinweise und Diskussionen bezüglich des Simulationsprogramms SIMBA.

Frau Dipl.-Ing. M. Beyer danke ich für ihre zahlreichen Hilfestellungen vor allem im Bereich Biogasanlage und die konstruktiven Diskussionen darüber.

Herrn Dipl.-Ing. I. Stein danke ich für die Unterstützung und Hilfestellungen bei der Durchführung der experimentellen Arbeit.

Der Arbeitsgruppe von EUTEC, Prof. Dr. A. Borchert, Prof. Dr. S. Steinigeweg, Prof. Dr.-Ing. R. Lohmüller und Prof. Dr. E. Siefert danke ich für die freundliche Aufnahme und die Möglichkeit, die Ergebnisse meiner Arbeit diskutieren zu können.

Ich danke allen Diplomanden, Bachelor- und Masterstudenten sowie den studentischen Hilfskräften, die mir mit ihrer Arbeit rund um das Thema Biogas wertvolle Hilfe geleistet haben.

Ich bedanke mich bei meiner Familie und bei meinen Freunden für das Vertrauen, das sie mir über die Jahre geschenkt haben.

Schließlich möchte ich mich sehr beim Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) bedanken, der meinen Aufenthalt in Deutschland durch ein Stipendium finanziert hat.

# Zusammenfassung

Den Schwerpunkt dieser Dissertation bildet die Weiterentwicklung eines Modells zur Simulation des anaeroben Prozesses in Biogasanlagen. Die Anwendung des Modells in einer Simulation soll es ermöglichen, den Prozess mit verschiedenen Einsatzstoffen optimal zu fahren. Zu diesem Zweck wurde das allgemein anerkannte Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1) zusammen mit einer entsprechenden Simulationssoftware (SIMBA<sup>®</sup>) als Basis verwendet. Mit geeigneten Modifikationen im ADM1 Modell konnte die Biogasproduktion für verschiedene Substratmischungen erfolgreich simuliert werden.

Modelle werden in der Regel für ein bestimmtes System bzw. biologisches Milieu entwickelt und sind auch nur dort gültig. Ein Modell, das z. B. für die anaerobe Behandlung von Gülle entwickelt wurde, lässt sich nicht ohne weiteres für die Modellierung anderer Substratmischungen verwenden. Das hier verwendete ADM1 bildet den grundlegenden Mechanismus des anaeroben Abbaus ab. Aber für die Anwendung des Modells auf landwirtschaftliche Substrate ist das Modell bisher jeweils neu zu kalibrieren, indem Parameter modifiziert werden, die aber experimentell nicht durch eine Analyse des Substrates ermittelt werden können. In der vorliegenden Arbeit wurde deswegen das ADM1 Modell so modifiziert, dass eine praktisch leicht zu realisierende Charakterisierung von Substraten ausreicht, um mit dem Modell die Biogasproduktion ausreichend genau zu simulieren. Damit kann die Biogasproduktion verschiedener Substrate durch ein Modell beschrieben werden und optimiert werden.

Im Bereich der großtechnischen Biogasanlagen hat sich gezeigt, dass in der Regel nur die üblichen Größen (TS-, oTS-Gehalt, pH-Wert, Temperatur, Ammonium-Gehalt und Zusammensetzung des Biogases) zur Verfügung stehen. Deswegen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Modell-Modifikation durchgeführt, so dass diese Messgrößen als Basis für den Einsatz der Simulation zur Prozessoptimierung verwendet werden können.

Zur Analyse und Anpassung des Modells (ADM1) für die Simulation des anaeroben Prozesses wurden Batchversuche und Versuche in einem Durchlaufreaktor mit verschiedenen Substraten durchgeführt. Die Gülle, übliches Hauptsubstrat in vielen landwirtschaftlichen Biogasanlagen, wurde zusammen mit Fettschlamm, Krabbenfleisch, Abfällen und Maissilage als Kosubstrate bei einer Betriebstemperatur von 37 °C (mesophiles Verfahren) vergoren, um die Biogasbildung für verschiedene Substrate zu erhalten.

Das ADM1 wurde ursprünglich für die Simulation der Schlammfäulung in Kläranlagen (Faulturm) und hochkonzentrierte flüssige Abwässer entwickelt. Zur erfolgreichen Anwendung des Modells für Biogasanlagen, in denen verschiedene Substrate eingesetzt werden, wurden die folgenden Modifikationen durchgeführt:

- eine Erhöhung der Anfangskonzentrationen der aktiven Biomassen,
- eine Umrechnung des TS-Gehaltes verschiedener Substrate auf CSB-Werte anhand der chemischen Zusammensetzung der zugeführten Substrate, so dass die Variationen der Substratmischung besser im biologisch-chemischen Prozess abgebildet werden können,

- eine Klassifizierung der Substrate anhand des Abbauverhaltens in 3 Klassen:
  - o "sehr leicht abbaubare Substrate",
  - o "einfach abbaubare Substrate" und
  - o "schwer abbaubare Substrate"
- Für die "sehr leicht abbaubare" Klasse werden die Fragmente des Substrates (Kohlenhydrate, Proteine und Lipide) direkt in die Hydrolysephase der Vergärung gegeben. Bei den anderen Klassen erfordern die Substrate eine Aufspaltung vor der Hydrolyse in einer "Desintegrationsphase".
- die Einführung einer Desintegrationsphase unter Verwendung der Contois-Kinetik in das ADM1-Modell,
- eine Modifikation der Kinetik der Hydrolyse für die drei Fragmente (Kohlenhydrate, Proteine und Lipide).

Zur Evaluation des modifizierten Modells wurde die großtechnische Biogasanlage in Wittmund mit dem resultierenden Ansatz simuliert. Diese Anlage wird mit Gülle und Abfällen als Kosubstrat betrieben. Für den betrachteten Zeitraum konnte eine gute Übereinstimmung zwischen den Simulationsergebnissen und der Biogasproduktion erreicht werden.

Die Simulation ergibt, dass die Substratmischung im Mischtank einen großen Einfluss auf die Biogasproduktion hat. Sie stellt einen zentralen Punkt zur Optimierung der Fahrweise des anaeroben Prozesses dar. Auf Basis der Simulation wurden verschiedene Rezepturen für die Substratmischung untersucht, um eine Optimierung der Biogasproduktion unter den aktuellen Betriebsbedingungen in der Biogasanlage Wittmund zu erreichen.

Es zeigt sich, dass die Erhöhung der Güllemenge keinen positiven Einfluss auf die Biogasproduktion im Vergleich zu den Kosubstraten hat, weil ihr TS-Gehalt sehr gering ist. Die verschiedenen Klassen der Substrate beeinflussen den Wirkungsgrad im Reaktor gravierend, da die schwerer abbaubaren Klassen mehr Zeit im Reaktor zur Vergärung erfordern. Eine Erhöhung der Konzentration an Kosubstrat (Abfällen) im Zulauf führt z. B. zu einer größeren Biogasproduktion aber ein größerer Anteil dieses Substrates muss der schwer abbaubaren Klasse zugeordnet werden, die nicht so schnell im Reaktor abgebaut wird, wodurch sich die Konzentration von unreaktiertem Substrat im Reaktorablauf erhöht. Um die Konzentration der nicht abgebauten organischen Fraktion im Ablauf nicht zu hoch werden zu lassen, wird vorgeschlagen einen Teil der Abfälle durch ein leicht abbaubares Substrat (z. B. Fettschlamm) zu ersetzen, um die Biogasproduktion ohne das Risiko einer Überlastung des Gärrestes ("Edelgülle") mit nicht abgebauten organischen Stoffen zu verbessern.

# Abstract

This work concerns the Modelling and Simulation of the anaerobic process and its implementation in biogas plants. The application of a mathematical model through a simulation should be capable to simulate the behavior with different substrates for further optimization. This goal was achieved by taking the Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1) implemented under the software (SIMBA<sup>®</sup>) as Basis. Through different modifications in ADM1, biogas production of different substrate mixtures could be simulated.

The biological models are conceived for a specific system and conditions, for specific implementation. For example a model in which the degradation of manure was simulated, cannot be used without modifications for other kind of substrates. The ADM1-Model offers a basic structure for the anaerobic process. However its implementation with agricultural/biowaste substrates requires calibration (Parameterization), which cannot be achieved only through the experimental analysis (Composition) of the substrate.

In the present work the ADM1 model was modified to achieve a practicable characterization of the different substrates for a reliable biogas production simulation. The characterization of the substrate allows the description of the anaerobic process with a single model without further modifications.

In the field of the biogas plant few parameter are measured in practice. That means, apart from the usually measured parameters (DW, VS, pH, temperature and ammonium concentration) there is not much data available. Hence/Therefore this work considered the usually measured parameters for the substrate characterization and further possible optimization of the process.

For the analysis and further modification of the ADM1 Model to describe the anaerobic process, experiments were carried out in batch-reactors and continuous reactors with different substrates. Manure was used like main substrate for the transport of the different co-substrates like in agricultural biogas plants. The co-substrates comprehended a lipid rich waste, crab meat, organic waste and corn silage. The experiments were realized under mesophilic conditions (37 °C) to obtain the biogas production of each substrate or mixture.

The ADM1 was conceived originally for the simulation of the sludge treatment in waste water plants. For a successful implementation of the ADM1 Model, it was necessary for a series of modifications taking in consideration the different substrates used in agricultural biogas plants:

- an increase of the start concentration for the active biomass,
- a calculation for the conversion from DW to COD of the aggregated substrate related with its basic composition (carbohydrates, proteins and lipids). In this way could be represented better the variation of the composition from mixtures in the biological process,

- a classification of the substrate in 3 classes depending on its biodegradability:
  - o "very easy degradable class",
  - o "easy degradable class" and
  - o "slow degradable class"
- for the "very easy degradable class" the substrate components (carbohydrates, proteins and lipids) are split in the hydrolysis phase. For the other classes, it is required to split the substrate in the disintegration before hydrolysis.
- the implementation of a Contois kinetic for the disintegration phase in ADM1 model,
- a modification of the hydrolysis kinetic for the different components (carbohydrates, proteins and lipids).

After the ADM1 model was modified in the laboratory, the Wittmund biogas plant was simulated with the resulted model. This biogas plant is operated with manure and organic waste as co-substrate. The simulation results for the studied period were in accordance to the observed biogas production.

The simulation shows that the relation from the different substrates in the mixing tank before the input in reactor had a considerable influence over the biogas production. This fact represents an important issue for the optimization and operation mode of the anaerobic process. With the simulation in normal operation of the Wittmund biogas plant as reference different input mixtures were simulated to optimize the biogas production.

The different scenarios indicate that an increase of the manure content in input is not so positive as the increase of the organic waste like for the biogas production. The superior organic solid content from the organic waste benefits the production of biogas. However the different substrates can have an effect over the reactor efficiency. A fraction of the organic waste was characterized as "slow degradable class". That means there is an increase in the fermentation time in reactor for this fraction of the organic waste and a bigger amount of unfermented substrate in the output. This problem could be solved by replacing an amount of organic waste with easily degradable substrate (lipid rich waste) and at the same time avoiding an overload in the output with unfermented substrate.

# Liste der verwendeten speziellen Begriffe und Abkürzungen

CSB	chemischer O <sub>2</sub> -Bedarf in g O <sub>2</sub> /L. In dieser Arbeit auch als Einheit für die Konzentration verwendet (g CSB/L).
TS	Trockensubstanzgehalt bezogen auf (% gw)
oTS	organischer Trockensubstanzgehalt bezogen auf TS (% gw). In dieser Arbeit auch als Einheit für die Konzentration verwendet (g oTS/L).
boTS	biologisch abbaubarer oTS (% oTS)
COD2oTS	Verhältnis zwischen dem chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) und dem organischen Trockensubstanzgehalt (oTS).
[m <sup>3</sup> /d *t oTS]	Einheit der Biogasrate bezogen auf kubik meter pro Tag und Tonn zugeführte oTS
ρ	Dichte des Substrates (g/ml)
HVZ	Hydraulische Verweilzeit (d)
<i>f<sub>ch</sub></i>	Fraktion der Kohlenhydrate des organischen Anteils des Substrates
<i>f<sub>pr</sub></i>	Fraktion der Proteine des organischen Anteils des Substrates
<i>f<sub>li</sub></i>	Fraktion der Lipide des organischen Anteils des Substrates
X <sub>ch</sub>	Konzentration der Kohlenhydrate im ADM1 (kg CSB/m <sup>3</sup> )
X <sub>pr</sub>	Konzentration der Proteine im ADM1 (kg CSB/m <sup>3</sup> )
X <sub>li</sub>	Konzentration der Lipide im ADM1 (kg CSB/m <sup>3</sup> )
F <sub>Xsl</sub>	Fraktion der "sehr leicht abbaubare Klasse" des Substrates
F <sub>Xcl</sub>	Fraktion der "einfach abbaubare Klasse" des Substrates
F <sub>Xcs</sub>	Fraktion der "schwer abbaubare Klasse" des Substrates
X <sub>sl</sub>	Konzentration der "sehr leicht abbaubare Klasse" (kg CSB/m <sup>3</sup> )
X <sub>cl</sub>	Konzentration der "einfach abbaubare Klasse" (kg CSB/m <sup>3</sup> )
X <sub>cs</sub>	Konzentration der "schwer abbaubare Klasse" (kg CSB/m <sup>3</sup> )
X <sub>I</sub>	Inertanteil des organischen Substrates im ADM1 (kg CSB/m <sup>3</sup> )
S <sub>nh4</sub>	Ammoniumkonzentration im ADM1 (kmol N/m <sup>3</sup> )

# Inhaltsverzeichnis

Danksagung .....	ii
Zusammenfassung.....	iii
Abstract .....	v
Liste der verwendeten speziellen Begriffe und Abkürzungen .....	vii
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
1.1 Problemstellung .....	1
1.2 Zielsetzung .....	1
<b>2 STAND DES WISSENS UND DER TECHNIK .....</b>	<b>3</b>
2.1 Der anaerobe Prozess .....	3
2.2 Grundlagen der Kinetik .....	4
2.3 Einflussgrößen des anaeroben Prozesses .....	9
2.3.1 Temperatur .....	9
2.3.2 pH-Wert.....	9
2.3.3 Hydraulische Verweilzeit (HVZ).....	10
2.3.4 Substrate .....	10
2.3.5 Inhibitoren und toxische Stoffe.....	11
2.3.6 C/N-Verhältnis.....	12
2.4 Anlagentechnik zur Biogaserzeugung .....	12
2.5 Wirtschaftlichkeit von Biogas.....	16
2.6 Modellierung des anaeroben Prozesses .....	18
2.6.1 Einführung zur Modellierung .....	18
2.6.2 Das Anaerobic Digestion Model No.1 .....	20
2.7 Beobachtung, Steuerung und Regelung des anaeroben Prozesses.....	24
2.7.1 Einflussgrößen.....	24
2.7.2 Messtechnik .....	25
2.7.2.1 pH-Wert, Biogaskonzentration und Menge, Alkalinität.....	26
2.7.2.2 Messung der Fettsäuren .....	27
2.7.3 Optimierung der Fahrweise .....	27
2.7.3.1 Regelung des anaeroben Prozesses .....	27
2.7.3.2 Steuerung für die optimale Ausbeute.....	30
<b>3 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG .....</b>	<b>31</b>
3.1 Eingesetztes Material: Animpfmaterial, Substrat und Kosubstrate.....	32
3.2 Batch-Versuche .....	33
3.2.1 Versuchsaufbau und Durchführung .....	33
3.2.2 Berechnung der Biogaserzeugung aus dem Koferment .....	35
3.2.3 Experimentelle Ergebnisse .....	36
3.2.3.1 Gülle .....	36
3.2.3.2 Krabben .....	38

3.2.3.3 Fettschlamm.....	41
3.2.3.4 Maissilage.....	42
3.2.3.5 Abfälle .....	44
3.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Batch-Versuche .....	46
3.2.5 Einfluss der Durchmischung und Zusammensetzung des Batch-Ansatzes .....	46
3.2.5.1 Einfluss der Durchmischung.....	47
3.2.5.2 Einfluss des Impfschlammes .....	50
3.3 Kontinuierlicher Reaktor .....	53
3.3.1 Versuchsaufbau und Durchführung .....	53
3.3.2 Versuche mit Gülle.....	55
3.3.3 Versuche mit Gülle und Krabbenfleischlösung .....	56
3.3.4 Versuche mit Krabbenfleischlösung.....	57
3.3.5 Versuche mit Fettschlamm .....	59
3.3.6 Versuche mit Gülle und Abfällen .....	60
<b>4 DIE SIMULATION .....</b>	<b>62</b>
4.1 Die Problemstellung.....	62
4.2 Das Konzept.....	62
4.3 Modifikationen.....	63
4.3.1 Das Substrat .....	63
4.3.1.1 CSB-Berechnung und Fraktionierung .....	63
4.3.1.2 Klassifizierung des Substrates in Klassen .....	64
4.3.2 Das ADM1-Modell.....	67
4.3.2.1 Die aktive Biomasse .....	67
4.3.2.2 Die Hydrolyse .....	68
4.3.2.3 Die Desintegration .....	69
4.3.3 Das Ergebnis.....	70
4.4 Vergleich der Simulation mit der experimentellen Ergebnisse .....	73
4.4.1 Simulation der Substrate mit dem modifizierten Modell (Batch-Verfahren) .....	73
4.4.1.1 Vergleich Experiment/Simulation für Gülle .....	73
4.4.1.2 Vergleich Experiment/Simulation für Fettschlamm.....	75
4.4.1.3 Vergleich Experiment/Simulation für Krabbenfleisch.....	76
4.4.1.4 Vergleich Experiment/Simulation für die Maissilage.....	81
4.4.1.5 Vergleich Experiment/Simulation für die Abfälle .....	82
4.4.2 Zusammenfassung der Simulationen für das Batch-Verfahren .....	84
4.4.3 Anwendung des modifizierten Modells auf den kontinuierlichen Reaktor .....	85
4.4.3.1 Gülle .....	85
4.4.3.2 Gülle und Krabbenfleisch .....	86
4.4.3.3 Fettschlamm.....	87
4.4.3.4 Gülle + Abfälle .....	88
<b>5 SIMULATION DER BIOGASPRODUKTION EINER GROßTECHNISCHEN ANLAGE .....</b>	<b>90</b>
5.1 Angaben zur Biogasanlage Wittmund.....	90
5.1.1 Dosierung .....	90
5.1.2 Bauteile .....	91

5.1.3 Temperatur .....	92
5.2 Durchführung der Simulation .....	92
5.3 Simulation verschiedener Szenarien.....	94
5.3.1 Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Simulation der Szenarien.....	96
5.4 Entwurf eines Regelungskonzeptes .....	97
5.4.1 Sensitivitätsanalyse der wichtigsten Größen und Störungen .....	97
5.4.1.1 Verdünnung des zugeführten Substratgemisches .....	99
5.4.1.2 Erhöhte Dosierung des Kosubstrates .....	102
5.4.1.3 Inhibierende Stoffe im Zulauf .....	104
5.4.1.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse .....	106
5.4.2 Entwurf einer Rezeptur für die Biogasanlage .....	107
5.4.3 Wirtschaftlichkeit der Biogasanlage .....	109
<b>6 SCHLUSSFOLGERUNGEN .....</b>	<b>113</b>
6.1 Modellierung der Biogasbildung .....	113
6.2 Betrieb und Optimierung der großtechnischen Anlage .....	114
<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>115</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>122</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>125</b>

# 1 EINLEITUNG

## 1.1 Problemstellung

Die erneuerbaren Energien sind vermutlich die einzige Möglichkeit, den Energiebedarf der zukünftigen Generationen nachhaltig zu decken. Die Biogaserzeugung ist eine interessante Option, weil es möglich ist, gleichzeitig mit der Energiegewinnung organische Abfälle zu entsorgen. Neben dem Biogas entsteht auch ein gut verwendbarer Dünger (die "Edelgülle"). Die technische Umsetzung dieser Stoffe erfolgt durch eine Biogasanlage. Diese erfordert tägliche Betreuung und Kontrolle, da in ihr ein nicht völlig unempfindlicher biologischer Prozess abläuft.

Das Biogas wird in einem mehrstufigen Prozess, der Vergärung oder Faulung, durch die Aktivität von anaeroben Mikroorganismen, gebildet. An dem Prozess sind verschiedene Bakterientypen beteiligt. Die Zusammensetzung der Bakterienpopulation ergibt sich jeweils aus den spezifischen Prozessbedingungen (z. B. Temperatur, Substrat-Zusammensetzung, pH-Wert etc.). Da sich die Population der Mikroorganismen an verschiedene Substrate anpassen kann, sind viele organische Substanzen durch Vergärung abbaubar.

Für einen optimalen Stoffwechsel benötigen die Mikroorganismen angepasste Milieubedingungen. Online-Messungen der Temperatur (25 – 40 °C) und des pH-Wertes (7,0 – 8,5) kombiniert mit einer Einhaltung der projektierten Faulraumbelastung durch eine genaue Dosierung und Homogenisierung der Kosubstrate sind heute Standard in Biogasanlagen.

Für die Überwachung des Biogasprozesses ist u.a. die Bestimmung der organischen Säuren geeignet. Trotzdem erfolgt die Kontrolle des technischen Fermentationsprozesses normalerweise nur durch online-Messungen der Temperatur, des pH-Wertes und der Gaszusammensetzung mittels Gasanalysator für CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S. Die organischen Säuren werden aufgrund nicht geeigneter Online-Kontrollen in der Regel nur wöchentlich gemessen.

Die Fahrweise dieses komplexen Prozesses mit Hilfe der vorhandenen Messgrößen ist schwierig und erfordert viel Erfahrung. Die Unsicherheit über das Verhalten verschiedener Substrate im Biogasprozess führt immer wieder zu Unregelmäßigkeiten oder Störungen im Prozess.

## 1.2 Zielsetzung

Die Menge und der Methangehalt des erzeugten Biogases hängen von vielen Faktoren ab. Entscheidend hierbei ist vor allem die Art des Substrates, seine Konsistenz (fest bis flüssig) und Zusammensetzung (CSB-Gehalt, Störstoffe, usw.). Obwohl der spezifische Methanertrag für zahlreiche Substrate bekannt ist, ist die Abbaukinetik für viele Substrate nicht bekannt. Für eine optimale Prozessführung ist das aber notwendig. Das Ziel der vorliegende Arbeit ist es, die Reaktionskinetik und das Biogaspotential verschiedener (typischerweise eingesetzter) Substrate zu ermitteln und im Modell zu berücksichtigen.

Für die optimale Prozessführung von Biogasanlagen werden verschiedene Substrate betrachtet:

- Gülle (Hauptsubstrat in landwirtschaftlichen Biogasanlagen)
- schnell abbaubare Substrate
- langsam abbaubare Substrate
- Mischungen

Für die Optimierung der Ausbeute einer Biogasanlage gibt es nur wenige einstellbare Parameter. Neben der Temperatur und der Aufenthaltszeit im Reaktor ist dies im Wesentlichen die Zusammensetzung des eingesetzten Substrates [Weweler, 2008]. Das modifizierte und kalibrierte Modell soll es ermöglichen die Zusammensetzung der Substrate (Gülle und verschiedene Kosubstrate) und deren Abbau so berechnen, dass eine optimale (und sichere) Fahrweise erreicht werden kann.

Derzeit muss die Simulation (der ADM1-Ansatz) für jedes Substrat (z.B. durch Laborversuche) kalibriert werden. Das ist für die praktische Anwendung in einer Biogasanlage, die mit verschiedenen Substraten betrieben wird, nicht realistisch. Eine praxisgerechte Modifikation der Modelle zur Simulation des Prozesses erscheint für eine Anwendung in großtechnischen Anlagen notwendig.

## 2 STAND DES WISSENS UND DER TECHNIK

### 2.1 Der anaerobe Prozess

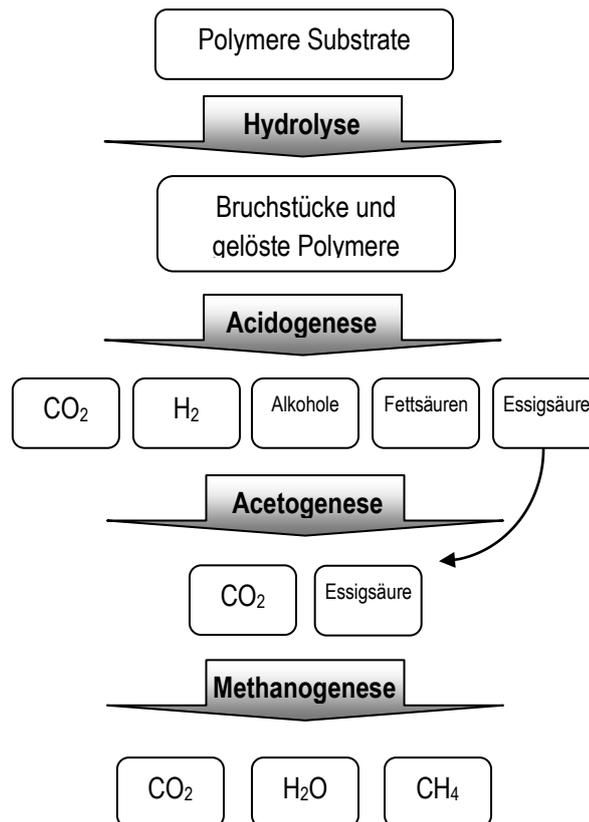
Das zentrale Element des anaeroben Prozess ist der Fermenter, in dem die biologische Umsetzung erfolgt, um aus den Substraten Biogas zu erzeugen. Die vier Stufen, Hydrolyse, Acidogenese (Versäuerung), Acetogenese und Methanogenese, folgen einer bestimmten Sequenz [Bischofsberger *et al.*, 2005; Dennis *et al.*, 2001; Deublin *et al.*, 2008] (siehe Abb. 2.1).

Zunächst werden die Biopolymere in Monomere oder andere lösliche Abbauprodukte zerlegt (Hydrolysephase), z. B. Fette in Fettsäuren. Biopolymere sind nach weitestgehender Definition Polymere, die in der Natur vorkommen bzw. vorkommen könnten. Die Polymere werden aus identischen Anteilen (Monomere) aufgebaut. Enger gefasst werden Polymere als Biopolymerwerkstoffe bezeichnet, wenn sie aus in der Natur vorkommenden Monomeren durch biologische Polymerisationsprozesse aufgebaut werden, bzw. mittels Verstoffwechselung durch Mikroorganismen biologisch abgebaut werden können [Thon *et al.*, 2005]. Bei den polymeren Substraten handelt es sich um Kohlenhydrate, Proteine und Fette, die zu kleineren Molekülen (Zucker, Aminosäuren und langkettige Fettsäuren) abgebaut werden. Die Hydrolyse wird von anaeroben Bakterien, z. B. *Bacterioides*, *Clostridia* und *Bifidobacteria* [Weiland, 2010], durchgeführt. Allgemein kann man sagen, dass die Methanproduktion des anaeroben Prozesses von Hydrolyse-Reaktionen begrenzt wird.

Danach erfolgt die Acidogenese, wo die Monomere in einfache Komponenten transformiert werden, z. B. Fettsäuren zu Butter-, Propan- und Essigsäure oder Alkohole. In diesem Fall werden die Monomere von fakultativen und anaeroben Bakterien wie *Bacteroides*, *Clostridium*, *Butyribacterium*, *Propionibacterium*, *Pseudomonas*, und *Ruminococcus* aufgespalten. Es werden verschiedene kurzkettige Säuren in dieser Phase erzeugt, es überwiegt aber die Essigsäure [Yu *et al.*, 2010].

Die dritte Stufe (Acetogenese) setzt die verschiedenen Säuren in Essigsäure um, die als Hauptsubstrat für die letzte Stufe (Methanogenese) dient. In dieser Phase werden die niedermolekularen organischen Säuren und Alkohole von Bakterien zu Essigsäure, Kohlendioxid und Wasserstoff abgebaut. Auf diesen Prozess wirkt eine erhöhte Wasserstoffkonzentration eher hemmend. Die acetogenen Bakterien lassen sich nicht im Labor als isolierte Population kultivieren, deswegen gelten sie als die unbekannteren Bakterien des Prozesses [Weiland, 2010; Yu *et al.*, 2010].

In der letzten Phase (Methanogenese) werden Essigsäure, Kohlendioxid und Wasserstoff von Bakterien (*Archae* domain) zu Methan umgesetzt, Kohlendioxid ist hierbei im Überschuss und verbleibt als Rest im Gasegemisch. Aufgrund verschiedener Mikroorganismengruppen ergeben sich für diesen Prozess - wie für viele andere biologische Prozesse auch - zwei Temperaturoptima, der mesophile Bereich (ca. 35 °C) und der thermophile Bereich (ca. 55 °C). Das pH-Optimum liegt bei etwa pH 7, so dass eine kontinuierliche Verarbeitung der Zwischenprodukte erforderlich ist, um einer Versäuerung des Prozesses entgegenzuwirken [Dennis *et al.*, 2001].

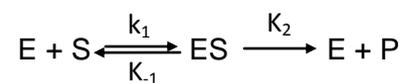


**Abb. 2.1.** Schematische Darstellung des anaeroben Abbaus.

Der Verlauf des Gärprozesses hängt von der aktiven Biomasse (Bakterien) und deren Lebensbedingungen (pH-Wert, Temperatur, usw.), den eingesetzten Substraten und der Prozessführung ab, die sich jeweils beeinflussen [Weiland, 2010]. Die Bakterien haben sehr effiziente Katalysatoren entwickelt, um die Substrate umzusetzen, die Enzyme. D. h., dass die Reaktionen des anaeroben Prozesses als enzymatische Reaktionen betrachtet werden [Bischofsberger *et al.*, 2005].

## 2.2 Grundlagen der Kinetik

In der Enzymkinetik wird der zeitliche Verlauf vieler Reaktionen über das Michaelis-Menten Modell beschrieben [Schubert, 2009]. Eine enzymkatalysierte Reaktion lässt sich durch die folgende Reaktionsgleichung beschreiben:



Mit: E = Enzym  
 S = Substrat  
 ES = Enzym-Substrat-Komplex  
 P = Produkte

Für die Reaktionsgeschwindigkeit "r" gilt dann:

Produktbildung: 
$$r_P = k_2 * [ES] \quad (1)$$

Bildung ES-Komplex: 
$$(r_{ES})_B = k_1 * [E] * [S] \quad (2)$$

Zerfall ES-Komplex: 
$$(-r_{ES})_Z = k_{-1} * [ES] + k_2 * [ES] \quad (3)$$

*Annahme 1:* Es besteht ein Fließgleichgewicht zwischen Synthese und Verbrauch von Enzym-Substrat-Komplex, so dass die Gesamtkonzentration an ES konstant bleibt:

$$r_{ES} = 0 = (r_{ES})_B + (-r_{ES})_Z \quad (4)$$

*Annahme 2:* Die eingesetzte Enzymkonzentration  $[E]_0$  setzt sich zusammen aus freiem Enzym und Enzym-Substrat-Komplex  $[ES]$ :

$$[ES]_0 = [E] + [ES] \quad (5)$$

Die Bearbeitung von Gleichungen 4 und 5 ergibt sich:

$$[ES] = \frac{[E]_0 * [S]}{\left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1}\right) + [S]} = \frac{[E]_0 * [S]}{K_M + [S]} \quad (6)$$

Mit:  $K_M$  = Michaelis-Menten-Konstante  
 $[E]_0$  = gesamte Enzymkonzentration

Die Reaktionsgeschwindigkeit (1) wird von der Konzentration des Enzym-Substrat-Komplexes bestimmt. Wenn die Substratkonzentration größer als  $K_M$  ist, hängt  $[ES]$  nur von der Enzymkonzentration ab. Es handelt sich dann um eine Reaktion 0 Ordnung. Ist der größte Teil des Substrates umgesetzt, können nicht mehr alle Enzymmoleküle mit Substrat beladen werden, es wird auch der  $[S]$ -Einfluss sichtbar.

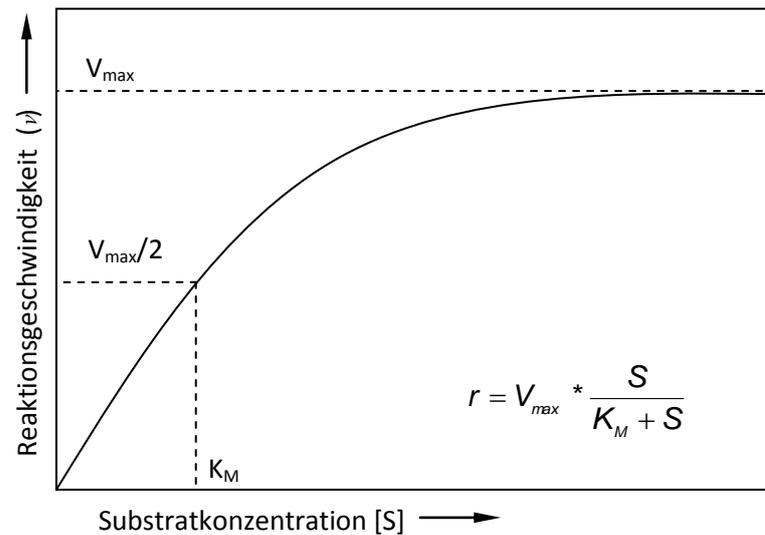
Ersetzen (6) auf die Reaktionsgeschwindigkeit (1) erhält man:

$$r_P = k_2 * [ES] \longrightarrow r_P = k_2 * \frac{[E]_0 * [S]}{K_M + [S]} \longrightarrow r_P = V_{max} * \frac{[S]}{K_M + [S]}$$

Mit  $V_{max} = k_2 * [E]_0$  (maximale Reaktionsgeschwindigkeit)

Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit ( $V_{max}$ ) beschreibt den maximalen Umsatz pro Zeiteinheit, bezogen auf eine definierte Menge an Enzym. Die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich mit einer weiteren Steigerung der

Substratkonzentration nicht weiter erhöhen (siehe Abb. 2.2). Die Michaelis-Menten-Konstante ( $K_M$ ) entspricht die Substratkonzentration, bei der die halbe maximale Reaktionsgeschwindigkeit ( $V_{max}/2$ ) erreicht wird.



**Abb. 2.2.** Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von Substratkonzentration nach Michaelis-Menten Kinetik [Schubert, 2009].

Zur Beschreibung biologischer Prozesse, bei denen die Enzyme von Bakterien gebildet werden (aktive Biomasse) wird häufig die Monod-Kinetik verwendet. Die Monod-Gleichung ist der Michaelis-Menten-Gleichung sehr ähnlich, allerdings ist die Enzymkonzentration nicht mehr konstant, sondern nimmt durch das Wachstum der Biomasse zu. Dieser Prozess ist mit der Umsetzung des Substrates verknüpft:

$$r_{X_B} = -Y * r_S \quad (7)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die spezifische Wachstumsrate  $\mu$  bzw. Abbaurrate des Substrates charakterisiert [Monod, 1971; Batstone *et al.*, 2002]. Die Wachstumsrate  $\mu$  der Bakterienmasse hängt von der Substratmenge ab. In Analogie zur Reaktionsgeschwindigkeit bei der Michaelis-Menten Kinetik wird angesetzt

Monod-Kinetik 
$$\mu = \mu_{mac} * \frac{S}{K_S + S} \quad (8)$$

Mit:  $\mu$  = spezifische Wachstumsrate der aktiven Biomasse  
 $\mu_{max}$  = maximale spezifische Wachstumsrate der aktiven Biomasse  
 $K_S$  = Monod-Konstante (Halbsättigungskonstante)

Mit dem Abbau des Substrates ist die Zunahme der Biomasse verknüpft:



Bildung der aktiven Biomasse: 
$$r_{X_B} = \mu * X_B \quad (9)$$

Substratsabbau: 
$$r_S = -k * S \quad (10)$$

$k$  ist die spezifische Abbaurrate des Substrates. Die Bildungsrate der Mikroorganismen, d. h. die eigentliche enzymatische Reaktion kann unter der Annahme, dass Mikroorganismenwachstum ist dem Substratsabbau entgegengesetzt proportional, wie folgt ausgedrückt werden [Beubler *et al.*, 1981]:

$$Y = -\frac{r_{X_B}}{r_S} = -\frac{\mu}{k} * \frac{X_B}{S} \quad (11)$$

Der Ertragskoeffizient drückt aus, welche Menge an Substrat in einem abgegrenzten Zeitbereich verbraucht wurde, um einen bestimmten Biomasse-zuwachs zu erhalten. Dieser Ertragskoeffizient stellt mathematisch einem Proportionalitätsfaktor dar. Die Darstellung der Gleichungen (9) und (10) in Funktion der spezifischen Wachstumsrate der aktiven Biomasse ( $\mu$ ) ergibt:

Bildung der aktiven Biomasse:  $r_{X_B} = \mu * X_B \quad (12)$

Substratsabbau:  $r_S = -\frac{1}{Y} * \mu * X_B \quad (13)$

Anschließend wird die spezifische Wachstumsrate der aktiven Biomasse ( $\mu$ ) durch die Gleichung (8) ersetzt, um die Darstellung des mikrobiologischen Systems zu erhalten. Die Komplexität des Modells wird von der Anzahl der berücksichtigten Substrate und bakteriellen Populationen bestimmt.

Bildung der aktiven Biomasse:  
nach Monod  $r_{X_B} = \mu_{max} \frac{S}{K_s + S} * X_B \quad (14)$

Substratsabbau  
Nach Monod  $r_S = -\frac{1}{Y} * \mu_{max} \frac{S}{K_s + S} * X_B \quad (15)$

Desweiteren gelten zwei Grenzfallbetrachtungen bezüglich der Substratkonzentration:

Ist  $S \ll K_s$ , so gilt:  $r_S = \frac{1}{Y} \frac{\mu_{max}}{K_s} * S \quad (16)$  1. Ordnung Kinetik

und die spezifische Wachstumsrate wird linear abhängig von der Substratkonzentration (S).

Ist  $S \gg K_s$ , so gilt:  $r_S = \frac{1}{Y} \mu_{max} \quad (17)$  0. Ordnung Kinetik

und die Prozessrate wird unabhängig von der Substratkonzentration (S).

Eine Modifikation der Michaelis-Menten Kinetik ist der Ansatz nach *Contois* [Contois, 1959]. Bei der Contois Kinetik wird die Halbsättigungskonstante ( $K_s$ ) durch Multiplikation mit der bakteriellen Konzentration ( $X$ ) variiert:

Contois-Kinetik 
$$\mu = \mu_{\max} * \frac{S}{K_s * X + S} \quad (18)$$

Ferner werden andere Modifikationen der Kinetik für partikuläre Reaktionspartner postuliert. Vavilin betrachten z. B. eine spezifische Kinetik (Gl. 19), die durch die Partikelgröße des Substrates beeinflusst wird [Vavilin *et al.*, 1997]. Der Wert  $n$  definiert die Ordnung der Reaktion.

$$r_s = \frac{1}{Y} \mu_{\max} * S^n \quad (19)$$

Zur mathematischen Beschreibung von bakteriellen Wachstumsprozessen mit Substrathemmung wird die Haldane-Kinetik als Erweiterung der Monod-Kinetik mit einem Inhibitionsterm eingeführt ( $K_i$ ) [Lokshina *et al.*, 2001].

$$r_s = \frac{1}{Y} \mu_{\max} * \frac{S}{K_{m,s} + S + \frac{S^2}{K_i}} \quad (20) \text{ Haldane-Kinetik}$$

Die Inhibitionskonstante  $K_i$  entspricht der Substratkonzentration, bei welcher das Wachstum der Bakterien unter den Bedingungen einer Substrathemmung mit der halbmaximalen Geschwindigkeit erfolgt. Diese verschiedenen Kinetikansätze (Tabelle 2.1) zeigen, dass der Abbauprozess komplex ist und nur näherungsweise mit den verschiedenen Ansätzen beschrieben werden kann. Das reale Verhalten kann nur durch Versuche ermittelt werden. Die Komplexität des anaeroben Prozesses und die Vielzahl der unterschiedlichen Substrate und Randbedingungen machen die Entwicklung von mathematischen Modellen schwierig. Viele Phänomene natürlicher und technischer Prozesse können mathematisch beschreiben werden. Aber es gibt viele Faktoren, die den Prozess beeinflussen aber in einem Modell nicht berücksichtigt werden können, da die Zusammenhänge nicht eindeutig oder nicht verstanden sind.

**Tabelle 2.1.** Verschiedene Kinetiken für die Beschreibung biologischer Prozesse.

Kinetik	Gleichung	Quelle
erster Ordnung	$r_s = k_m * S$	Eastman & Ferguson (1981)
halber Ordnung	$r_s = k_m * S^{0.5}$	Rossi & Verstraete (1981)
A Ordnung	$r_s = k_m * (S)^n$	Vavilin <i>et al</i> (1996)
Monod	$r_s = k_m * S / (K_s + S)$	Monod (1949)
Haldane	$r_s = k_m * S / (K_s + S + S/K_i)$	Lokshina <i>et al</i> (2001)
Contois	$r_s = k * S / (K_s * X_B + S)$	Henze <i>et al</i> (1997)

Die kinetischen Konstanten sind vor allem von dem Substrat, der Temperatur, dem pH-Wert und der Bakterienpopulation abhängig. Entsprechende Literaturwerte für Hydrolysekonstanten bei verschiedenen Randbedingungen werden vielfach zitiert. Für die Hydrolysegeschwindigkeit [kg CSB/(m<sup>3</sup>·d)] ist neben der Hydrolysekonstante die Substratkonzentration sowie Faktoren, wie die Mikroorganismenkonzentration, die Reaktordurchmischung, die Partikelgröße des Substrats und die Verfügbarkeit des Substrats entscheidend.

Aus der Vielzahl der Einflussfaktoren ist abzuleiten, dass eine exakte theoretische Bemessung nicht möglich ist. In der Praxis wird meist durch Versuche ein optimaler Betriebspunkt erreicht. Dabei ist für eine gute Vergärung vor allem eine ausreichend lange Verweildauer im Reaktor, eine ausreichend hohe Temperatur und ein gut eingestellter pH-Wert wichtig.

## 2.3 Einflussgrößen des anaeroben Prozesses

### 2.3.1 Temperatur

Die Temperatur spielt eine wichtige Rolle für den Ertrag bei einer Biogaserzeugung, da die Tätigkeit der anaeroben Mikroorganismen stark durch die Temperatur beeinflusst wird. Im Allgemeinen erhöht sich die Biogasproduktion mit steigender Temperatur bis zu einem Maximum, danach nimmt die Biogasproduktion mit wachsender Temperatur wieder ab. Die verschiedenen Typen von Bakterien haben verschiedene optimale Temperaturen. Ferner beeinflusst die Temperatur auch die Löslichkeit der organischen Substrate. Es ist erforderlich, das anaerobe System bei diesen Temperaturen konstant zu halten, um den Bakterien zu ermöglichen, leistungsfähig zu arbeiten. Für acidogene Bakterien sind zwei optimale Temperaturstufen möglich: zwischen 32 – 42 °C für mesophile Mikroorganismen und bei 48 – 55 °C für thermophile Bakterien. Für methanogene Bakterien gibt es basierend auf der optimalen Temperaturspanne drei Verfahrensvarianten: ein psychrophilisches (12 – 20 °C), ein mesophiles (20 – 35 °C) und ein thermophiles (35 – 55 °C) Verfahren [Bischofsberger *et al.*, 2005].

Mesophile und thermophile Bakterien sind die zwei Typen, die im anaeroben Fermenter verwendet werden, da sie in diesen zwei Temperaturspannen am aktivsten sind [Dennis *et al.*, 2001; Deublein *et al.*, 2008]. Die optimale Temperaturspanne für mesophile Bakterien liegt bei 37 – 41 °C und für die thermophilen Bakterien liegt das Optimum zwischen 50 – 52 °C. Starke Änderungen der Temperatur im Reaktor können den anaeroben Prozess zum Erliegen bringen. Deswegen ist es sehr wichtig, eine konstante Temperatur zu halten. Normalerweise werden die mesophilen Bakterien als widerstandfähiger als die thermophilen Bakterien angesehen, weil sie gegenüber Änderungen in den Umweltbedingungen toleranter sind. Dementsprechend werden viele anaerobe Systeme im mesophilen Verfahren betrieben.

### 2.3.2 pH-Wert

Ein anderer wichtiger Parameter ist der pH-Wert im Reaktor, der die enzymatischen Eigenschaften der Bakterien während der Vergärung beeinflusst, obgleich der pH-Wert in den meisten Fällen selbstregulierend ist. Im anaeroben Prozess liegt das Optimum bei 6.8 – 7.5, das bedeutet, dass ein pH-Niveau, das niedriger oder über diesem liegt, zu einer geringeren Gasproduktion führen kann. Im Allgemeinen sind acidogene und acetogene Bakterien, die bei einem pH-Wert von 5.5 noch wachsen können, toleranter gegenüber niedrigen pH-Werten als methanogene Bakterien [Dennis *et al.*, 2001; Deublein *et al.*, 2008]. Die Säure ergibt sich hauptsächlich durch die Menge des Kohlendioxids und der löslichen Fettsäuren. Die Fettsäuren sind Zwischenprodukte, die während des anaeroben Prozesses produziert werden und zu einer Hemmung des Prozesses führen können [Pereira *et al.*, 2003].

Im praktischen Betrieb ist bei einem Abfall des pH-Werts die Fütterung einzustellen, weil eine Versäuerung als ein zu geringer Verbrauch organischer Säuren durch die methanogenen Bakterien zu verstehen ist [Rosenwinkel, 2004].

Um eine Vergärung fortzusetzen, sollte die Konzentration der Säuren niedriger als 2000 mg/L sein. Aufgrund des hohen Biogaspotentials der Substrate mit hohem Fettsäuren-Gehalt hat diese Problemstellung die Forschung beschäftigt [Pereira *et al.*, 2003]. Im Gegensatz dazu erhöht sich die Alkalinität durch die Methanproduktion [Cirne *et al.*, 2007].

### 2.3.3 Hydraulische Verweilzeit (HVZ)

Die hydraulische Verweilzeit ist die Zeit, die das Substrat vom Eintrag bis zu seinem Austrag im Fermenter verbleibt. Die hydraulische Verweilzeit wird aus dem Verhältnis von Fermentervolumen zu Substratvolumenstrom berechnet. Sie muss so gewählt werden, dass nicht mehr Bakterien aus dem Fermenter ausgetragen werden als dem Fermenter zugeführt werden und im Fermenter nachwachsen. Das Wachstum der anaeroben Bakterien ist langsam im Vergleich zu aeroben/anoxischen Bakterien. Deswegen bedarf es einer relativ langen Zeit im Reaktor, um eine stabile Population zur Biogaserzeugung zu erreichen [Werner *et al.*, 2006].

Die hydraulische Verweilzeit im Fermenter beträgt mindestens 20 Tage und maximal 200 Tage. Infolge des hohen oTS-Gehaltes bei Direkteinspeisung von Energiepflanzen und der damit verbundenen schwereren Abbaubarkeit des Substrates können hydraulische Verweilzeiten im niedrigen oder oberen Bereich notwendig sein [Weiland, 2010].

### 2.3.4 Substrate

Im Rahmen des anaeroben Prozesses werden das Substrat und die Population der Bakterien im Prozess als die Hauptfaktoren betrachtet, die den Methanertrag und die Biogasproduktionsrate beeinflussen. Zum einen kann die Abbaubarkeit des Substrates die Geschwindigkeit (Abbaurrate) des Prozesses bestimmen [Thon *et al.*, 2005], zum anderen beeinflusst die Zusammensetzung die Qualität des Biogases. In Tabelle 2.2 wird die Zusammensetzung des Biogases aus verschiedenen Substratquellen dargestellt.

**Tabelle 2.2.** Zusammensetzung des entstehenden Biogases für verschiedene Substrate [Coombs, 1990].

Bestandteil	Landwirtschaftliche Substrate	Abwasser Schlamm	Industrielle Abfälle	Deponieabgas
Methan, CH <sub>4</sub> (% V)	50 – 75	50 – 80	50 – 75	50 – 75
Kohlendioxid, CO <sub>2</sub> (%V)	25 – 45	20 – 50	25 – 45	25 – 45
Schwefelwasserstoff, H <sub>2</sub> S (% V)	< 0,1	0 – 1	0 – 8	< 0,1
Stickstoff, N <sub>2</sub> (% V)	0 – 1	0 – 3	0 – 1	0 – 20
Sauerstoff, O <sub>2</sub> (% V)	0 – 1	0 – 1	0 – 1	0 – 5
Wasserstoff, H <sub>2</sub> (% V)	0 – 1	0 – 5	0 – 2	0 – 1

Die Zusammensetzung der für die Vergärung eingesetzten Substrate lässt sich in drei verschiedene Stoffgruppen klassifizieren [Batstone *et al.*, 2002], deren Eigenschaften sich folgendermaßen beschreiben lassen:

- *Kohlenhydrate*: (Zucker, Hemizellulose, Zellulose, Pektin, Lignin) sind unterschiedlich hydrolysierbar. Zucker und Hemizellulose sind sehr gut hydrolysierbar, während die Hydrolyse von Zellulose, Stärkekörnern oder Pektin entsprechend langsamer verläuft. Lignin ist dagegen gar nicht hydrolysierbar [Bischofsberger *et al.*, 2001; Deublein *et al.*, 2008]. Dieses unterschiedliche Abbauverhalten wurde in der vorliegenden Arbeit durch die Einführung einer Klassifizierung der Substrate (siehe Abschnitt 4.7.3) berücksichtigt.

- *Proteine*: Bausteine der Proteine sind bestimmte als proteinogen, also proteinaufbauend, bezeichnete Aminosäuren, die durch Peptidbindungen zu Ketten verbunden sind. Es können bis zu 20 verschiedene Aminosäuren gebildet werden [Dennis *et al.*, 2001]. Die Aminosäureketten können eine Länge von bis zu mehreren tausend Aminosäuren haben, wobei man Aminosäureketten mit einer Länge von unter ca. 100 Aminosäuren als Peptide bezeichnet und erst ab einer größeren Kettenlänge von Proteinen spricht. [Kaltwasser, 1995]. Die Hydrolyserate für die Proteine ist niedrig, trotzdem können die Bedingungen der vorherigen Lagerung die Hydrolyserate beeinflussen. Je länger das Substrat vor der Vergärung gelagert wurde, desto einfacher wird der Abbau der Proteine, da die Proteine dann bereits teilweise aufgespalten sind.

- *Lipide (Fette)*: Die Hydrolyse von Fetten erfordert zunächst eine Emulgierung des Fettes zur Oberflächenvergrößerung [Georgacakis, 1993; Voigt, 2006], damit fettspaltende Lipasen (Enzyme) besser angreifen können. Fette werden bei der Hydrolyse vollständig, aber langsam hydrolysiert, allerdings nur wenn die Temperatur > 20 °C beträgt [Chipasa *et al.*, 2006].

### 2.3.5 Inhibitoren und toxische Stoffe

Eine Erhöhung der Konzentration von Inhibitoren oder toxischen Stoffen kann das Wachstum der anaeroben Bakterien beeinträchtigen, was sich durch eine Verminderung der Biogasproduktion und eine Erhöhung der Fettsäuren im Reaktor bemerkbar macht. Der anaerobe Prozess kann nur eine kleine Menge solcher Stoffe ohne Schwierigkeiten tolerieren, z. B. Antibiotika, Desinfektionsmittel, Herbizide, usw. Die bekanntesten toxischen Stoffe sind die Schwermetalle und Salze in gelöstem Zustand (siehe Tabelle 2.3).

Obwohl bestimmte Inhibitoren wie das Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) einen negativen Einfluss auf den Prozess haben können, ist es möglich die Bakterien an höhere Konzentrationen anzupassen. Biogasanlagen, die mit tierischer Gülle betrieben werden, können z. B. höhere Ammoniumkonzentrationen im Reaktor tolerieren, weil die Gülle einen höheren Ammonium-gehalt als andere Substrate beinhaltet [Angelidaki *et al.*, 2003; Fang *et al.*, 2007; Nielsen *et al.*, 2008]. Kritisch sind auch  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalte über 50 mg/L, welcher in gelöster Form als Zellgift den Abbauprozess hemmen kann [FNR e.V., 2006].

**Tabelle 2.3.** Inhibierende Stoffe des anaeroben Prozesses  
[Gene *et al.*, 1986; Angelidaki *et al.*, 2003].

Stoffe	moderate Inhibition (mg/L)	starke Inhibition (mg/L)
Na <sup>+</sup>	3500 – 5500	8000
K <sup>+</sup>	2500 – 4500	12000
Ca <sup>2+</sup>	2500 – 4500	8000
Mg <sup>2+</sup>	1000 – 1500	3000
Kupfer	–	200
Chrom IV	–	50 – 70
Chrom III	–	200 – 260
Nickel	–	180 – 420
Zink	–	30
NH <sub>4</sub> -N	–	4000
Fettsäuren	0 – 2000	–

### 2.3.6 C/N-Verhältnis

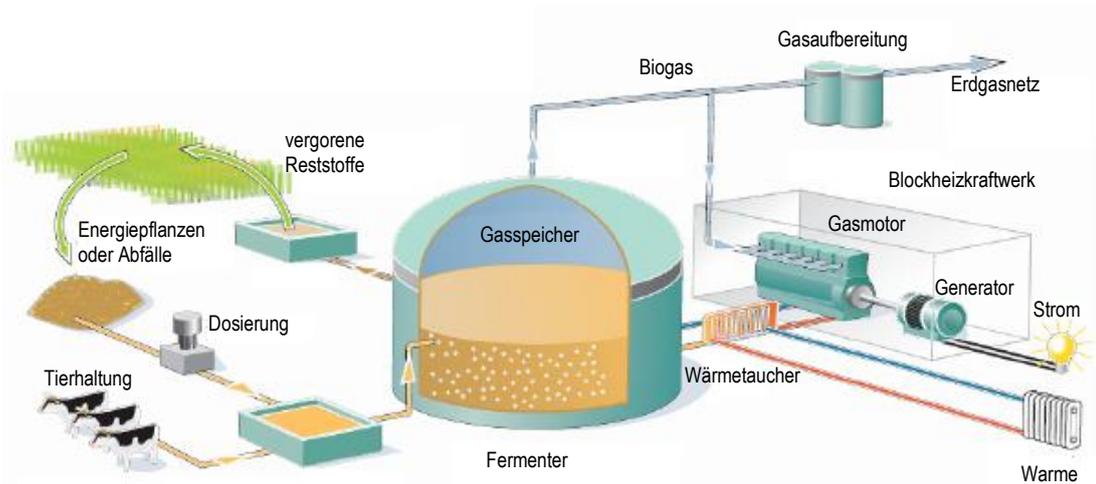
Das C/N-Verhältnis des eingesetzten Substrates muss für die Vergärung berücksichtigt werden, da einerseits genügend Stickstoff für die Zellvermehrung vorhanden sein muss, um die C-Quelle vollständig zu verwerten und andererseits kein Überschuss vorliegen darf, um toxische NH<sub>3</sub>-Konzentrationen zu vermeiden.

Die Auswirkung von freigesetztem Ammoniak ist allerdings stark durch pH-Wert Einflüsse überlagert. Das C/N-Verhältnis wird im Bereich 10 – 30 gehalten [Gruber, 2004]. Die Mikroorganismen setzen bei anaeroben Bedingungen den Kohlenstoff 25 – 30 mal schneller als Stickstoff um, deswegen muss das C/N-Verhältnis möglichst in diesen Bereich eingestellt werden [Yadvika *et al.*, 2004]. Bei einem C/N-Verhältnis von unter 8 : 1 führen die hohen Ammoniumgehalte zur Hemmung. Eine Konzentration von ca. 3.000 mg/L NH<sub>3</sub>-N startet die Hemmung im Reaktor, trotzdem ist eine Anpassung der Bakterien möglich, so dass sogar eine Ammoniak-Konzentration von 5000 mg/L möglich sein kann [Baserga *et al.*, 1991].

## 2.4 Anlagentechnik zur Biogaserzeugung

Der anaerobe Prozess zur Biogaserzeugung lässt sich in verschiedenen Typen von Anlagen durchführen. Obwohl die Fermenterform, die Substrate (Fest- oder Flüssigsubstrate) und die Rührtechnik variieren können, sind die Bausteine einer Biogasanlage grundsätzlich ähnlich (siehe Abb. 2.3). Die Abbildung zeigt eine Anlage für Nassfermentation (nur pump- und rührefähige Substrate). Wenn die Substrate im Festzustand sind, spricht man von Trockenfermentation, wobei die Fermentation nicht kontinuierlich sondern wie beim Batch-Verfahren erfolgt.

Der Vergärungsprozess fängt mit der Sammlung der Biomasse, genannt Substrat(e), an. Beispiele für Substrate sind Maissilage, Getreide, Abfälle, tierische Exkremente, usw. Bei den komplexeren Anlagen werden die verschiedenen Substrate in einem Vortank gemischt, um eine homogenisierte Mischung zu erhalten, weil die Zusammensetzung der Substrate jedes Mal anders sein kann.



**Abb. 2.3.** Schematische Darstellung einer technischen Biogasanlage [FNR e.V., 2006].

Nach der Mischung der Substrate wird die resultierende Mischung weiter in einen Vergärungstank (Fermenter) gepumpt. Dort befinden sich die Bakterien, die das Biogas erzeugen. Im Fermenter ist Durchmischung notwendig, um das Substrat zu mischen und homogen verteilt zu halten. Wenn das Substrat nicht gut gemischt ist, ist der Biogasgewinn nicht so hoch wie möglich [Finstein, 2010; Karim *et al.*, 2005; Stalin *et al.*, 2007]. Die Vergärung der Substrate ist ein kontinuierlicher Prozess. Das Biogas wird ständig produziert und die Substrate werden kontinuierlich dem Fermenter zugefüttert. Es gibt zwei Produktströme im Fermenter: das entstehende Biogas, das in einem Speichertank gespeichert werden kann und das Endsubstrat, das als Dünger für die Landwirtschaft verwendet werden kann. Am Ende kann das Biogas in einem Gasmotor mit Blockheizkraftwerk verbrannt werden, um Strom und Wärme zu produzieren. Es kann aber auch aufgearbeitet werden, so dass es ins Erdgasnetz eingespeist werden kann.

**Tabelle 2.4.** Zusammensetzung von Biogas umgerechnet auf bei 0 °C, 1 atm [Bischofsberger *et al.*, 2005].

Eigenschaften	Einheit	Ertrag
Bestandteil des Biogases	Methan, CH <sub>4</sub> (% V)	50 – 75
	Kohlendioxid, CO <sub>2</sub> (%V)	25 – 45
	Wasserdampf, H <sub>2</sub> O (%V)	2 – 7
	Schwefelwasserstoff, H <sub>2</sub> S (ppm)	20 – 20.000
	Stickstoff, N <sub>2</sub> (% V)	< 2
	Sauerstoff, O <sub>2</sub> (% V)	< 2
	Wasserstoff, H <sub>2</sub> (% V)	< 1
Heizwert	MJ/m <sup>3</sup>	24,48
Abbrandgeschwindigkeit	cm/s	25
Verbrenntemperatur	°C	650
Zündtemperatur: CH <sub>4</sub>	°C	600
Wärmekapazität	kJ/m <sup>3</sup> °C	1,6
Dichte	kg/m <sup>3</sup>	1,15

Allerdings ist das Biogas nicht identisch mit Erdgas. Im Vergleich zum Erdgas (75 – 99 % Methan) ist der Methangehalt niedriger (zwischen 50 – 70 %). Die übrigen Bestandteile sind Kohlendioxid und Spuren von Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) und

Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ). Sie werden bei der Biogasaufbereitung vor der Verbrennung entfernt, um Korrosion in Motoren, Turbinen und nachgeschalteten Komponenten (Wärmetauscher, etc.) zu verhindern. In Tabelle 2.4 sind einige Eigenschaften des Biogases und seiner Bestandteile aufgelistet [FNR e.V., 2006].

Ein Schwerpunkt für die Einrichtung einer Biogasanlage ist das vorhandene Substrat. China und Indien haben z. B. viele Erfahrungen mit Biogasanlagen, die kleine Kapazitäten besitzen, weil die vorhandenen Substrate örtlich weit verteilt anfallen. Die meisten Biogasanlagen liegen in isolierten ländlichen Gebieten, wo das Energieangebot limitiert ist und Tiermist (Schweinemist) zur Verfügung steht, um Biogas zu erzeugen. Viele lateinamerikanische Länder haben diese Art von Biogasanlagen übernommen, weil das Klima und die Bedingungen ähnlich sind. Diese Anlagen bestehen häufig nur aus einem Fermenter, es gibt keine Heizungssysteme und wegen dem geringen erzeugten Biogasvolumen keine Biogasbehälter und kein Blockheizkraftwerk (BHKW) [Sandoval, 2006]. Der Biogasanlagenbetrieb ist nicht kontinuierlich. Normalerweise wird der Reaktor einmal pro Tag aufgefüllt und entleert. Nachteile dieses diskontinuierlichen Verfahrens sind die nicht konstante Biogasproduktion und Biogaszusammensetzung. In den letzten Jahren hat sich diese Situation verändert. Wegen des ansteigenden Erdölpreises haben viele Länder bemerkt, dass die Biogasproduktion eine alternative Energiequelle ist und sie haben größere und kompliziertere Biogasanlagen gebaut. Zum Beispiel wurden in Mexico, Brasilien, Chile und Argentinien Biogasanlagen mit einer Kapazität von 60 MW gebaut [Coviello, 2003; Florentino, 2003]. Diese Anlagen wurden mit Hilfe europäischer Kooperationen aufgebaut und sind moderner. Diese neuen Anlagen benutzen weder nachwachsende Substrate noch Tiermist, stattdessen bestehen die Substrate aus Abfall (z. B. von städtischen Mülldeponien).

**Tabelle 2.5.** Typen der in Deutschland verwendeten Biogasanlagen [FNR e.V., 2006].

Kriterium	System	Merkmale
Trockensubstanzgehalt	Nassvergärung	bis ca. 15 % TS-Gehalt
	Trockenvergärung	von 25 bis 35 % TS-Gehalt
Temperaturniveau	psychrophil	bis 20 °C
	mesophil	von 20 bis 35 °C
	thermophil	55 °C
Stufigkeit	einstufig	alle Abbaustufen gleichzeitig nebeneinander
	zweistufig	Trennung von Hydrolyse und Methanbildung
	mehrstufig	Trennung von Hydrolyse, Säurebildung und Methanbildung
Beschickung	kontinuierlich	Täglich gleiche Substratmenge wird aus- und eingetragen
	Batch-Betrieb	Komplettbefüllung und Komplettentleerung
Fermenterform	Gärkanal	langgestreckt, eckig, Beton
	liegender Tank	Stahlbehälter, z. B. gebrauchter Öltank
	Vertikaler Rundbehälter	Silo aus Beton oder Stahl
Durchmischung	mechanisch	langsam laufendes zentrales Rührwerk
		schnell laufendes seitliches Rührwerk
		Paddelrührwerk (bei liegenden Fermentern)
	hydraulisch	externe Pumpe
pneumatisch	Einblasung von Biogas	
	Nutzung des Gasdrucks zur Erzeugung von hydraulischen Gefällen	
Substrate	Landwirtschaftliche Anlage	Gülle, Mist, Grünschnitt
	Co-Fermentations-Anlage	Gülle, Mist, Grünschnitt + gewöhnliche Abfallstoffe (z. B. Fette)
	Industrielle Anlage	nur gewöhnliche Abfallstoffe (z. B. Grüne Tonne)

Deutsche Biogasanlagen sind moderner und komplizierter. Die Fermenter, Inputmethoden, Lagerung, usw. können stark variieren (Tabelle 2.5). Ferner werden verschiedene Verfahrensweisen implementiert, um einen optimalen Betrieb zu erhalten. Die Verfahrensführung der Biogaserzeugung hängt von den Substraten ab, welche eingesetzt werden sollen. Es gibt zwei unterschiedliche Methoden: die Trockenvergärung, bei der feststoffartige Biomasse vergoren wird, und die Nassvergärung, bei der die Substrate in flüssigem Zustand vorliegen. Die Nassvergärung ist die in den meisten Betrieben verwendete Methode der Vergärung [Weiland, 2010].

**Tabelle 2.6.** Verwendete Substrate für die Energiegewinnung durch Vergärung in Deutschland [FNR e.V, 2006; Görisch *et al.*, 2006]

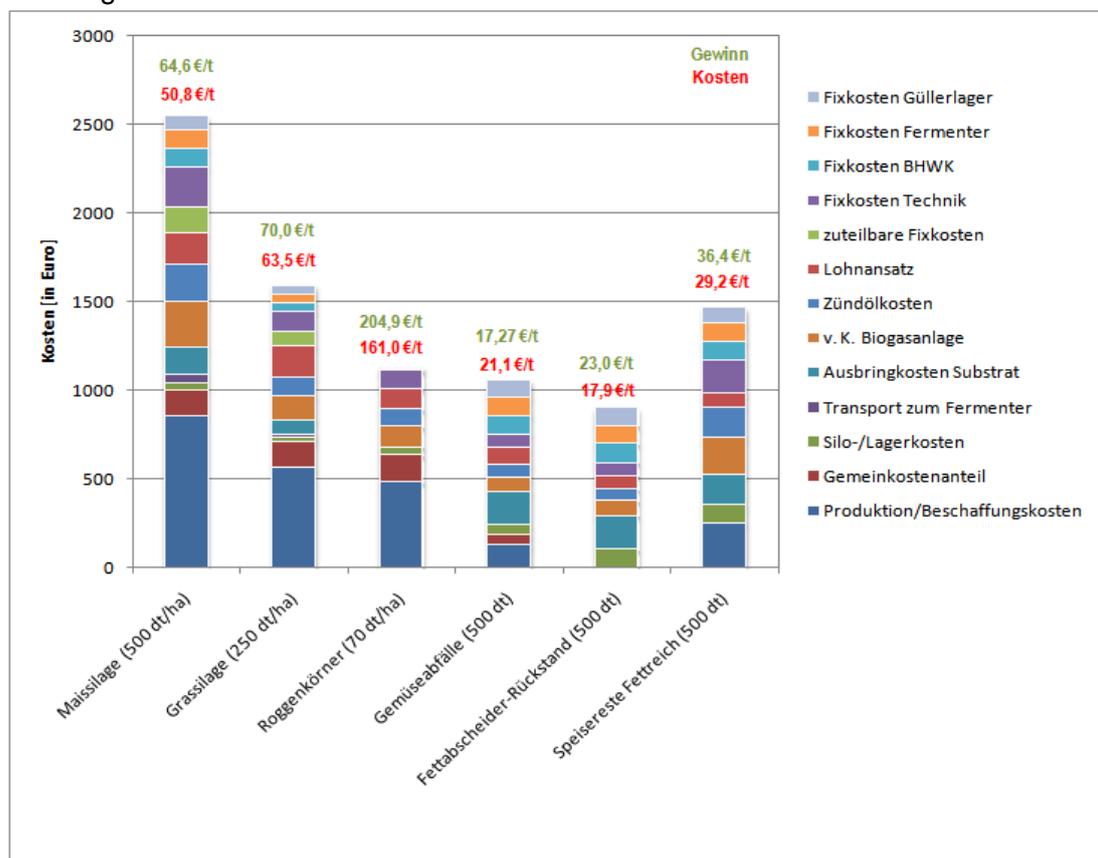
Substrat	[TS, oTS, N, NH <sub>4</sub> ]*	CH <sub>4</sub> (Inhalt)	Quelle	Kommentar
Festmist	[25; 70; 2,5; 1,5]	60 %	Wirtschaftsdünger	Mischung aus tierischen Exkrementen, Stroh & Futterresten im Gegensatz zum Flüssigmist (Gülle).
Hühnermist Putenmist	[32; 72; 5; 0,4]	60 %	Wirtschaftsdünger	
Schweinemist	[23; 77; 4; 1,3]	60 %	Wirtschaftsdünger	
Rindergülle	[10; 80; 5; 3]	60 %	Wirtschaftsdünger	Gemisch aus Kot, Harn, sowie Wasser und Futterresten.
Schweinegülle	[7; 80; 12; 10]	65 %	Wirtschaftsdünger	
Maissilage	[30; 90; 1,2; 0,2]	60 %	Landwirtschaft	Die ganze Pflanze (und nicht nur die Körner bzw. Kolben)
Roggen	[33; 95; 4; 0,57]	55 %	Landwirtschaft	Die 'Kleber' genannten Proteine (Eiweiße), die den Weizen so besonders backfähig machen, fehlen dem Roggen.
Fett	[35; 86; 1,8; 1]	70 %	Agrarindustrie	Verschiedene Pflanzen und Tierfette
Milchfett	[35; 86; 1,8; 1]	70 %	Agrarindustrie	Das Milchfett setzt sich vor allem aus Tryglyceriden, den Estern des dreiwertigen Alkohols Glycerin und Fettsäuren zusammen. Milchfett hat einen relativ hohen Gehalt an kurzen Fettsäuren (Buttersäure) und einen relativ geringen Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren (Linolsäure, Linolensäure).
Flotatfett	[15; 85; 6; 0,03]	70 %	Agrarindustrie	Flotierende Fettreste aus den Schlachthäusern
Molkewasser	[1,6; 78; 4; 0,9]	30 %	Agrarindustrie	Der flüssige Rückstand, der bei der Herstellung von Käse aus Milch nach Entzug von Eiweiß und Fett anfällt. TS besteht hauptsächlich aus Zucker.
Apfelreste	[35; 87; 1,1; 0]	67 %	Agrarindustrie	Schale und Pulp aus Äpfeln
Getreide	[7; 85; 8; 0]	70 %	Organische Reststoffe	Reste aus Weizen, Gerste, Roggen, Hafer und Mais.
Lebensmittel	[25; 90; 4; 0,5]	55 %	Organische Reststoffe	Obst, Gemüse, Brot, Frischfleisch. Ohne und mit Verpackung.
Bioabfall	[12; 85; 4; 0]	60 %	Organische Reststoffe	Küchen- und Kantinenabfälle, Garten- und Parkabfälle. Die Bioabfall-Fractionen sind sehr leicht abbaubar.
Kartoffelschale	[21; 97; 3; 1,8]	55 %	Organische Reststoffe	TS besteht aus 15 % Zucker, 70 % Stärke.
Mehlabfälle	[35; 80; 4; 0,5]	30 %	Organische Reststoffe	Bestehen hauptsächlich aus dem Kohlenhydrat Stärke.

\* auf TS-Gehalt bezogen

In Tabelle 2.6. sind gewöhnliche Substrate, die in Biogasanlagen in Deutschland verwendet werden, dargestellt. Die Mischsubstrate, die aus Tierexkrementen und anderen Kotsubstraten bestehen, ergeben eine gute Methanproduktion (60 %). Deswegen nutzen viele Biogasanlagen einen großen Anteil aus Gülle oder Mist im Zulauf. Die nachwachsenden Rohstoffe erzeugen auch ein Biogas mit hohem Methangehalt. Diese Substrate haben eine gute Qualität, weil die Trockenmassegehalte hoch sind, und weil sie einfach zu transformieren sind. Trotzdem hat jedes Substrat seine eigene Zusammensetzung, die den Vergärungsprozess beeinflusst. Zum Beispiel haben die Lebensmittel und andere Reste keine homogene Zusammensetzung und enthalten komplizierte Verbindungen (z. B. Lipide), die langsamer abzubauen sind. Trotzdem haben die Substrate mit hohen Fettgehalten (wie z. B. Milchfett oder Flotatfett) eine große Fettsäurefraktion und das daraus erzeugte Biogas enthält eine große Methanfraktion (70 %).

## 2.5 Wirtschaftlichkeit von Biogas

Die verwendeten Substrate beeinflussen die Wirtschaftlichkeit einer Biogasanlage stark. Abb. 2.4 zeigt exemplarisch die Kosten einiger gewöhnlicher Kosubstrate, die zusammen mit Gülle in landwirtschaftlichen Biogasanlagen eingesetzt werden. Die Kosten bestehen aus Produktions- und Beschaffungskosten, Gemein-kostenanteil, Silo-, Lager- und Aufbereitungskosten, Transport zum Fermenter, Ausbringkosten Substrat und verschiedene Kosten der Biogasanlage: Zündölkosten, Lohnansatz, zuteilbare Fixkosten Silo, Festkosten Technik, Festkosten BHKW und Festkosten Güllelager.



**Abb. 2.4.** Wirtschaftlichkeit von Kofermenten - ohne Einbeziehung von Nutzungskosten der Anlage oder Pachtzahlungen [FNR e.V., 2006].

Der Ertrag in €/t wird für jedes Koferment oberhalb des Ertragsbalkens angegeben. Der Ertrag wird als Dezitonnen pro Hektar Anbaufläche (dt/ha) (bei Energiepflanzen) oder als Masse (dt) angegeben. Der Unterschied zwischen den verschiedenen Kosubstraten ist leicht zu erkennen. Die Produktionskosten der Energiepflanzen sind beträchtlich höher als die von Abfällen (Abb. 2.4). Andere Kosten in Verbindung mit der Behandlung sind auch höher (z. B. Gemeinkostenanteil und Festkosten Technik). Pro ha können beim Anbau von Roggen nur 70 dt geerntet werden, bei Maissilage sind es 500 dt/ha. Roggen hat mit 204,9 € den größten Geldertrag pro Tonne, allerdings nur einen Ertrag von ca. 1450 € pro ha Anbaufläche, die Kosten/t liegen bei 161 €/t. Maissilage dagegen hat nur einen geringen Ertrag/t (64,65 €/t), hat aber dank der enorm guten Ausbeute pro ha (500 dt/ha) einen sehr hohen Ertrag pro ha angebaute Mais (3250 €/ha). Die Kosten pro ha liegen bei Maissilage vergleichsweise im Durchschnitt, die Kosten pro ha sind aber den hohen Ernten entsprechend hoch (ca. 2500 €/ha). Der Gewinn, der durch Maissilage pro ha Anbaufläche erzeugt wird, liegt bei ca. 750 €/ha.

Für die Kofermentation von Abfällen stellt sich die Situation ähnlich dar. Der Einsatz von Gemüseabfällen führt zu einem etwas schlechteren Ergebnis als Maissilage. Der Geldertrag liegt trotz der geringeren Kosten unter den anderen Substraten. In der Praxis muss das Substrat in der Regel die maximal Biogasproduktion mit minimale Kosten (im Fall das Substrat gekauft wurde) erreichen, sonst lohnt sich für den Betreiber das Risiko nicht, die Biogasanlage mit häufig wechselnden Substraten zu fahren [Griehl *et al.*, 2006].

Falls eine Hygienisierung oder zusätzliche Rührwerke in der Biogasanlage für das Substrat erforderlich sind, erhöhen sich die Kosten. Deswegen ist der Nettogewinn von Fettabscheidern und Speiseresten nicht so gut im Vergleich zur Maissilage. Die Differenz zwischen den Kosten und dem Gewinn ergibt 5,1 €/t, fast drei mal weniger als die Maissilage (13,8 €/t). Im Vergleich dazu sind die geringeren Kosten, ca. 50 % von der Maissilage (50,8 €/t), ein Vorteil. Für die Speisereste ist die Situation sehr ähnlich mit Kosten von 29,3 €/t und einem Gewinn von 36,4 €/t.

Die Kosten für die Biogasanlage sind sehr variabel. Es hängt nicht nur von der Menge des Substrates ab, sondern auch von der Art des Substrates.

Es zeigt sich, dass ein hoher Geldertrag/t nicht allein entscheidend für den Gewinn ist, wichtig ist auch der Ernteertrag (t pro ha) und die Kosten (pro t und ha).

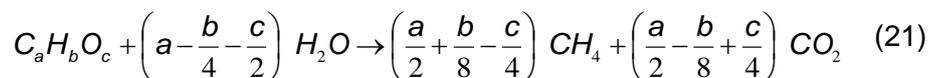
Der Gewinn wird schnell verkleinert, wenn nicht das gesamte Gewinnpotential des Substrates erreicht wird. Hierbei spielen die Betriebsbedingungen der Biogasanlage die wichtigste Rolle.

Dieser Überblick zur Wirtschaftlichkeit von Biogasanlagen vermittelt eine Vorstellung von den Gesamtkosten im Betrieb, die nicht immer zu prognostizieren sind, weil sich die Biogasanlagen untereinander doch stark unterscheiden. Die Notwendigkeit einer Simulation zu einem optimalen Betrieb der Anlage ist damit klar zu erkennen.

## 2.6 Modellierung des anaeroben Prozesses

### 2.6.1 Einführung zur Modellierung

Die Simulation des anaeroben Prozesses hat sich in den vergangenen Jahren als Werkzeug zur Prognose der Biogasproduktion sowie zur Beschreibung der dort stattfindenden Abbauprozesse immer mehr etabliert. Die Zusammensetzung des Substrates ist dabei ein entscheidender Faktor für die Modellierung der Biogaserzeugung. Diese verwendeten Modelle errechnen die theoretische Biogasproduktion durch Gleichungen, die auf den Fraktionen des Substrates basieren. Das bedeutet, dass es sich um stationäre Modelle handelt. Ein Beispiel dafür ist die Gleichung nach Buswell [Buswell *et al.*, 1952]. Durch eine Näherungsformel (Gl. 21) kann der theoretisch maximal mögliche Methanertrag bzw. Biogasertrag über die elementare Zusammensetzung abgeschätzt werden:



Die so berechneten, theoretisch maximalen Werte, die von einem 100 % Abbau der organischen Substanz ausgehen, sind in der Praxis nicht erreichbar [Bischofsberger *et al.*, 2005]. Eine andere Erweiterung in dieser Richtung wurde von Boyle [Boyle, 1976] durchgeführt. In diesem Fall wurde der Ammoniak und der Schwefelwasserstoff durch eine Modifikation der Buswell-Gleichung, die Stickstoff und Schwefel betrachtet, berechnet.

Ferner ist die Zusammensetzung des Substrates in der Praxis sehr variabel, deswegen ist der Einsatz dieses Modellansatzes kompliziert, auch lassen sich die dynamischen Effekte des anaeroben Prozesses nicht betrachten. Trotzdem können diese Rechnungen eine Annäherung an die Biogasproduktion darstellen. Bei der Vergärung von Rinder- sowie Schweinegülle konnte vereinfachend ein linearer Zusammenhang zwischen der Methanausbeute und der Raumbelastung ausgemacht werden [Linke, 1997]. In diesem Fall war die maximale Gasausbeute zusätzlich linear abhängig von der Substratkonzentration an oTS.

Eine erweiterte Entwicklung ist die Berechnung des Biogasertrages über Inhaltsstoffe und Verdaulichkeit der Rohstoffe. Unter der Annahme, dass bei der Biomethanisierung Analogien zu den Verdauungsvorgängen bei Wiederkäuern bestehen, sollen die umsetzbare Energie und die Verdaulichkeit aus Futterwerttabellen für Wiederkäuer den Kenngrößen Gasbildungspotential und Abbaurate entsprechen [Krieg, 2000]. Die Biogasausbeute (Gl. 22) und der Methangehalt (Gl. 23) lassen sich über die stöchiometrischen Parameter der Inhaltsstoffe und deren Verdauungsquotienten VQ für Wiederkäuer berechnen:

$$y_{\max} = \left(0,7 * XP * VQ_{XP} + 1,25 * XL * VQ_{XL} + 0,79 * XF * VQ_{XF} + 0,79 * NfE * VQ_{NfE}\right) * \frac{1}{oTS} \quad (22)$$

$$C_{CH_4} = \left(0,71 * XP * VQ_{XP} + 0,66 * XL * VQ_{XL} + 0,7 * XF * VQ_{XF} + 0,5 * NfE * VQ_{NfE}\right) * \frac{1}{oTS} \quad (23)$$

mit:  $y_{\max}$  = maximal mögliche oTS-Biogasausbeute [ $m^3 \text{ kg}^{-1}$ ]

$C_{CH_4}$  = Methangehalt [Vol.-%]

XP = Rohprotein [% TS]

XL = Rohfett [% TS]

XF = Rohfaser [% TS]

NfE = Stickstofffreie Extraktstoffe [% TS]

VQ = Verdauungsquotient [%]

oTS = oTS-Gehalt [% in TS]

Diese relative einfache Berechnung gibt Ergebnisse mit bis zu 30 % Abweichung für einzelne Substrate wie z. B. Silomais, Gülle und andere NaWaRo [Mähnert, 2007; Gerber, 2009]. Wenn komplexere Substrate eingetragen werden, ist die Gleichung für eine akzeptable Prognose nicht anwendbar.

Aufgrund der Nachteile von stationären Modellen wurden schon früh dynamische Modelle entwickelt. Der anaerobe Abbau wird durch verschiedene Mikroorganismengruppen für jeden Schritt des anaeroben Prozesses charakterisiert. Das erste Modell für den allgemeinen Substratabbau und das Wachstum der beteiligten Mikroorganismen unter anaeroben Bedingungen wurde von Lawrence und McCarty [Lawrence *et al.*, 1969] entwickelt. Die Kinetik basierte auf der Monod-Kinetik für den Abbau von Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure, die als die Zwischenprodukte des anaeroben Prozesses gelten. Dieses Modell diente als Basis für viele andere Modelle [Dalla-Torre *et al.*, 1986; Droste *et al.*, 1988].

Modelle, die nur den Abbau von Essigsäure durch Essigsäure abbauende (acetoklastische) Bakterien als limitierenden Schritt betrachten, wurden konzipiert [Andrews, 1969; Graef *et al.*, 1974; Buhr *et al.*, 1977]. Andere Autoren [Hill *et al.*, 1977] betrachteten die Hydrolyse und Acidogenese, um den Einfluss von organischer Belastung auf die Methanrate zu diskutieren. Die Effekte von Inhibitoren wurden in dem von Andrews entwickelten Modell [Andrews, 1969] aggregiert und komplementiert. Frühzeitige Modelle begannen die Hemmung des anaeroben Prozesses durch die Fettsäuren zu modellieren. Kaspar und Wuhrmann [Kaspar *et al.*, 1978] und Denac [Denac *et al.*, 1986] erkannten, dass die acetogenen Bakterien statt durch die acetoklastischen methanogenen Bakterien durch Essigsäure gehemmt werden.

In den 1990er Jahren wurde die Vergärung von komplexen Substraten wie Rindermist und anderen organischen Abfällen diskutiert. Dabei wurde aufgrund der pH-Wert-puffernden Gülle ein besonderer Faktor, die Ammoniakhemmung, bestimmt [Angelidaki *et al.*, 1993; Gallert *et al.*, 1997].

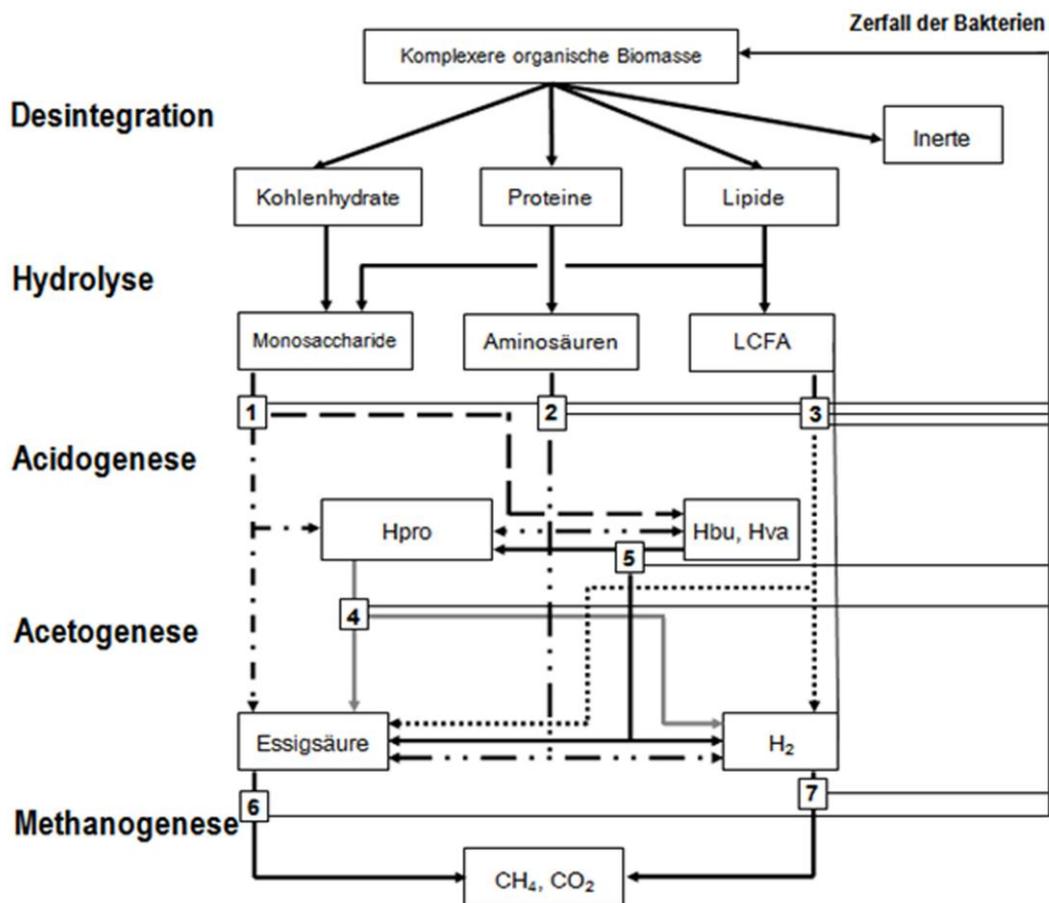
Um eine detaillierte Zusammensetzung zu erhalten, wurde das Substrat in die grundlegenden Bausteine der organischen Stoffe (Kohlenhydrate, Proteine, Lipide) aufgeteilt. Die Kinetik der Hydrolyse wurde als eine 1. Ordnung Kinetik hinsichtlich des Substrates angenommen, da das Abbauverhalten dadurch beschrieben werden kann [Eastman *et al.*, 1981; Pavlostathis *et al.*, 1988; Angelidaki *et al.*, 1999].

Eine Weiterentwicklung ist das dynamische Modell nach Siegrist. Dieses Modell wurde für die Modellierung anaerober Prozesse in Kläranlagen konzipiert, deswegen wird das zugeführte Substrat durch Schlammfraktionen charakterisiert. Es wurde die Vergärung von Klärschlamm unter besonderer Berücksichtigung des Acetatabbaus und des Einflusses von pH-Wert und Temperatur modelliert [Siegrist *et al.*, 1993]. Die Reaktionswege stellen die Biogasfreisetzung, sechs Abbauschritte von Biomasse, fünf Zersetzungsschritte der beteiligten Mikroorganismengruppen sowie zwei Schritte zur Berücksichtigung des pH-Wertes dar. Dabei wird die Kinetik durch 14 Reaktionswege und 18 stoffliche Komponenten beschrieben. Unter Praxisbedingungen ist der Einsatz dieses Modellansatzes kompliziert, da die Schlammfraktionen schwierig zu bestimmen sind.

### 2.6.2 Das Anaerobic Digestion Model No.1

Aufgrund der unterschiedlichen Modelle und der Charakterisierung des Substrates wurde ein neues Modell von einer IWA-Arbeitsgruppe im Jahr 2002 veröffentlicht: das Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1). Es wurde auf der Grundlage vorhergehender anaerober Modelle [Siegrist *et al.*, 1993; Vavilin *et al.*, 2000; usw.] und aerober Modelle [ASM, ASM1, Henze] entwickelt. Daher gilt das Modell für ein breites Anwendungsspektrum (anaerobe Abwasserbehandlung, Schlammfäulung, Biogasproduktion).

Derzeit wird das Anaerobic Digestion Model No.1 (ADM1) als Basis für die Simulation der verschiedenen anaeroben Prozesse häufig verwendet. Im Vergleich zum Siegrist-Modell betrachtet das ADM1 eine komplexere Acidogenese durch den Abbau von Buttersäure und Valeriansäure (außer Propionsäure) und die Desintegration und Hydrolyse werden als getrennte Prozesse modelliert. Für spezifische Anwendungsfälle sind aber Anpassungen erforderlich [Rieger *et al.*, 2010].



**Abb. 2.5.a.** Umsetzungen der organischen Biomasse während der anaeroben Vergärung im ADM1 und betrachtete Bakteriengruppen □ : 1, acidogene Bakterien für den Abbau der Monosaccharide; 2, acidogene Bakterien für den Abbau der Aminosäuren; 3, acetogene-Bakterien für den Abbau der langkettigen Fettsäuren (LCFA); 4, acetogene Bakterien für den Abbau der Propionsäure (Hpro); 5, acetogene Bakterien für den Abbau der Buttersäure (Hbu) und der Valeriansäure (Hva); 6, methanogene acetoklastische Bakterien für den Abbau der Essigsäure und 7, methanogene Bakterien, die Wasserstoff umsetzen [Batstone, 2002].

Das ADM1 betrachtet die vier Phasen des anaeroben Prozesses. Die Hydrolyse von partikulären Substraten bzw. Kohlenhydraten, Proteinen und Lipiden wird als unabhängig von der Mikroorganismenkonzentration modelliert. Die anderen Schritte des anaeroben Prozesses werden durch sieben Abbauprozesse mit ihrer entsprechenden Bakteriengruppe modelliert. Die aktive Biomasse wird durch sieben Bakteriengruppen beschrieben (siehe Abb. 2.5.a). Ferner gibt es einen Prozess für den Abbau komplexerer Biomasse (Desintegration). Dieser Prozess wurde für die Behandlung von Abwässern und Schlämmen konzipiert.

Die biologischen Reaktionen werden durch eine Peterson-Matrix, die von Henze [Henze *et al.*, 1987] stammt, dargestellt. Insgesamt besteht das Original-Modell aus 30 Prozessen mit 35 Stoffgruppen. Es enthält 12 gelöste Substrate, davon 9 organische. Ebenso gibt es 12 ungelöste (partikuläre) Substrate, davon 3 organische. Die Stoffgruppen sind in eine partikuläre Gruppe (X) und eine gelöste Gruppe (S) eingeteilt. Der Ansatz des ADM1 folgt dem des ASM1 (Activated Sludge Modell No. 1) und ist deshalb CSB-basiert [Henze *et al.*, 1987].

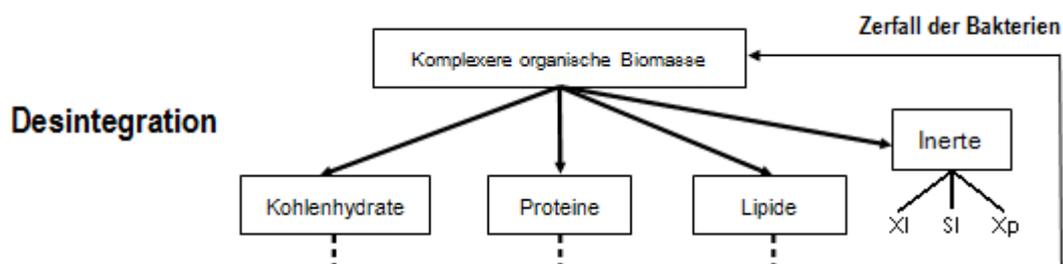
Der Ansatz des ADM1 Modells lässt sich, je nach Art der Implementierung, mit weniger oder mehr Komponenten (die löslichen und partikulären Fraktionen) beschreiben. Die verschiedenen ADM1-Ansätze fokussieren sich auf die zahlreichen zu vergärenden Substrate, die durch bestimmte Besonderheiten charakterisiert werden. Obwohl der Mechanismus des anaeroben Prozesses bekannt ist, sind nicht alle integrierten Prozesse komplett nachzuvollziehen, bzw. zu verifizieren. In den Simulationen werden die Parameter so variiert, dass eine Näherung der simulierten Ergebnisse an die experimentellen Werte erhalten wird.

Den Einfluss der Inhibitoren zu beschreiben, besonders den der Fettsäuren, ist ein Schwerpunkt der Modellierung durch das ADM1 gewesen. Boltes [Boltes *et al.*, 2008] untersuchte den anaeroben Prozess mit hohen Fettsäurekonzentrationen im Batch-Verfahren und mit kontinuierlichen Reaktoren. Die Modellierung des Hemmungseffekts für den Propionsäure- und Buttersäureabbau wurde unter Verwendung der Haldane-Kinetik erfolgreich durchgeführt.

Bei der Simulation des anaeroben Prozesses wird das mesophile Verfahren als häufige Verfahrensweise implementiert, weil die Anlagen, die bei thermophiler Temperatur betrieben werden, aufgrund der hohen Kosten, selten sind [Kovács *et al.*, 2007]. Trotzdem gibt es auch Erfahrungen mit der Modellierung für das thermophile Verfahren. Donoso-Bravo erforschte die Monod-Kinetik, die im ADM1-Modell verwendet wird, für verschiedene Temperaturbereiche [Donoso-Bravo *et al.*, 2009]. Dabei wurden die Acidogenese und Methanogenese Phase stärker von Störungen der Reaktortemperatur beeinflusst als die anderen Phasen. Um eine bessere Prognose des ADM1-Modells zu erreichen, wurde das normalerweise im ADM1 verwendete Arrhenius Modell durch das "Cardinal Temperature Model" [Rosso *et al.*, 1993] ersetzt, dessen Temperaturbereich größer als der des Arrhenius Modells ist. Normalerweise werden die empfohlenen kinetischen Parameter für das thermophile Verfahren nach Batstone [Batstone *et al.*, 2002] im ADM1-Modell benutzt und das Arrhenius Modell verwendet.

Verschiedene Reaktortypen können bei der anaeroben Vergärung zum Einsatz kommen. Der häufigste und einfachste Reaktor umfasst einen durchmischten einzelnen Behälter, worin alle Schritte des anaeroben Prozesses erfolgen. Um eine optimierte Biogasproduktion zu erhalten, können diese Schritte in verschiedenen

Reaktoren durchgeführt werden. Eine entsprechende Modellierung mit dem ADM1 für eine zweistufige Anlage ist untersucht worden [Blumensaat *et al.*, 2005]. In diesem Fall wurde der erste Reaktor thermophil betrieben. Hier erfolgte die Hydrolyse und Acidogenese, dann wurde der an Fettsäuren reiche Zulauf im zweiten Reaktor (mesophiles Verfahren) durch die acetogenen und methanogenen Bakterien in Biogas umgesetzt. Obwohl die Simulation nach Anpassung und Kalibrierung des ADM1-Modells eine akzeptable Prognose ergab, empfahlen die Autoren eine detaillierte Modellierung für die erste Phase des anaeroben Prozesses. Andere Studien mit ähnlichen Ergebnissen nach der Implementierung des ADM1-Einsatzes in einem 4-Kammer-Schema-Reaktor [Wett *et al.*, 2007], einem UASB-Reaktor [López *et al.*, 2009] und einem Biofilm-Reaktor [Botheju *et al.*, 2008] sind ebenfalls durchgeführt worden. Der Ansatz von Wett (2006) betrachtet eine inerte Fraktion ( $X_p$ ) für die abgestorbene Biomasse zur Kalibrierung die Stickstoffrücklösung an reale Verhältnisse (Siehe Abb. 2.5.b).



**Abb. 2.5.b.** Details der Umsetzung der organischen komplexere Biomasse während der anaeroben Vergärung im ADM1xp: XI, partikuläre Inerte; SI, gelöste Inerte und Xp, partikuläre Produkte aus dem Zerfall der Biomasse.

Wie bereits dargestellt wurde, sind die zu vergärenden Substrate als der wichtigste Faktor für die Modellierung zu betrachten. Deswegen ist der Fokus der Untersuchungen mit dem ADM1-Modell darauf konzentriert, die Anpassung des ADM1-Modells auf verschiedene Substrate durchzuführen [Batstone *et al.*, 2006].

Die Nutzung von landwirtschaftlichen Kosubstraten hat in den letzten Jahren die Forschung beschäftigt. Die NaWaRo-Stoffe als gewöhnliche Substrate zur Energiegewinnung sind dabei von besonderem Interesse. Die Lignocellulose-Fraktion und Partikelgröße solcher Stoffe bestimmen beträchtlich die Geschwindigkeit des anaeroben Prozesses. Daher wurden einige kinetische Parameter, wie die Desintegrationsrate, Methanbildungsrate, Propionsäure-Abbauraten, unter anderem von Lübken [Lübken *et al.*, 2007a, b] für die Maissilage und von Wichern [Wichern *et al.*, 2008, 2009] für die Grassilage angepasst. Wenn mehrere Substrate im Reaktor vergoren werden, müssen die verschiedenen Abbauverhalten der einzelnen Substrate untersucht werden, um eine plausible Modellierung zu realisieren. So untersuchte z. B. Schoen [Schoen, 2009] den anaeroben Prozess mit Gülle als Hauptsubstrat und Bioabfällen als Kosubstrat. Zuerst wurden die Substrate als Monofermentation im Labor untersucht. Die Gülle wurde schnell vergoren und die Bioabfälle im Vergleich dazu langsamer vergoren. Der anaerobe Prozess wurde durch eine Änderung der kinetischen Parameter der Methanogenese angepasst. Dazu wurde die Biogasbildung durch die spezifische Abbaugeschwindigkeit für die Essigsäure ( $K_{m,ac}$ ) manipuliert. Die Abbaugeschwindigkeit für die Essigsäure wurde mit einer Halbwertszeit von  $30 \text{ d}^{-1}$  für die Gülle (nach Batstone =  $8 \text{ d}^{-1}$ ) und  $4 \text{ d}^{-1}$  für die Abfälle im ADM1 eingetragen.

Werden beide Substrate in den Reaktor gegeben, wurde ein durchschnittlicher Wert angenommen ( $12 \text{ d}^{-1}$ ). Diese Annäherung ist im Rahmen der mathematischen Modellierung möglich. Trotzdem ist dies aus naturwissenschaftlicher Sicht nicht sinnvoll, da die Essigsäureabbauer in beiden Fällen identisch sind bzw. die Geschwindigkeit der Methanogenese im Reaktor für verschiedene zudosierte Substrate gleich ist.

Die Nutzung von Saccharose, Gelatine und Rapsöl bzw. Kohlenhydraten, Proteinen und Lipiden und ihre Mischungen wurden von Blesgen [Blesgen, 2009] mit dem ADM1-Modell untersucht und modelliert. Für die Modellverifikation wurde eine Mischung der drei Einzelsubstrate verwendet, wobei die zuvor ermittelten Modellparameter genutzt wurden. Die verschiedenen Abbauraten wurden durch Variation der Desintegrationsrate simuliert. Einige Autoren [Gali *et al.*, 2009] untersuchten den anaeroben Prozess beim Batch-Verfahren mit verschiedenen Substraten aus der Agrarindustrie (Apfelreste, Kartoffelschale, usw.) Die verschiedenen Abbauraten wurden durch verschiedene Hydrolysekonstanten für jedes Substrat beschrieben. Damit ist eine sinnvollere Modellierung des Abbaues im Fermenter ermöglicht.

Die Tabelle 2.7 gibt einen Überblick zu Untersuchungen des anaeroben Prozesses im Rahmen der Modellierung mit dem ADM1 in den letzten Jahren. Eine Anpassung der Fraktionierung ist vor der Modellierung erforderlich [Sötemann *et al.*, 2006; Heute *et al.*, 2006].

**Tabelle 2.7.** Repräsentative Studien bezüglich der Modellierung des anaeroben Prozesses mit dem ADM1-Modell.

Autor	Reaktor	Substrat	Modifizierte Abbaurate	Merkmale
Fezzani, 2009	Lab-Scale	Phenole und Olivenöl	D, H	thermophiles Verfahren, Phenole in ADM1 als zusätzliche Fraktion eingetragen.
Shimada, 2008	Lab-Scale	künstliches Substrat	H, A	Der Abbau von Propionsäure und Essigsäure wurde durch Tylosin gehemmt (Batch).
Page, 2008	Full-Scale	Gülle	D, H	Anpassung des ADM1-Modells für landwirtschaftliche Substrate (Gülle)
Gali, 2009	Lab-Scale	Gülle, Fruchtabfälle, Glycerol	D	Batch-Kurve für verschiedene Substrate
Feng, 2006	Lab-Scale	Abwasser	H	Simulation der Abbaugrade durch verschiedene Hydrolyseraten (Batch).
Flotats, 2006	Lab-Scale	Proteine	H, A	Anpassung der Hydrolyserate der Proteine durch Batch-Kurve
Schöen, 2009	Pilot-Scale	Gülle, Bioabfälle	D, Ac	Abbauverhalten durch die Abbaurate der Essigsäure erreicht
Blesgen, 2009	Pilot-Scale	Saccharose, Gelatine und Rapsöl	H, A	Anpassung der Abbaurate der Kohlenhydrate, Proteine und Lipide
Blumensaat, 2005	Pilot-Scale	Schlamm	D, Ac	Anpassung der kinetischen Parameter nach Siegrist
Wett, 2007	Lab-Scale	Gülle	D, M	Anpassung der Desintegrationsrate und des Abbaus der Zucker
Cimatoribus, 2008a	Full-Scale	Abfälle	M	Anpassung der spezifischen Abbaugeschwindigkeit der Essigsäure
Wichern, 2008	Pilot-Scale	Gülle	D, M	Anpassung der Desintegrationsrate und der spezifischen Abbaugeschwindigkeit der Essigsäure

D: Desintegration; H: Hydrolyse; A: Acidogenese; Ac: Acetogenese; M: Methanogenese

Um die verschiedenen Experimente mit dem ADM1 zu beschreiben, wurden Modifikationen in den verschiedenen Phasen des anaeroben Prozesses betrachtet, da bei unterschiedlichen Substraten die Abbaubarkeit des Substrates variiert. Die Hydrolyse stellt den ersten, in der Regel, abbaulimitierenden Schritt beim anaeroben

Abbau dar. Deswegen werden Modifikationen in den kinetischen Parametern der Desintegration oder der Hydrolyse durchgeführt, wenn die Substrate schwer abbaubar sind. Im Gegensatz dazu wird im Fall leichter abbaubarer Substrate, z. B. gelöster Substrate, die Vergärung durch die Methanogenese limitiert. Im Vergleich ist diese Phase dann langsamer als die vorhergehenden Phasen.

Beim ADM1-Modell werden die stöchiometrischen Koeffizienten der Substratfraktionen als feststehend betrachtet. Im Falle des Abbaus der Glucose gilt diese Annäherung nicht, weil es etabliert ist, dass diese Koeffizienten anhand des Redox-Zustandes variieren können. Das ist ein generelles Problem bei der Vergärung von Substraten mit hohem Glucose-Gehalt. Deswegen wird die Fermentation von Glucose im ADM1 mit variabler Stöchiometrie simuliert [Kleerebezem *et al.*, 2006; Batstone *et al.*, 2006, Rodríguez *et al.*, 2006a].

Außerdem kann die Verweilzeit für einige Reaktortypen, z. B. UASB-Reaktor, aufgrund der auf einem CSTR-Reaktor basierenden Modellierung, unterschätzt werden.

Besonders wichtig ist die Anpassung der aktiven Biomasse. Die Populationsdynamik basiert auf die vorhandenen Substrate, d. h. dass eine Vielzahl von Bakterienpopulation möglich ist. Das macht den Vergleich mit Werten aus der Literatur schwierig.

## 2.7 Beobachtung, Steuerung und Regelung des anaeroben Prozesses

### 2.7.1 Einflussgrößen

Für den optimalen Betrieb einer Biogasanlage ist das Monitoring sehr wichtig. Dieser Vorgang ist mittels technischer Hilfsmittel oder anderer Beobachtungssysteme möglich. Die geeignetsten Messgrößen zur Beobachtung des anaeroben Prozesses sind pH-Wert, Methankonzentration und Biogausausbeute. Deswegen erfolgt die Messung dieser drei Parameter in den meisten Biogasanlagen [Kujawski *et al.*, 2009; Alferes *et al.*, 2008]. Als Stoffwechselprodukt der methanogenen Bakterien kann ein sinkender Methangehalt Störungen durch biologische Überlastung oder Hemmung des anaeroben Prozesses als Ursache haben. Bei normalem Betrieb einer Biogasanlage beträgt die CH<sub>4</sub>-Konzentration zwischen 65 und 75 % des Biogases, je nach Art des Substrates, wie vorher erklärt wurde.

Die Stabilität des anaeroben Prozesses kann abgesehen von der Methankonzentration im Biogas durch die H<sub>2</sub>-Konzentration kontrolliert werden. Der Wasserstoff als sekundäres Produkt der Vergärung wird akkumuliert, wenn eine Störung den anaeroben Prozess negativ beeinflusst [Rodríguez *et al.*, 2006a].

Der im Fermenter vorliegende Wasserstoffpartialdruck bzw. die H<sub>2</sub>-Konzentration werden durch das Gleichgewicht zwischen der Bildung des molekularen Wasserstoffs durch acidogene und acetogene Bakterien und der H<sub>2</sub>-Aufnahme durch H<sub>2</sub>-verwendende methanogene Bakterien bestimmt [Faulstich *et al.*, 2006]. Bei einer zu hohen Substratzufuhr führt die Wasserstofffreisetzung zu einer Überschreitung der H<sub>2</sub>-Aufnahmekapazität der methanogenen Bakterien und zu einer Steigerung der Wasserstoffkonzentration. Ferner können die verschiedenen Substrat-Typen auch diesen Parameter als Indikator des anaeroben Prozesses

beeinflussen. Die Biogasanlagen, die mit landwirtschaftlichen Substraten (Gülle + verschiedene Kofermente) betrieben werden, zeigen, dass die H<sub>2</sub>-Konzentration im Biogasstrom nicht die Störungen im Reaktor repräsentativ darstellen kann [Molina *et al.*, 2009]. Der Grund ist scheinbar die komplexere Zusammensetzung solcher Substrate. In diesem Fall stellt der Prozentanteil an Methan im Biogasstrom besser die Änderungen des Prozesses dar.

Die Folge der Überschreitung der H<sub>2</sub>-Aufnahmekapazität ist, dass die vermehrt gebildeten Stoffwechselprodukte (Fettsäuren) aus der Acidogenese nicht mehr in vollem Umfang zu Essigsäure umgesetzt werden können. Dementsprechend führt das zu einer Erhöhung der Säurekonzentration im Reaktor bzw. in Abhängigkeit von der Pufferkapazität zu einer Absenkung des pH-Wertes. Das bedeutet, dass die Fettsäurekonzentration ein weiterer Parameter für die Stabilität des anaeroben Prozesses im Reaktor ist [Boe *et al.*, 2008; Molina *et al.*, 2009].

Daher ist es erforderlich, in der Biogasanlage eine Messmethode zu verwenden, die für die Bestimmung der Fettsäurekonzentration geeigneter ist als die konventionelle Labormethode. Insbesondere das Verhältnis von Propionsäure zu Essigsäure kann zur Früherkennung von Störungen genutzt werden. Es gibt eine Relation zwischen der Propionsäurekonzentration und der Stabilität im Reaktor, weil ihre Gehalte bereits ein bis zwei Tage nach einer Prozessstörung ansteigen. Boe [Boe *et al.*, 2008] betrachtete einen Wert von 10 mM Propionsäure als Normalwert im Reaktor unter optimalen Bedingungen des anaeroben Prozesses. Es wurde berichtet, dass ein direktes Verhältnis zwischen der Essigsäure- und Propionsäurekonzentration in den anaeroben Reaktoren existiert. Campos [Campos, 2001] untersuchte die Biogaserzeugung mit Gülle und Kofermenten (Abfälle und Fett). Das Verhältnis von Propionsäure und Essigsäure für den Normalbetrieb betrug ca. 0,2. Der Abbruch der Vergärung erfolgte bei einem Wert von 1,4; war aber schlecht on-line messbar.

Die Variablen, die den Einfluss von Störungen in der Biogasanlage (Reaktor) beschreiben, sind begrenzt. Deswegen sind andere mögliche Parameter untersucht worden, um neue Informationen über den anaeroben Prozess zu sammeln. Trotzdem sind diese neuen Variablen nicht immer geeignet für die Implementierung in großtechnischen Biogasanlagen. So haben z. B. Kardos [Kardos *et al.*, 2009] die Aktivität in anaeroben Reaktoren mit der enzymatischen Aktivität (Dehydrogenase, Protease und Lipase) verbunden, weil die Konzentration der Enzyme die Biomasseaktivität (Bakterien) darstellt. In diesem Fall dienen die Enzyme als zusätzliche Indikatoren für den anaeroben Prozess, aber die Bestimmung im Labor erweist sich als nicht so geeignet für eine kontinuierliche Prozessführung.

### 2.7.2 Messtechnik

Jede Analytik beginnt unabhängig vom Ort (Fachlabor oder Biogasanlage) mit der Probeentnahme. Die Probeentnahme ist die erste Fehlerquelle bei der Beurteilung der Prozessbiologie in Biogasanlagen. Während im Labor jeder Arbeitsschritt an einer Probe einer ständigen Überwachung und Qualitätskontrolle unterliegt, ist der Betreiber einer Anlage auf sich allein gestellt. Deswegen muss die Probeentnahme repräsentativ sein, um die Verhältnisse im Fermenter gut darzustellen. Jede Fermentation hat ihre Besonderheiten, bedingt durch die baulichen Verhältnisse wie auch der Fütterung und der Entwicklung der Populationen an Mikroorganismen.

Ändern sich die zugeführten Substrate oder ändert sich die Produktivität, so ändern sich auch die chemischen Verhältnisse in der Anlage.

**2.7.2.1 pH-Wert, Biogaskonzentration und Menge, Alkalinität:** Der anorganisch gebundene Kohlenstoff im Fermenter (Hydrogencarbonat) reguliert den pH-Wert der Anlage. Auf dem Prinzip der Potentiometrie beruhen die meisten handelsüblichen pH-Meter.

Mit einer automatischen Messung werden der pH-Wert, FOS und TAC (Flüchtige Organische Säuren im Verhältnis zu den Totalen Alkalischen Carbonaten) direkt aus dem gesiebten Gärsubstrat bestimmt. Mit einer FOS/TAC-Titration lassen sich in einem Arbeitsgang der Gesamtgehalt an organischen Säuren (FOS) und der Gehalt an anorganisch gebundenem Kohlenstoff (TAC) bestimmen. Um Veränderungen im Säurehaushalt des Fermenters zu erkennen, ist die basische Pufferkapazität (Alkalinität) durch volumetrische Bestimmung (Titration) die häufigste verwendete Methode.

Der Trockensubstanzgehalt der dem Reaktor zugeführten Substrate ist normalerweise ausreichend für deren Charakterisierung. Zur Bestimmung werden größere Probenmengen in den Trockenschrank (105 °C) gestellt, um das Wasser zu entfernen. Das Ergebnis liegt dann jedoch erst nach ca. 1 – 2 Tagen vor. Dann kann der organische Trockensubstanzgehalt mit der verbleibenden trockenen Substanzgehalt durch den Einsatz eines Heizofens (550 °C) bestimmt werden.

Die Untersuchung des erzeugten Gases erfolgt bei regulärem Betrieb mit Hilfe der Online-Messgeräte. Während der Inbetriebnahme eines Fermenters oder zur Bestimmung von anderen Parametern als den üblichen Sensor-Parametern (Methan, Sauerstoff, Schwefelwasserstoff) wird die Chromatographie eingesetzt.

**Tabelle 2.8.** Parameter für die Beobachtung des anaeroben Prozesses.

Phase	Variable	Bestimmungsmethode	Messbereich
Flüssig	pH-Wert Alkalinität Fettsäuren	Potentiometrie Titration Chromatographie	0 – 14 0 – 5000 mg/L CaCO <sub>3</sub> 0 – 500 mg/L CH <sub>3</sub> COOH
Biogas	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> : elektrochemisch CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> : Chromatographie, Infrarot Sensor	0 – 100 % Vol.

Gas-Sensoren-Arrays sind seit einigen Jahren im Einsatz. Durch eine Kombination (Array) chemisch sensitiver Sensoren wird ein Gas vermessen und anhand der Sensorantwort sofort durch Vergleich mit vorher gespeicherten Daten klassifiziert. Der besondere Vorteil solcher Geräte liegt in der schnellen qualitativen Beurteilung der Messung ohne zeitaufwendige Laboranalytik [Walte, 2008].

Geräte auf dieser Basis werden bereits mit guten Ergebnissen in verschiedenen Anwendungen eingesetzt. Die elektronische Nase von "Airsense" verfügt über ein Sensorarray auf der Basis von 10 Metalloxidsensoren. Es werden Dickschichtsensoren aus unterschiedlichen Halbleitermaterialien und Dotierungen eingesetzt. Dieses System ist erfolgreich mit Rindergülle als Substrat verwendet worden. Das aus der Gülle entstehende Biogas wurde über mehrere Monate gemessen. Zusätzlich wurden Biogasströme aus Mischungen mit Rübensilage und Maissilage mit guten Ergebnissen gemessen. Außer den Änderungen der

Konzentration der Hauptkomponenten wie z. B. Methan, CO<sub>2</sub> und Wasser lassen sich Substanzen in der Flüssigphase messen. Durch diese Methode kann man die Propionsäurekonzentration im Fermenter ermitteln, wie der Vergleich mit den Daten aus den konventionellen gaschromatographischen Messungen, unter Normalbetrieb, wie z. B. Übersäuerung, aufgewiesen hat. Die durchgeführten Messungen zeigen, dass die Unterscheidung zwischen einer Überdosierung/Übersäuerung und dem Normalzustand des Fermenters mit dem Sensorarray möglich ist.

**2.7.2.2 Messung der Fettsäuren:** Aufgrund der Wichtigkeit der Fettsäurekonzentration im Reaktor für die Stabilität des anaeroben Prozesses hat in den letzten Jahren die Entwicklung von geeigneten "online"-Geräten stattgefunden, weil die konventionelle Methode durch Destillation im Labor für die Biogasanlagen nicht geeignet ist. Der Sensor AnaSense<sup>®</sup>, der von der Firma Applitek in Belgien entwickelt wurde, kann on-line Messungen von Fettsäuren, pH-Wert, Alkalinität, Ammonium und Carbonat durchführen. Die Messung erfolgt titrimetrisch durch Bestimmung der Pufferkapazität in Abhängigkeit vom pH-Wert. Ein patentierter Algorithmus errechnet hieraus die Konzentration der flüchtigen Fettsäuren, die Bicarbonatkonzentration sowie die partielle und Gesamtalkalinität. Proben mit hohen Konzentrationen lassen sich verdünnen oder filtrieren. Die Aufnahme von Proben kann über einen Zeitraum von bis zu 15 Minuten durchgeführt werden, dann werden die Proben titriert und die Konzentrationen werden im Rechner gespeichert. Tippkötter [Tippkötter *et al.*, 2008] haben für die Essigsäurebestimmung ein auf UV-Absorption basierendes System entwickelt. Hierbei wird die Probe durch eine permeable Membran geleitet, die die Essigsäure trennt, um die Konzentration zu messen.

Weiterhin gibt es die Möglichkeit der Nahinfrarotspektroskopie (NIRS) zur Bestimmung der Fettsäuren direkt im Gärgemisch. Mit Hilfe von Infrarotstrahlung werden kovalente Molekülbindungen in (zumeist) organischen Verbindungen angeregt. Die Detektion findet im nahen Infrarot (760 – 2500 nm) statt. Dort kommt es zu Oberton- bzw. Kombinationsschwingungen der Grundschwingung im mittleren Infrarot. Fabian-Jacobi [Fabian-Jacobi *et al.*, 2009] haben diese Methode in einer großtechnischen Biogasanlage für die semi-kontinuierliche Messung von Essigsäure und Propionsäure untersucht. Aufgrund der guten Ergebnisse mit diesem Gerät wurde es als Bestimmungsmethode für das europäische TELEMAR-Projekt zum online-Monitoring einer Biogasanlage ausgewählt [Bernard *et al.*, 2005].

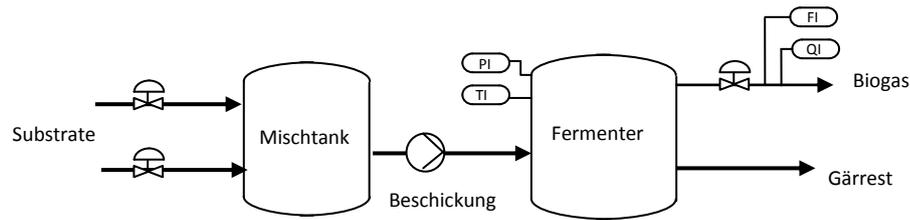
Vorteile der NIR-Spektrometer sind nach eigenen Angaben neben ihrem robusten Aufbau, der einen Einsatz auch unter harten Prozessbedingungen ermöglicht, die Durchführung von sehr schnellen und zuverlässigen Messungen. Nachteile sind die Kalibrierung und der Anschaffungspreis des Gerätes.

## 2.7.3 Optimierung der Fahrweise

### 2.7.3.1 Regelung des anaeroben Prozesses

Ein skizziertes RI-Schema einer typischen Biogasanlage wird in Abb. 2.6. dargestellt. Der Vergärungsprozess findet in einem einzelnen Reaktor oder mehreren in Reihe geschalteten Fermentern statt. Wenn eine Vergärung von verschiedenen Substraten durchgeführt wird, gibt es einen Mischungsbehälter, in

dem eine homogenisierte Mischung vor der Beschickung zum Fermenter ermittelt wird.

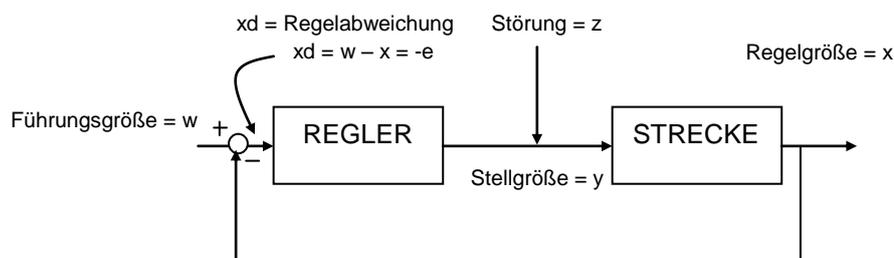


**Abb. 2.6.** Vereinfachtes RI-Schema einer Biogasanlage. PI: Druckmessung; TI: Temperaturmessung, FI: Durchflussmessung; QI: Konzentrationsmessung (Methan, Kohlendioxid, usw.).

Wie in Abschnitt 2.7.1 erklärt wurde, ist die Ausstattung zur Steuerung von Biogasanlagen im Vergleich zu anderen verfahrenstechnischen Anlagen im Allgemeinen gering. Die primären Prozessgrößen werden gemessen, angezeigt und geregelt. Dieses sind die Temperatur in dem Reaktor, der pH-Wert, das produzierte Biogasvolumen sowie die Zu-/Ablaufmengen (zudosierte Substrate und Gärrest). Während in einigen Anlagen die Zusammensetzung des Biogases nicht gemessen wird, sind andere Anlagen mit einer Gasmengen- als auch mit mehreren Konzentrationsmessungen ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{O}_2$ ) ausgestattet. [FNR, 2006]. Ferner kann die Fettsäurekonzentration in großen Zeitintervallen im Labor ermittelt werden.

In diesem Fall besteht die Aufgabe der Regelung in der Minimierung der Differenz zwischen der gewünschten (Führungsgröße ( $w$ )) und der tatsächlichen Biogasproduktion (Regelgröße ( $x$ ), siehe Abb. 2.7). Diese Differenz stammt aus einer Störung ( $z$ ) des anaeroben Prozesses (Strecke). Um die Strecke zu beeinflussen, müssen die Stellgrößen ( $y$ ) des Prozesses identifiziert werden. Ein solches System nennt sich Regelkreis (Abb. 2.7) und ist ein rückgekoppeltes System, das mindestens aus einem Prozess (Strecke) und einem Regler und der Rückführung besteht. Wenn eine Störung ( $z$ ) geschieht, wird die Regelgröße ( $x$ ) verändert. Diese Veränderung, die nicht gewünscht ist, muss kompensiert werden. Auf Grundlage dieser Abweichung wird durch den Regler die Stellgröße ( $y$ ) manipuliert, um die Regelgröße zu regeln.

Wenn es keine Rückführung zwischen dem Regler und der Strecke gibt, wird das System Steuerung genannt. Ein solches System folgt einer bestimmten Aktionssequenz, aber es kann nicht auf eine Störung reagieren.



**Abb. 2.7.** Blockschaltbild einer Regelung.

In Tabelle 2.9 sind die Daten aus verschiedenen Arbeiten zur Regelung des anaeroben Prozesses dargestellt. Eine wichtige Stellgröße für die verschiedenen

Regelungsstrategien ist die Dosierungsrate (als Menge/Zeit und in der Zusammensetzung). Ferner kann den pH-Wert bei Verwendung eines Substrates, das zu einer niedrigen Pufferkapazität im Prozess führt, durch den Karbonat-Gehalt (Zudosierung von alkalischen Substanzen) als Stellgröße beeinflusst werden. Die normale Regelgröße sind der pH-Wert, die Biogasausbeute und der Methangehalt im Biogas, da diese gut online messbar sind. Die Fettsäurekonzentration als wichtigste Kenngröße für die Stabilität im Reaktor wurde in den letzten Jahren auch als Stellgröße verwendet [Puñal, 2003; Cimatoribus *et al.*, 2008a].

Unterschiedliche Regelungskonzepte im Rahmen des anaeroben Prozesses sind untersucht worden. Ein PID-Regler ist häufig verwendet worden, wenn die Regelgröße nur die Biogasausbeute oder der pH-Wert ist [Denac *et al.*, 1990; Marsili-Libelli *et al.*, 1996; Rodríguez *et al.*, 2006b; Cimatoribus *et al.*, 2008b].

Eine oft verwendete Regelung ist Fuzzy Control, da auf kleineren und mittleren Biogasanlagen nur wenige Betriebsparameter online gemessen werden, die als Eingang für die Fuzzy Logik dienen. Die Regelung wird nur heuristisch mit Hilfe so genannter Wenn-Dann-Regeln beschrieben. Unterschiedliche Größen können als Eingänge für die Fuzzy-Logik verwendet werden (siehe Tabelle 2.9), die Dosierungsrate bleibt als Stellgröße des Prozesses.

Robuste Regelungen wurden [Mailleret *et al.*, 2003] für die Regelung des anaeroben Prozesses verwendet, hierbei wurden als Regelgröße und Stellgröße die Methanrate und Dosierungsrate genutzt. Bei dieser Methode beschreibt die Regelstrecke nur eine Näherung der Realität (die Biogasproduktion), die trotz Modellunsicherheiten die Stabilität (robuste Stabilität) bzw. eine Mindestgüte garantieren. Die Garantie gilt unter der Voraussetzung, dass der Modellfehler innerhalb einer analytischen Grenze bleibt.

Ferner wurden Untersuchungen zur Anwendung neuronaler Netze für die Regelung des anaeroben Prozesses diskutiert [Steyer *et al.*, 2006]. Diese Modellierungsmethode ist durch biologische Vorgänge motiviert, deswegen erfordert ihr Einsatz viele Daten aus dem Prozess.

**Tabelle 2.9.** Zusammenfassung der Forschung zur Regelung des anaeroben Prozesses

Autor	Regelgröße	Stellgröße	Substrat	Regelung
Denac (1990)	Qualität Auslauf (Edelgülle)	alkaline Substanz Dosierungsrate	VFA	PID-Regler
Marsili-Libelli (1996)	pH-Wert	alkaline Substanz	Abwasser	PID-Regler
Bernard (2001) INRIA, France	pH-Wert	alkaline Substanz Dosierungsrate	Abwasser	Fuzzy Control
Puñal (2003) INRIA, France	Fettsäuren (0,8 – 1,8 g/L)	Dosierungsrate	Abwasser (Weinbrennerei)	Fuzzy Control
Mailleret (2003) INRIA, France	Methanausbeute	Dosierungsrate	Abwasser (Weinbrennerei)	Robust Control
Rodríguez (2006) U. Santiago de Compostela, Spain	H <sub>2</sub> (Biogas) Methanausbeute	Dosierungsrate	Abwasser (aus Weinherstellung)	PID-Regler
Simeonov (2007) Academy of Sciences, Bulgaria	Biogasausbeute	Dosierungsrate	Abwasser (Weinbrennerei)	Extremum Seeking Control
Bade (2008) TU Hamburg-Harburg	pH-Wert % Methan Methanausbeute dpH/dt	Dosierungsrate	Kartoffelschlempe	Fuzzy Control
Cimatoribus (2008) Universität Stuttgart	Fettsäuren	Dosierungsrate	Gülle und Maissilage	PID-Regler

Viele von diesen Regelungsmethoden sind in Labor/Pilotanlage implementiert worden, wobei die Zusammensetzung des Substrates kontrolliert wurde und die Messungen kontinuierlich sind. Deswegen gilt für diese Arten von Regelungen, dass ihre großtechnische Anwendung noch die Ausnahme darstellt, weil entweder zu wenig Zustandsgrößen zu berechnen sind oder nicht kontinuierlich gemessen werden. Deswegen stellt die Anwendung einer dynamischen Simulation eine interessante Option. Theoretisch ist es bei technischen Anlagen immer möglich, anhand der physikalischen Gesetze und der Bilanzgleichungen die Regelstrecke (den anaeroben Prozess) durch mathematische Gleichungen zu beschreiben. Trotzdem macht die praktische Anwendung einer Simulation nur Sinn, wenn bei bekannten Eingangsstoffen (hier die Substrate) das Verhalten des Prozesses vorausgesagt werden kann.

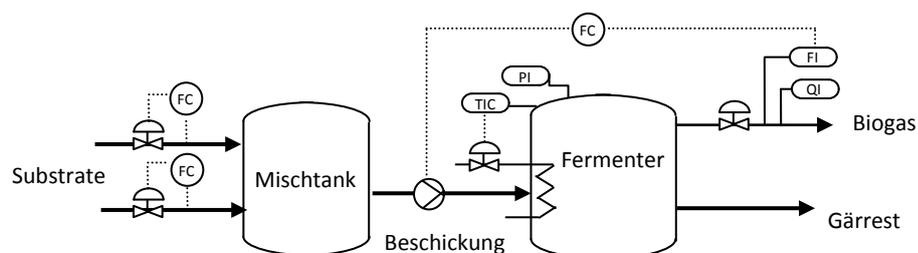
### 2.7.3.2 Steuerung für die optimale Ausbeute

Die optimale Fahrweise einer Biogasanlage unter den Aspekten maximaler Biogasausbeute und maximalen Methangehalts lässt sich durch die Steuerung der Inputmenge erreichen, wenn die anderen Faktoren, die den Prozess beeinflussen (pH, T, usw.), im optimalen Bereich liegen.

Falls verschiedene Substrate zum Reaktor zudosiert werden, beeinflusst die resultierende Mischung vom Mischbehälter den anaeroben Prozess. D. h., dass die Biogasproduktion durch die Substratdosierung und -mischung (Rezeptur), die dem Reaktor zugeführt wird, beeinflusst werden kann [Gehrig, 2008; Wolf 2009].

Die Simulationen bieten die Möglichkeit, unterschiedliche Substratmischungen zu untersuchen und darüber die Substratzusammensetzung für eine optimale Ausbeute zu ermitteln. Dazu ist eine mathematische Beschreibung jedoch Voraussetzung für den Einsatz. Diese Berechnung wird auf Basis des Biogaspotentials und der Abbaubarkeit des Substrates durchgeführt.

Wenn Störungen auftreten, wird sich für die Biogasanlagenbetreiber die Möglichkeit ergeben, die Substrate effizienter einzusetzen und die Anlagen mittels verbesserter Automatisierungstechnik gezielt zu optimieren (Abb 2.8). Änderungen in der Biogasproduktion könnten theoretisch durch die Dosierungsrate geregelt werden. In der Realität ist die Verweilzeit im Fermenter zu lange. Außerdem hängt die Biogasproduktion von dem zugeführten Substratgemisch ab. Die Stellgrößen sind nicht eindeutig, deswegen ist eine Simulation des Prozesses mit unterschiedlichen Substraten erforderlich.



**Abb. 2.8.** Vereinfachtes RI-Schema einer optimierten Biogasanlage. PI: Druckmessung; TIC: Temperaturregelung, FI: Durchflussmessung; QI: Konzentrationsmessung (Methan, Kohlendioxid, usw.); FC: Durchfluss (Steuerung/Regelung).

### 3 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG

Die vorliegenden Experimente wurden in den Monaten August 2008 bis November 2009 am Institut für Umwelttechnik – EUTEC, Hochschule Emden/Leer, Niedersachsen durchgeführt. Die Zielsetzung der Laborarbeit war es, mittels Versuchen zur Biogasproduktion die Biogasbildung verschiedener Substrate zu untersuchen. Dazu wurden Batch-Versuche und Experimenten in einem kontinuierlichen Reaktor durchgeführt.

Die experimentelle Arbeit diente als Basis für die Modellierung des anaeroben Prozesses, um die folgende Problemstellung zu klären: Können die Ergebnisse der Batch-Versuche mit der Simulation erfasst und auf das Verhalten in einer kontinuierlichen Anlage übertragen werden?

Für die Charakterisierung der Substrate wurden in diesem Versuchsteil folgende Aufgaben ausgeführt:

- Batchversuche (1 L - Reaktor)
- Versuche in einem kontinuierlichen Reaktor (7 L)

Mit dem Ziel:

- a) Anpassung der Simulation an die Batch-Versuche
- b) Untersuchung der Übertragbarkeit der Simulation auf den kontinuierlichen Reaktor
- c) Vergleich der Simulation mit den Werten der großtechnischen Anlage Wittmund
- d) Diskussion verschiedener Rezepturen für die Biogasanlage (Fahrweise der Anlage)

Anhand der resultierenden Daten der Biogaserzeugung im Labor wurden Simulationen mit den Modellen in der Simulationsoftware SIMBA<sup>®</sup> durchgeführt. Dabei wurden die Ergebnisse der durchgeführten Simulationsrechnungen im Anschluss mit den Ergebnissen aus dem Labor verglichen. Anschließend wurde die Simulation einer großtechnischen Biogasanlage, die auf den Simulationsergebnissen aus den Versuchen basiert, erstellt. Deshalb sollten die Versuche unter praxisnahen Bedingungen, d. h. mit gewöhnlichen Substraten wie Fettschlamm, Maissilage, usw., durchgeführt werden, um die Daten als Planungsgrundlage zur Konzeption einer Regelung und für den Betrieb von Biogasanlagen verwenden zu können.

### 3.1 Eingesetztes Material: Animpfmaterial, Substrat und Kosubstrate

**a) Als Animpfmaterial** dienten "Edelgülle" und frische Gülle. Bei der "Edelgülle" handelte es sich um abreagiertes Substrat aus einer Biogasanlage in Wittmund (Niedersachsen), eine Mischung aus vergorener Rohgülle und anderen Abfällen (Kosubstrate). Sie enthält noch aktive Biomasse aber kaum noch Substrate. Die "Edelgülle" wurde bei Raumtemperatur (25 °C) zwischengelagert. Sie wurde nach ca. einem Monat durch frische "Edelgülle" ersetzt. Die Rindergülle wurde bei 4 °C bis zur Anwendung aufbewahrt. Bei jedem Batch-Versuch wurde die "Edelgülle" in einem temperierten Wasserbad (37 °C) eine Woche vor dem Versuchsbeginn vorbehandelt, um die Bakterien zu aktivieren.

Die Gülle wurde mit der "Edelgülle" vermischt, um dem Animpfmaterial (Impf Schlamm) eine breitere Bakterien-Basis zu geben. Die Proben für die Batch-Ansätze wurden mit diesem Animpfmaterial befüllt. Der kontinuierlicher Reaktor wurde nur mit gesiebte "Edelgülle" befüllt, um Probleme mit Feststoffen zu vermeiden (Die Befüllung erfolgt über eine Schlauchpumpe).

**b) Kosubstrate:** Es wurden verschiedene Kosubstrate verwendet, die im Wesentlichen aus einer Mischung aus Proteinen, Fetten oder Kohlenhydraten bestand.

- Als Beispiel für ein Substrat mit hohem Proteingehalt wurde eine homogenisierte Krabbenfleischlösung verwendet: Eine Lösung aus der Verarbeitung von Wollhandkrabben wurde vorbereitet. Dazu wurden 330 g Rohkrabben mit 670 g Wasser im Mixer ca. 45 Sekunden zerkleinert. Die resultierende Mischung wurde gesiebt (0,315 mm), um die Krabbenschalen abzutrennen. Anschließend wurde die Lösung im Kühlschrank bei 4°C aufbewahrt. Eine Proteinbestimmung nach Bradford [Bradford, 1976] ergab dass zwischen 40 – 50 % des organischen Trockengehalts dieser Lösung aus Proteinen bestand.
- Maissilage: Maissilage steht als nachwachsender Rohstoff für die Vergärung zur Verfügung und wird sehr häufig verwendet. Dieses Substrat liegt als Silage aus Futtermais vor und wird auch für die Fütterung von Milchkühen verwendet. Die Trockenmasse (%TS) der Maissilage beträgt ca. 30 % [FNR e.V., 2006]. Im Labor wurde die Maissilage für die Batch-Versuche im Tiefkühlschrank gelagert und einige Stunden (ca. 5 h) vor Zugabe in die Gärflaschen bei Raumtemperatur zwischengelagert. Durch unterschiedlich hohe Anteile von Eis im tiefgefrorenen Substrat ergab sich bei der Bestimmung des TS-Gehaltes für die verschiedenen Ansätze eine sehr große Schwankungsbreite.
- Fettschlamm: Zur Untersuchung von Fett in einer Biogasanlage wurde "Fettschlamm" aus der Biogasanlage in Wittmund verwendet. Dieses Kosubstrat bestand aus einer Mischung von pflanzlichen und tierischen Fetten, die in Fleischereien, Margarinefabriken, Speiseraffinerien usw. anfallen und in Fettabscheidern zurück gehalten werden [FNR e.V., 2006]. Dieses Kosubstrat hat eine flüssige Konsistenz und lässt sich pumpen.

- Abfälle: Die verwendeten Abfälle stammen aus der Nahrungsmittelindustrie und enthalten Speisereste aus Großküchen, Gastronomie, Krankenhäusern und anderen Einrichtungen. Dieses Substrat ergibt ein enormes Potenzial für Biogasanlagen aufgrund des hohen Fettgehalts. Aufgrund der variablen Herkunft von Speiseresten in der Praxis kann die Abfallzusammensetzung stark schwanken [Griehl *et al.*, 2006; Ronping *et al.*, 2009]. Je größer der Fettanteil ist, desto höher wird der Biogasertrag bzw. die Methankonzentration.

Die verwendeten Substrate wurden durch den Trockensubstanzgehalt charakterisiert (mindestens Doppelbestimmung). Um die verbleibende Menge an Wasser im Substrat zu eliminieren, wurde das Substrat im Trockenschrank bei 105 °C über fünf Stunden bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (TS<sub>105</sub>). Der Aschegehalt wurde wiederum durch vierstündige Veraschung der TS<sub>105</sub>-Fraktion im Muffelofen bei 550 °C ermittelt. Der oTS-Gehalt bezogen auf TS wird über die Differenz von TS<sub>105</sub> und Aschegehalt ermittelt. Die Bestimmung des Gesamtstickstoffs (N<sub>gesamt</sub>) und Ammoniumgehalts (NH<sub>4</sub>-N) erfolgte nach Kjeldahl (NKjel.). Es werden hierbei alle Formen des Stickstoffs als Summe aus dem organisch gebundenen N, dem Ammonium-, Nitrat- und Nitrit-N ermittelt. Für Ammonium-Stickstoff (NH<sub>4</sub>-N) und Gesamtstickstoff sind die Werte auf % TS bezogen. Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über den Trockensubstanzgehalt, den gesamte Stickstoffgehalt und den Ammoniumgehalt der verschiedenen Substrate.

**Tabelle 3.1.** Trockensubstanzgehalt und Stickstoffgehalt der verwendeten Substrat\*.

Substrat	TS-Gehalt (gw %)	oTS-Gehalt (% TS)	N-Gehalt (% TS)	NH <sub>4</sub> -Gehalt (% TS)
Gülle	2 – 8	47 – 51	6 – 11	3 – 6
Krabbenfleisch	4,0 – 5,4	84 – 70	11 – 12	6 – 9
Maissilage	30 – 67	85	1	0,5
Fettschlamm	12 – 14	78	0,4	0,3
Abfälle	43,6	65	2	0,5

\* Werte aus der Labor

## 3.2 Batch-Versuche

### 3.2.1 Versuchsaufbau und Durchführung

Die Batch-Versuche dienen dazu, das Biogaspotential der verschiedenen Substrate und deren Verhalten bei der Biogaserzeugung zu bestimmen. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 3.1 zu sehen. Die Gärfflasche (Fermenter) ist mit einem Eudiometer durch eine Schlauchverbindung verbunden. Das erzeugte Biogas wurde im Eudiometer gemessen. Um den Methangehalt im Biogas zu ermitteln, wurde das Gas über Natronkalk geleitet, in dem das CO<sub>2</sub> absorbiert wird. Das abgelesene Biogasvolumen wird mit Angabe der Temperatur und des Luftdruck notiert.

Es wurden immer mehrere Batch-Versuche parallel durchgeführt, u. a. um immer eine Vergleichsprobe (nur mit Animpfmaterial), die "Nullprobe", mit zu messen. Als Animpfmaterials diente eine Mischung aus "Edelgülle" und Gülle (Tabelle 3.2). Die

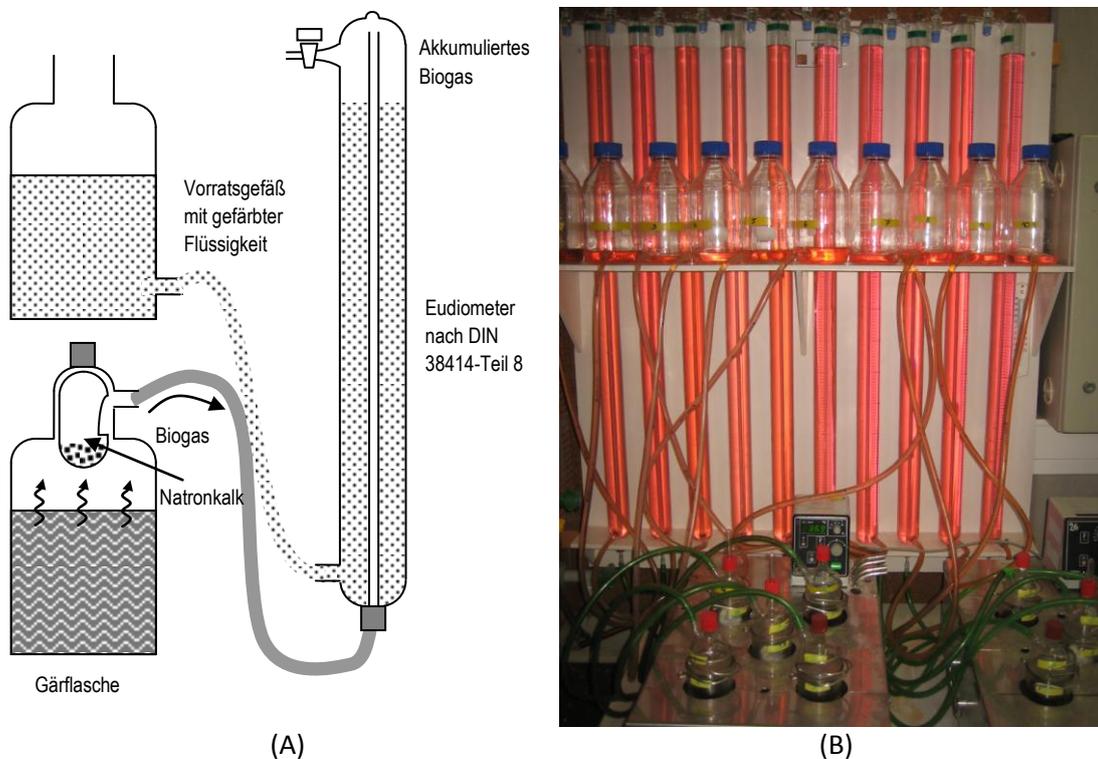
anderen Proben enthielten neben "Edelgülle" und Gülle das jeweilige Koferment (z. B. 135 g Krabben, Durchgang 3). Die Differenz zwischen den zugeführten Substraten und dem Reaktorvolumen ergab das Gasvolumen in der Gärflasche. Die Biogasausbeute wurde alle 24 Stunden ermittelt. Jedes Substrat wurde in der Regel als Doppelansatz parallel untersucht. Alle Gärflaschen wurden paarweise vorbereitet. In der ersten Gärflasche wurde das Biogas und in der zweiten nur das Methan gemessen.

Die Versuchsdauer hing von der Biogasproduktion ab. Wenn die tägliche Gasbildung unter 1 % der bis dahin gebildeten Gasmenge betrug, wurden die Batch-Versuche abgeschlossen.

**Tabelle 3.2.** Ansätze für die Batch-Versuche (1 Liter Reaktor).

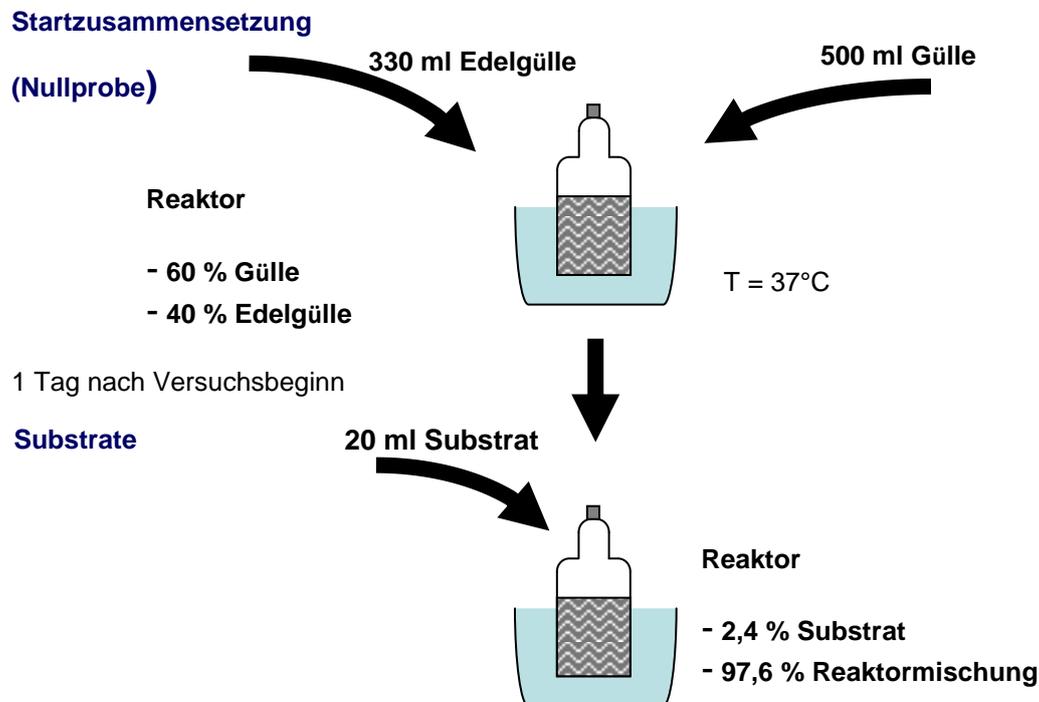
Substrat	Impfschlamm (ml)	Gülle (ml)	Kosubstrat (ml)	Volumen** (Flsgk.) (ml)	Gasvolumen (ml)	Volumen Reaktor (ml)
Gülle	225	250	-	900	100	1000
Krabben	225	250	36	900	100	1000
	225	250	72	900	100	1000
	225	250	135	900	100	1000
Maissilage	330	500	20*	850	150	1000
Fettschlamm	330	500	20	850	150	1000
Abfälle	330	500	5*	850	150	1000

\* Angabe in Gramm; \*\* komplettiert mit Wasser.



**Abb. 3.1.** (A) Schematische Darstellung der Versuche mit der Gärflasche mit dem Zusatz von Natronkalk zur Messung des Methan-Volumens. (B) Versuchsanordnung. Die Messung des Gesamtvolumens erfolgt ohne Natronkalk.

Abb. 3.2 zeigt die Vorbereitung der Probe. Nach der Vorbereitung der Startmischung wurden die Gärfラスchen in einem temperierten Wasserbad nach dem entsprechenden Füttern des Kosubstrates (Kofermentes) bei 37 °C gehalten.



**Abb. 3.2.** Vorbereitung der Probe für die Batch-Versuche (Durchgänge Fettschlamm).

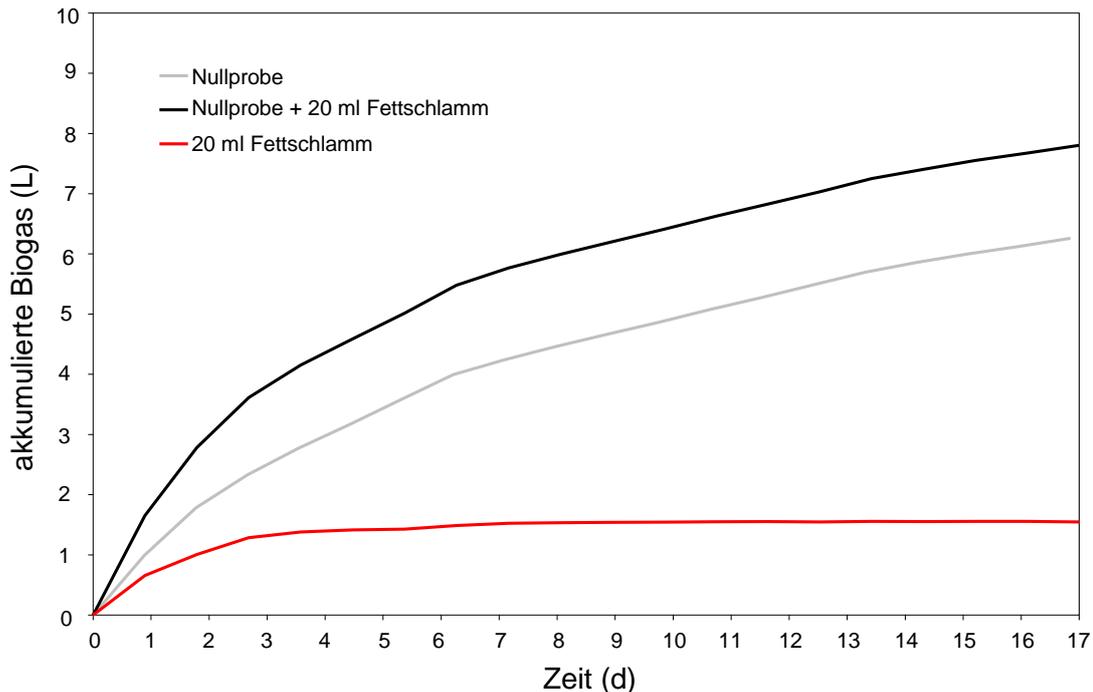
### 3.2.2 Berechnung der Biogaserzeugung aus dem Koferment

Die Biogasausbeute, die beim Batch-Verfahren erhalten wurde, entstand aus dem Impfschlamm und aus dem Koferment. Um nur die Biogaserzeugung durch das Koferment zu erhalten, wurde das Biogas der Nullprobe (Edelgülle + Gülle) rechnerisch vom Biogas der Probe mit Koferment subtrahiert. Als Beispiel sind in Abb. 3.3 die Summenkurven für den Fettschlamm dargestellt. Die rote Linie ist die Differenz zwischen der Nullprobe und der Nullprobe mit Substrat, die nur die Biogasmenge aus dem Substrat darstellt.

$$V (\text{Biogas}) = V (\text{Biogas Nullprobe+ Substrat}) - V (\text{Biogas Nullprobe}) \quad (21)$$

Zum Vergleich mit Literaturdaten wurden die gemessenen Biogasmengen auf 0 °C umgerechnet. Um einen Vergleich zwischen den verschiedenen Substraten zu erhalten, wurde zudem die spezifische Biogasausbeute (SBA) nach die erste Umrechnung (Biogasmenge aus dem Substrat) berechnet:

$$SBA = \frac{V (\text{Biogas}, 0 \text{ °C})}{m (\text{zugeführte oTS})} \quad (22)$$



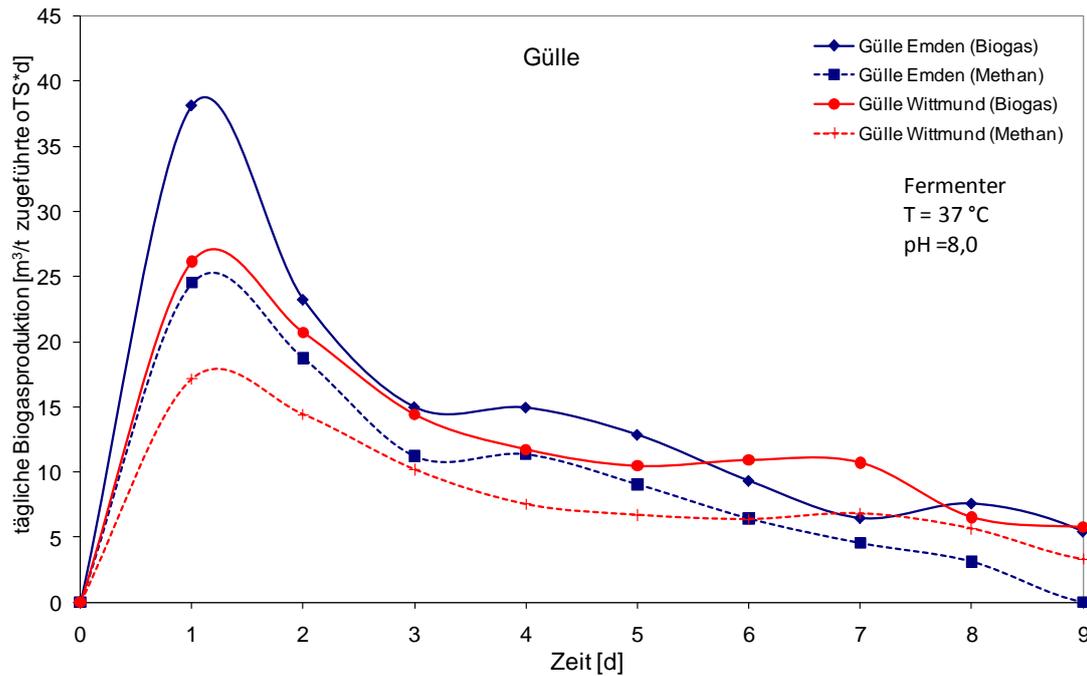
**Abb. 3.3.** Resultierende Summenkurve und errechnete Biogas-Produktion aus dem Substrat beim Batch-Verfahren (Abfälle). Daten aus Tabelle A.12.

### 3.2.3 Experimentelle Ergebnisse

**3.2.3.1 Gülle:** Die Mischung der Gülle besteht aus Schweine- oder Rindermist, Stroh und Wasser. Deswegen können die Eigenschaften der Gülle in Abhängigkeit von der Tierhaltung variieren. In der Regel hat die Gülle einen Trockensubstanzgehalt von etwa 7 % und enthält 3 – 17 % Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) und 6 – 18 % gesamt Stickstoff [Mähnert, 2007]. Der Ansatz für die ersten Batch-Versuche und den kontinuierlichen Reaktor erfolgte mit Gülle, die in der Nähe von Emden von einem Bauernhof stammte und vor den Einsatz bei den Experimenten gesiebt wurde. Diese Gülle war dünner als die Gülle aus Wittmund, wie in Tabelle 3.3 zu sehen ist. Daraus resultierte ein geringerer TS-Gehalt bzw. oTS-Gehalt und eine geringere Biogasproduktion. Später wurde die Gülle der Biogasanlage in Wittmund verwendet, die aber ebenfalls gesiebt wurde.

**Tabelle 3.3.** Eigenschaften der verwendeten Gülle.

	Gülle aus Emden		Gülle aus Wittmund	
	Rohgülle	gesiebt	Rohgülle	gesiebt
TS (gw %)	2,1	1,8	7,6	5,9
oTS (% TS)	45,2	51,2	79,5	79
Inerte (% TS)	54,8	48,8	20,5	21,0
N-Gesamt (% TS)	6	7	5,7	6,4
$\text{NH}_4\text{-N}$ (% TS)	4	5	3	3,4
pH	7,9	7,9	8,0	8,0

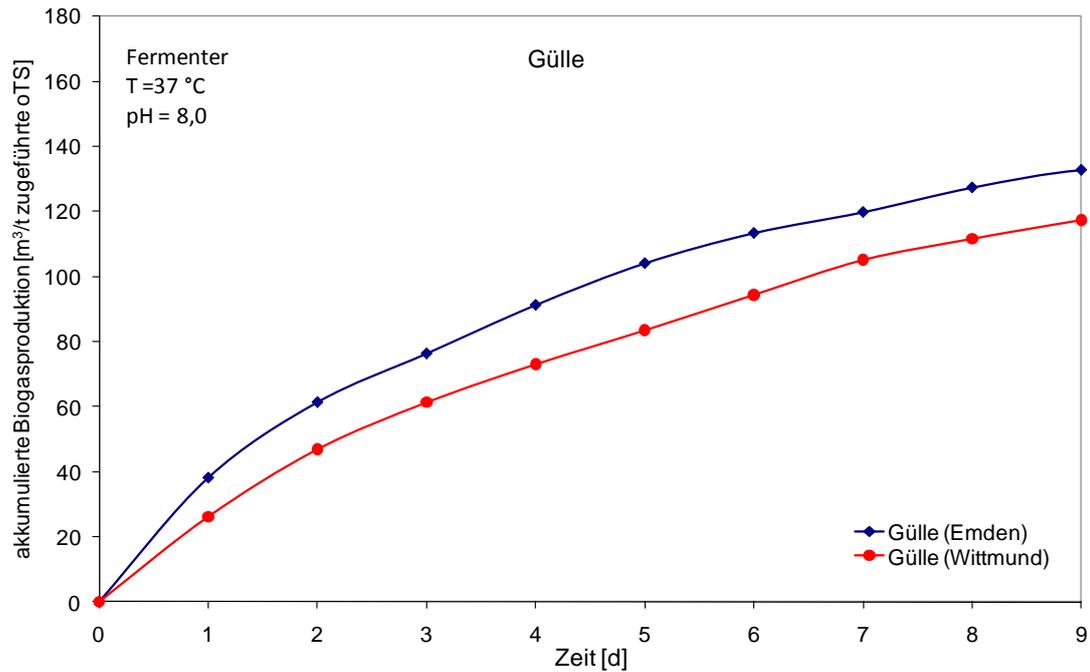


**Abb. 3.4.** Tägliche Biogasproduktion (umgerechnet auf 0 °C, 1.013 mbar) für die Gülle aus zwei verschiedenen Quellen (Emden und Wittmund) beim Batch-Verfahren. Die durchgezogenen Linien dienen der übersichtlichen Darstellung und verknüpfen die Messwerte.

Bei dem kontinuierlichen Reaktor stellte der Stroh-Gehalt der Gülle ein Problem dar, weil die Zuführung durch eine Schlauchpumpe erfolgte, die Feststoffe nicht fördern kann. Dafür wurde die Gülle gesiebt, um die Feststoffe (Stroh) abzutrennen. Die Gülle aus Emden besaß im Vergleich zur Gülle aus Wittmund keine hohe Konzentration an Stroh. Es ist wichtig, diese Konzentration zu kennen, weil das Stroh nicht gut abbaubar ist und eine hohe Konzentration in der Gülle eine Abweichung für die Berechnung des Biogaspotentials bezogen auf TS bedeuten kann.

Außerdem beeinflusst das Alter der Gülle die Biogasproduktion; je länger die Gülle gelagert wird, desto geringer ist die Biogasproduktion bei ihrem Einsatz. Die Versuche mit Gülle und Krabbenfleisch wurden mit Gülle aus Emden durchgeführt. Die Gülle, die bei dem Batch-Versuch mit Fettschlamm und Maissilage verwendet wurde, kam aus Wittmund.

Der zeitliche Verlauf der Biogasbildung in diskontinuierlichen Batch-Versuchen für die Gülle ist in Abb. 3.4 und 3.5 dargestellt. Über einen Zeitraum von mindestens 9 Tagen wurde die Biogasbildung von frischer Gülle ermittelt. Wegen der größeren Strohmenge wurde die Gülle aus Wittmund langsamer abgebaut. Am ersten Tag erzeugt die Gülle aus Wittmund etwa 30 % weniger Biogas als die Gülle aus Emden (Abb. 3.4). Beide Kurven zeigen die Abweichung (ca.  $\pm 10\%$ ), die Helffrich bei verschiedenen Batch-Systemen beobachteten [Helffrich *et al.*, 2003]. Sie bezeichnen solche Abweichungen bei biologischen Prozessen, die äußeren Einflüssen unterliegen, als normal.



**Abb. 3.5.** Summenkurve der Biogasproduktion (umgerechnet auf 0 °C, 1.013 mbar) für die Gülle beim Batch-Verfahren. Die durchgezogenen Linien dienen der übersichtlichen Darstellung und verknüpfen die Messwerte.

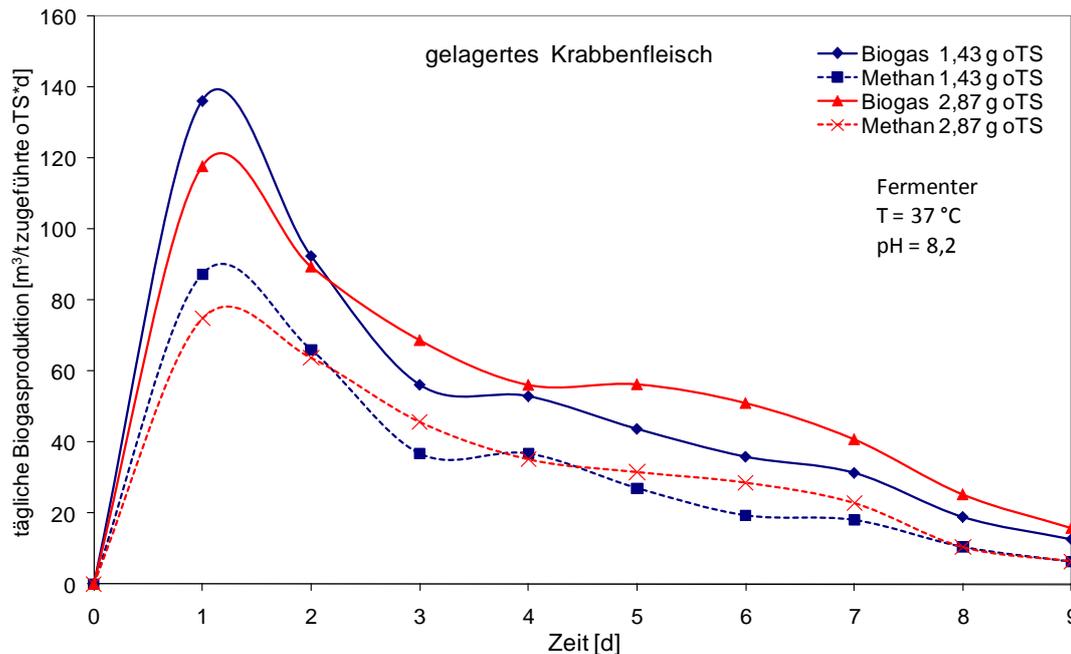
**3.2.3.2 Krabben:** Als erstes Koferment wurde eine Proteinlösung aus der Verarbeitung von Wollhandkrabben untersucht (mit einer Konzentration von ca. 10 – 20 g/100 ml).

Es wurden verschiedene Durchgänge mit unterschiedlichen Mengen an Krabbenfleischlösung durchgeführt. Tabelle 3.4 zeigt die Eigenschaften des Substrates für die Versuche.

**Tabelle 3.4.** Eigenschaften der Krabbenfleischlösung.

	Durchgang 1	Durchgang 2	Durchgang 3
TS (gw %)	5,64	5,64	3,97
oTS (% TS)	70,6	70,6	84,3
Inerte (% TS)	29,4	29,4	15,7
N-Gesamt (% TS)	11,0	11,0	15,0
NH <sub>4</sub> -N (% TS)	7,3	7,3	10,3
pH-Wert	7,0	7,0	7,0
Proteine (% oTS)	47	47	37
Zugabe (ml)	36	72	135
zugeführte oTS (g)	1,43	2,87	4,50

Die Zusammensetzung dieser Lösung kann je nach der Größe und dem Geschlecht der Krabben variieren. Deswegen wurden verschiedene Lösungen vorbereitet und untersucht, um einen Mittelwert des Biogaspotentials zu ermitteln. Ein großer Anteil des Krabbenfleisches besteht aus Proteinen, weshalb eine Proteinbestimmung nach Bradford durchgeführt wurde [Bradford, 1976]. Die Ergebnisse werden in Tabelle 3.4 dargestellt.



**Abb. 3.6.** Tägliche Biogasproduktion (umgerechnet auf 0 °C, 1.013 mbar) für die Krabbenfleischlösung (aus über viele Monate im Tiefkühlschrank gelagerten Krabben) beim Batch-Verfahren mit verschiedenen Ausgangsmengen an oTS (1,43 und 2,87 g oTS). Die durchgezogenen Linien dienen der übersichtlichen Darstellung und verknüpfen die Messwerte.

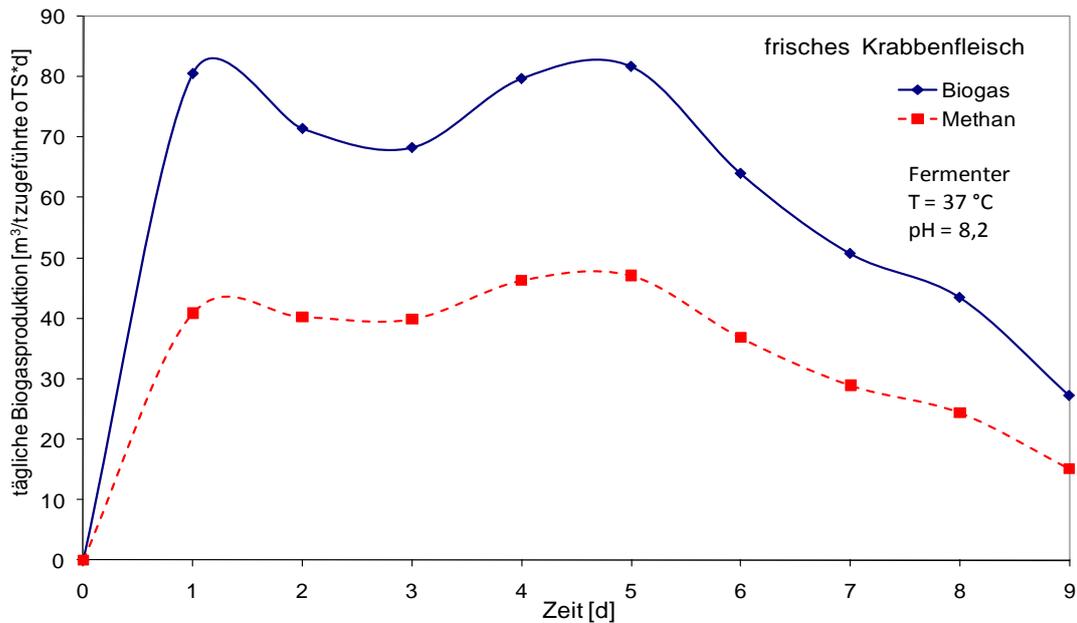
Abb. 3.6 zeigt die tägliche Biogasproduktion aus zwei Konzentrationen aus homogenisierter Krabbenfleischlösung (Durchgänge 1 und 2). Die Krabben, die für die Lösung verwendet wurden, wurden mehrere Monate im Tiefkühlschrank zwischengelagert. Die höchste Biogasproduktion erfolgte in den ersten 3 Tagen und danach verringerte sich die tägliche Biogasproduktion.

Eine andere homogenisierte Krabbenfleischlösung wurde aus frischen Krabben zubereitet. (Durchgang 3). Die Biogasbildung mit dieser Krabbenfleischlösung ist in Abb. 3.7 dargestellt. Im Vergleich zu den ersten Experimenten wurde das Krabbenfleisch langsamer abgebaut. Am ersten Tag beträgt die spezifische Biogasmenge  $80 \text{ m}^3/\text{t oTS}\cdot\text{d}$ , das heißt eine 40 % geringere Biogasproduktion als mit den zwischengelagerten Krabben (ca.  $140 \text{ m}^3/\text{t oTS}\cdot\text{d}$ ).

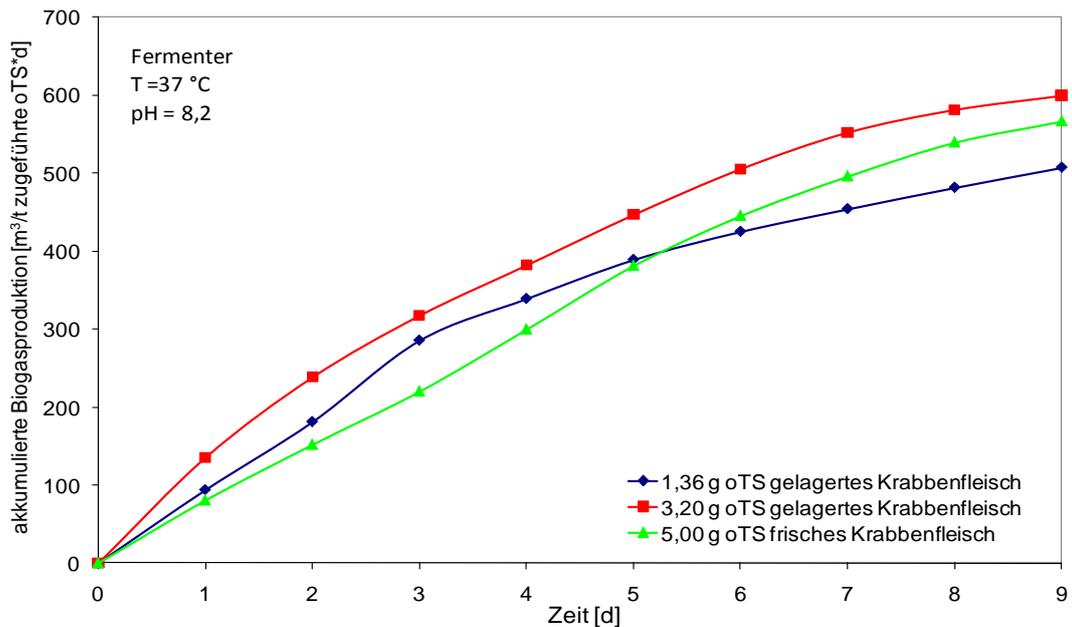
Es zeigt sich, dass die Lagerung einen Einfluss hat. Wenn die Lösung längere Zeit im Kühlschrank zwischengelagert war, ist die Abbaugeschwindigkeit im Reaktor schneller. Die Fraktionen, die bei der Lagerung gespalten werden, erfordern ohne Zwischenlagerung in diesem Fall eine längere Zeit zum Vergären. Man erkennt auch, dass es bei den frischen Krabben verschiedene Fraktionen gibt, die unterschiedlich schnell abgebaut werden (Abb. 3.7). Die Biogaszusammensetzung (Mittelwert) über den gesamten Messzeitraum lag bei 60 % Methan, 40 % Kohlendioxid für dieses Substrat.

Die entsprechenden Summenkurven für die obigen Ergebnisse sind in Abb. 3.8 dargestellt. Trotzdem das Biogaspotential nach 9 Tagen für die Krabbenfleischlösung mit zwischengelagerten und frischen Krabben (4,5 g oTS) ähnlich ist, gibt es eine geringe Diskrepanz zwischen den Abbaugeschwindigkeiten am Anfang. Die Gesamtmenge an Biogas ist nach 9 Tage im Rahmen der Schwankungsbreite gleich (ca.  $\pm 10 \%$ ). Die Konsequenz für die Simulation ist eine

Änderung der Kinetik in Abhängigkeit von der Lagerung. Je länger die Lagerung des Substrates dauert, desto schneller wird das Substrat abgebaut (genauer: Teile des Substrates werden schneller abgebaut). Wenn das Substrat aus schwer und leicht abbaubaren Stoffen besteht, dann wird die leicht abbaubare Fraktion bei einer längeren Lagerung vergrößert. Normalerweise ist die Lagerung bei Biogasanlagen für die Gülle nicht so relevant, aber für die Kofermente scheint die Lagerung (zumindestens in Abhängigkeit von der Art des Kofermentes) eine große Rolle zu spielen.



**Abb. 3.7.** Tägliche Biogasproduktion (umgerechnet auf 0 °C, 1.013 mbar) für die Krabbenfleischlösung (aus frischen Krabben) beim Batch-Verfahren. Die durchgezogenen Linien dienen der übersichtlichen Darstellung und verknüpfen die Messwerte.



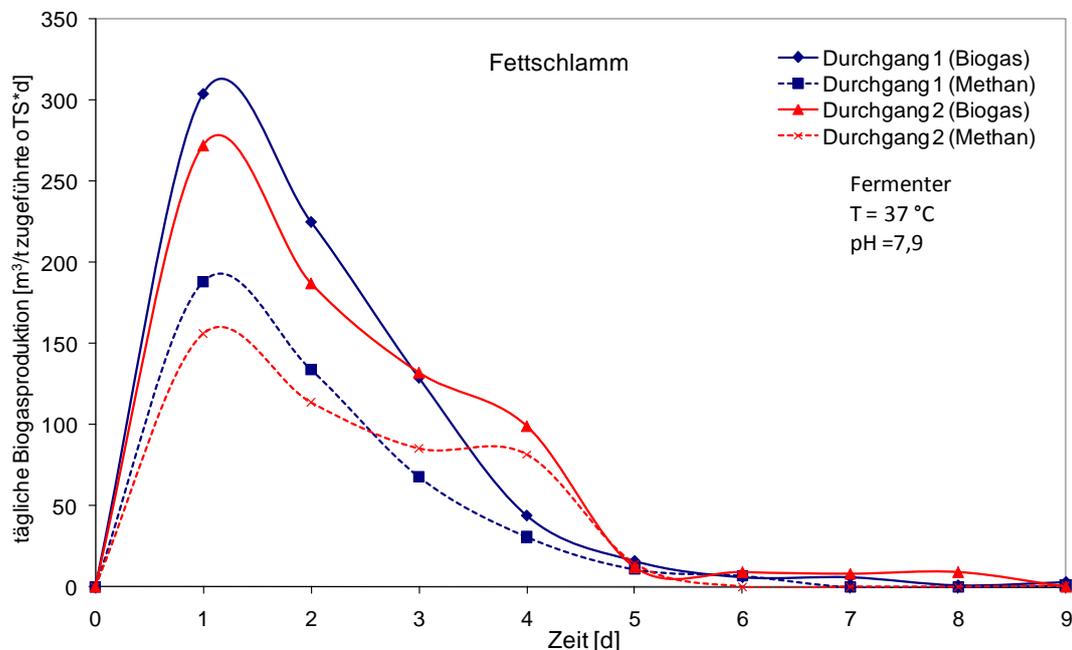
**Abb. 3.8.** Summenkurve der Biogasproduktion (umgerechnet auf 0 °C, 1.013 mbar) für drei verschiedene Krabbenfleisch-Proben (nur das Substrat) beim Batch-Verfahren. Älteres Krabbenfleisch (1,43 und 2,87 g oTS) und frisches Krabbenfleisch (4,5 g oTS). Die durchgezogenen Linien dienen der übersichtlichen Darstellung und verknüpfen die Messwerte.

**3.2.3.3 Fettschlamm:** Als Fettschlamm bezeichnet man pflanzliche und tierische Fette, die in Gaststätten, Verpflegungsstätten, Großküchen, Fleischereien, Schlachthanlagen, Margarinefabriken, Speiseraffinerien usw. anfallen und in Fettabscheidern zurück gehalten werden. Dieses Koferment hat eine flüssige Konsistenz und lässt sich pumpen. Es wurde für die Untersuchungen von der Biogasanlage in Wittmund bezogen. Zwei Durchgänge wurden mit diesem Substrat durchgeführt (siehe Abb. 3.9).

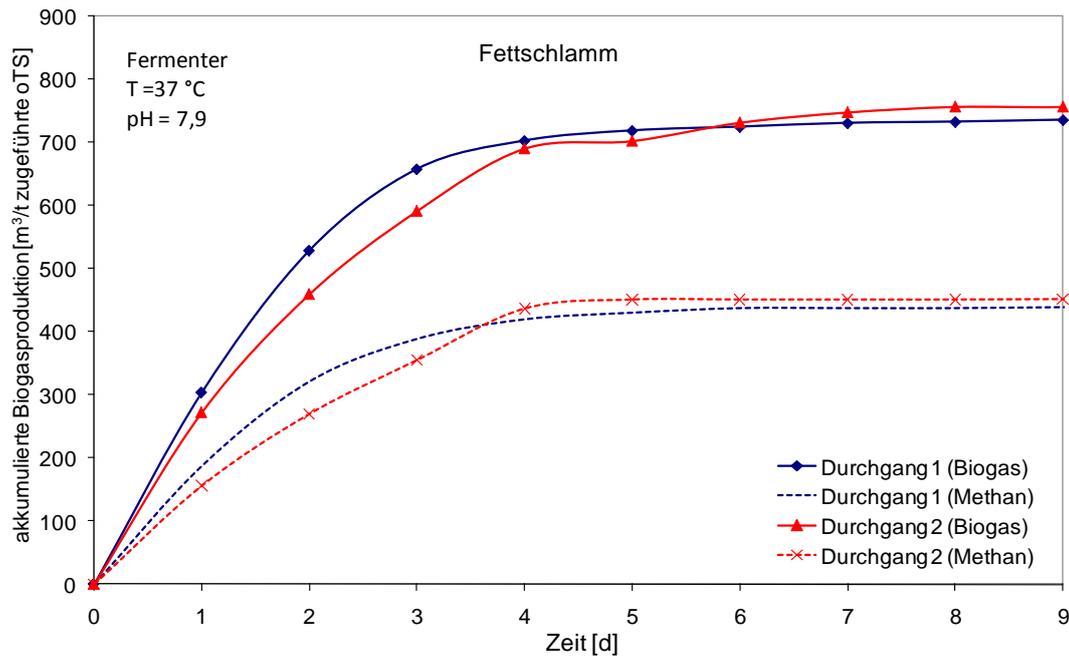
**Tabelle 3.5.** Eigenschaften des Fettschlamm.

	Durchgang 1	Durchgang 2
TS (gw %)	13,87	14,4
oTS (% TS)	77,8	58,1
Inerte (% TS)	22,2	41,9
N-Gesamt (% TS)	0,4	0,4
NH <sub>4</sub> N (% TS)	0,3	0,3
pH-Wert	4,2	4,2
Zugabe (ml)	20	20
zugeführte oTS (g)	2,16	2,09

Die Grafik zeigt einen sehr schnellen Verlauf der Biogasproduktion. Der Biogasertrag über den gesamten Messzeitraum liegt bei ca. 740 m<sup>3</sup>/t oTS (siehe Abb. 3.10) in der Nähe des zu erwartenden Wertes für solche Substrate (700 m<sup>3</sup>/t oTS für Fettschlamm [FNR e.V, 2006]). Der Großteil der Vergärung erfolgte in den ersten 5 Tagen, danach entwickelte sich stetig weniger Gas. Die Biogaszusammensetzung über den gesamten Messzeitraum (63 % Methan, 37 % Kohlendioxid) lag unter dem üblichen Bereich (60 – 70 %, [FNR e.V, 2006]).



**Abb. 3.9.** Tägliche Biogasproduktion (umgerechnet auf 0 °C, 1.013 mbar) für den Fettschlamm beim Batch-Verfahren. Die eingezeichneten Linien (rot, blau) verbinden die Messpunkte. Die durchgezogenen Linien dienen der übersichtlichen Darstellung und verknüpfen die Messwerte.



**Abb. 3.10.** Summenkurve der Biogasproduktion (umgerechnet auf 0 °C, 1.013 mbar) für den Fettschlamm beim Batch-Verfahren. Die durchgezogenen Linien dienen der übersichtlichen Darstellung und verknüpfen die Messwerte.

**3.2.3.4 Maissilage:** Dieses Substrat steht als nachwachsender Rohstoff für die Vergärung zur Verfügung. Dieses Koferment wird als schwer abbaubares Substrat bezeichnet. Die Trockenmasse (%TS) beträgt für die normale Verwendung 30 % (Füttern der Kühe). Im Labor wurden höhere Konzentrationen ermittelt. Die Maissilage war tiefgefroren, deshalb wurde sie vor Versuchsbeginn nach dem Auftauen bei Raumtemperatur trocknen gelassen. Die TS lag zwischen 30 % und 100 %, wie in der Tabelle 3.6 zu sehen ist.

**Tabelle 3.6.** Eigenschaften der verwendeten Maissilage.

	Durchgang 1	Durchgang 2	Durchgang 3*
TS (%)	31,8	67,3	100
oTS (% TS)	95,4	84,7	85,1
N-Gesamt (% TS)	1,5	0,7	0,5
NH <sub>4</sub> -N (% TS)	0,2	0,1	0,06
pH-Wert**	4,2	4,2	4,2
Zugabe (g)	20	20	100
zugeführte oTS (g)	6,2	11,4	85,1
Reaktorvolumen (L)	1	1	6

\* vorbereitete Maissilage für den Durchgang in Wittmund; \*\* aus Literatur [FNR e.V., 2006].

Für die Maissilage werden 3 Durchgänge dargestellt:

- Durchgang 1: Als Impfschlamm diente Edelgülle aus Wittmund und Gülle aus Emden.
- Durchgang 2: Als Impfschlamm diente Edelgülle und Gülle aus Wittmund.
- Durchgang 3: Der Versuch wurde in Wittmund durchgeführt. Der Ansatz der Probe war wie in Emden aber mit einem größeren Reaktor (6 L). Die Methankonzentration

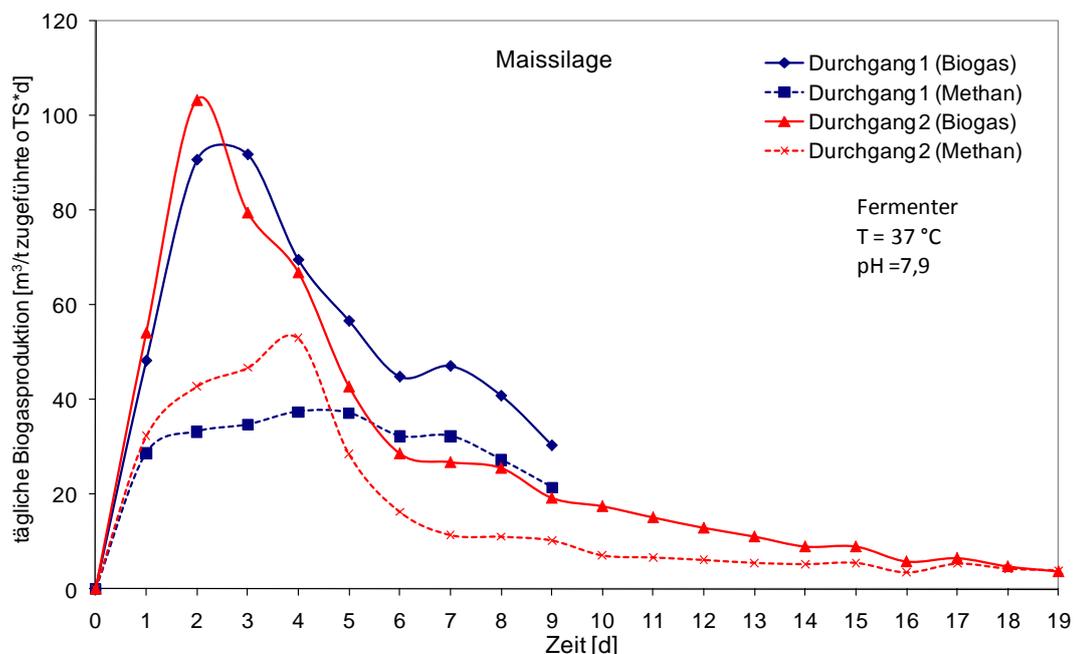
wurde nicht bestimmt. Die Maissilage wurde im Trockenschrank bei 105 °C gesamt getrocknet.

Der Durchgang 1 für die Maissilage wurde auf Grund technischer Probleme am 9. Tag unterbrochen. Die Temperatur des temperierten Wasserbades hatte sich am 6. Tag auf 49 °C erhöht. Als Konsequenz wurde ab dem 7. Tag eine höhere Biogasausbeute festgestellt (Abb. 3.11). In diesem Fall wurde der Batch-Versuch mit Maissilage unterbrochen und das Abbruchkriterium (tägliche Gasbildung etwa 1 % der bis dahin gebildeten Gasmenge) wurde nicht erreicht. Bei der Durchführung der Gärversuche ergaben sich die in Abb. 3.11 und 3.12 dargestellten Verhalten.

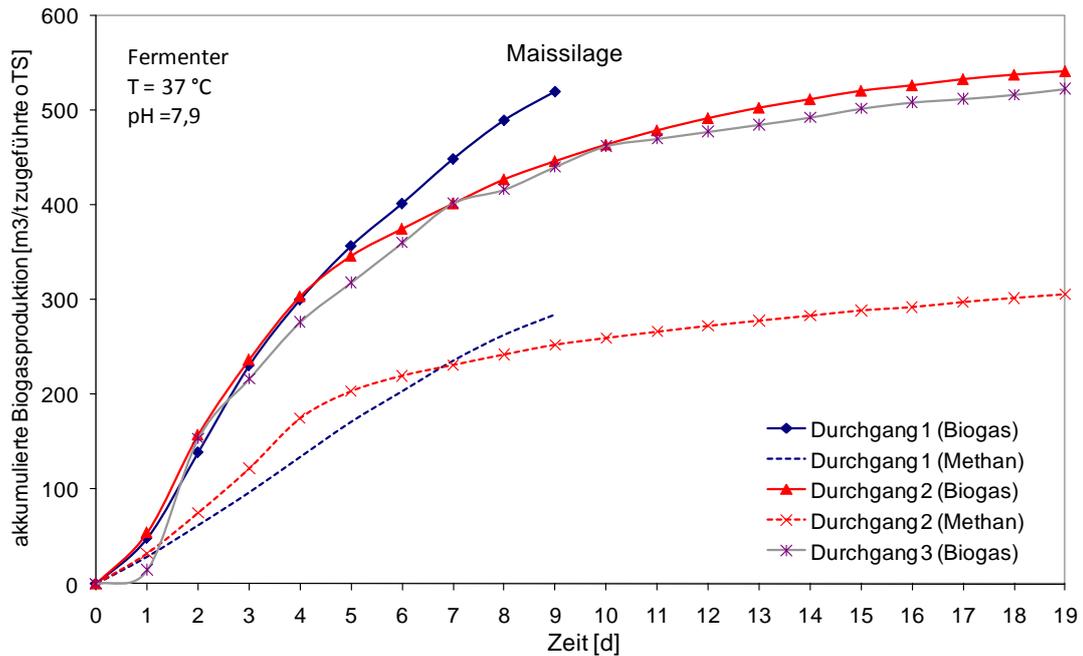
Es ist zu erkennen, dass die Silage-Proben einen Gasbildungsverlauf mit einer kleineren lag-Phase (Verzögerungsphase, in der nicht viel Gas gebildet wird) zeigen.

Im Vergleich zu anderen Kosubstraten hat die Vergärung mehr als 15 Tage gedauert. Der Großteil der Gasbildung erfolgte bei den meisten Proben (Gülle, Fettschlamm) in den ersten 5 – 7 Tagen, danach entwickelte sich stetig weniger Gas.

Der Vergleich zwischen den Batch-Versuchen in Emden und Wittmund ergab ähnliche Ergebnisse (ca. 500 m<sup>3</sup> Biogas/t zugeführte oTS, siehe Abb. 3.12). Die Zusammensetzungen der Proben für die Durchgänge sind identisch (ca. 40 % Edelgülle, 58 % Gülle, 2 % Maissilage) aber die zugeführten Mengen an oTS sind verschieden (siehe Tabelle 3.6). Die Summenkurve (Abb. 3.12) zeigt, dass die Abbaugeschwindigkeit und die pro oTS produzierte Biogasmenge der verschiedenen Durchgänge sehr ähnlich sind, obwohl sie in unterschiedlichen Laborreaktoren ermittelt wurden (Emden und Wittmund).



**Abb. 3.11.** Tägliche Biogasproduktion (umgerechnet auf 0 °C, 1.013 mbar) für die Maissilage beim Batch-Verfahren. Die durchgezogenen Linien dienen der übersichtlichen Darstellung und verknüpfen die Messwerte.



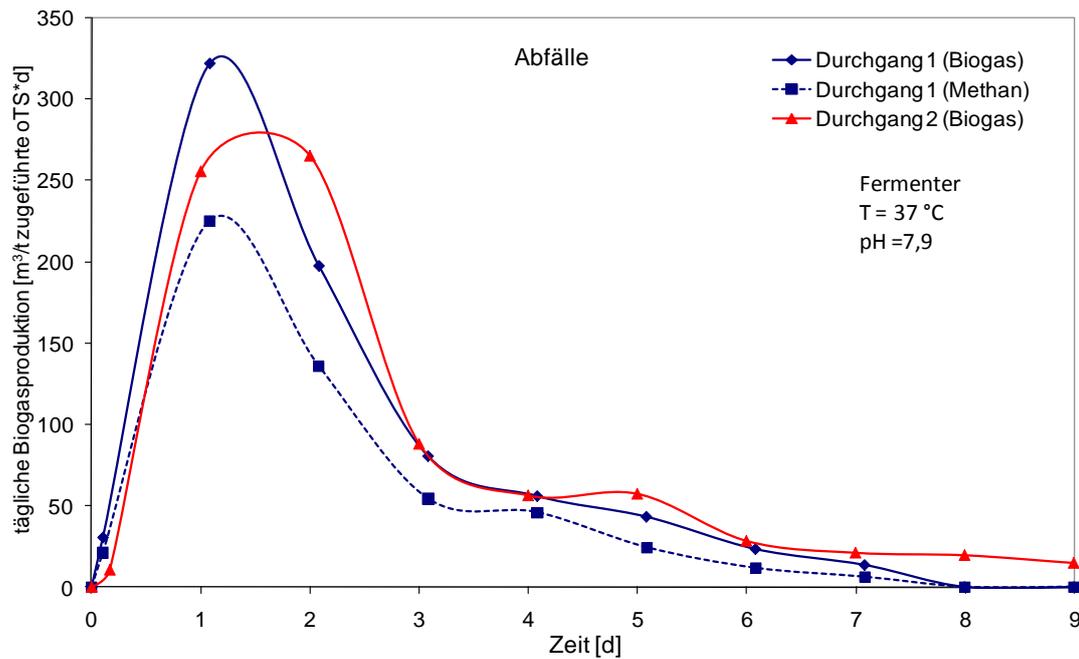
**Abb. 3.12.** Summenkurve der Biogasproduktion (umgerechnet auf 0 °C, 1.013 mbar) für drei Durchgänge für die Maissilage beim Batch-Verfahren. % TS Maissilage: Durchgang 1 (31,8 %), Durchgang 2 (67,3 %), Durchgang 3 (100%). Die durchgezogenen Linien dienen der übersichtlichen Darstellung und verknüpfen die Messwerte.

**3.2.3.5 Abfälle:** Dieses Substrat besteht aus Restabfällen, die aus der Nahrungsmittelindustrie stammen und sich für die Vergärung zur Biogasproduktion verwenden lassen. Dieses Koferment liegt als Feststoff vor. Die Trockenmasse (%TS) beträgt für die normale Verwendung ca. 45 %, wie in der Tabelle 3.7 zu sehen ist. Im Labor wurden die Abfälle mit Gülle vor der Vergärung verdünnt, um eine homogene Verteilung in der Gärflasche zu erreichen. Zwei Durchgänge wurden mit diesem Substrat durchgeführt (siehe Abb. 3.13).

**Tabelle 3.7.** Eigenschaften der verwendeten Abfälle.

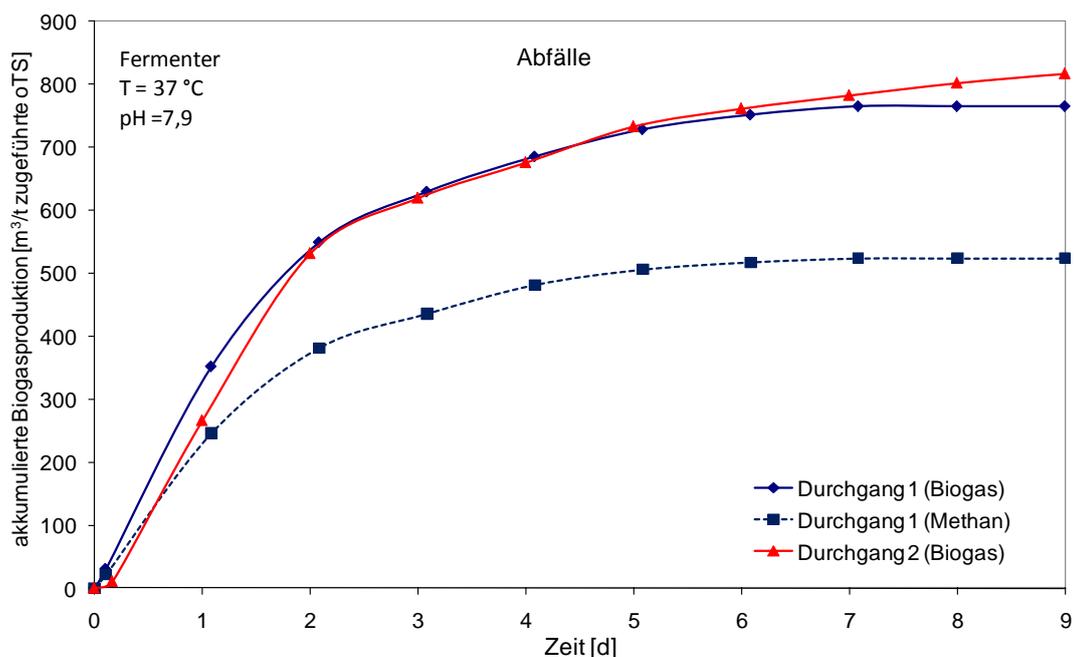
	Durchgang 1	Durchgang 2
TS (%)	43,6	43,6
oTS (% TS)	65,4	65,4
N-Gesamt (% TS)	2,0*	2,0*
NH <sub>4</sub> -N (% TS)	0,5*	0,5*
pH-Wert	4,5	4,5
Zugabe (g)	5	10
zugeführte oTS (g)	1,43	2,86
Reaktorvolumen (L)	1	1

\* aus Literatur [FNR e.V., 2006]



**Abb. 3.13.** Tägliche Biogasproduktion (umgerechnet auf 0 °C, 1.013 mbar) für die Abfälle beim Batch-Verfahren. Die durchgezogenen Linien dienen der übersichtlichen Darstellung und verknüpfen die Messwerte.

Die Grafik zeigt einen relativ schnellen Verlauf der Biogasproduktion. Trotzdem ist die Abnahme nicht so schnell wie bei dem Fettschlamm: Das bedeutet, dass eine Fraktion des Substrates schwer abbaubar ist. Der Biogasertrag über den gesamten Messzeitraum liegt mit ca. 800 m<sup>3</sup>/t oTS deutlich über den angegebenen Werten für solche Substrate (150 – 600 m<sup>3</sup>/t oTS für Marktabfälle) [FNR e.V., 2006]. Der Großteil des Biogases sollte von Fettabfällen generiert werden, weil die Methankonzentration am Ende der Vergärung sehr hoch ist, siehe Abb. 3.14.



**Abb. 3.14.** Summenkurve der Biogasproduktion (umgerechnet auf 0 °C, 1.013 mbar) für die Abfälle beim Batch-Verfahren. Menge aus Abfällen; Durchgang 1: 5 g; Durchgang 2: 10 g. Die durchgezogenen Linien dienen der übersichtlichen Darstellung und verknüpfen die Messwerte.

Die Biogaszusammensetzung über den gesamten Messzeitraum (68,5 % Methan, 31,5 % Kohlendioxid) lag unter dem üblichen Bereich für Substrate mit höheren Lipidgehalt (60 – 70 %, [FNR e.V., 2006]). Der Biogasertrag und Methankonzentration für dieses Substrat hängt stark von der Herkunft ab [Griehl *et al.*, 2006]. Deswegen können die Werte stark schwanken.

### 3.2.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Batch-Versuche

In der Tabelle 3.8 sind die durchschnittlichen Ergebnisse für die untersuchten Substrate dargestellt. Die eingesetzten Substrate unterscheiden sich hinsichtlich der Biogasausbeute und der Verläufe der Biogas-Summenkurven teilweise deutlich voneinander. Einige Substrate werden relativ schnell (Fettschlamm und Gülle) und andere (Krabbenfleisch und Maissilage) langsamer abgebaut. Desweiteren kann bei der Lagerung der frischen Proben bis zum Versuchsbeginn auch eine Veränderung erfolgen. Damit ist das Einfrieren ein geeignetes Verfahren, um über einen langen Zeitraum hinweg einheitliches Probenmaterial zu gewährleisten. Die Vergärungszeit wurde als die Zeit, in der über 90 % des Biogases gebildet wurden, definiert.

**Tabelle 3.8.** Zusammenfassung der Ergebnisse beim Batch-Verfahren.

Substrat	Biogasertrag (m <sup>3</sup> /t oTS)		Methan (%)		Vergärungszeit (d)
	Labor <sup>1</sup>	Literatur <sup>2</sup>	Labor <sup>1</sup>	Literatur <sup>2</sup>	
Gülle	147	200 – 500	62,4	60	7
Krabbenfleisch	562	n.a.	60,1	n. a.	9
Fettschlamm	740	700	63,0	60 – 72	5
Maissilage	540	450 – 700	56,0	50 – 55	15 – 17
Abfälle	800	150 – 600	68,5	58 – 65	7 – 9

<sup>1</sup> Durchschnitt der Durchgänge; <sup>2</sup> Werte aus FNR e.V. (2006).

Die hier genannten Biogas- und Methanausbeuten liegen im mittleren Bereich der Literaturangaben (Tab. 3.8). Die geringste Biogasausbeute wird mit Rindergülle erzielt. Das ist plausibel, da hier zuvor eine lange Lagerung auf dem Bauernhof erfolgte, in der ein Teil der oTS schon abgebaut wurde.

Es gibt keine Literaturwerte für die homogenisierte Krabbenfleischlösung als Vergleich. Trotzdem fallen die Werte in den Bereich anderer Substrate aus der Agrarindustrie [FNR e.V., 2006]. Für Obstschlempe beträgt der Biogasertrag z. B. zwischen 350 – 650 m<sup>3</sup>/t oTS.

Der Unterschied zwischen den beiden doppelt durchgeführten Versuchen für die verschiedenen Substrate blieben unter 10 % (siehe z. B. Abb. 3.7 und 3.9). Helffrich *et al.* 2003 beobachteten bei verschiedenen Batch-Systemen einen Variationskoeffizienten von ca. 10 %, d. h., dass die experimentelle Ungenauigkeit ca. 10% beträgt.

### 3.2.5 Einfluss der Durchmischung und Zusammensetzung des Batch-Ansatzes

Die vorhergehenden Batch-Versuche wurden ohne mechanisches Rühren (Durchmischung) in der Gärflasche durchgeführt. Ferner bestanden die Batch-Ansätze aus einer Mischung aus frischer Edulgülle und Gülle. Deswegen wurden mehrere Versuche ausgeführt, um den Einfluss dieser Faktoren auf den anaeroben

Prozess zu untersuchen, zumal in dem kontinuierlichen Reaktor eine Durchmischung erfolgte. Zwei Kosubstrate wurden für diese Untersuchung ausgewählt, Fettschlamm und Maissilage.

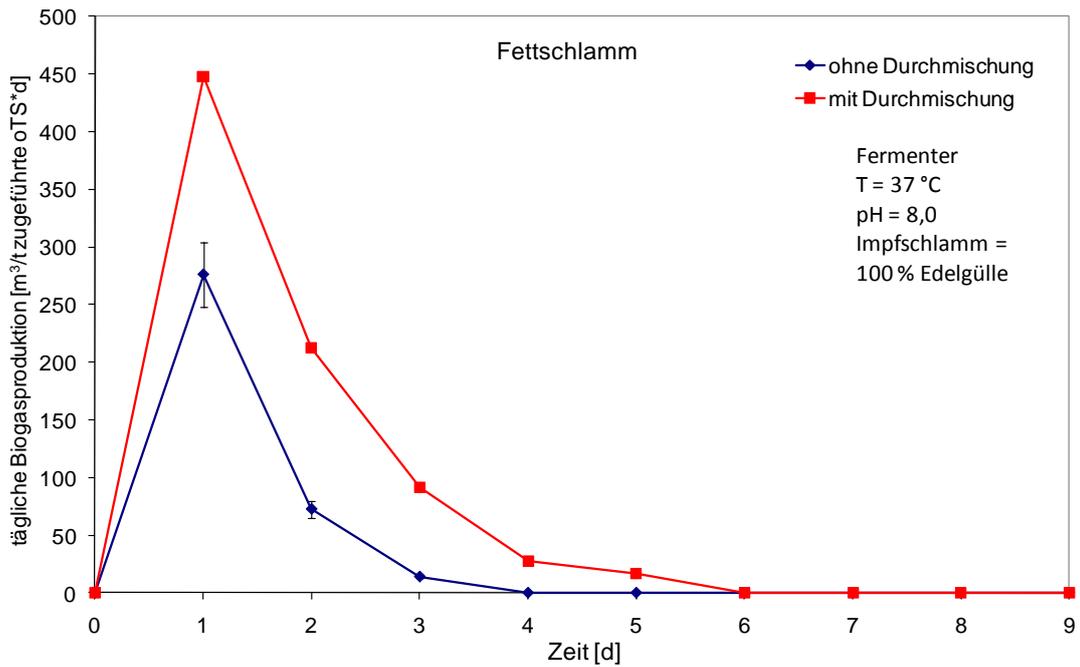
**3.2.5.1 Einfluss der Durchmischung:** Die Vorbereitung zu den Batch-Versuchen wurde, wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, durchgeführt. In diesem Fall wurde 100 % frische Edulgülle als Impfschlamm (Inokolum) für die Batch-Versuche eingesetzt. Es wurden parallel Versuche mit und ohne Rühren durchgeführt. Die Durchmischung wurde mittels Magnetrührer realisiert. Die Tabelle 3.9 zeigt die Batch-Ansätze für diese Experimente.

**Tabelle 3.9.** Ansätze für die Batch-Versuche mit 100 % Edulgülle und mit/ohne Durchmischung.

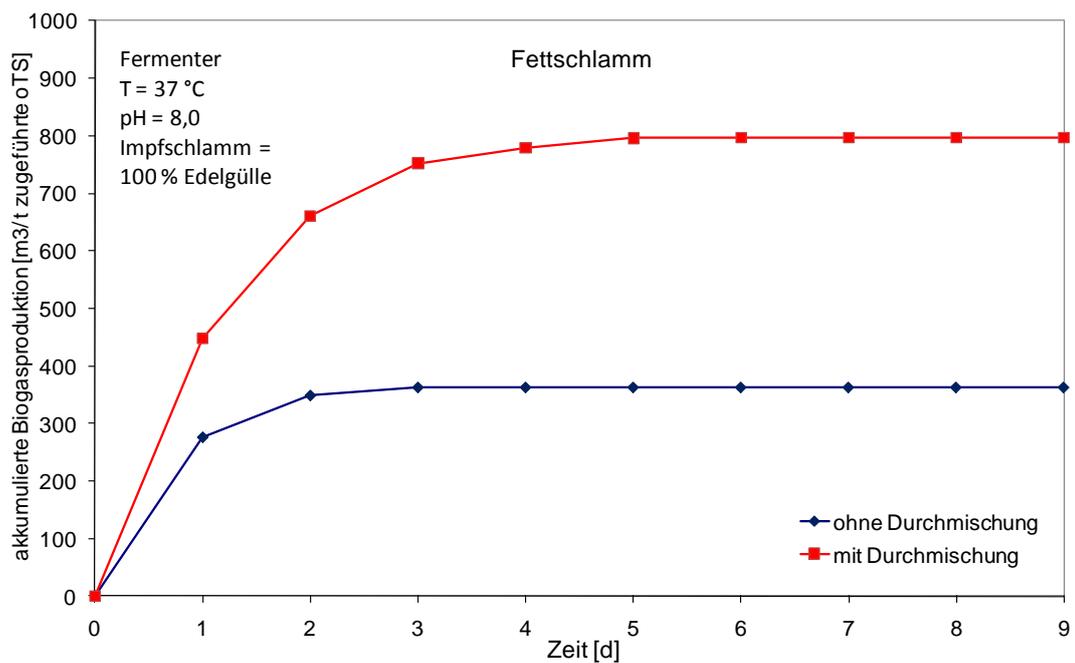
Probe	Impfschlamm (ml)	Kosubstrate (ml)	Volumen (Flsgk.) (ml)	Durchmischung
Nullprobe	390	-	400 <sup>+</sup>	Ja
Nullprobe	390	-	400 <sup>+</sup>	Nein
Fettschlamm	390	10	400	Ja
Fettschlamm	390	10	400	Nein
Maissilage	390	5*	400	Ja
Maissilage	390	5*	400	Nein

\* Angabe in Gramm; <sup>+</sup> komplettiert mit Wasser.

Die entsprechenden experimentellen Kurven für Fettschlamm und Maissilage sind in Abb. 3.15 und 3.16 dargestellt. Die Gesamtmenge an Biogas wurde nach 7 Tagen für beide Substrate ermittelt. In dem Fall mit Durchmischung lag der Biogasertrag für Fettschlamm und Maissilage mit 700 und 405 m<sup>3</sup>/t zugeführte oTS, etwas unter dem normalen Bereich (740 bzw. 530 m<sup>3</sup>/t oTS). Dagegen lag der Biogasertrag für die Gärf Flaschen ohne Durchmischung niedriger als die zu erwartenden Werte. Diese Verminderung betrug 50 % für Fettschlamm und 60 % für Maissilage. Es ist anzunehmen, dass die Bakterien in den Gärf Flaschen, die nicht gerührt wurden, keinen ausreichenden Kontakt zum Substrat hatten. Die Konsequenz für den anaeroben Prozess ist eine Verringerung der abgebauten Substratmenge, d. h. die Biogasausbeuten sind geringer. Dagegen zeigten die Gärf Flaschen mit Durchmischung eine ausreichende Vergärung des Substrates.

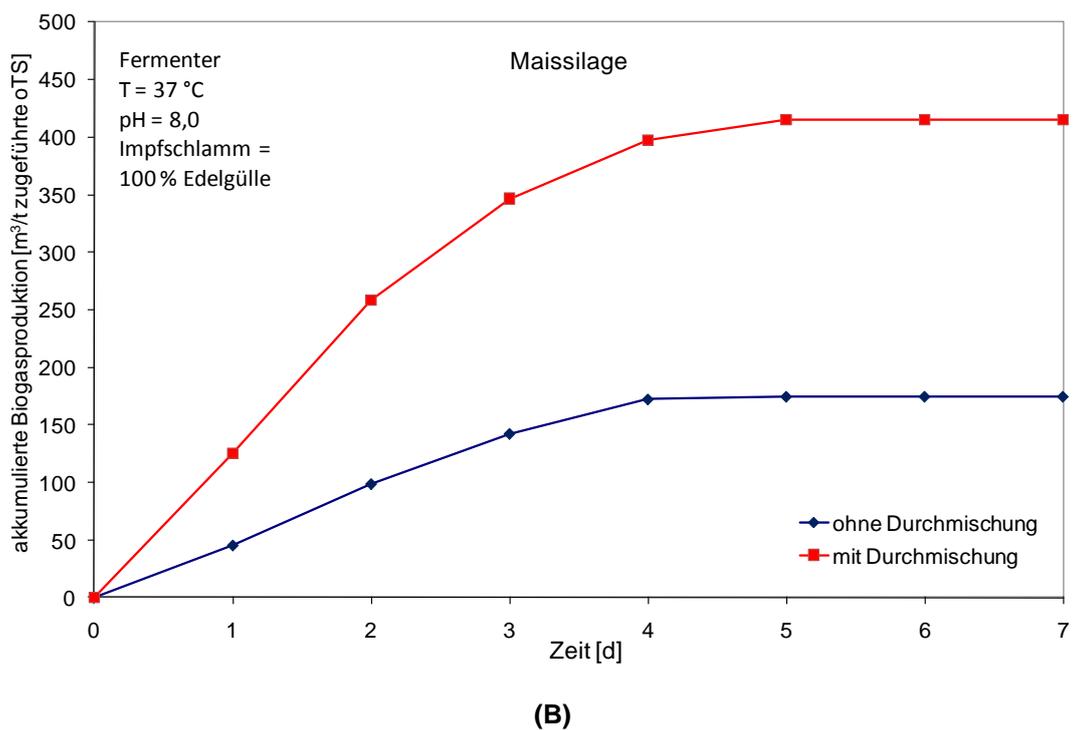
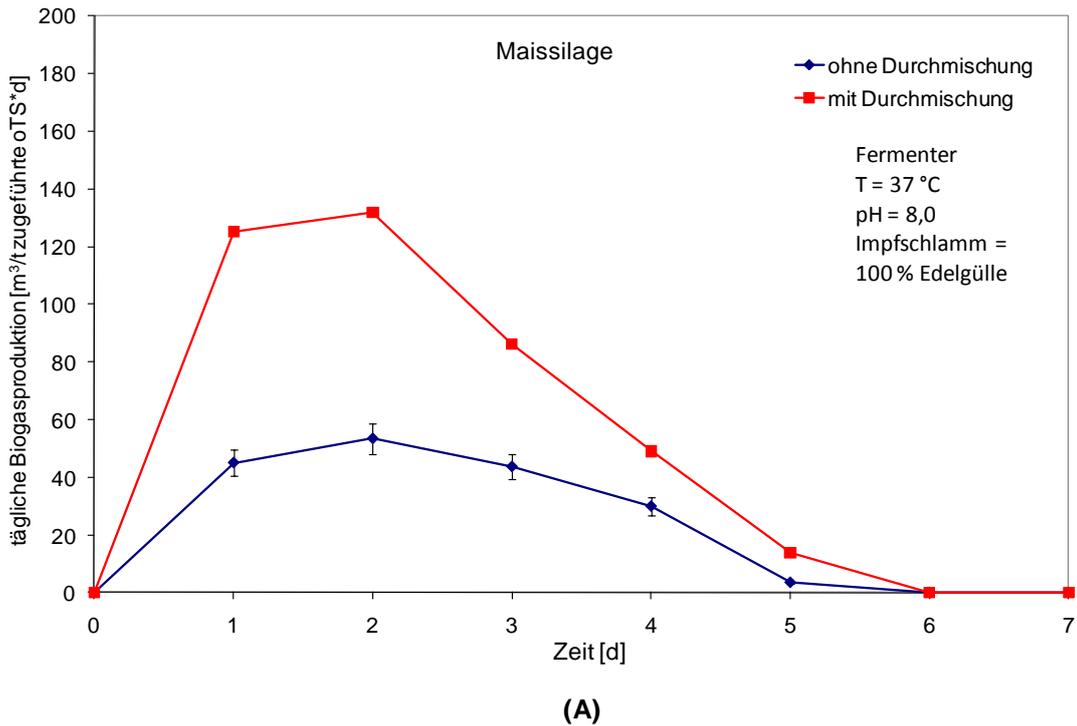


(A)



(B)

**Abb. 3.15.** Tägliche Biogasrate (A) und akkumulierte Biogasproduktion (B) (umgerechnet auf 0°C, 1.013 mbar) des Fettschlamms ohne/mit Durchmischung. Der Impfschlamm bestand aus 100 % frischer Edelgülle. Die durchgezogenen Linien dienen der übersichtlichen Darstellung und verknüpfen die Messwerte.



**Abb. 3.16.** Tägliche Biogasrate (A) und akkumulierte Biogasproduktion (B) (umgerechnet auf 0°C, 1.013 mbar) der Maissilage ohne/mit Durchmischung. Der Impfschlamm bestand aus 100 % frischer Edelgülle. Die durchgezogenen Linien dienen der übersichtlichen Darstellung und verknüpfen die Messwerte.

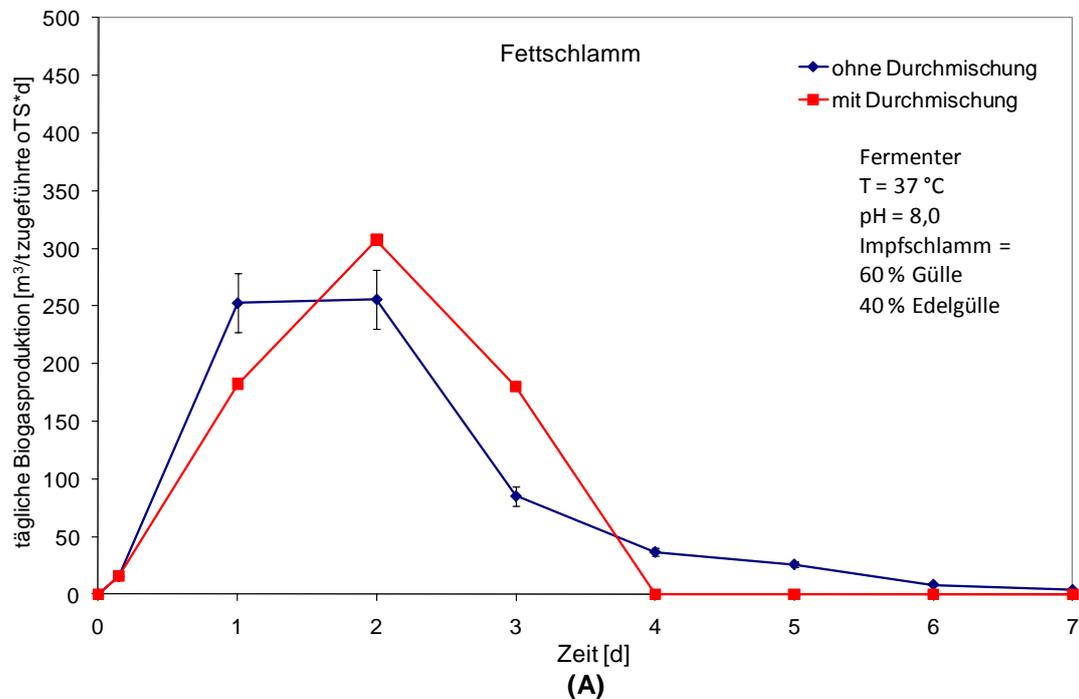
**3.2.5.2 Einfluss des Impfschlamm:** In diesem Fall wurden anderer Ansatz für die Batch-Versuche eingesetzt. Der Ansatz bestand aus einer Mischung aus frischer Edulgülle und gesiebter Gülle als Impfschlamm. Eine Reihe von Gärfラスchen wurde nicht gerührt, die anderen wurden kontinuierlich mittels eines Magnetrührers durchmisch. Die Tabelle 3.10 zeigt die Batch-Ansätze für diese Experimenten.

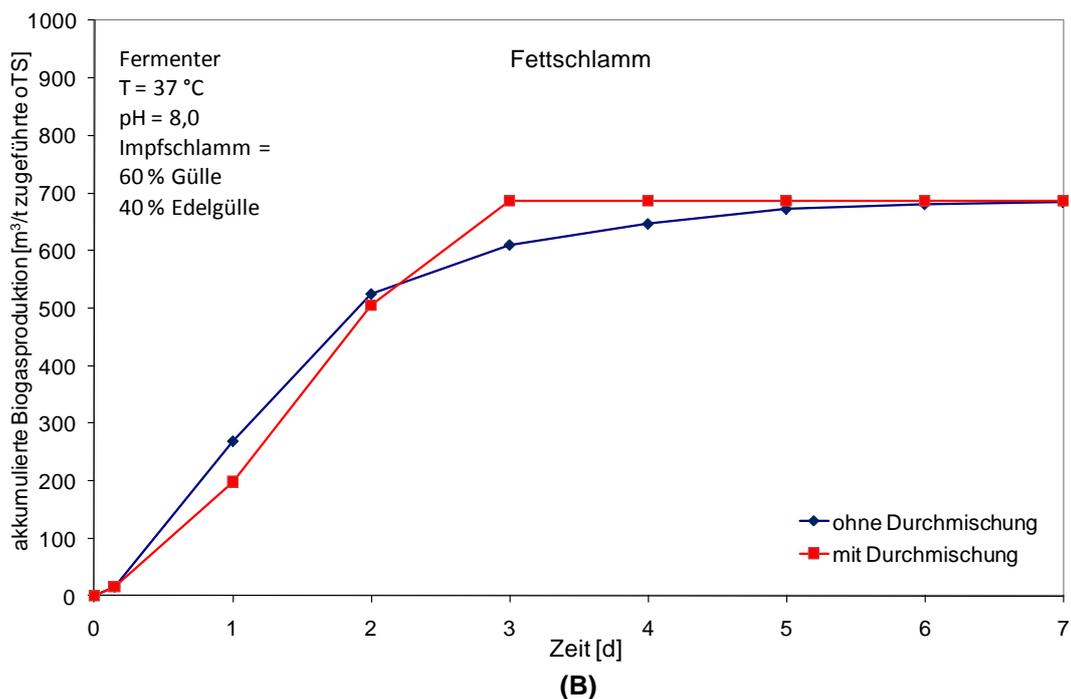
**Tabelle 3.10.** Ansätze für die Batch-Versuche mit 40 % Edulgülle, 60% Gülle und mit/ohne Durchmischung.

Probe	Edulgülle (ml)	Gülle (ml)	Kosubstrate (ml)	Volumen (Flsgk.) (ml)	Durchmischung
Nullprobe	160	240	-	410 <sup>+</sup>	Ja
Nullprobe	160	240	-	410 <sup>+</sup>	Nein
Fettschlamm	160	240	10	410	Ja
Fettschlamm	160	240	10	410	Nein
Maissilage	160	240	5*	410	Ja
Maissilage	160	240	5*	410	Nein

\* Angabe in Gramm; <sup>+</sup> komplettiert mit Wasser.

Bei der Durchführung der Gärversuche ergaben sich die in Abb. 3.17 und 3.18 dargestellten Verhalten. Es ist zu sehen, dass die Fettschlamm- und Silage-Proben einen sehr ähnlichen Gasbildungsverlauf mit/ohne Durchmischung zeigen.

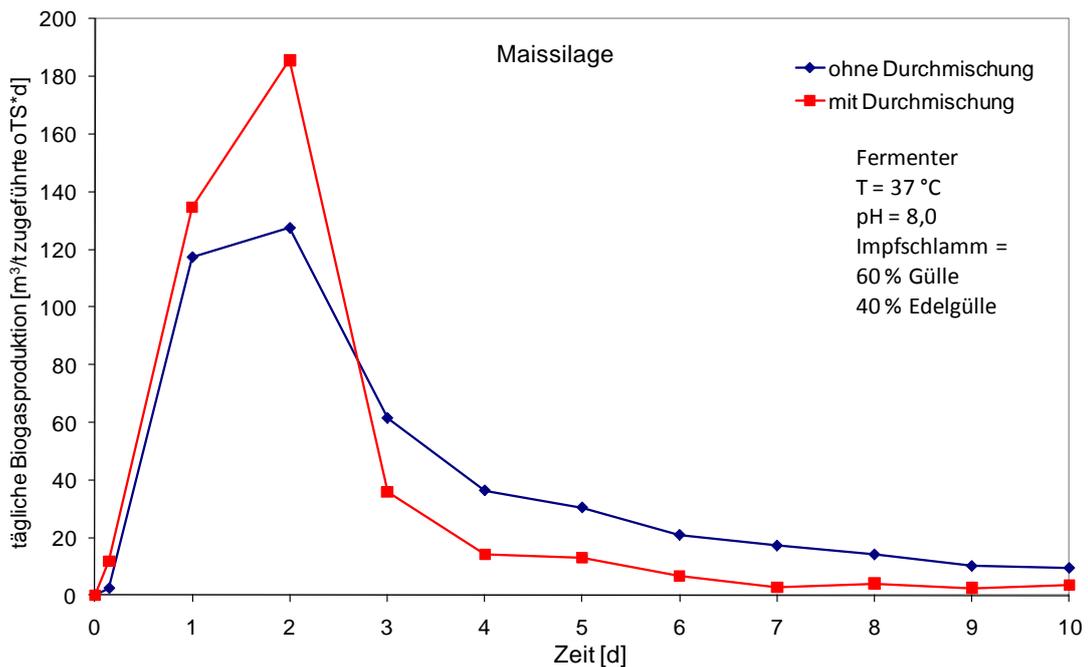




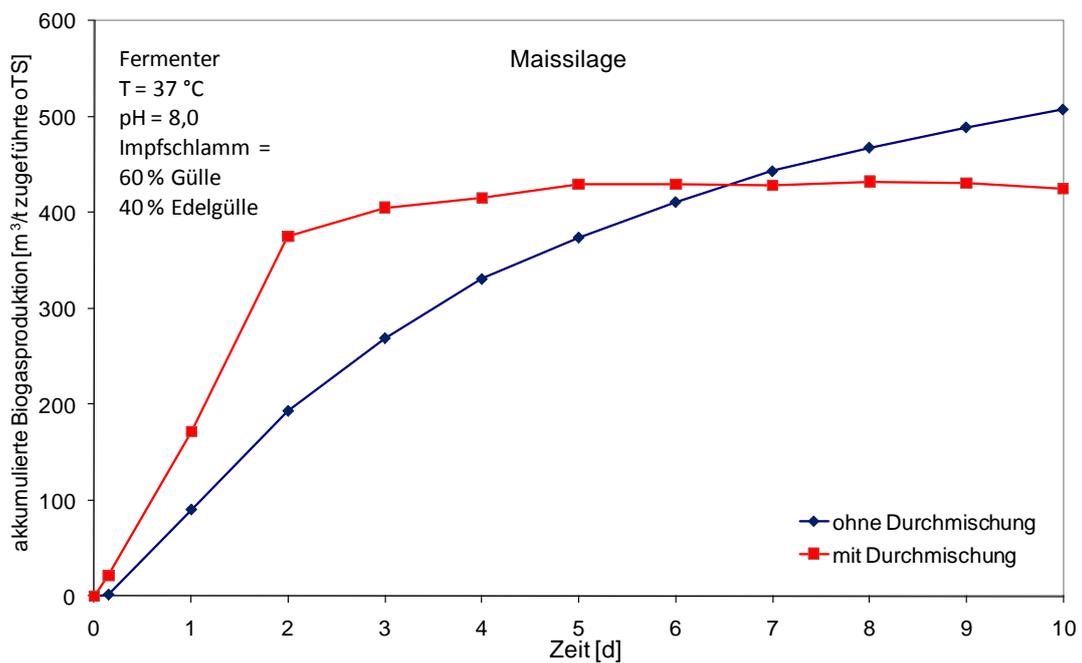
**Abb. 3.17.** Tägliche Biogasrate (A) und akkumulierte Biogasproduktion (B) (umgerechnet auf 0°C, 1.013 mbar) des Fettschlamms ohne/mit Durchmischung. Der Impfschlamm bestand aus 40 % frischer Edelgülle und 60 % Gülle. Die durchgezogenen Linien dienen der übersichtlichen Darstellung und verknüpfen die Messwerte.

Im Vergleich zum Ansatz mit 100 % Edelgülle hatte die Durchmischung keinen großen Einfluss. Der Großteil der Gasbildung erfolgte bei den zwei Kosubstraten, in den ersten 5 Tagen, danach entwickelte sich stetig weniger Gas.

Die Summenkurven zeigen, dass der Abbau der Kosubstrate ohne Durchmischung sehr ähnlich zu der mit Durchmischung ist. Der Vergleich zwischen den Biogaserträgen mit 100 % Edelgülle als Impfschlamm und der Mischung aus Edelgülle und Gülle ergab ähnliche Ergebnisse, ca. 700 und 450 m<sup>3</sup> Biogas/t zugeführte oTS für den Fettschlamm und die Maissilage. Trotzdem sind die Biogasraten geringer im Vergleich zu dem Fall mit 100 % Edelgülle mit Durchmischung. Das deutet darauf hin, dass die aktive Biomasse (anaerobe Bakterien) vorwiegend aus der Edelgülle kommt. Je geringer der Anteil der Edelgülle in der Gärflasche ist, desto langsamer erfolgte die Vergärung. Der Trockensubstanzgehalt der Gülle ist sehr gering (1,8 % TS), so dass der Anteil der Bakterien in der Gülle vernachlässigbar im Vergleich zur Edelgülle ist. Die zusätzliche Gülle erhöht die Flüssigkeitsmenge in der Gärflasche, daher sind die Viskosität und Dichte im Reaktor nicht so hoch im Vergleich zur frischen Edelgülle. Die Wirkung ist eine Verbesserung des Kontakts zwischen den Substraten und den Bakterien. Die Konsequenz ist eine Verkleinerung des Einflusses der Durchmischung. Für die Maissilage könnte der Einfluss der Durchmischung groß sein, weil die Partikelgröße groß ist und auch ihre Eigenschaften (z. B. Schwimmfähigkeit) anders sind. Deswegen wurden die verschiedenen Durchgänge mit geringeren Mengen an Substrat durchgeführt, um diese Wirkung zu minimieren.



(A)



(B)

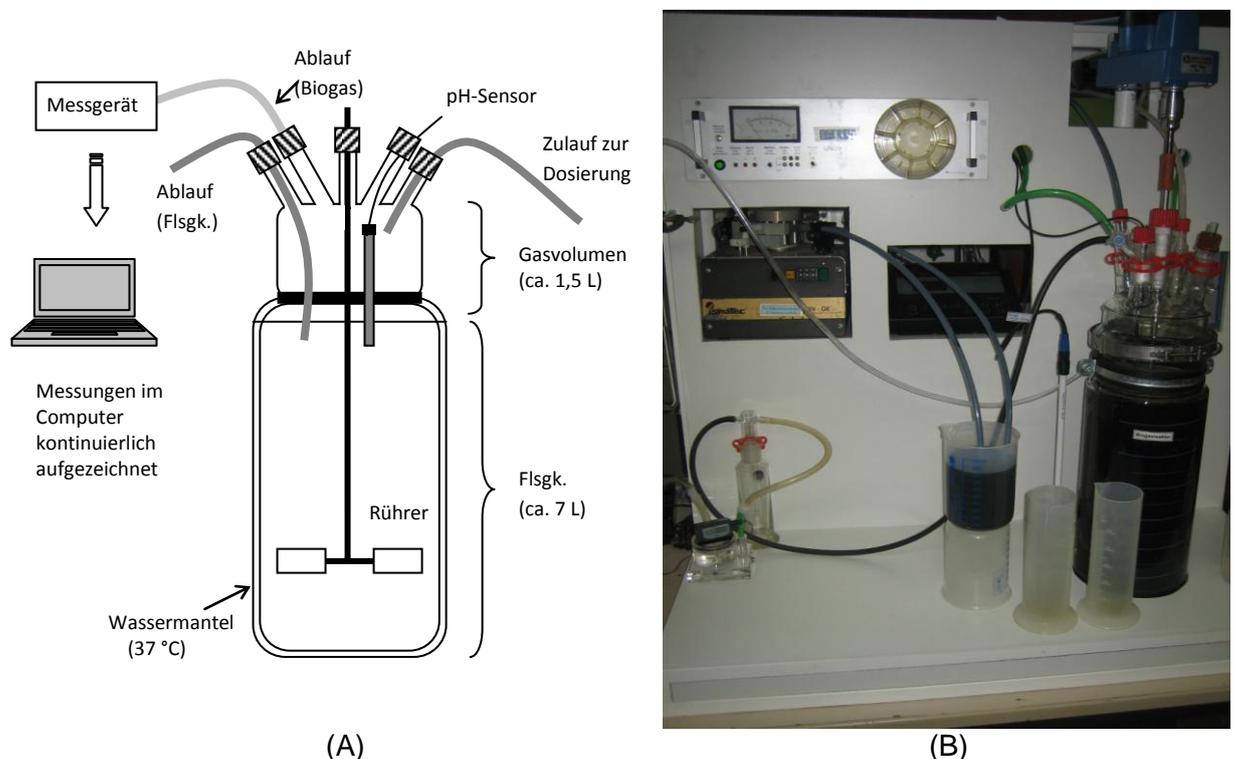
**Abb. 3.18.** Tägliche Biogasrate (A) und akkumulierte Biogasproduktion (B) (umgerechnet auf 0°C, 1.013 mbar) der Maissilage ohne/mit Durchmischung. Der Impfschlamm bestand aus 40 % frischer Edelgülle und 60 % Gülle. Die durchgezogenen Linien dienen der übersichtlichen Darstellung und verknüpfen die Messwerte.

### 3.3 Kontinuierlicher Reaktor

#### 3.3.1 Versuchsaufbau und Durchführung

Bei dieser Laborbiogasanlage handelte es sich um einen doppelwandigen Glasreaktor mit einem Flüssigkeitsvolumen von 7 Litern (Gasvolumen ca. 1,5 L) (siehe Abb. 3.19). Der Reaktor wurde bei einer Temperatur von 37 °C (mesophiles Verfahren) betrieben. Die Durchmischung des Reaktorinhaltes wurde mit einem Stahlrührer gewährleistet (60 rev/min). Der Zulauf und der Ablauf des Reaktors erfolgten durch eine Schlauchpumpe ( $Q = 250 \text{ ml/min}$ ). Es handelte sich somit um eine semi-kontinuierliche Vergärung im Reaktor.

Während des Versuches wurden die Temperatur und der pH-Wert des Reaktorinhaltes periodisch gemessen und jeweils vor der Zugabe notiert. Außerdem wurde täglich der pH-Wert des zugeführten Substrates, sowie des Ablaufes des Reaktors gemessen. Ferner wurde die Biogasrate gemessen. Dazu wurde ein Milligascounter der Firma Ritter (Geräte-Nr. 0.522.39B) verwendet.



**Abb. 3.19.** (A) Schematische Darstellung und (B) Foto der kontinuierlich betriebenen Laboranlage.

Die Messung der Biogasrate erfolgte kontinuierlich und wurde mit einem Rechner aufgezeichnet. Der Methan-Gehalt des Biogases wurde täglich vor der Zugabe durch das Methanmessgerät UNOR 6N der Firma Maihak AG Hamburg (Geräte-Nr. 796631) gemessen.

Zum Versuchsstart wurde der Reaktor auf bis ca. 7 L. mit Impfschlamm aufgefüllt und eine Woche betrieben, um den mesophillen Prozess zu stabilisieren. Anschließend begann die tägliche Beschickung mit den jeweiligen Testsubstraten.

Tabelle 3.11 zeigt die verschiedenen Versuchsläufe mit den Angaben zur Substratzugabe (Zusammensetzung, Menge) und durchschnittlichen hydraulischen Verweilzeiten (HVZ) im Reaktor. Die Belastungsrate, die die täglich zugeführte oTS auf das Fermentervolumen bezieht, wird ebenfalls dargestellt. Die Werte liegen im Bereich der normalen Belastungsraten für Biogasanlagen (ca. 2,5 kg oTS/m<sup>3</sup> Reaktor; Schöen, 2009), um den Prozess nicht aufgrund der Substratlimitierung oder Substrathemmung zu stören.

**Tabelle 3.11.** Angaben über die Zudosierung der Substrate bei den Versuchen im kontinuierlichen Reaktor, HVZ = hydraulische Verweilzeit.

Durchgang	Volumen (L)	Komposition (%)	HVZ (d)	Belastungsrate (kg oTS/m <sup>3</sup> d)	Frequenz der Dosierung	Reaktorvolumen (Flsgk.) (L)
1	0,25	100 % Gülle	28	0,79	1/Tag	7,0
2	0,50	50 % Gülle 50 % Krabbenfleischlösung	14	1,65	1/Tag	7,0
3	0,50	100 % Krabbenfleischlösung	14	2,70	1/Tag	7,0
4	0,15	100 % Fettschlamm	46	1,12	1/2 Tage	7,0
5	0,30	15 % Abfälle 85 % Gülle	23	0,77	1/3 Tage	7,0

**a) Als Animpfmaterial** diente die gesiebte "Edelgülle" aus der Biogasanlage in Wittmund. Der kontinuierliche Reaktor wurde mit diesem Animpfmaterial befüllt und nach der ersten Zugabe des Animpfmaterials für den ersten Betrieb nicht entleert, sondern ohne Füttern mindestens 5 Tage lang vor dem nächsten Durchgang betrieben.

**b) Substrat:** Die Tabelle 3.11 zeigt die Substrat-Mischungen, die zur Dosierung in den Reaktor verwendet wurden. Nachfolgend werden die verschiedenen Substrate beschrieben:

- **Gülle:** Bei dem kontinuierlichen Reaktor wurde die Rohgülle aus Wittmund im Vorfeld gesiebt (0,315 mm), um Probleme mit dem Fütterungssystem (Schlauchpumpe) des Reaktors zu vermeiden. Dies gilt für alle Versuche im Reaktor.

- **Krabbenfleischlösung:** Es wurde die gleiche Krabbenfleischlösung, die bei den Batch-Versuchen verwendet wurde, untersucht.

- **Maissilage:** Wegen Problemen bei der Zudosierung (Transport durch Schlauchpumpe in Reaktor) konnte die Maissilage nicht als Kosubstrat im kontinuierlichen Verfahren untersucht werden.

- **Fettschlamm:** Dieses Koferment hat eine flüssige Konsistenz und lässt sich pumpen, deswegen war keine Vorbereitung erforderlich.

- **Abfälle:** Dieses Koferment bestand aus sehr kleinen Partikeln. Trotzdem muss es mit einem flüssigen Substrat verdünnt werden. Dazu wurde eine Mischung aus Gülle und Abfällen vor jeder Dosierung zubereitet (Tabelle 3.11).

Für den Vergleich mit der Simulation wurden die experimentellen Daten in m<sup>3</sup>/d und m<sup>3</sup> bzw. die Biogasproduktion und die Biogasausbeute umgerechnet, um beide

Ergebnisse in einer grafischen Darstellung darzustellen. Der Reaktor wurde jeden Tag um 14:00 h mit neuem Substrat gefüttert, so dass sich eine kontinuierliche und homogene Biogasproduktion einstellte, d. h. eine konstante Biogasausbeute pro Tag. Die Versuchsdauer betrug ungefähr 2 Wochen für jeden Durchgang oder bis ein stationärer Zustand erhalten wurde. Der stationäre Zustand hatte sich eingestellt, wenn der Biogasverlauf nach der täglichen Dosierung konstant ist.

### 3.3.2 Versuche mit Gülle

Mit der gesiebten Gülle als Substrat wurde ein Durchgang durchgeführt. Im Vergleich zu der Gülle in den Batch-Versuchen besitzt sie praktisch keine Grassilage, um Probleme mit der Schlauchpumpe zu vermeiden. Deswegen wurde angenommen, dass sie hauptsächlich aus Proteinen (Urin und Kot) besteht. Die Zugabe betrug ungefähr 3,6 % des Reaktorvolumens (7 L).

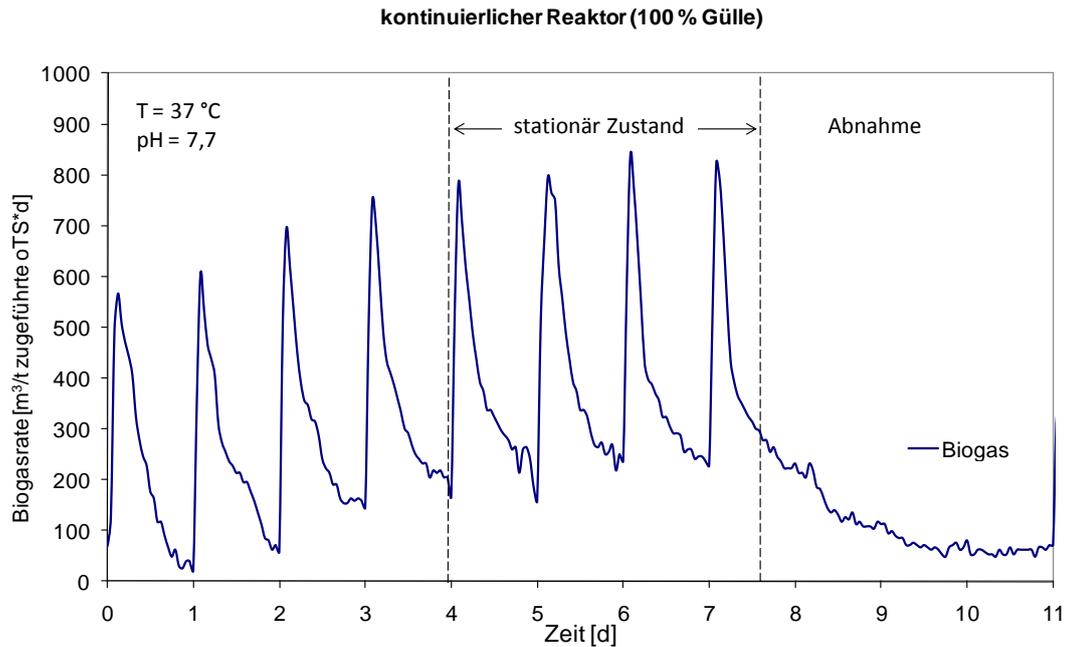
Die Tabelle 3.12 fasst die Charakterisierung des Zulaufs mit den entsprechenden Daten der Biogasproduktion im stationären Zustand zusammen. In Abb. 3.20 ist der zeitliche Verlauf der Biogasrate aus der Gülle dargestellt. Der anaerobe Prozess erzielte einen stationären Zustand (konstante Biogasausbeute  $2,07 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{d}$  bzw.  $2,07 \text{ L/d}$ ) in relativ kurzer Zeit (4 Tage).

**Tabelle 3.12.** Charakterisierung des Zulaufs (100 % Gülle) für den Betrieb des Reaktors sowie Biogasausbeute und pH-Wert bei stationärem Zustand des Reaktors.

	Gülle		Reaktor
TS-Gehalt (gw %)	3,4	Biogasausbeute ( $\text{m}^3/\text{d}$ )	$2,07 \times 10^{-3}$
oTS-Gehalt (% TS)	65,2	Methan (%)	63
N-Gehalt (% TS)	11,2	pH-Wert*	7,7
$\text{NH}_4$ -Gehalt (% TS)	6	zugeführte oTS (g oTS/d)	5,54
V (ml/d)	250		
T (°C)	4		
pH-Wert	8,0		

\* Ablauf des Reaktors

Bei dem Verlauf ist deutlich zu erkennen, dass ein Peak nach der täglichen Zugabe erfolgte. Gleich nach der Dosierung steigt die Biogasproduktion beträchtlich an, dann fiel sie später ab. Es ist anzunehmen, dass ein großer Anteil der Gülle aus leicht abbaubaren Substraten bestand. Die Zusammensetzung des Biogases über den Zeitraum war 63 % Methan und 37 % Kohlendioxid. Am Tag 7 lag die Biogasbeute bei  $2,07 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{d}$ . Beim Batch-Verfahren lag die Methankonzentration bei 65 %. Der pH-Wert erfuhr keine Änderung durch den Gärprozess (bei 7,7 während der 8 Tage).



**Abb. 3.20.** Experimentelle Biogasrate für die Gülle im kontinuierlichen Reaktor.

### 3.3.3 Versuche mit Gülle und Krabbenfleischlösung

Beim zweiten Versuch mit dem kontinuierlichen Reaktor wurden 250 ml Gülle und 250 ml Krabbenfleischlösung zugegeben (7,1 % Reaktorvolumen). Eine Krabbenfleischlösung, deren Eigenschaften in der Tabelle 3.13 dargestellt sind, wurde vorbereitet. Der zeitliche Verlauf der Biogasproduktion ist in Abb. 3.21 dargestellt. Um Probleme mit der Schlaupumpe zu vermeiden, wurde die Gülle mit Wasser verdünnt (auf 1,8 % TS bzw. 0,9 % oTS), um sie mit den Kosubstraten vermischen zu können. Die resultierende Gülle, die in dem Reaktor zusammen mit der Krabbenfleischlösung zudosiert wurde, besaß einen geringeren oTS-Gehalt (ca. 50 % geringerer) als die in Versuch 1 verwendete Gülle (3,6 % TS bzw. 2,2 % oTS) (siehe Tabelle 3.12 und 3.13).

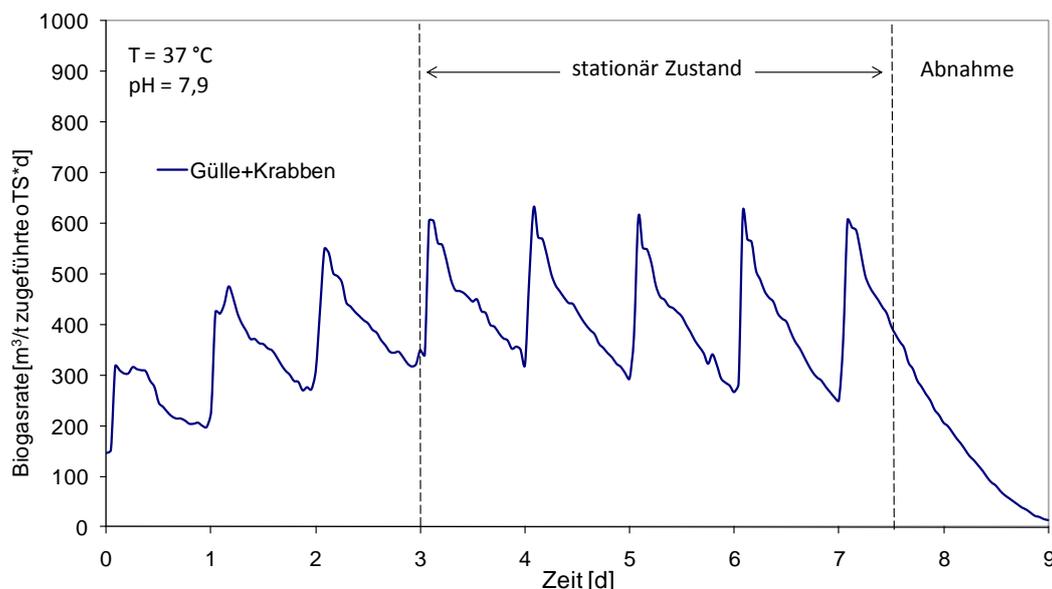
Nach der Dosierung steigt die Biogasrate an, dann sinkt sie bis die nächste Dosierung erfolgt. Ein deutlicher Unterschied zwischen dem Verlauf mit 100 % Gülle und diesem Verlauf mit Kosubstrat ist die Abnahme der Biogasrate nach dem Peak. Mit nur Gülle als Zugabe erfolgte sie schneller als wenn Krabbenfleischlösung zugeführt wurde. Auch in den Batch-Versuchen wurde diese Krabbenfleischlösung untersucht. Sie bestand aus Rohkrabben ohne Schale, die mehrere Monate im Tiefkühlschrank zwischengelagert wurden. Eine Fraktion wurde schnell und die andere langsamer abgebaut. Die Biogasrate nahm hierbei zwischen den Dosierungen nicht so schnell ab wie bei der Gülle. Trotzdem wurde die Biogausausbeute durch die Zugabe mit Krabbenfleischlösung verdoppelt ( $4,49 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{d}$ , 67 % Methan). Der pH-Wert lag bei 7,9 über die gesamte Versuchsdauer. Nach der letzten Dosierung wurde das gesamte Substrat in 2 Tagen abgebaut.

**Tabelle 3.13.** Charakterisierung des Zulaufs (50 % Gülle und 50 % Krabbenfleischlösung) für den Betrieb des Reaktors sowie Biogasausbeute und pH-Wert bei stationärem Zustand des Reaktors.

	Gülle	Krabbenfleisch		Reaktor
TS-Gehalt (gw %)	1,8	5,3	Biogasausbeute (m <sup>3</sup> /d)	4,49 x10 <sup>-3</sup>
oTS-Gehalt (% TS)	49	70,6	Methan (%)	67
N-Gehalt (% TS)	10	11	pH-Wert*	7,9
NH <sub>4</sub> -Gehalt (% TS)	7	7	zugeführte oTS (g oTS/d)	11,56
V (ml/d)	250	250		
T (°C)	4	4		
pH-Wert	8,0	7,0		

\* Ablauf des Reaktors

kontinuierlicher Reaktor (50 % Gülle + 50 % Krabbenfleischlösung)



**Abb. 3.21.** Experimentelle Biogasrate für die Substrat-Mischung aus Gülle und Krabbenfleischlösung im kontinuierlichen Reaktor.

### 3.3.4 Versuche mit Krabbenfleischlösung

Es wurde ein Durchgang im Reaktor mit 100 % Krabbenlösung als Zugabe durchgeführt. Die Eigenschaften dieser Krabbenfleischlösung, für die im Tiefkühlschrank zwischengelagerte Rohkrabben zur Vorbereitung verwendet wurden, sind in der Tabelle 3.14 dargestellt.

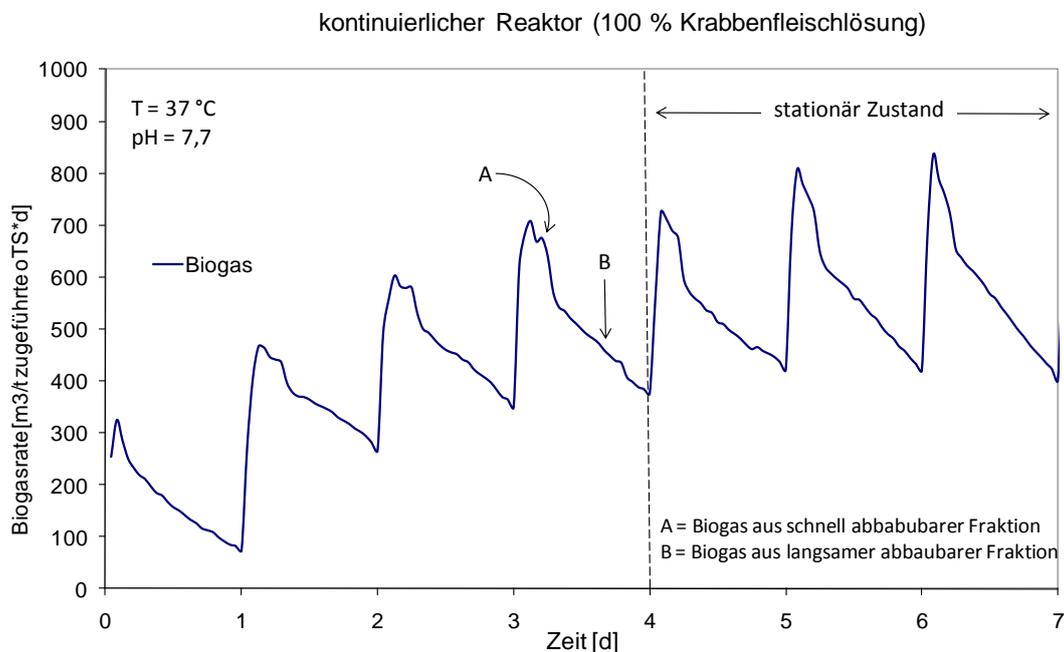
Bei dem Verlauf der Biogasproduktion (Abb. 3.22) kann man deutlich das Verhalten des Abbaus für die Krabbenfleischlösung erkennen. In den ersten Stunden nach der Zudosierung (100% Krabbenfleischlösung) zeigt sich der Peak, der bei schnell abbaubaren Fraktionen generiert wird (A), wie z. B. bei der Gülle. Danach verändert sich die Steigung der Biogasrate und die Biogasproduktion nimmt ab. Trotzdem ist

die Abnahme (B) nicht so stark im Vergleich zum Durchgang mit 100% Gülle, was vermutet lässt, dass eine Fraktion des Krabbenfleisches nicht so schnell abgebaut wurde. Der Durchgang mit 50 % Gülle und 50% Krabbenfleisch zeigte einen ähnlichen zeitlichen Verlauf. Das bestätigt, dass der größte Anteil der Biogasproduktion von der Krabbenfleischlösung erzeugt wurde. Der Abbau erfolgte sehr schnell (2 Tage). Im Batch-Verfahren wurde die Krabbenfleischlösung ungefähr in 10 Tagen abgebaut. Dieser Unterschied erfolgte aufgrund der verschiedenen Konzentrationen von Substrat und aktiver Biomasse und des Verfahrens, da im Reaktor die Durchmischung eine bessere Übertragung des Gases bewirkt.

**Tabelle 3.14.** Charakterisierung des Zulaufs (100 % Krabbenfleischlösung) für den Betrieb des Reaktors sowie Biogasausbeute und pH-Wert bei stationärem Zustand des Reaktors.

Krabbenfleischlösung		Reaktor	
TS-Gehalt (gw %)	4,5	Biogasausbeute (m <sup>3</sup> /d)	10,9 x10 <sup>-3</sup>
oTS-Gehalt (% TS)	84,5	Methan (%)	65
N-Gehalt (% TS)	12	pH-Wert*	7,7
NH <sub>4</sub> -Gehalt (% TS)	9	zugeführte oTS (g oTS/d)	19,01
V (ml/d)	500		
T (°C)	4		
pH-Wert	7,0		

\* Ablauf des Reaktors



**Abb. 3.22.** Experimentelle Biogasrate für die Krabbenfleischlösung im kontinuierlichen Reaktor.

Im Vergleich mit dem Batch-Versuch (60 % Methan) betrug die Methankonzentration in dem Biogas für den kontinuierlichen Reaktor 65 %. Diese Diskrepanz kann an der Vorbereitung der Krabbenfleischlösung liegen, da die

Fraktionen der Krabben nach der Größe und dem Geschlecht variieren können [Altinelataman *et al.*, 2007].

Am Tag 6 lag die Biogasbeute bei  $10,9 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{d}$ . Der pH-Wert erfuhr keine Änderung durch den Gärprozess (Wert bei 7,7 während des gesamten Versuchszeitraums).

### 3.3.5 Versuche mit Fettschlamm

Der Fettschlamm lässt sich einfach pumpen, deswegen wurde ein Durchgang im Reaktor mit 100 % Fettschlamm als Zugabe durchgeführt. Die Dosierung erfolgte jeden zweiten Tag, um den kompletten Abbau des Substrates zwischen den Dosierungen zu ermitteln. Die Eigenschaften dieses Fettschlammes sind in der Tabelle 3.15 dargestellt.

Der zeitliche Verlauf der Biogasproduktion ist in Abb. 3.23 dargestellt. In den ersten Stunden nach der Zudosierung zeigt sich deutlich der Peak, der bei schnell abbaubaren Fraktionen generiert wird, wie z. B. bei der Gülle. Trotzdem ist die Abnahme nicht so stark im Vergleich zur Gülle. Dies deutet darauf hin, dass eine Fraktion des Fettschlammes langsam abgebaut wird.

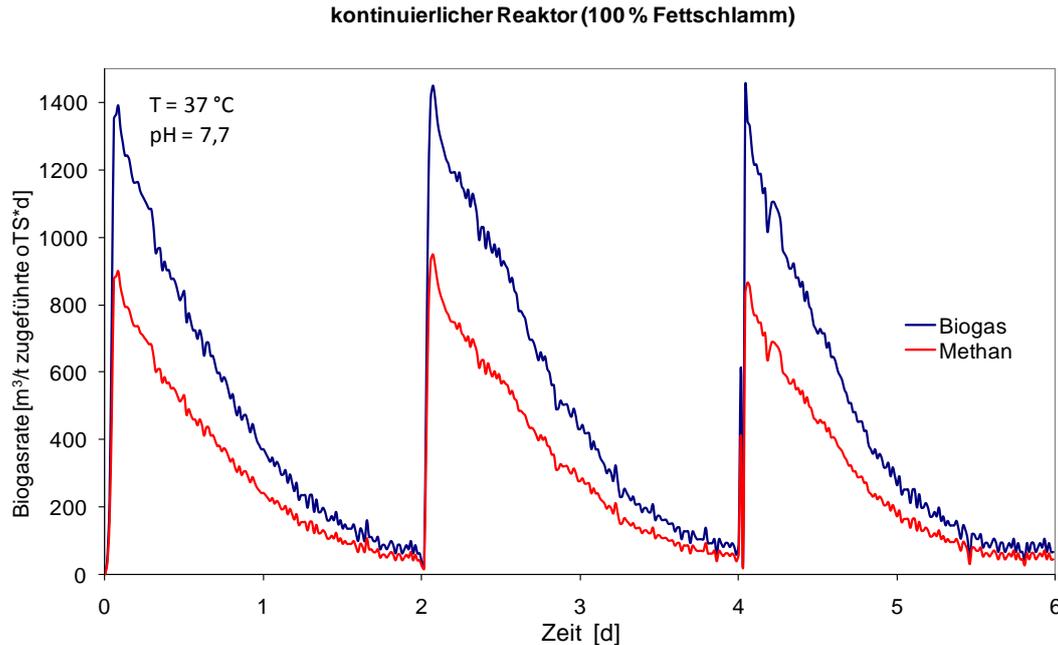
Im Vergleich mit dem Batch-Versuch (63 % Methan) lag die Methankonzentration im Biogas für den kontinuierlichen Reaktor bei 65 %. Diese Diskrepanz kann an die Messmethode liegen, da die Messung im Reaktor mit einem IR-Sensor erfolgte.

**Tabelle 3.15.** Charakterisierung des Zulaufs (100 % Fettschlamm) für den Betrieb des Reaktors sowie Biogausbeute und pH-Wert bei stationärem Zustand des Reaktors.

	Fettschlamm		Reaktor
TS-Gehalt (gw %)	13,46	Biogausbeute ( $\text{m}^3/2 \text{ d}$ )	$3,9 \times 10^{-3}$
oTS-Gehalt (% TS)	78,26	Methan (%)	64
N-Gehalt (% TS)	1,5	pH-Wert*	7,7
NH <sub>4</sub> -Gehalt (% TS)	0,5	zugeführte oTS (g oTS/ 2 d)	15,80
V (ml/d)	150		
T (°C)	4		
pH-Wert	4,5		

\* Ablauf des Reaktors

Das gesamte zugeführte Substrat wurde praktisch in zwei Tagen vergoren. Am Tag 2 lag die Biogasbeute bei  $3,9 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ . Der pH-Wert erfuhr keine Änderung durch den Gärprozess (Wert bei 7,7 während des gesamten Versuchszeitraums).



**Abb. 3.23.** Experimentelle Biogasrate für den Fettschlamm mit einer Dosierung jede 2 Tage im kontinuierlichen Reaktor.

### 3.3.6 Versuche mit Gülle und Abfällen

Bei der Anwendung dieses Kosubstrats treten aufgrund des hohen Trockensubstanzgehaltes (43,6% TS) Probleme auf. Die Abfälle konnten nicht gepumpt werden. Sie bestanden aus kleinen Partikeln, die sehr gut mit flüssigen Substraten gemischt werden konnten. Daher wurde eine Mischung aus Gülle mit Abfällen (15 %) für die Dosierung zubereitet. Die Eigenschaften beider Substrate sind in der Tabelle 3.16 dargestellt. Die Zugabe wurde jeden 3 Tag vorgenommen, da die Abnahme der Biogasproduktion von Abfällen langsamer im Vergleich zu anderen Substraten war.

In Abb. 3.24 kann man den Verlauf der Biogasbildung für die Mischung (Gülle + Abfälle) sehen. Bei dem Kurvenverlauf kann man unterschiedliche Verhalten erkennen. Zuerst zeigt sich ein kleiner Peak für die Biogasrate nach der Zugabe, dessen Verursacher die schnell abbaubaren Fraktionen sind. Danach verändert sich die Steigung der Biogasrate und die Biogasproduktion nimmt ab. Ein zweiter und breiterer Peak trat ungefähr 20 Stunden nach der Dosierung auf. Das lässt sich dadurch erklären, dass ein Anteil des Substrates schwerer abbaubar ist und er aufgespalten werden muss.

Zwischen dem zweiten und dritten Tag nach der Zugabe nahm die Biogasproduktion schnell ab. Die gesamte Biogasausbeute betrug  $6,6 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ . Der pH-Wert lag bei 7,7 über die gesamte Versuchsdauer.

Der Anteil an Methan im Biogas betrug 70 %. Der größte Teil der oTS im Zulauf stammte aus den Abfällen (62 % von der zugeführten oTS). Deswegen kann man annehmen, dass ein großer Anteil der Abfälle aus Fett bestand.

**Tabelle 3.16.** Charakterisierung des Zulaufs (ca. 250 ml Gülle und 50 g Abfälle) für den Betrieb des Reaktors sowie Biogasausbeute und pH-Wert bei stationärem Zustand des Reaktors.

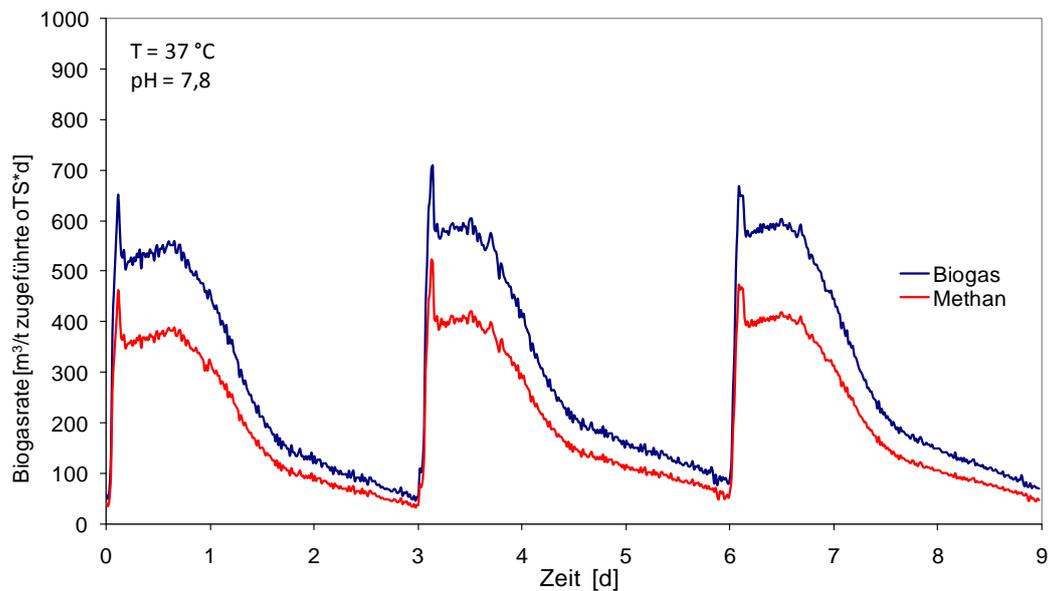
	Gülle	Abfälle
TS-Gehalt (gw %)	1,8	43,6
oTS-Gehalt (% TS)	49,0	65,4
N-Gehalt (% TS)	10,0	2,0
NH <sub>4</sub> -Gehalt (% TS)	7,0	0,5
V (ml/d)	250	50*
T (°C)	4	4
pH-Wert	7,9	4,5

	Reaktor
Biogasausbeute (m <sup>3</sup> /3 d)	6,6 x10 <sup>-3</sup>
Methan (%)	70
pH-Wert*	7,8
zugeführte oTS (g oTS/3 d)	6,75

\* Ablauf des Reaktors

\* Gramm

kontinuierlicher Reaktor (250 ml Gülle + 50 g Abfälle)



**Abb. 3.24.** Experimentelle Biogasrate für die Mischung aus Gülle und Abfällen mit einer Dosierung an jedem dritten Tag im kontinuierlichen Reaktor.

## 4 DIE SIMULATION

### 4.1 Die Problemstellung

Für die Optimierung der Ausbeute einer Biogasanlage gibt es nur wenige einstellbare Parameter. Neben der Temperatur und der Aufenthaltszeit im Reaktor ist dies im Wesentlichen die Zusammensetzung des eingesetzten Substrates. Das Ziel der Arbeit ist die Erstellung einer Strategie, die die Kombination der Substrate (Gülle und verschiedene Kosubstrate) so zu berechnen, dass eine optimale (und sichere) Fahrweise erreicht wird.

Die lange Reaktionszeit (Aufenthaltsdauer) im Reaktor macht eine direkte Regelung für eine Optimierung schwierig, vielmehr muss die Zusammensetzung des Substrates für eine optimale Ausbeute vorher festgelegt werden. Dazu eignet sich eine Simulation des Prozesses. Hier wird eine Simulation verwendet, die auf dem mathematischen Modell ADM1 basiert [Batstone *et al.*, 2002] und unter Nutzung des Simulationsprogramms SIMBA<sup>®</sup> realisiert wird. Es wird die ifak Version ADM1xp [ifak, 2007] verwendet, die auf der Version von Wett basiert [Wett *et al.*, 2006].

Wie im Abschnitt 2.6 diskutiert wurde, soll das ADM1 Modell für verschiedene Substrate angewandt werden können. Derzeit muss die Simulation (der ADM1-Ansatz) für jedes Substrat (z.B. durch Laborversuche) kalibriert werden. Das ist für die praktische Anwendung in einer Biogasanlage, die mit verschiedenen Substraten betrieben wird, nicht realistisch.

Die individuelle Kalibrierung des Modells für einzelne Substrate zeigt auch, dass das Modell die biologisch-chemischen Prozesse noch nicht ausreichend genau beschreibt.

Es stellt sich die Frage, ob das Modell so modifiziert werden kann, dass es für verschiedene Substrate eingesetzt werden kann ohne die in der Wissenschaft weitgehend akzeptierten Stufen des Modells zu verändern.

### 4.2 Das Konzept

Um eine pragmatische Lösung zu erreichen, werden die Substrate in der vorliegenden Arbeit so klassifiziert, dass nach einer Desintegrationsphase das ADM1 für alle Substrate gleichermaßen ohne weitere substratspezifische Parameteranpassungen verwendet werden kann. Dazu werden zwei Modifikationen des vorhandenen ADM1 Modells durchgeführt:

1. Eigenschaften der Substrate:
  - a) Die Substrate werden durch den TS-, den oTS-, den boTS-Gehalt (tatsächlich biologisch abbaubarer Anteil) und die Zusammensetzung (Kohlenhydrate, Proteine und Lipide) charakterisiert.
  - b) Die Differenz zwischen TS und boTS geht als Inertwert in das ADM1 Modell ein
  - c) In Hinblick auf ihre Abbaubarkeit wird für die Substrate Desintegrationsschritt (mit entsprechender Kinetik) eingeführt.

2. Für dieses Konzept werden in der ersten Stufe der Umsetzung im ADM1 (die Hydrolyse) und die Anfangskonzentrationen der Biomasse einmalig modifiziert und dann für alle Simulationen konstant gehalten.

Die Simulation wird durch experimentelle Daten validiert: Es werden verschiedene Substrate, die im Batch-Verfahren und im kontinuierlichen Reaktor untersucht wurden, mit den simulierten Daten verglichen (d. h. das Abbauverhalten wird letztendlich über die Biogasproduktion evaluiert).

## 4.3 Modifikationen

### 4.3.1 Das Substrat

#### 4.3.1.1 CSB-Berechnung und Fraktionierung

Um eine bessere Prognose des Biogaspotentials des Substrates zu erhalten, wird deswegen der CSB-Gehalt über die Zusammensetzung des Substrates berechnet. Der CSB-Wert ist über den C-Gehalt der Substanzen mit der Biogasmenge korreliert. Der organische Anteil des Substrates, bezogen auf organische Trockensubstanz (oTS), wird auf drei Fraktionen verteilt: Kohlenhydrate ( $f_{ch}$ ), Proteine ( $f_{pr}$ ) und Lipide ( $f_{li}$ ), deren Verhältnis das Biogaspotential bestimmt. Deswegen wurde die Berechnung des CSB auf diese Fraktionierung bezogen.

Das Verhältnis  $g \text{ CSB/g oTS} = (\text{CSB2oTS}_i)$  wurde auf der Basis der typischen Zusammensetzung theoretisch für die drei Fraktionen berechnet:

$$\text{CSB2oTS}_{\text{Kohlenhydrate}} = 1,4 \text{ g CSB/g oTS}_{\text{Kohlenhydrate}}$$

$$\text{CSB2oTS}_{\text{Proteine}} = 1,2 \text{ g CSB/ g oTS}_{\text{Proteine}}$$

$$\text{CSB2oTS}_{\text{Lipide}} = 2,6 \text{ g CSB/ g oTS}_{\text{Lipide}}$$

Für das gesamte Substrat ergibt sich dann entsprechend der Zusammensetzung des Substrates:

$$\text{CSB2oTS}_{\text{Gesamt}} = f_{ch} * \text{CSB2oTS}_{\text{Kohlenhydrate}} + f_{pr} * \text{CSB2oTS}_{\text{Proteine}} + f_{li} * \text{CSB2oTS}_{\text{Lipide}}$$

Die so berechneten Werte verschiedener Substrate wurden mit experimentellen Werten verglichen, um die theoretische Berechnung zu überprüfen (Tabelle 4.1). Die berechneten Werte ergaben eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

**Tabelle 4.1.** Vergleich der CSB-Werte für die Substrate nach der theoretischen Berechnung und experimentellen Bestimmung.

	Gülle	Fettschlamm	Krabbenfleisch	Abfälle	Maissilage
$(f_{ch} / f_{pr} / f_{li})^*$	0,4 / 0,5 / 0,1	0,1 / 0,2 / 0,7	0,25 / 0,5 / 0,25	0,2 / 0,2 / 0,6	0,6 / 0,2 / 0,2
Nach Gleichung ( $\text{CSB2oTS}_{\text{Gesamt}}$ )	1,42	2,20	1,60	2,08	1,60
Nach experimenteller Bestimmung	<sup>1</sup> 1,4 ± 15% <sup>2</sup> (0,94 ± 10 %)	2,10 ± 2 %	1,50 ± 15 %	2,11 ± 16 %	1,45 ± 14 %

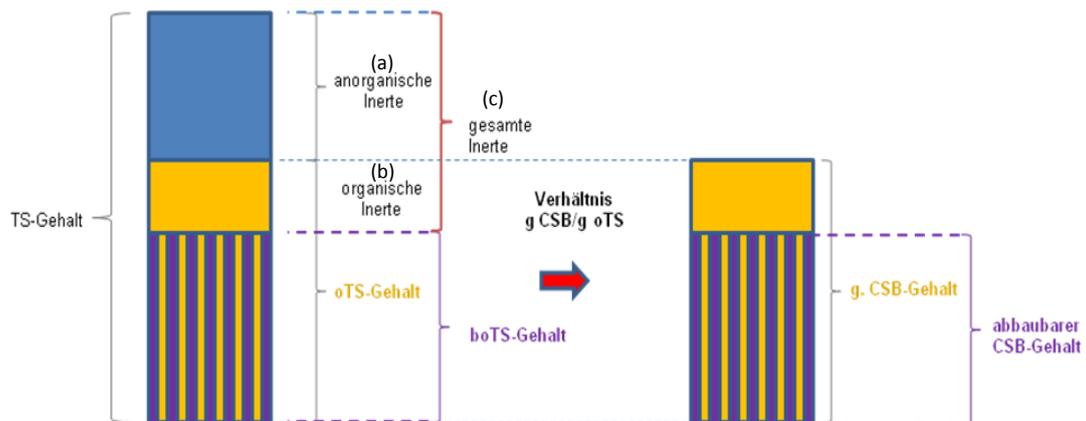
<sup>1</sup> Rohgülle; <sup>2</sup> gesiebte Gülle; \* Durchschnittliche Werte nach konsultierter Literatur: Gülle [Schoen, 2009; Gerber, 2009]; Fettschlamm [Wrieger-Betchold, 2009 ]; Abfälle [Görisch, 2006; Griehl, 2006]; Krabbenfleisch [Altinelataman, 2007; Küçükgülmez, 2008] und Maissilage [FNR e.V., 2006; KWS, 2009].

Aufgrund der Erfahrung, dass nicht der gesamte CSB umgesetzt wird, wurde der errechnete CSB mit einem Korrekturfaktor multipliziert. Dieser Faktor ergibt den biologisch abbaubaren CSB (boTS). Dieser Faktor liegt zwischen 70 % - 90 % für die Kosubstrate [Bischofberger, 2005; FNR e.V, 2006] und 30 % - 60 % für die Gülle [Mähnert, 2005; Hanne, 2001]. Für die vorliegende Arbeit wurde ein Wert von 80 % für alle Kosubstrate und 30 % für die Rohgülle angenommen. Für die Laborversuche wurde die Rohgülle gesiebt, entsprechend wurde der boTS-Wert auf 60 % gesetzt (durch die Biogasausbeute bestätigt).

Die in die Desintegration eingehenden partikulären Anteile der drei Fraktionen i errechnen sich dann zu

$$X_i = TS \text{ (g/mL)} * oTS \text{ (%TS)} * boTS \text{ (%oTS)} * f_i * CSB_{2oTS_i} \text{ (g CSB/g oTS)}$$

Das Substrat, auf TS-Gehalt bezogen, besteht aus drei großen Anteilen (Abb 4.1). Die Differenz zwischen TS- und oTS-Gehalt ergibt die anorganische Inerte Fraktion (a). Ferner ist die Differenz zwischen biologisch abbaubarer Fraktion (boTS) und organischer Fraktion (oTS) der Inertanteil des organischen Substrates, der ohne weitere Veränderung durch den Prozess durchläuft (b). Im ADM1 Modell wird dieser gesamte Inertanteil (c) mit dem Inertanteil der toten Biomasse.



**Abb. 4.1.** Grafische Darstellung der Anteile des TS-Gehaltes des Substrates und Verbindung mit dem abbaubaren CSB-Gehalt.

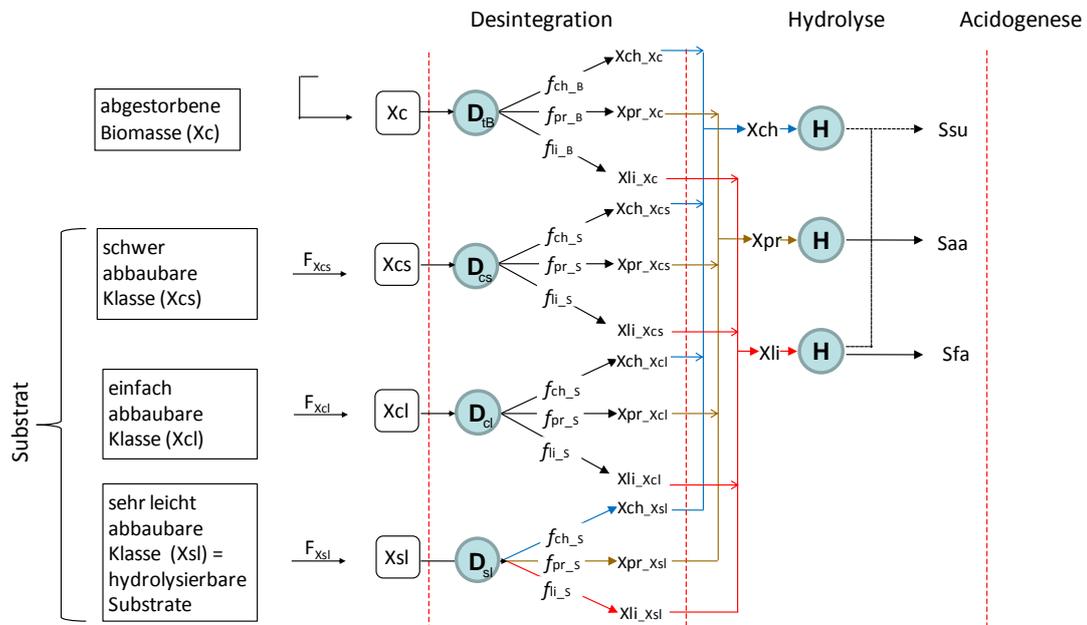
#### 4.3.1.2 Klassifizierung des Substrates in Klassen

Die experimentellen Daten zeigen, dass die Substrate aus einer Mischung von verschiedenen Substanzen bestehen, die auch verschieden schnell in die Fraktionen der Kohlenhydrate, Proteine und Lipide aufgespalten werden. Die verschiedenen Abbauverhalten werden durch die Klassifizierung charakterisiert. Vor Einsatz der Substrate im Reaktor wird die Klassifizierung durch experimentelle Tests im Batch-Ansatz ermittelt.

Die Klassifizierung des Substrates anhand des Abbauverhaltens erfolgte in drei Klassen (siehe Abb. 4.2):

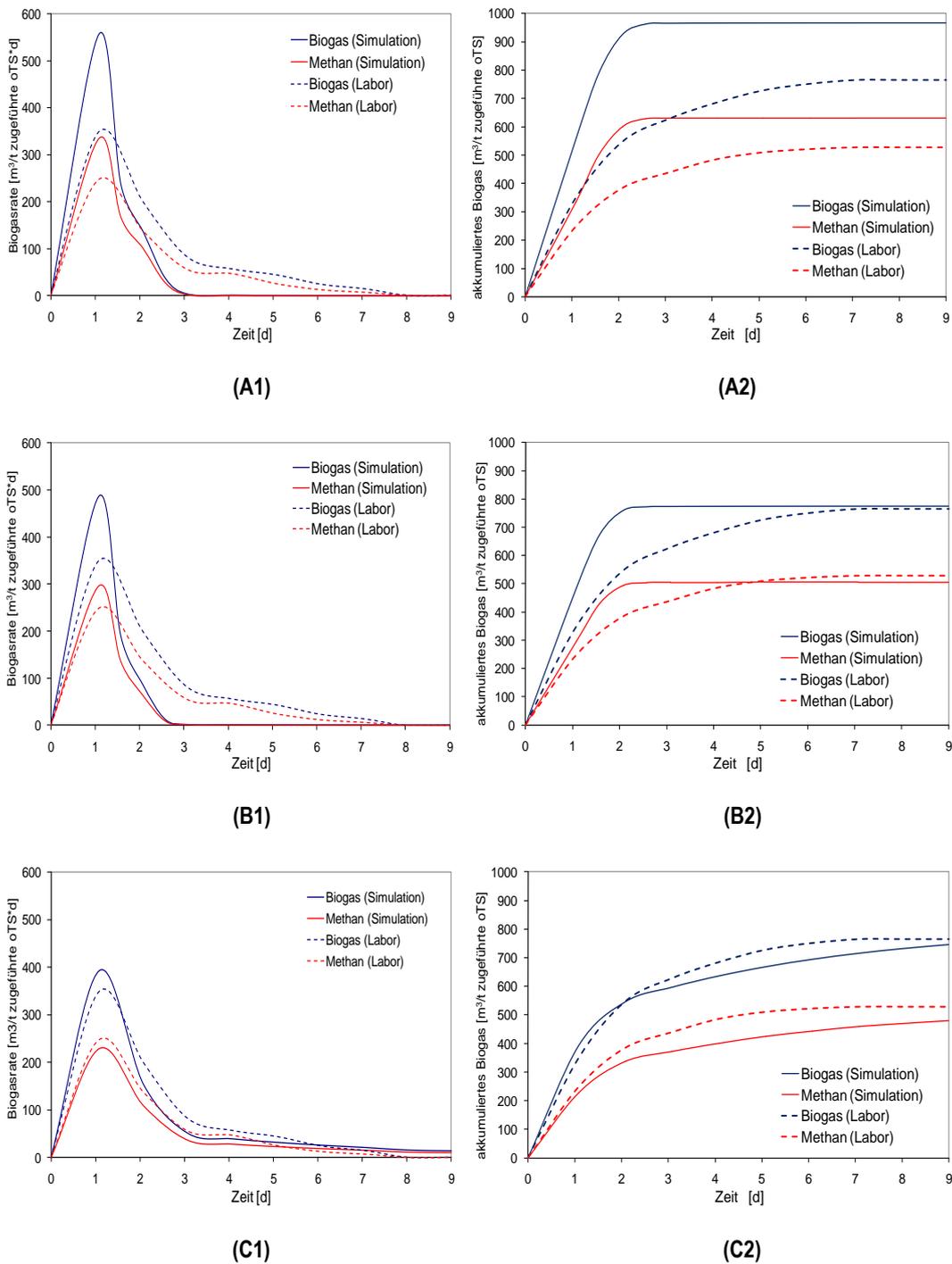
- "sehr leicht abbaubare Substrate ( $F_{Xsl}$ )"
- "einfach abbaubare Substrate ( $F_{Xcl}$ )"
- "schwer abbaubare Substrate ( $F_{Xcs}$ )"

Wenn das Substrat keine Desintegration erfordert, wird das Substrat als "sehr leicht abbaubare Klasse" betrachtet, d. h. dass das Substrat schon in Form von Kohlenhydraten, Proteinen und Lipiden vorliegt und direkt hydrolysierbar ist ( $D_{sl} = 1$ ). Das Gegenteil ist, wenn das Substrat als "schwer oder einfach abbaubare Klasse" klassifiziert wird, dann erfolgt eine Desintegration vor der Hydrolyse ( $D_{cs}$  bzw.  $D_{cl}$ ). Die Desintegration der toten Biomasse ist schon im ursprünglichen ADM1 vorhanden und wird beibehalten ( $D_{tb}$ ).



**Abb. 4.2.** Klassifizierung des Substrates im Modell. Xcs = schwer abbaubare Klasse; Xcl = einfach abbaubare Klasse und Xsl = sehr leicht abbaubare Klasse; Xc = abgestorbene Biomasse von Bakterien. Fraktionierung: abgestorbene Biomasse ( $f_{ch\_B}$ ,  $f_{pr\_B}$ ,  $f_{ii\_B}$ ) und Substrate ( $f_{ch\_s}$ ,  $f_{pr\_s}$ ,  $f_{ii\_s}$ ).  $D_{tb}$ : Desintegration der toten Biomasse;  $D_{cs}$ : Desintegration der "schwer abbaubare Klasse";  $D_{cl}$ : Desintegration der "einfach abbaubare Klasse";  $D_{sl}=1$  (Hier erfolgt keine zeitliche Verzögerung in die Zerlegung der drei Fraktionen) für die "sehr leicht abbaubare Klasse". Produkte der Hydrolyse: Ssu = gelöste Monosaccharide, Saa = gelöste Aminosäuren und Sfa = langkettige Fettsäuren. (Darstellung der Methanbildung im ADM1).

Die Substratklassen mit Desintegration (Aufspaltung) werden jeweils durch eine zusätzliche Reaktion für die Desintegration modelliert. Normalerweise bestehen die Substrate aus einer Mischung von verschiedenen Substanzen, so dass die Aufteilung eines Substrates in mehrere Klassen die Modellierung des Abbauverhaltens des gesamten Substrates erlaubt. Das heißt, dass die Beschreibung durch diese Abbauklassen breiter als mit einem für jedes Substrat spezifisch angepassten ADM1-Ansatz erfolgen kann. Die Aufteilung ( $f_{ch\_s}$ ,  $f_{pr\_s}$ ,  $f_{ii\_s}$ ) gilt für das gesamte Substrat und lässt sich experimentell auch nur dafür ermitteln. Die Abb. 4.3 zeigt exemplarisch den Einfluss der Klassifizierung für die Abfälle beim Batch-Verfahren.



**Abb. 4.3.** Einfluss der Klassifizierung auf die simulierten Ergebnisse. Tägliche Biogasproduktion (1) und akkumulierte Biogasproduktion (2) beim Batch-Verfahren für die Abfälle: (A) Keine Klassifizierung für die Substrate (100 % angepasste Hydrolyse); (B) Anpassung des biologisch abbaubaren Anteil (80 %) und (C) Klassifizierung: 50 % sehr leicht abbaubare Klasse, 50 % schwer abbaubare Klasse.

### 4.3.2 Das ADM1-Modell

Ursprünglich wurde das ADM1 Modell für die Simulation des anaeroben Prozesses im Rahmen der Behandlung von Abwässern und Schlämmen konzipiert. Deswegen wurden die folgenden Modifikationen durchgeführt, um die Simulation komplexerer Substrate in Biogasanlagen zu modellieren.

#### 4.3.2.1 Die aktive Biomasse

Die Parameter für die Zusammensetzung der aktiven Biomasse (Startwerte) im ADM1 wurden verdoppelt, weil die Konzentration der Bakterien in Biogasanlagen, die mit landwirtschaftlichen Substraten betrieben werden, höher als im Faulturm ist. Diese Näherung für die Biomassepopulation wurde durch Literaturangaben (und einige Laborergebnisse) zum Gehalt an organischer Trockensubstanz im Reaktor erhalten.

In der Praxis erhöht sich die Konzentration der Bakterien im Reaktor, wenn Gülle statt Abwasser als Substrat verwendet wird [Page, 2008]. Eine erste Approximation der Biomassepopulation lässt sich durch den Gehalt an organischer Trockensubstanz im Reaktor erhalten [Vavilin, 1996; Sarasavanane, 2002; Page, 2008], um eine Näherung für die gesamte aktive Biomasse zu ermitteln.

**Tabelle 4.2.** Verschiedene Biomassekonzentrationen für die anaerobe Vergärung.

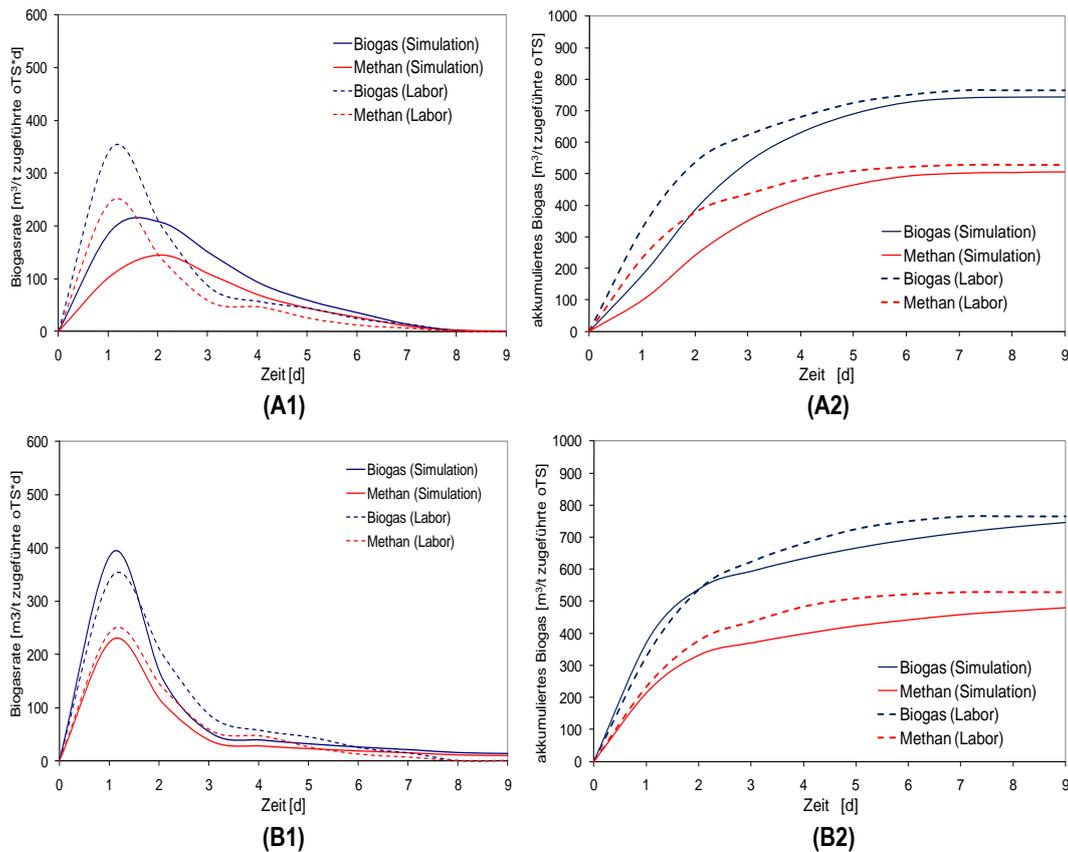
Substrate	Anlage	TS (gw,%)	oTS (%TS)	CSB (kg O <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> )	Verhältnis CSB/oTS (kg O <sub>2</sub> /kg oTS)	Quelle
Gülle	Biogas	5,0	74,0	62	1,67	Mähnert
Gülle + div. Kofermente	Biogas	4,9	66,7	49,6	1,50	Schoen
Gülle + Abfälle	Biogas	4,2 – 5,2	76	48	1,21 – 1,5	Gronauer
Gülle + Abfälle	Biogas	4,9	60	49	1,67	Wittmund
Abwasser	Faulturm	1,2 – 2,3	39-60	–	1,4	Parker
Abwasser	Faulturm	1,6 – 2,3	37	–	1,6	Sanchez

Die Tabelle 4.2 zeigt die Konzentration im Reaktor aus Literaturangaben für verschiedene Biogasanlagen und Faultürme. Das Verhältnis von kg CSB/kg oTS liegt zwischen 1,4 – 1,7 für die verschiedenen Anlagen.

Zwischen den Anlagen, die mit Abwasser oder mit Gülle plus verschiedene Kofermente betrieben werden, besteht ein großer Unterschied im TS-Gehalt und im oTS-Gehalt, während das CSB/oTS Verhältnis in etwa gleich bleibt. Im vorliegenden Konzept wird deswegen die Biomasse gegenüber den ursprünglichen ADM1 Daten um den Faktor 2 erhöht. Page *et al.* berichteten, dass sich die Konzentration von methanogenen Bakterien um 63 % erhöht, wenn ein Reaktor mit einem Inokulum aus Gülle statt Abwasser betrieben wird.

Das ADM1-Modell beschreibt die Population der Bakterien durch sieben Fraktionen. Die Startwerte (Konzentrationen) für die 7 Stoffgruppen der Biomasse wurden im modifizierten ADM1-Modell angepasst (in dem sie um den Faktor 2 erhöht wurden). Anschließend wurde diese Annahme mit der resultierenden Simulation der großtechnischen Anlage verglichen. Die Übereinstimmung ist für die meisten der

Bakteriengruppe gut aber es gibt Diskrepanzen, bei den acetogenen Bakterien für den Abbau der langkettigen Fettsäuren.



**Abb. 4.4.** Einfluss der Konzentration der aktiven Biomasse (Bakterienpopulation) auf die simulierten Ergebnisse. Tägliche Biogasproduktion (1) und akkumulierte Biogasproduktion (2) für die Abfälle beim Batch-Verfahren: (A) Konzentration im Original-ADM1 und (B) erhöhte Konzentration.

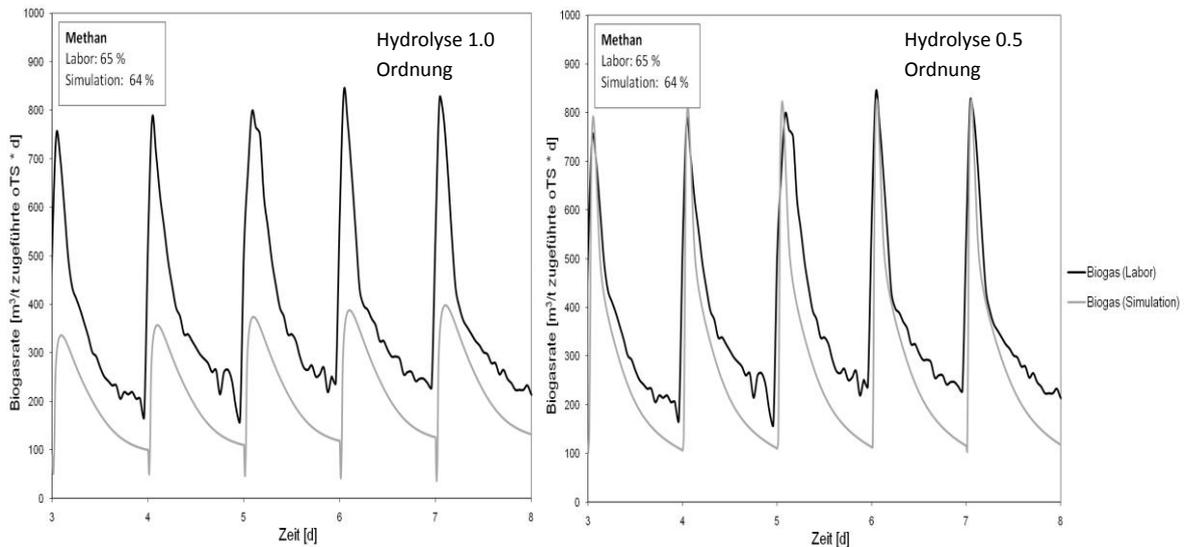
#### 4.3.2.2 Die Hydrolyse

Dieser Schritt betrachtet den Abbau der Kohlenhydrate ( $X_{ch}$ ), Proteine ( $X_{pr}$ ) und Lipide ( $X_{li}$ ). Im ADM1 wird die Hydrolyse durch eine Kinetik 1. Ordnung modelliert, obwohl Batstone *et al.* berichteten, dass unterschiedliche Ordnungen für die Kinetik der Hydrolyse (exp. 0,2 – 0,6) möglich sind. Im vorliegenden Konzept wird eine Kinetik 0,5. Ordnung für die Hydrolyse angesetzt. Damit nähert sich die Biogasproduktion den experimentellen Daten besser an.

Kohlenhydrate	$X_{ch} \Rightarrow S_{su}$	$r_{hyd, ch} = k_{hyd, ch} * X_{ch}^{0.5}$	(Monosaccharide)
Proteine	$X_{pr} \Rightarrow S_{aa}$	$r_{hyd, pr} = k_{hyd, pr} * X_{pr}^{0.5}$	(Aminosäuren)
Lipide	$X_{li} \Rightarrow S_{su}, S_{fa}$	$r_{hyd, li} = k_{hyd, li} * X_{li}^{0.5}$	(langkettige Fettsäuren)

Mit dem am besten vergärbaren Substrat (sehr leicht abbaubare Substratklasse) wurden die kinetischen Parameter dieser Phase  $k_{hyd, ch} = 7 \text{ d}^{-1}$ ,  $k_{hyd, pr} = 10 \text{ d}^{-1}$ ,  $k_{hyd, li} = 3 \text{ d}^{-1}$  im Batch-Verfahren angepasst, und anschließend für alle Substrate beibehalten. Für die Anpassung der Simulation wurde zwischengelagerter Fettschlamm als sehr leicht abbaubares Substrat verwendet, da es sich als das Substrat mit der schnellsten Vergärung erwies. Hierfür ist keine Desintegration zu

berücksichtigen. Die Abb. 4.5 zeigt den Einfluss der Reaktionsordnung auf die Simulation im kontinuierlichen Reaktor.



**Abb. 4.5.** Experimentelle und simulierte für die Gülle im kontinuierlichen Reaktor mit Hydrolyse 1.0 und 0.5 Ordnung.

#### 4.3.2.3 Die Desintegration

Im Original-ADM1 betrachtet dieser Schritt die Aufspaltung der toten Biomasse und komplexere Biomasse durch verschiedene mechanische, chemische und biologische Prozesse, die die komplexen Moleküle in Kohlenhydrate, Proteine und Lipide zerlegt. Das wird durch eine Kinetik 1.0 Ordnung modelliert.

$$r_{\text{dis}} = k_{\text{dis}} * X_c$$

Mit:  $r_{\text{dis}}$  = Desintegrationrate (kg CSB/m<sup>3</sup> d)

$k_{\text{dis}}$  = spezifische Prozessgeschwindigkeit für das komplexes Substrat (d<sup>-1</sup>)

$X_c$  = Substratkonzentration (kg CSB/m<sup>3</sup>)

Für die Desintegration der Substrate wird diese Kinetik durch eine Contois-Kinetik im Modell ersetzt. Die Contois-Kinetik berücksichtigt, dass die Bakterienkonzentration ( $X_B$ ) die Aufspaltung beeinflussen kann.

$$r_{\text{dis},i} = k_m * \frac{X_i}{K_{m,s} * X_B + X_i} X_B$$

Mit:  $r_{\text{dis},i}$  = Desintegrationrate (kg CSB/m<sup>3</sup> d)

$k_m$  = spezifische Prozessgeschwindigkeit für das Substrat (d<sup>-1</sup>)

$K_{m,s}$  = Halbsättigungskonstante für das Substrat (kg CSB/m<sup>3</sup>)

$X_{\text{hyd}}$  = Produkte zur Hydrolyse (kg CSB/m<sup>3</sup>)

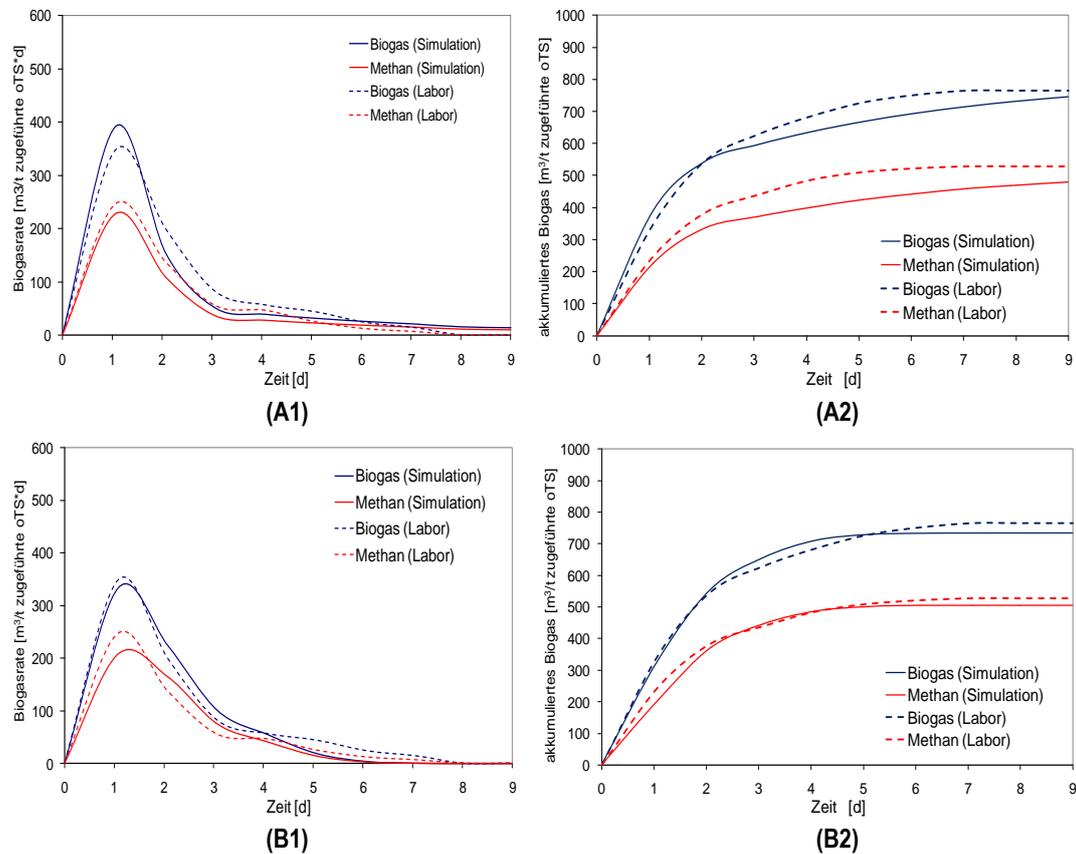
$X_i$  = Substratkonzentration (kg CSB/m<sup>3</sup>)

$X_B$  = Konzentration der Bakterien (dimensionslos)

Um eine flexiblere Simulation des Abbauverhaltens zu ermöglichen, wurde für zwei Substratklassen eine Desintegration mit einer Contois-Kinetik im ADM1 hinzugefügt. Die kinetischen Parameter für beide Klassen sind für alle Substrate gleich.

- Mit kurzer Aufspaltungsdauer (leicht abbaubare Substrate):  $k_m = 1 \text{ d}^{-1}$ ,  $K_{m,s} = 0,6$
- Mit längerer Aufspaltungsdauer (schwer abbaubare Substrate):  $k_m = 0,2 \text{ d}^{-1}$ ,  $K_{m,s} = 0,1$

Die Abb. 4.6 zeigt den Einfluss dieser Modifikation für die Abfälle (50 % schwer abbaubare Klasse).



**Abb. 4.6.** Einfluss der Kinetik der Desintegration auf die simulierten Ergebnisse. Tägliche Biogasproduktion (1) und akkumulierte Biogasproduktion (2) beim Batch-Verfahren für die Abfälle. Klassifizierung: 50 % sehr leicht abbaubare Klasse, 50 % schwer abbaubare Klasse: (A) Original-ADM1-Desintegration für die "schwer abbaubare Klasse" und (B) Desintegration nach Contois für die "schwer abbaubare Klasse".

### 4.3.3 Das Ergebnis

Die Modifikationen des Modells für das entwickelte Konzept sind in Tabelle 4.3 dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass:

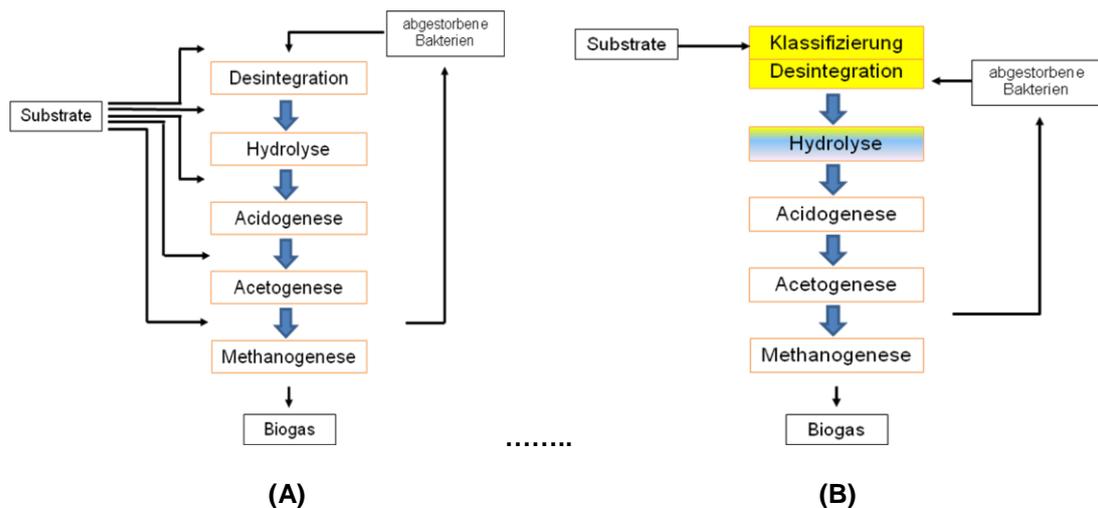
1. Im ADM1-Modell sind alle Parameter (mit Ausnahme der Hydrolyse) beibehalten. Die Parameter der Hydrolyse sind für die drei Fraktionen der Zusammensetzung (Kohlenhydrate, Proteine und Lipide) einmal angepasst und danach für alle Substrate und Substratmischungen beibehalten worden.
2. Jedes Substrat wird durch eine Klassifizierung mit einer klassenspezifischer Desintegration charakterisiert.
3. Für die Ausbeute werden die Substrate durch ihren CSB-Wert charakterisiert.

Das bedeutet, dass der Ansatz nicht für jedes neue Substrat angepasst werden muss. Stattdessen wird das Substrat vor Einsatz in der Simulation durch die drei Klassen hinsichtlich der Abbaubarkeit ( $F_{Xsl} / F_{Xcl} / F_{Xcs}$ ) klassifiziert (Abb. 4.7 (B)). Das erlaubt auch eine einfachere Charakterisierung des Substrates, wenn andere Faktoren, wie z. B. die Zwischenlagerung vor dem Einsatz in der Biogasanlage oder die Änderung der Partikelgröße durch mechanische Zerkleinerung, die die Abbaubarkeit des Substrates beeinflussen.

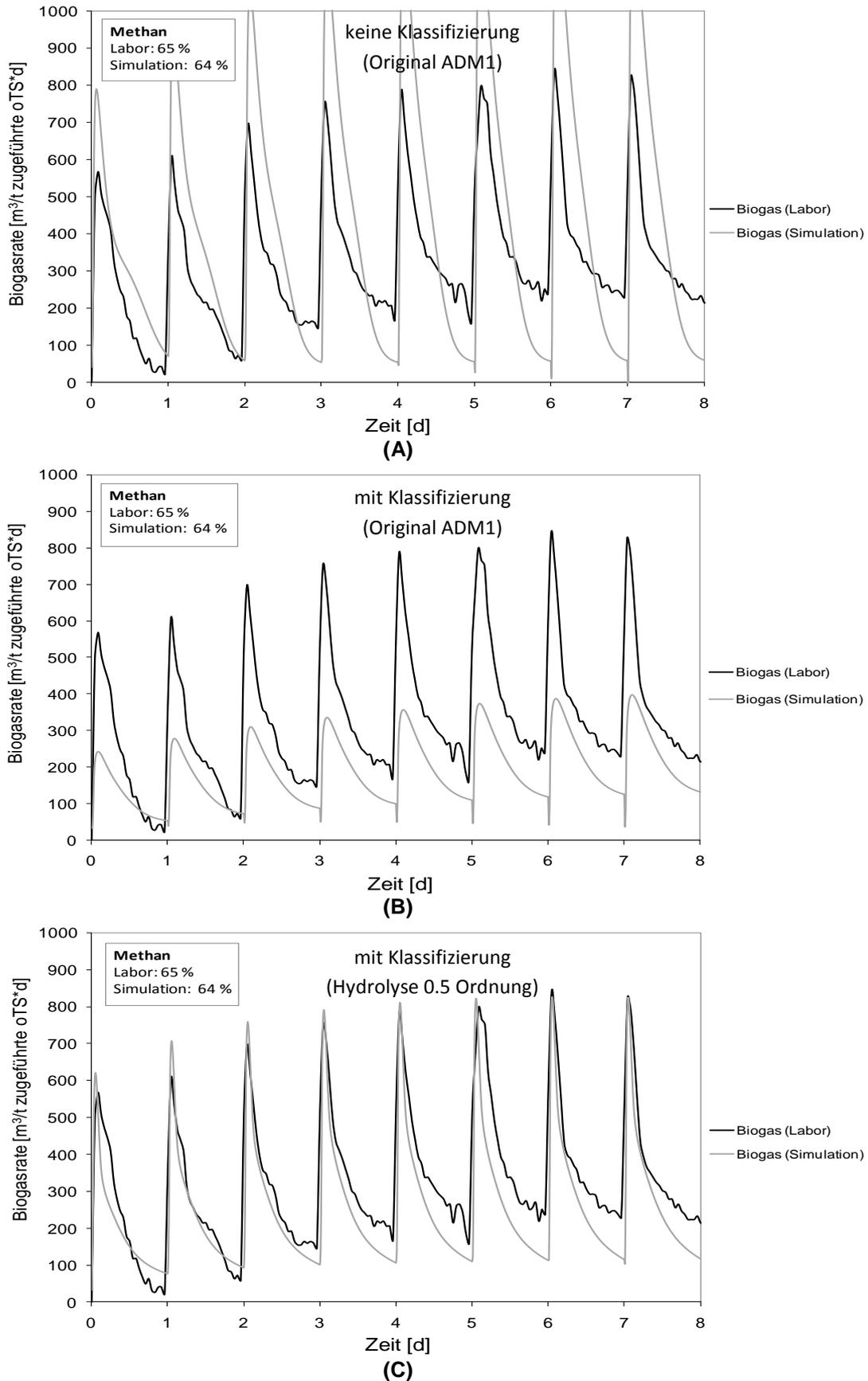
Das im Batch-Verfahren klassifizierte Substrat ergibt eine gute Übereinstimmung für den kontinuierlichen Reaktor, wie z. B. für die Gülle in Abb. 4.8 zu sehen ist.

**Tabelle 4.3.** Modifikationen und wichtige Punkte des Konzeptes.

			Mittels	Anmerkung
Das Substrat (organischer Anteil)	Eigenschaften	CSB-Gehalt	theoretische Berechnung	einmalige Anpassung
		Fraktionierung	$(f_{ch} / f_{pr} / f_{li})$	Literatur
		biologisch abbaubarer Anteil	boTS	Literatur
		Inertanteil	$XI = TS - boTS$	
	Klassifizierung durch Desintegration	Aufteilung des Substrates in Klassen hinsichtlich der Abbaubarkeit	$(F_{Xsl} / F_{Xcl} / F_{Xcs})$	Individuelle Anpassung für jedes Substrat
Das Modell	aktive Biomasse (Konzentration der anaeroben Bakterien)	Erhöhung der Konzentration in Biogasanlagen	x 2	einmalige Anpassung
	Hydrolyse (0.5 Ordnung)	kinetischen Parameter	$k_{hyd,ch} / k_{hyd,pr} / k_{hyd,li}$	einmalige Anpassung
	Desintegration (Contois – Kinetik)	kurze Aufspaltungsdauer	$k_{m,cl} ; K_{m,cl}$	einmalige Anpassung
		lange Aufspaltungsdauer	$k_{m,cs} ; K_{m,cs}$	einmalige Anpassung



**Abb. 4.7.** Charakterisierung der Substrate im ADM1-Modell. (A) Original-ADM1 und (B) Mit dem Konzept für die Modellierung der Substrate.



**Abb. 4.8.** Durchgang mit Gülle als Substrat für den kontinuierlichen Reaktor: (A) Keine Klassifizierung (Original-ADM1) und biologisch abbaubarer Anteil (60 %); (B) Klassifizierung: 50 % sehr leicht abbaubare Klasse, 50 % schwer abbaubare Klasse, Desintegration nach Contois und (C) Anpassung der Hydrolyse 0.5 Ordnung.

## 4.4 Vergleich der Simulation mit der experimentellen Ergebnisse

### 4.4.1 Simulation der Substrate mit dem modifizierten Modell (Batch-Verfahren)

Bei den Batch-Versuchen wurde die Biogasausbeute alle 24 Stunden gemessen. Im Vergleich dazu sind die Simulationsergebnisse als Biogasrate dargestellt. Die Biogasausbeute wurde in Excel® über die Flächen (Trapezmethode) errechnet, um die errechneten Daten mit den experimentellen Daten vergleichen zu können. Die Simulationen wurden mit den in Abschnitt 4.3 beschriebenen Modifikationen durchgeführt.

#### 4.4.1.1 Vergleich Experiment/Simulation für Gülle

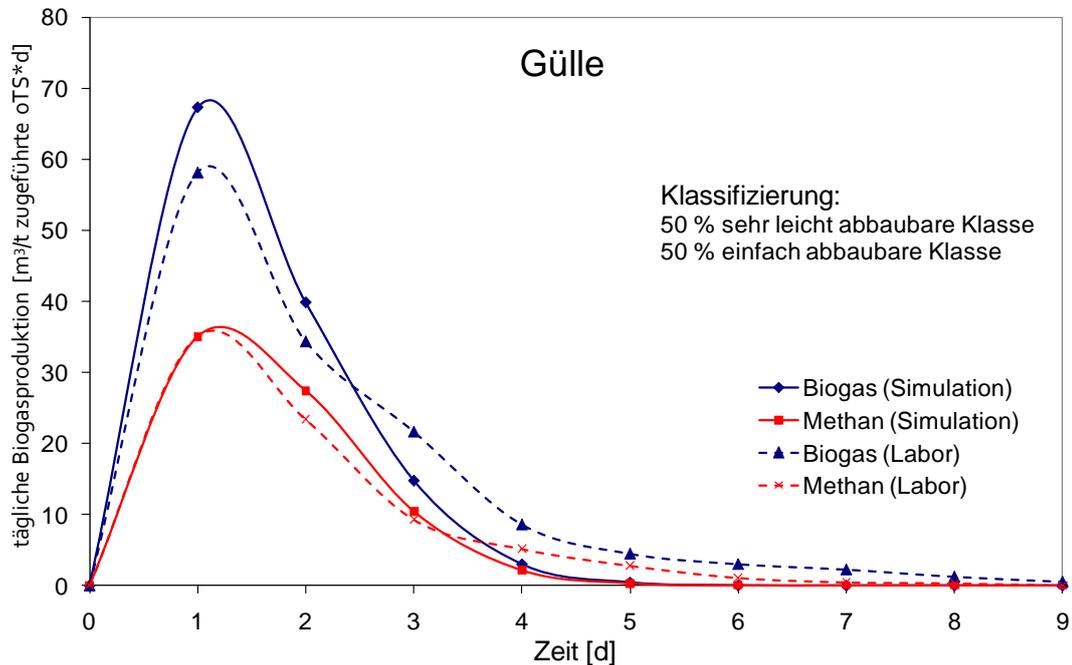
Die verwendete Gülle besteht aus Rindermist, Stroh und Wasser. Deswegen können die Eigenschaften der Gülle im Hinblick auf die Tierhaltung variieren. In der Regel hat die Schweinegülle einen Trockensubstanz-Gehalt von etwa 7 %. Der Ansatz für die ersten Batch-Versuche und den kontinuierlichen Reaktor erfolgte mit einer verdünnten Gülle, die einen geringeren TS-Gehalt (3,4 %) aufwies als die übliche Gülle. Trotzdem wurde der abbaubare CSB höher angesetzt (60 %) als für die ungesiebte Gülle (30 %), weil der Stroh-Anteil der ungesieberten Gülle nicht vergoren wurde. In der Literatur werden Werte zwischen 20 – 60 % für den abbaubaren CSB der Gülle in Abhängigkeit des Stroh-Gehaltes zitiert [Werner *et al.*, 2006; Gronauer *et al.*, 2006; Mähnert, 2007].

**Tabelle 4.4.** Eigenschaften der Gülle (Durchgang 1) und Ergebnisse der Simulation (Batch-Verfahren) für normierte Bedingungen (0° C, 1.013 bar). Annahme 50 % sehr leicht abbaubare Klasse und 50 % einfach abbaubare Klasse.

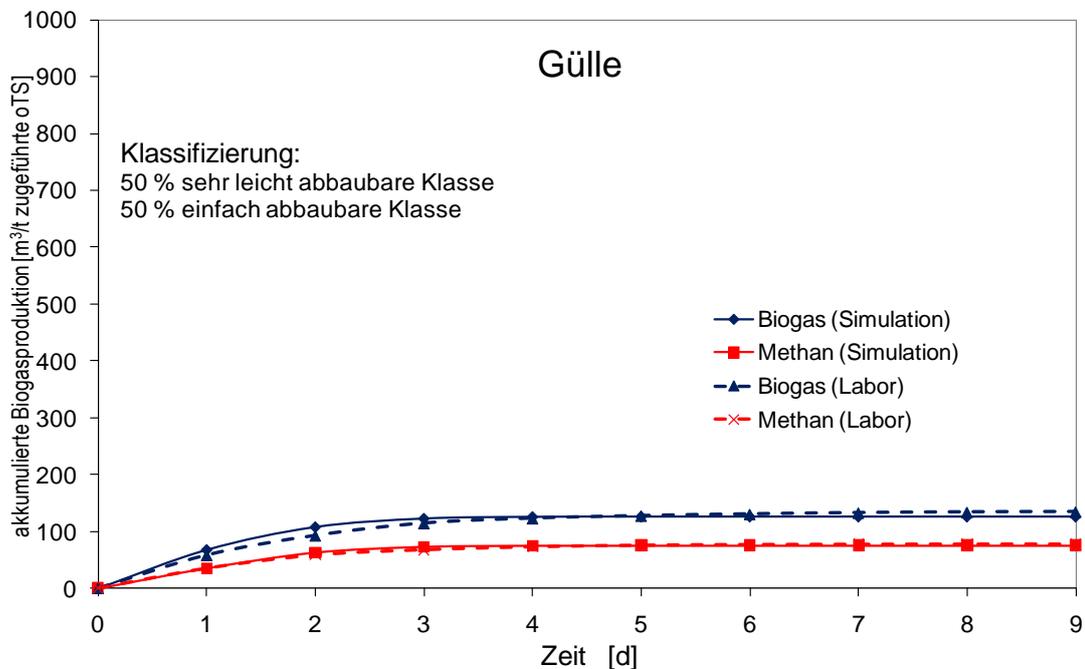
	Gülle		Labor	Simulation
TS-Gehalt (gw %)	3,4	Biogas (m <sup>3</sup> /t oTS)	134	125
oTS-Gehalt (% TS)	65,2	Methan (%)	58	60
N-Gehalt (% TS)	7,0	pH-Wert**	7,8	7,6
NH <sub>4</sub> -Gehalt (% TS)	5,0	$f_{ch}$	0,4	
V (ml)	250	$f_{pr}$	0,5	
pH-Wert	7,9	$f_{li}$	0,1	

Für die Fraktionierung der Gülle wurden die folgenden Werte 0,4; 0,5 und 0,1 für  $f_{ch}$ ,  $f_{pr}$  und  $f_{li}$  verwendet [Mähnert, 2007]. Bei der Simulation wurde dieses Substrat in zwei Klassen aufgeteilt: 50 % "sehr leicht abbaubare Klasse" und 50 % "einfach abbaubare Klasse". Die Kohlenhydrate, Proteine und Lipide werden demzufolge in beide Klassen aufgeteilt. Die Abb. 4.9 und 4.10 zeigen die tägliche Biogasproduktion und die akkumulierte Biogaskurve für die Simulation und die experimentellen Ergebnisse für einen Zeitraum von 9 Tagen. In diesem Fall passen die Simulation und die experimentellen Ergebnisse relativ gut. Beim Methan-Gehalt ergibt sich eine Diskrepanz; der gemessene Anteil ist geringer (58 %) als der normale Wert (ca. 60 %). Der Biogasertrag (125 m<sup>3</sup>/t zugeführte oTS) liegt unter

dem erwarteten Bereich. Im Vergleich mit den Kofermenten ist das Biogaspotential sehr gering. Da die Gülle bereits einen Verdauungsprozess im Kuhmagen erfahren hat, ist der Anteil an abbaubaren Substraten vergleichbar gering.



**Abb. 4.9.** Experimentelle und simulierte tägliche Biogasproduktion mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für die Gülle beim Batch-Verfahren (0° C, 1.013 bar). Annahme 50 % sehr leicht abbaubare Klasse und 50 % einfach abbaubare Klasse.



**Abb. 4.10.** Experimentelle und simulierte Summenkurve der Biogasproduktion mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für die Gülle beim Batch-Verfahren (0° C, 1.013 bar). Annahme 50 % sehr leicht abbaubare Klasse und 50 % einfach abbaubare Klasse.

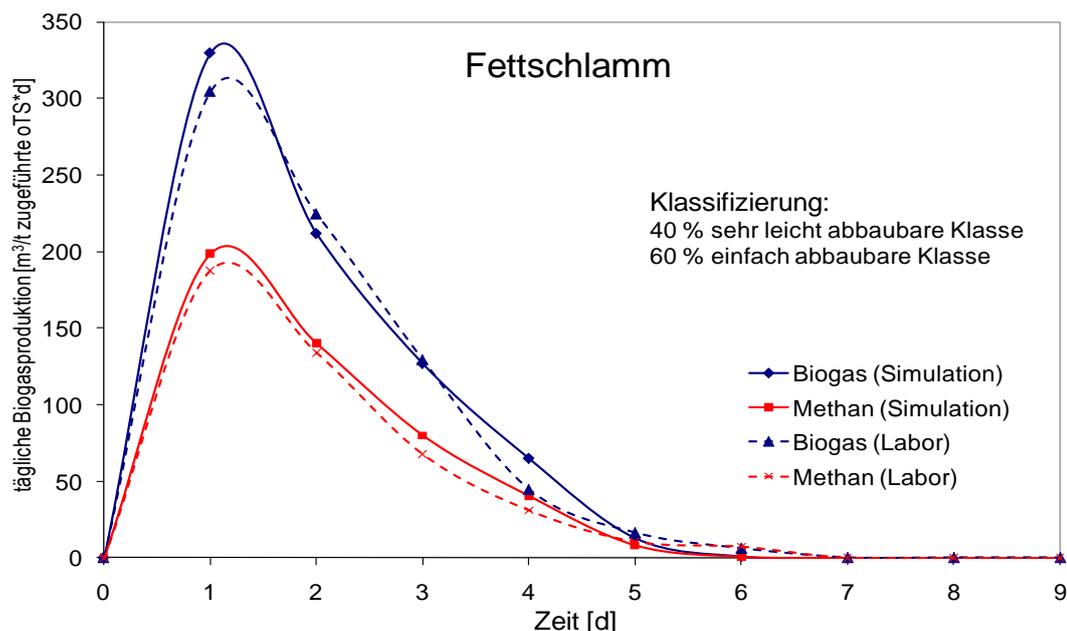
#### 4.4.1.2 Vergleich Experiment/Simulation für Fettschlamm

Dieses Substrat setzt sich aus einer Mischung von Fetten zusammen. Daher besteht die größte Fraktion des Stoffgemisches aus Lipiden ( $f_{ii} = 70\%$ ). Zunächst werden die Ergebnisse für den Fettschlamm ohne Zwischenlagerung dargestellt. Dieses Substrat wurde nicht so schnell abgebaut. Daher wurde angenommen, dass eine geringere Fraktion des Substrates im Vergleich mit dem zwischengelagerten Fettschlamm sofort hydrolysiert wurde, weil ohne Lagerung keine Desintegration erfolgte. Die Simulation ergab, dass der Anteil der "sehr leicht abbaubaren Klasse" bei 60 % liegen sollte. Die restlichen 40 % wurden als "einfach abbaubare Klasse" klassifiziert. Der Vergleich zwischen den experimentellen und simulierten Ergebnissen ist in der Abb. 4.11 und 4.12 dargestellt. Bei der Biogas-Summenkurve ist in den ersten zwei Tagen ein steiler Anstieg, also eine hohe Gasproduktion ( $700 \text{ m}^3/\text{t oTS}$ ), zu verzeichnen, der mit der "sehr leicht abbaubaren Klasse" erklärt werden kann. Der Vergleich zwischen der experimentellen und der simulierten Biogasproduktion ist in der Tabelle 4.5 zu sehen.

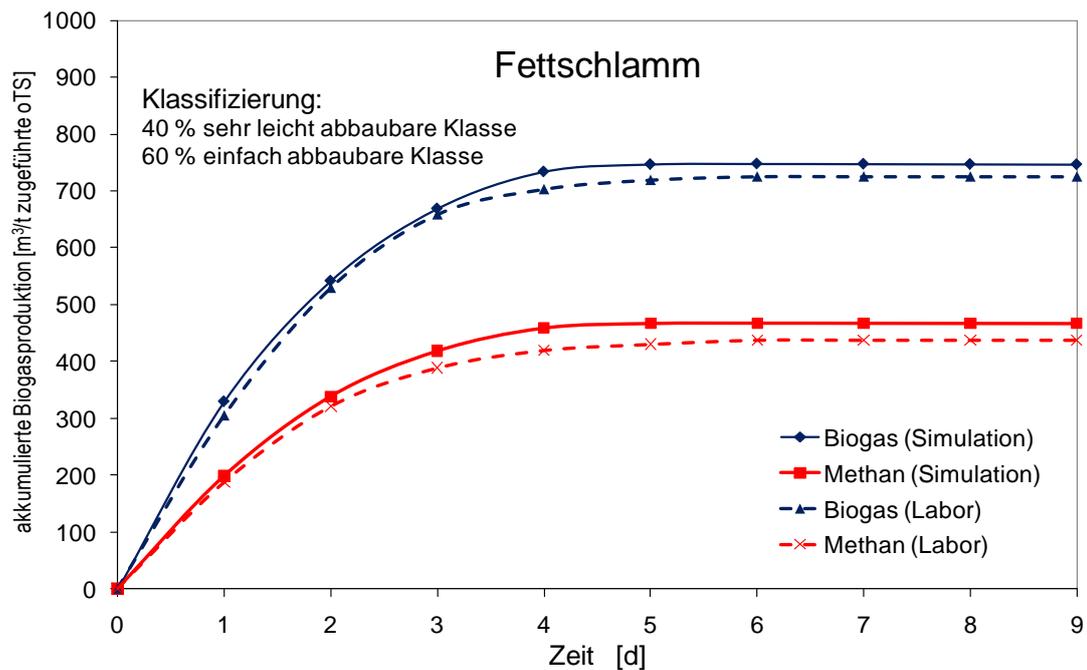
**Tabelle 4.5.** Eigenschaften des Fettschlammes (Durchgang 1) und Ergebnisse der Simulation (Batch-Verfahren) für normierte Bedingungen ( $0^\circ \text{C}$ , 1.013 bar). Annahme 40 % sehr leicht abbaubare Klasse und 60 % einfach abbaubare Klasse.

	Fettschlamm		Labor	Simulation
TS-Gehalt (gw %)	13,9	Biogas ( $\text{m}^3/\text{t oTS}$ )	725	700
oTS-Gehalt (% TS)	77,8	Methan (%)	62	66
N-Gehalt (% TS)	0,4	pH-Wert**	7,7	7,5
$\text{NH}_4$ -Gehalt (% TS)	0,3	$f_{ch}$	0,1	
V (ml)	20	$f_{pr}$	0,2	
pH-Wert	7,9*	$f_{ii}$	0,7	

\*In der Probe; \*\* Versuchende



**Abb. 4.11.** Experimentelle und simulierte tägliche Biogasproduktion mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für den Fettschlamm beim Batch-Verfahren ( $0^\circ \text{C}$ , 1.013 bar). Annahme 40 % sehr leicht abbaubare Klasse und 60 % einfach abbaubare Klasse.



**Abb. 4.12.** Experimentelle und simulierte Summenkurve der Biogasproduktion mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für den Fettschlamm beim Batch-Verfahren (0° C, 1.013 bar). Annahme 40 % sehr leicht abbaubare Klasse und 50 % einfach abbaubare Klasse.

#### 4.4.1.3 Vergleich Experiment/Simulation für Krabbenfleisch

Die Zusammensetzung dieser Lösung kann je nach Größe und Art der Krabben variieren. Ein großer Anteil des Krabbenfleisches besteht aus Proteinen, weshalb eine Proteinbestimmung nach Bradford durchgeführt wurde. Die Proteinfraction ergab sich zu 50 %. Die anderen Fraktionen wurden zu 25 % ( $f_{ch}$ ) und 25 % ( $f_{fi}$ ) angesetzt [Kücükgülmez *et al.*, 2008].

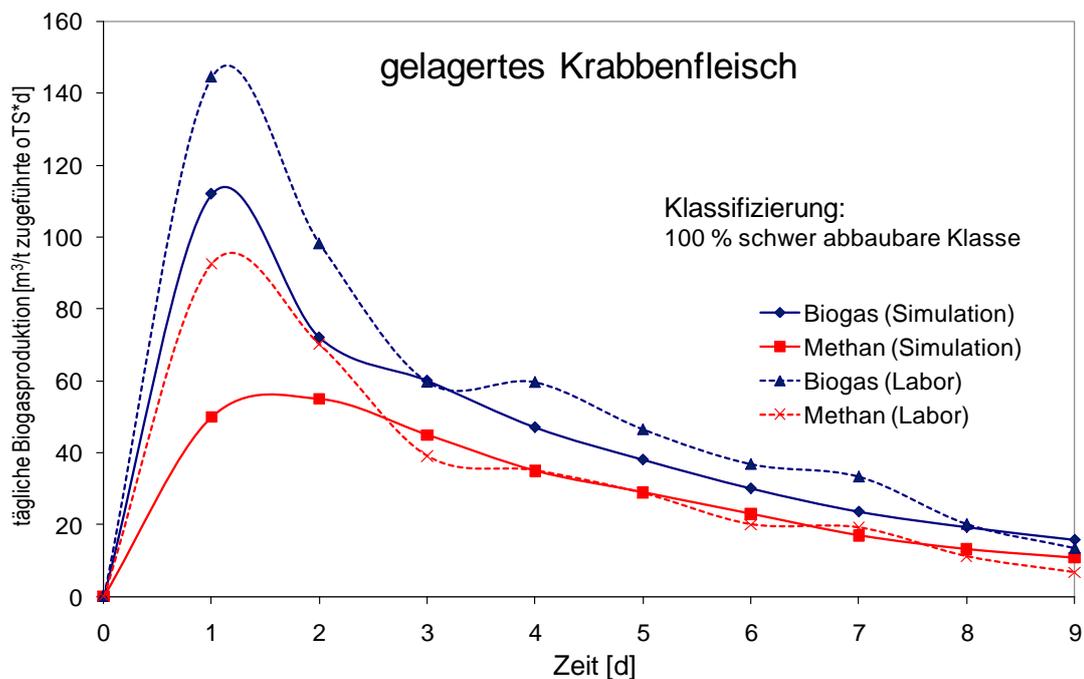
Der Verlauf der Biogasproduktion für Krabbenfleisch führte zu einer Klassifizierung als schwer abbaubares Substrat. Es wurden Simulationen mit verschiedenen Anteilen der "schwer und sehr leicht abbaubaren" Klassen durchgeführt. Zuerst wird die Simulation für Krabbenfleischlösung, die mit dem zwischengelagerten Krabbenfleisch zubereitet wurde, präsentiert (Abb. 4.13 – 4.14). Die Abb. 4.13 zeigt die tägliche Biogasproduktion, wenn die Krabbenfleischlösung als 100% "schwer abbaubare" Klasse bei der Simulation betrachtet wurde.

Bei der Simulation passt die Biogausausbeute für den ersten Tag nicht sehr gut (Abb. 4.13). Die höchste Biogasproduktion erfolgte in den ersten 3 Tagen und danach verringerte sich die Biogasproduktion. Es wird vorgeschlagen, dass eine Fraktion des Krabbenfleisches "sehr leicht abbaubar" ist, da das Krabbenfleisch Proteine und andere Stoffe enthält [Kücükgülmez *et al.*, 2008]. Deswegen wurde eine zweite Simulation (tägliche Biogasproduktion, siehe Abb. 4.14) mit einer neuen Klassifizierung des Krabbenfleisches (sehr leicht abbaubares Substrat: 20 %) durchgeführt. Der Vergleich zwischen den experimentellen und simulierten Ergebnissen für diese zweite Klassifizierung, die in der Tabelle 4.6 zu sehen sind, zeigt eine bessere Prognose der Biogasbildung.

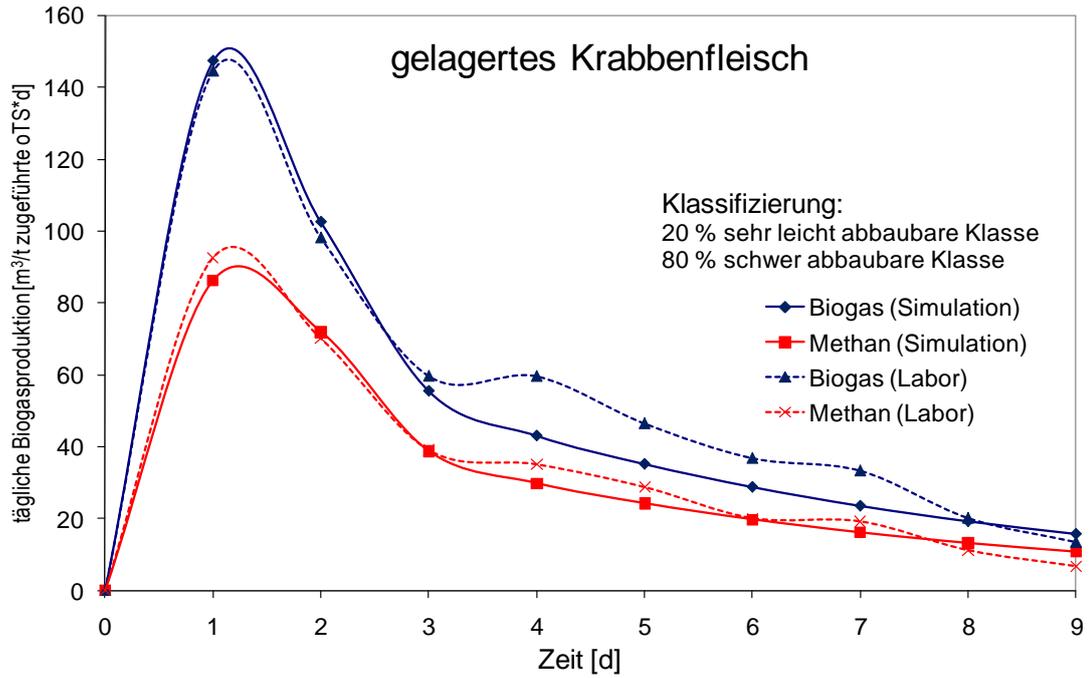
**Tabelle 4.6.** Eigenschaften des zwischengelagerten Krabbenfleisches (Durchgang 1) und Ergebnisse der Simulation (Batch-Verfahren) für normierte Bedingungen (0° C, 1.013 bar). Annahme 80 % schwer abbaubare Klasse, 20 % sehr leicht abbaubare Klasse.

	Krabbenfleisch		Labor	Simulation
TS-Gehalt (gw %)	5,64	Biogas (m <sup>3</sup> /t oTS)	538	510
oTS-Gehalt (% TS)	70,6	Methan (%)	63	63
N-Gehalt (% TS)	11	pH**	7,8	7,6
NH <sub>4</sub> -Gehalt (% TS)	7,3	$f_{ch}$	0,25	
V (ml)	72	$f_{pr}$	0,5	
pH-Wert	8,0*	$f_{i}$	0,25	

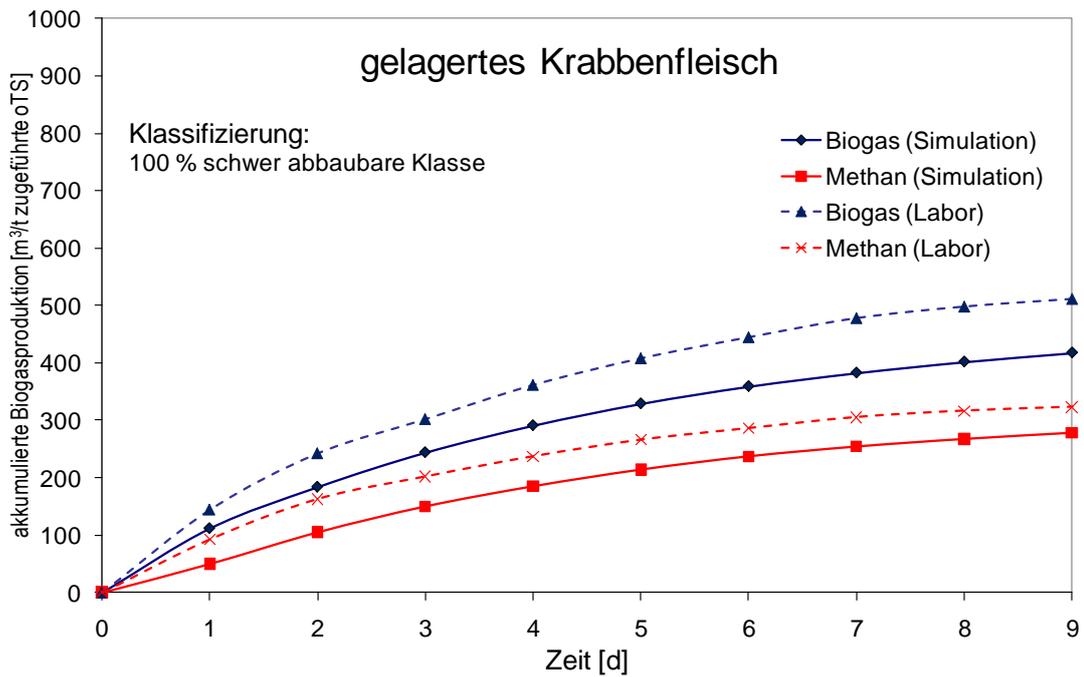
\*In der Probe; \*\* Versuchende



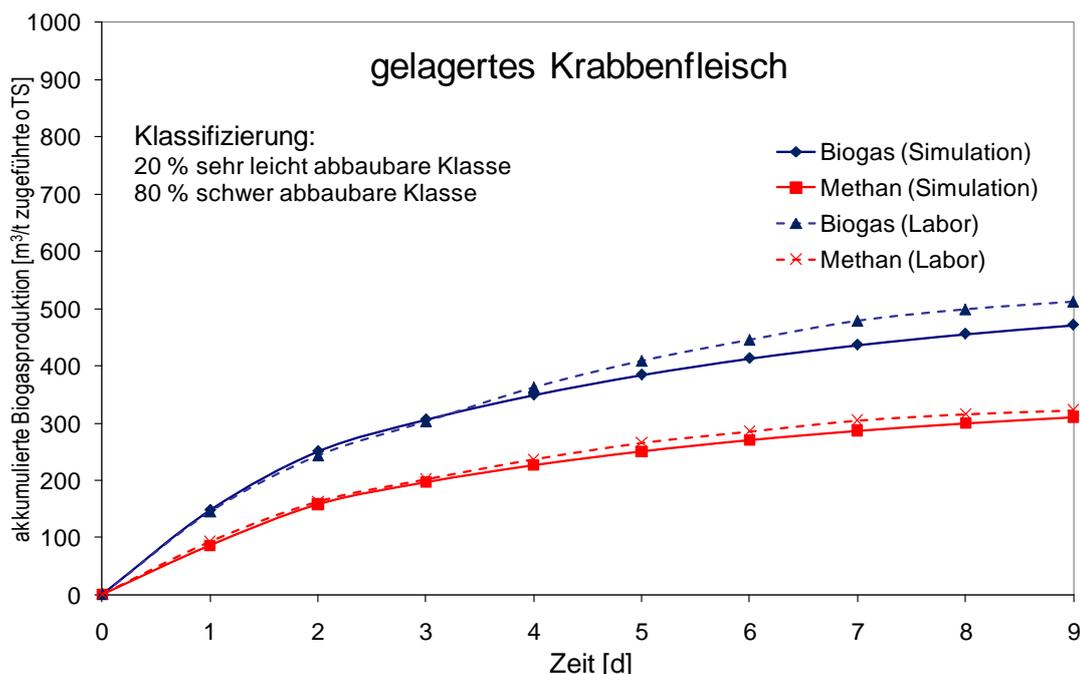
**Abb. 4.13.** Tägliche Biogasproduktion mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für das zwischengelagerte Krabbenfleisch (Durchgang 1) beim Batch-Verfahren (0° C, 1.013 bar). Annahme 100 % schwer abbaubare Klasse.



**Abb. 4.14.** Tägliche Biogasproduktion mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für das zwischengelagerte Krabbenfleisch (Durchgang 1) beim Batch-Verfahren (0° C, 1.013 bar). Annahme 80 % schwer abbaubare Klasse und 20% sehr leicht abbaubare Klasse.



**Abb. 4.15.** Experimentelle und simulierte Summenkurve der Biogasproduktion mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für das zwischengelagerte Krabbenfleisch (Durchgang 1) beim Batch-Verfahren (0° C, 1.013 bar). Annahme 100 % schwer abbaubare Klasse.



**Abb. 4.16.** Experimentelle und simulierte Summenkurve der Biogasproduktion mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für das zwischengelagerte Krabbenfleisch (Durchgang 1) beim Batch-Verfahren (0° C, 1.013 bar). Annahme 80 % schwer abbaubare Klasse und 20% sehr leicht abbaubare Klasse.

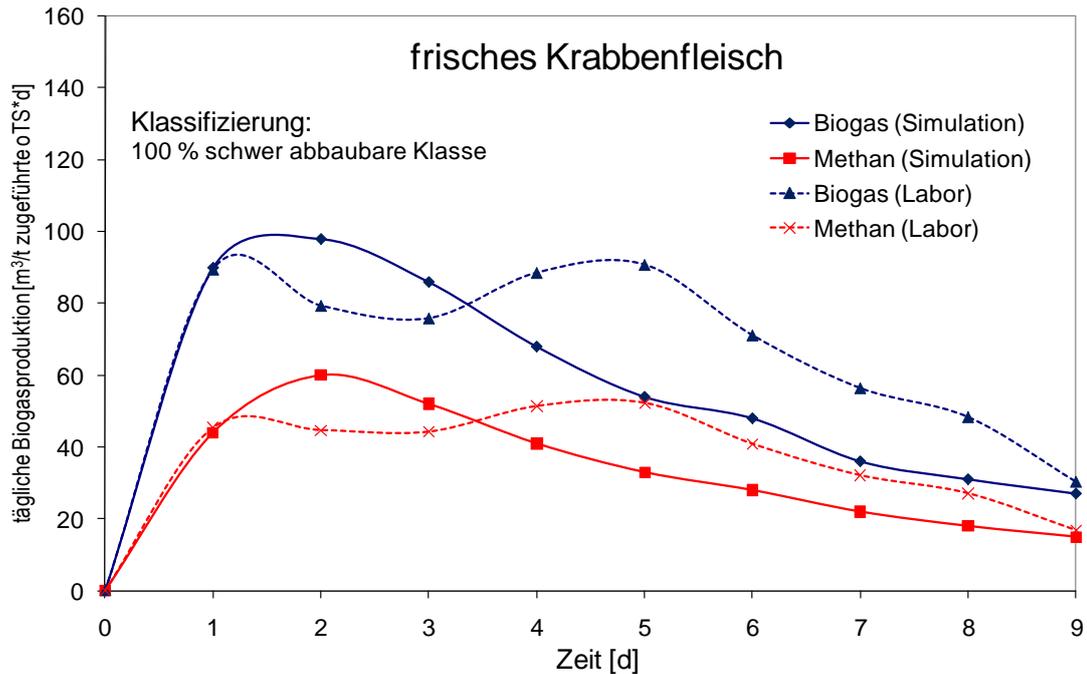
Die Abb. 4.17 und 4.18 zeigen die Biogasproduktion aus der mit frischem Krabben zubereiteten Krabbenfleischlösung. Dabei wurden mit der Annahme 100% "schwer abbaubare" Klasse die besten Ergebnisse erzielt, wie in der Tabelle 4.7 dargestellt ist. An ersten Tagen passt die Biogausausbeute gut, weil es keine leicht abbaubare Substrate gibt. Danach erhöht sich die Biogasproduktion am 5tenTag. Das heißt, dass eine andere Fraktion jetzt auch abgebaut wird.

**Tabelle 4.7.** Eigenschaften des frischen Krabbenfleisches (Durchgang 3) und Ergebnisse der Simulation (Batch-Verfahren) für normierte Bedingungen (0° C, 1.013 bar). Annahme 100 % schwer abbaubare Klasse.

	Krabbenfleisch
TS-Gehalt (gw %)	3,97
oTS-Gehalt (% TS)	84,0
N-Gehalt (% TS)	15
NH <sub>4</sub> -Gehalt (% TS)	10,3
V (ml)	135
pH-Wert	8,0*

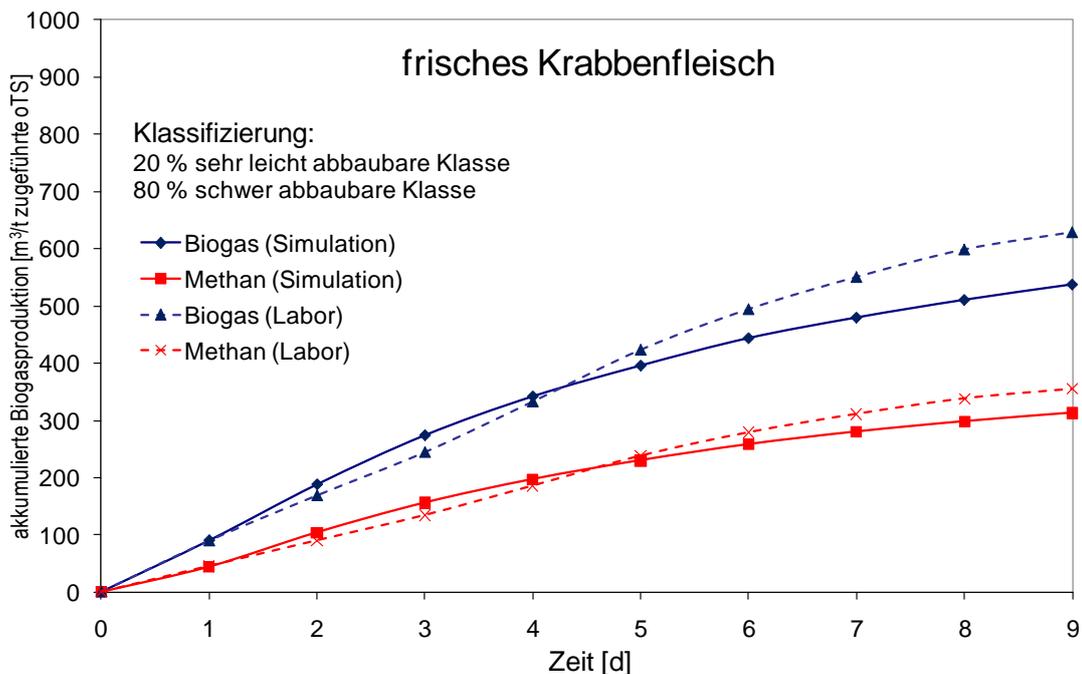
\*In der Probe; \*\* Versuchende

	Labor	Simulation
Biogas (m <sup>3</sup> /t oTS)	629	516
Methan (%)	56	59
pH*	7,8	7,6
$f_{ch}$	0,25	
$f_{pr}$	0,5	
$f_{li}$	0,25	



**Abb. 4.17.** Tägliche Biogasproduktion mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für das frische Krabbenfleisch (Durchgang 3) beim Batch-Verfahren (0° C, 1.013 bar). Annahme 100 % schwer abbaubare Klasse.

Dieses Substrat wurde durch mechanische Zerkleinerung sehr stark zerteilt und homogenisiert. Dadurch wurde die Vergärung wesentlich verbessert. Je kleiner die Größe der Partikel ist, desto besser wird das Substrat abgebaut. Das bedeutet, dass die spezifische Fläche des Substrates größer ist bzw. die Stoffübertragung. Das Gegenteil ist der Fall bei der Maissilage, weil die Stücke (ca. 0,5 cm) aus Maissilage größer sind. Deswegen kann die Vorbereitung (zusammen mit der Lagerung für flüssige Stoffe) der Substrate die Fraktion der schwer abbaubare Klasse beeinflussen.



**Abb. 4.18.** Experimentelle und simulierte Summenkurve der Biogasproduktion mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für das frische Krabbenfleisch (Durchgang 3) beim Batch-Verfahren (0° C, 1.013 bar). Annahme 100 % schwer abbaubare Klasse.

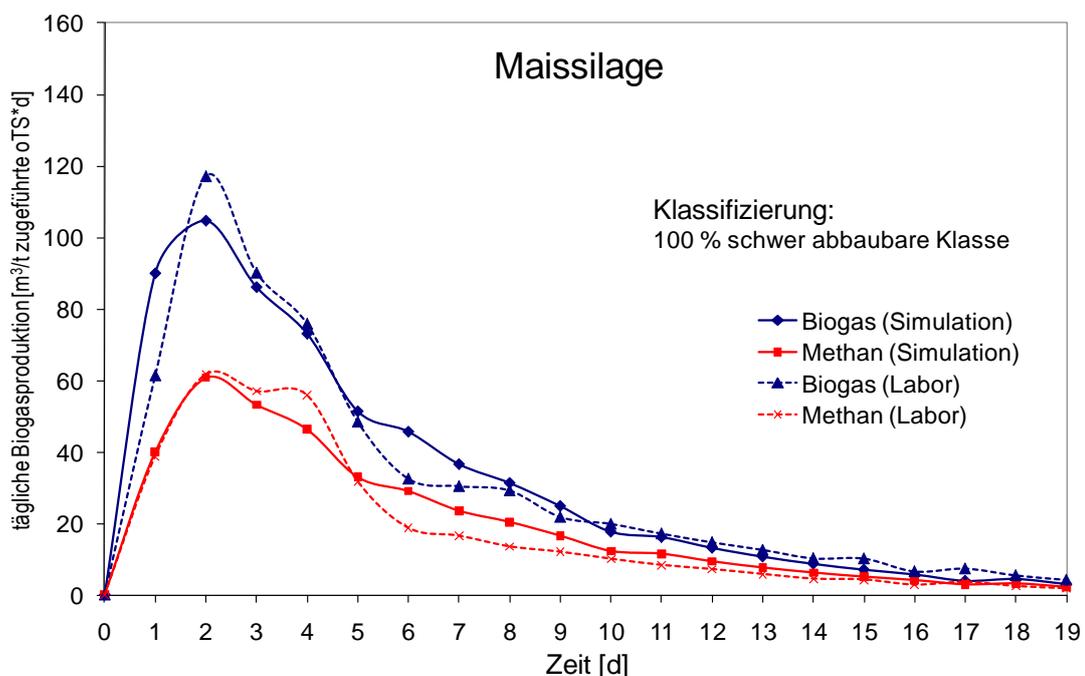
#### 4.4.1.4 Vergleich Experiment/Simulation für die Maissilage

Die Maissilage unterscheidet sich hinsichtlich des Verlaufs der Biogas-Summenkurven im Vergleich zu einfach abbaubaren Substraten, z.B. Fettschlamm, teilweise deutlich (Abb. 4.20). Nach Zugabe startet die Biogasproduktion langsamer als bei anderen Substrate. Der Verlauf der Biogas-Summenkurve flacht erst nach ca. 15 Tagen ab. Als Substrat aus einer pflanzlichen Quelle hat die Maissilage einen Lignin- und Hemicelluloseanteil, der zuerst vor der Hydrolyse aufgespalten werden muss [Gronauer *et al.*, 2006]. Deswegen wird die Maissilage als "schwer abbaubare Klasse" bezeichnet. Eine geringe Abbaugeschwindigkeit ( $0,2 \text{ d}^{-1}$ ) in der Contois-Kinetik passt gut für den Abbau dieses Substrates. Für die Maissilage wurde lediglich die Klasse "schwer abbaubar" angesetzt.

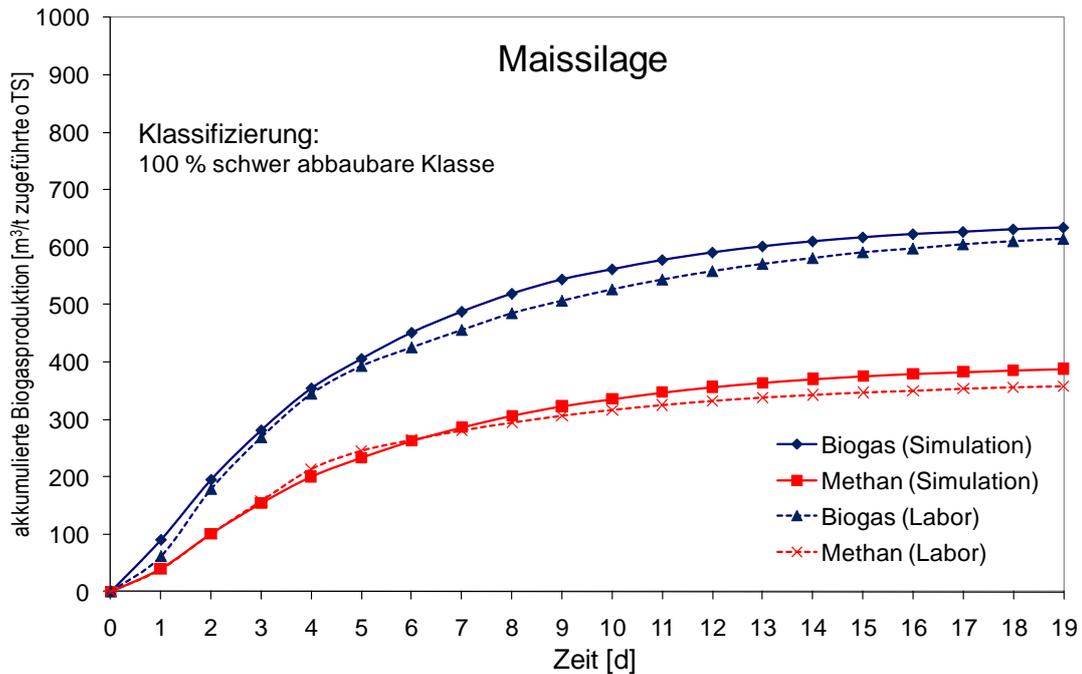
**Tabelle 4.8.** Eigenschaften der Maissilage (Durchgang 2) und Ergebnisse der Simulation (Batch-Verfahren) für normierte Bedingungen ( $0^\circ \text{ C}$ , 1.013 bar). Annahme 100 % schwer abbaubare Klasse.

	Maissilage		Labor	Simulation
TS-Gehalt (gw %)	67,3	Biogas ( $\text{m}^3/\text{t oTS}$ )	615	643
oTS-Gehalt (% TS)	84,7	Methan (%)	59	61
N-Gehalt (% TS)	1,5	pH	7,7	7,6
$\text{NH}_4$ -Gehalt (% TS)	0,2	$f_{\text{ch}}$	0,6	
V (ml)	20	$f_{\text{pr}}$	0,2	
pH-Wert	7,9*	$f_{\text{li}}$	0,2	

\*In der Probe; \*\* Versuchende



**Abb. 4.19.** Tägliche Biogasproduktion mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für die Maissilage (Durchgang 2) beim Batch-Verfahren ( $0^\circ \text{ C}$ , 1.013 bar). Annahme 100 % schwer abbaubare Klasse.



**Abb. 4.20.** Experimentelle und simulierte Summenkurve der Biogasproduktion mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für die Maissilage (Durchgang 2) beim Batch-Verfahren (0° C, 1.013 bar). Annahme 100 % schwer abbaubare Klasse.

#### 4.4.1.5 Vergleich Experiment/Simulation für die Abfälle

Die Abb. 4.21 und 4.22 zeigen einen relativ schnellen Verlauf der Biogasproduktion für die untersuchten Abfälle als Substrat. Trotzdem erfolgt der Abbau nicht so schnell wie bei dem Fettschlamm. Das bedeutet, dass lediglich ein Anteil des Substrates schwer abbaubar ist. Die Tabelle 4.9 zeigt die Zusammensetzung der Abfälle, die aus verschiedenen Resten besteht.

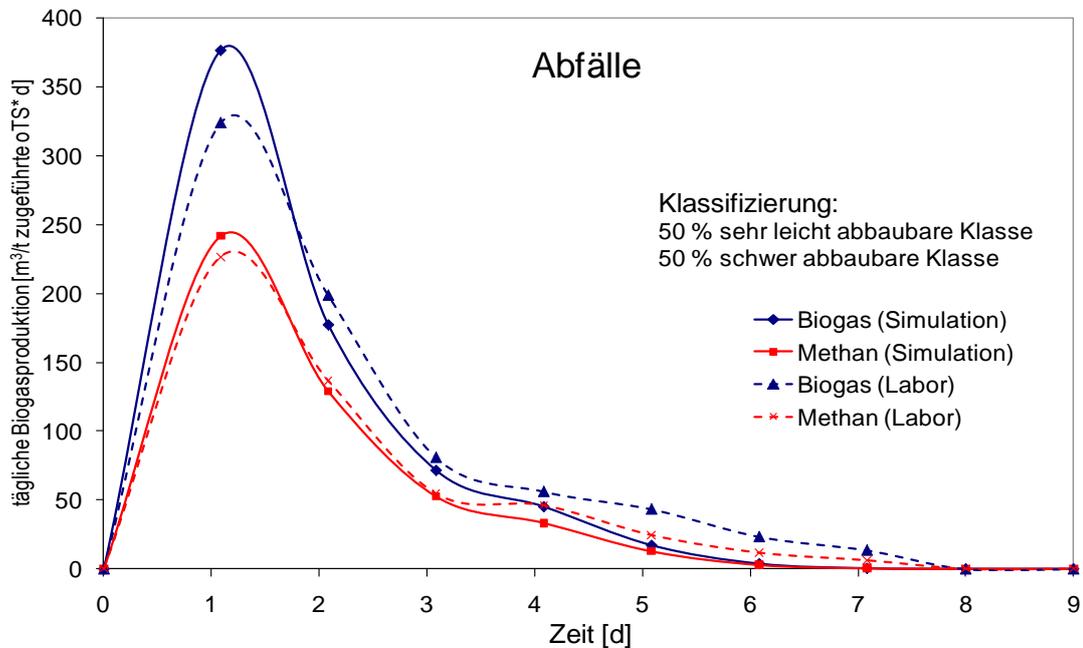
**Tabelle 4.9.** Eigenschaften der Abfälle (Durchgang 1) und Ergebnisse der Simulation (Batch-Verfahren) für normierte Bedingungen (0° C, 1.013 bar). Annahme 50 % schwer abbaubare Klasse und 50 % sehr leicht abbaubare Klasse.

	Abfälle	Labor	Simulation
TS-Gehalt (gw %)	43,6	Biogas (m <sup>3</sup> /t oTS)	765
oTS-Gehalt (% TS)	65,3	Methan (%)	70
N-Gehalt (% TS)	2,0	pH	7,7
NH <sub>4</sub> -Gehalt (% TS)	0,5	$f_{ch}$	0,6
M (g)	5	$f_{pr}$	0,2
pH-Wert	7,9*	$f_{li}$	0,2

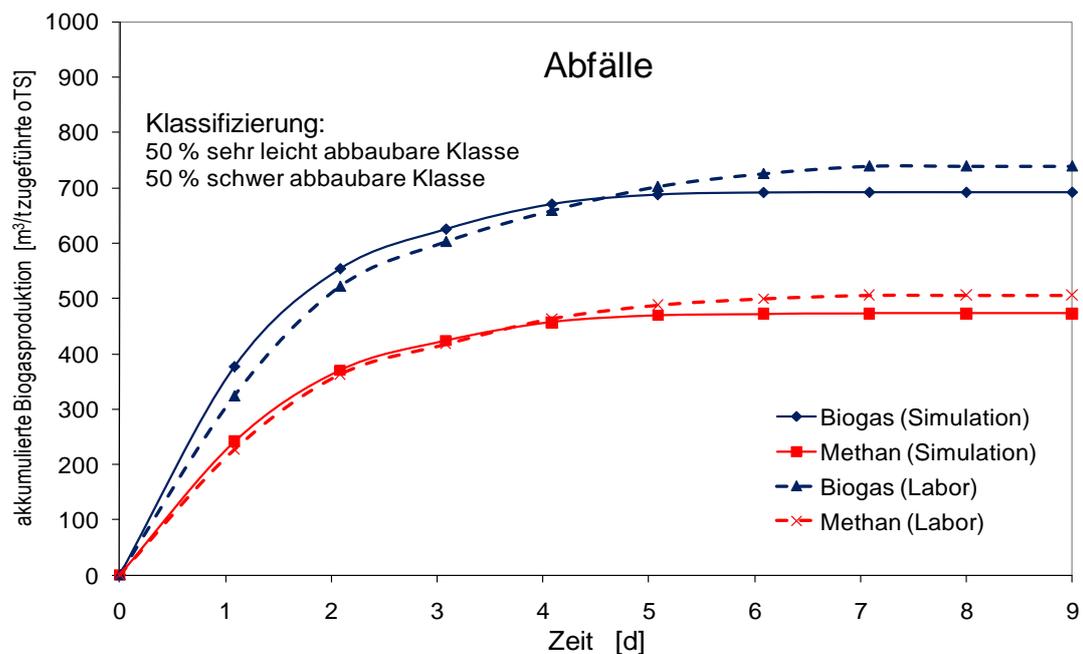
\*In der Probe; \*\* Versuchende

Der Biogasertrag über den gesamten Messzeitraum liegt bei ca. 760 m<sup>3</sup>/(t zugeführte oTS) deutlich über dem zu erwartenden Wert für solche Substrate (150 – 600 m<sup>3</sup>/(t oTS für Marktabfälle)) [FNR e.V., 2006]. Es ist anzunehmen, dass der Großteil des Biogases von Fettabfällen generiert wird, weil die Methankonzentration am Ende der Vergärung sehr hoch ist. Die Biogaszusammensetzung über den gesamten Messzeitraum (68,5 % Methan, 31,5 % Kohlendioxid) lag unter dem

üblichen Bereich für Substrate mit höheren Lipidgehalten (60 - 70 %). Der Biogasertrag und die Methankonzentration für dieses Substrat hängen stark von der Herkunft ab [Griehl *et al.*, 2006], so dass die Werte erheblich schwanken können. Die Prognose der Biogasbildung passt mit der Annahme 50% "schwer abbaubares Klasse" und 50 % "sehr leicht abbaubare" Klasse. An ersten 2 Tagen wurden die "sehr leicht abbaubaren" Substrate abgebaut. Danach erfolgte der Abbau der "schwer abbaubaren" Substrate bis Ende des Versuches.



**Abb. 4.21.** Tägliche Biogasproduktion mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für die Abfälle (Durchgang 1) beim Batch-Verfahren (0° C, 1.013 bar). Annahme 50 % schwer abbaubare Klasse und 50 % sehr leicht abbaubare Klasse.



**Abb. 4.22.** Experimentelle und simulierte Summenkurve der Biogasproduktion mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für die Abfälle (Durchgang 1) beim Batch-Verfahren (0° C, 1.013 bar). Annahme 50 % schwer abbaubare Klasse und 50 % sehr leicht abbaubare Klasse.

#### 4.4.2 Zusammenfassung der Simulationen für das Batch-Verfahren

Die vorliegenden Experimente im Batch-Verfahren liefern repräsentative Ergebnisse für verschiedene landwirtschaftliche Substrate für die Biogasproduktion. Für die sehr leicht abbaubare Substrate, die im Moment der Zugabe schon in Kohlenhydrate, Proteine und Lipide jetzt ausgespalten sind, kann die Biogasproduktion durch eine verbesserte Berechnung der Modellfraktionen aus dem Summenparameter CSB und die Anpassung der Kinetik für die Hydrolyse gut simuliert werden. Für die Simulation der "schwer abbaubaren" Substrate wurde eine zusätzliche Reaktion für die Desintegration in das ADM1-Modell eingeführt, und zwar in Analogie zum im ADM1 beschriebenen komplexen Substrat. Es zeigt sich, dass die Zeit der Lagerung vor dem Versuchsbeginn für die Desintegration eine Rolle spielen kann. Die direkte Ursache ist eine biologische Umsetzung und damit eine Änderung der Klassifizierung der schwer/ bzw. leicht abbaubaren Substrate.

In Tabelle 4.10 sind die zwei Aufteilungen anhand der Zusammensetzung (Fraktionierung) und der Abbaubarkeit (Klassifizierung) für die untersuchten Substrate dargestellt, die beim Batch Verfahren angepasst wurden. Die eingesetzten Substrate unterscheiden sich hinsichtlich der Biogasrate und der Verläufe der Biogas-Summenkurven teilweise deutlich voneinander. Einige Substrate werden relativ schnell (Fettschlamm und Gülle) und andere (Abfälle, Krabbenfleisch und Maissilage) langsamer abgebaut. Die Aufspaltung des Substrates, die durch die verschiedenen Abbauklassen simuliert wird, bestimmt die Abbaugeschwindigkeit des Substrates. Mit diesen Ansätzen wurden auch die Simulationen für den kontinuierlichen Reaktor durchgeführt. Die Maissilage konnte nicht im kontinuierlichen Reaktor untersucht werden, weil sie nicht in der Laboranlage gepumpt werden konnte.

**Tabelle 4.10.** Aufteilung der Substrate hinsichtlich der Zusammensetzung (Fraktionierung) und des Abbaus (Klassifizierung). \* Nach Literatur und experimenteller Bestimmung; \*\* Angepasst durch die Modellierung.

	Parameter	Gülle	Fettschlamm	Krabbenfleisch	Abfälle	Maissilage
Abbaugrad**	abbaubarer CSB (boTS)	0,6	0,8	0,8	0,8	0,8
Fraktionierung*	Kohlenhydrate ( $f_{ch}$ )	0,5	0,1	0,25	0,2	0,6
	Proteine ( $f_{pr}$ )	0,4	0,2	0,5	0,2	0,2
	Lipide ( $f_{li}$ )	0,1	0,7	0,25	0,6	0,2
Klassifizierung**	sehr leicht abbaubare Klasse ( $F_{xsl}$ )	0,5	0,4	0,2	0,5	-
	einfach abbaubare Klasse ( $F_{xel}$ )	0,5	0,6	-	-	-
	schwer abbaubare Klasse ( $F_{xes}$ )	0	0	0,8	0,5	1

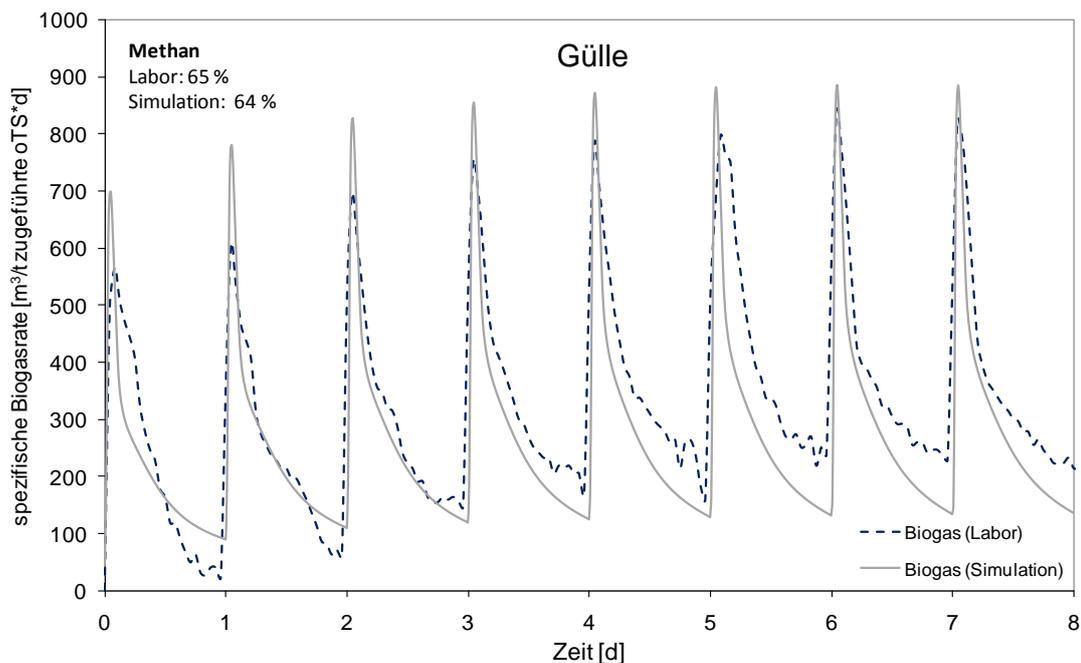
### 4.4.3 Anwendung des modifizierten Modells auf den kontinuierlichen Reaktor

**4.4.3.1 Gülle:** In Tabelle 4.11 befinden sich die Daten, die für die Simulation mit dem modifizierten ADM1-Ansatz verwendet wurden. In Abb. 4.23. ist der zeitliche Verlauf der Biogasrate für die Umsetzung der Gülle im kontinuierlichen Reaktor dargestellt. Die Gülle war die gleiche, die beim Batch-Verfahren untersucht wurde.

**Tabelle 4.11.** Eigenschaften des Substrates und Ergebnisse der Simulation (Gülle).

	Gülle		Labor	Simulation
TS-Gehalt (%)	3,4	Biogas (m <sup>3</sup> /d)	2,07x10 <sup>-3</sup>	2,02x10 <sup>-3</sup>
oTS-Gehalt (% TS)	65,2	Methan (%)	63	65
N-Gehalt (% TS)	11,2	pH-Edelgülle	7,7*	7,4
NH <sub>4</sub> -Gehalt (% TS)	6			
V (ml/d)	250			
T (°C)	4			
pH-Wert	8,0			

\* Ablauf des Reaktors



**Abb. 4.23.** Experimentelle und simulierte Biogasrate mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für die Gülle im kontinuierlichen Reaktor bei 37 °C.

Bei dem Verlauf ist deutlich zu erkennen, dass jeweils ein Peak nach der täglichen Zugabe auftritt. Gleich nach der Dosierung steigt die Biogasproduktion beträchtlich an, später fällt sie dann ab. Es ist anzunehmen, dass ein großer Anteil der Gülle aus "sehr leicht abbaubare" Klasse besteht, der nach der Dosierung unmittelbar ohne Aufspaltung abgebaut wird. Diese Klasse stellte 50 % des organischen Trockensubstanzgehaltes der Gülle dar (siehe Tabelle 4.10).

Am Anfang des Versuches stimmt die Simulation nicht sehr gut mit den experimentellen Werten überein, da sich die Population erst nach mehreren Tagen an das Substrat angepasst hatte.

Am Tag 7 lag die Biogasausbeute bei  $2,07 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{d}$  (65 %  $\text{CH}_4$ ), während die Simulation  $2,02 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{d}$  (ca. 65 %  $\text{CH}_4$ ) ergab. Im Vergleich mit dem Batch-Versuch ergab sich eine etwas höhere Methankonzentration von 66 %. Beim Batch-Verfahren betrug die Methankonzentration 58 %. Der pH-Wert erfuhr keine Änderung durch den Gärprozess und lag während der 8 Tage bei 7,7 (7,6 in der Simulation).

**4.4.3.2 Gülle und Krabbenfleisch:** Beim zweiten Versuch mit dem kontinuierlichen Reaktor wurden 250 ml Gülle und 250 ml Krabbenfleischlösung zugegeben. Eine Krabbenfleischlösung, deren Eigenschaften in der Tabelle 4.12 dargestellt sind, wurde aus zwischengelagerten Rohkrabben vorbereitet. Der zeitliche Verlauf ist in Abb. 4.24 dargestellt. Für die Gülle und für die Krabbenfleischlösung wurden die im Batch-Experiment bestimmten Vorgaben für die Simulation des kontinuierlichen Reaktors angesetzt (siehe Tabelle 4.10, Abschnitt 4.3.2).

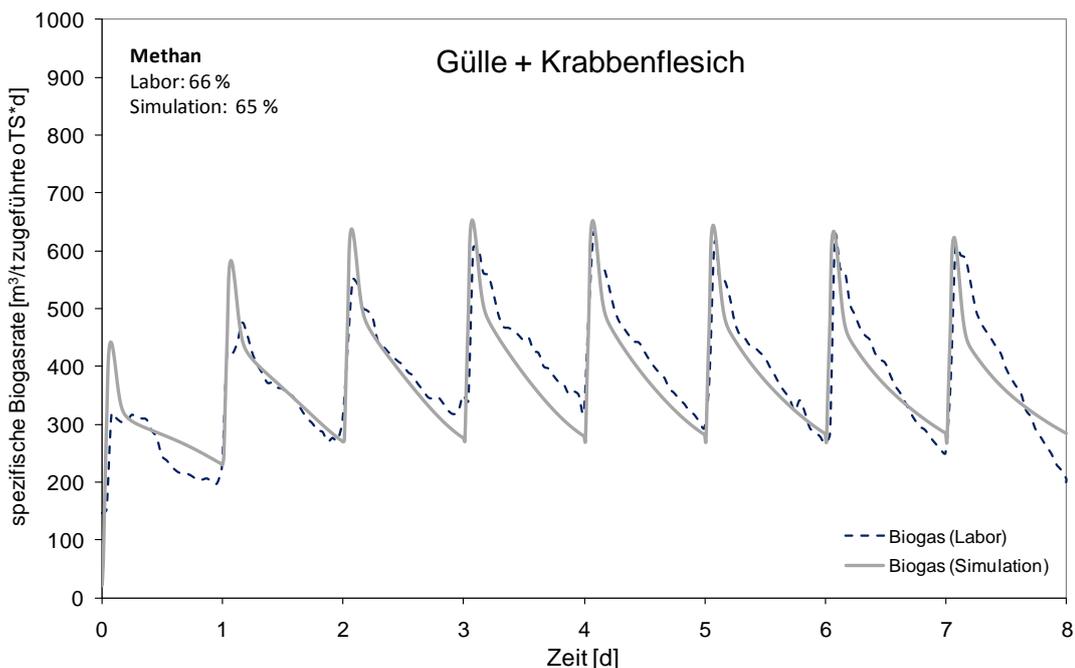
**Tabelle 4.12.** Eigenschaften des Substrates und Ergebnisse der Simulation (50 % Gülle, 50 % Krabben).

	Gülle	Krabbenfleischlösung
TS-Gehalt (%)	1,8	5,3
oTS-Gehalt (% TS)	49	70,6
N-Gehalt (% TS)	10	11
$\text{NH}_4$ -Gehalt (% TS)	7	7
V (ml/d)	250	250
T (°C)	4	4
pH-Wert	8,0	7,0

	Labor	Simulation
Biogas ( $\text{m}^3/\text{d}$ )	$5,8 \times 10^{-3}$	$5,4 \times 10^{-3}$
Methan (%)	67	65
pH-Edelgülle	7,9*	7,5

\* Ablauf des Reaktors



**Abb. 4.24.** Experimentelle und simulierte Biogasrate mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für die Gülle und Krabbenfleisch als Kosubstrat im kontinuierlichen Reaktor bei 37 °C.

Für die Gülle, die in dem Reaktor zusammen mit der Krabbenfleischlösung zudosiert wurde, wurde die im Batch-Experiment bestimmte Klassifizierung und Fraktionierung des Substrates angesetzt. Die Klassifizierung und Fraktionierung des neuen Substrates (Krabbenfleisch) wurde in dem Modell-Ansatz eingetragen.

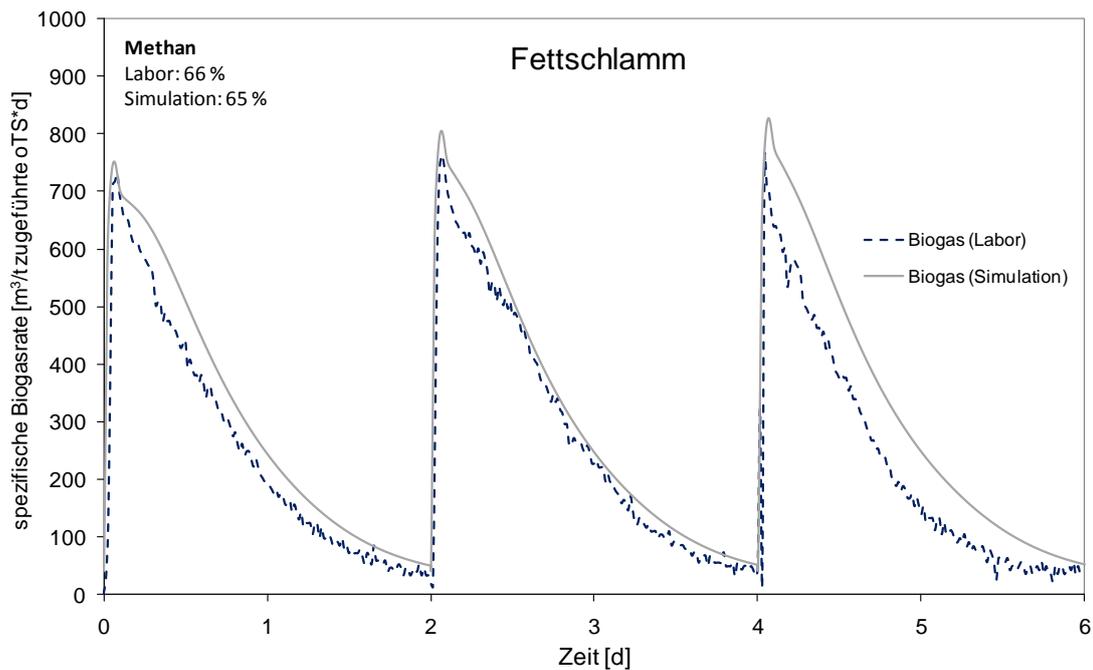
Nach der Dosierung steigt die Biogasrate an, erreicht ein Maximum und sinkt dann ab, bis die nächste Dosierung erfolgt. Ein deutlicher Unterschied zwischen dem Verlauf mit 100 % Gülle und dem Verlauf mit Kosubstrat ist die Abnahme der Biogasrate nach dem Peak. Mit reiner Gülle als Zugabe erfolgte die Abnahme schneller als mit Krabbenfleischlösung als Kosubstrat: Ein Anteil wurde schnell und der andere langsamer abgebaut. Die "schwer abbaubaren Substrate" (80 % für Krabben) spielen eine große Rolle, deswegen ist die Biogasrate geringer im Vergleich zur Gülle (600 gegenüber 800 m<sup>3</sup>/t zugeführte oTS \* d). Die durch die Krabbenfleischlösung erzeugte Biogasrate nahm hierbei nicht so schnell wie bei der Gülle ab. Das ist verständlich, weil der Biogasertrag des Krabbenfleisches viel größer als derjenige der Gülle ist, wie die Batch-Versuche ergaben. Das bedeutet, dass der größte Anteil der Biogasproduktion aus der Krabbenfleischlösung stammt. Der pH-Wert lag bei 7,8 über die gesamte Versuchsdauer, in der Simulation bei 7,5. Die Umsetzung des Substrates im Reaktor erfolgte schnell. Nach der letzten Dosierung wurde das gesamte Substrat in nur 2 Tagen abgebaut. Am Tag 7 lag die Biogasbeute bei 5,8x10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>/d (67 % CH<sub>4</sub>), während die Simulation 5,6x10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>/d (ca. 65 % CH<sub>4</sub>) ergab.

**4.4.3.3 Fettschlamm:** Der Fettschlamm lässt sich einfach pumpen, deswegen wurde ein Durchgang im Reaktor mit 100 % Fettschlamm als Zugabe durchgeführt. Die Eigenschaften des verwendeten Fettschlammes sind in der Tabelle 4.13 dargestellt. Die Dosierung erfolgte alle 2 Tage, um die komplette Abnahme zu ermitteln.

**Tabelle 4.13.** Eigenschaften des Substrates und Ergebnisse der Simulation (100% Fettschlamm).

	Fettschlamm		Labor	Simulation
TS-Gehalt (%)	6,9	Biogas (m <sup>3</sup> /d)	3,9x10 <sup>-3</sup>	3,9x10 <sup>-3</sup>
oTS-Gehalt (% TS)	77,8	Methan (%)	65	66
N-Gehalt (% TS)	0,4	pH-Edelgülle	7,7*	7,1
NH <sub>4</sub> -Gehalt (% TS)	0,3			
V (ml/ 2 d)	150			
T (°C)	4			
pH-Wert	4,5			

\* Ablauf des Reaktors



**Abb. 4.25.** Experimentelle und simulierte Biogasrate mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für den Fettschlamm als einziges Substrat im kontinuierlichen Reaktor bei 37 °C.

Der zeitliche Verlauf wird in Abb. 4.25 dargestellt. In den ersten Stunden nach der Zudosierung zeigt sich deutlich der Peak, der bei "sehr leicht abbaubaren Substraten" (60 %) generiert wird, wie z. B. bei der Gülle. Trotzdem ist die Abnahme nicht so stark im Vergleich zur Gülle, da andere Fraktionen des Fettschlamms nicht so schnell abgebaut werden (40 %). Mit dieser Klassifizierung wurde der Verlauf der Biogasproduktion relativ gut simuliert.

Im Vergleich mit dem Batch-Versuch (63 % Methan) ergab die Methankonzentration im Reaktor 65 %. Diese Diskrepanz kann an der Messmethode liegen, da die Messung im Reaktor mit einem Infrarot-Analysator erfolgte, während bei den Batch-Versuchen das  $\text{CO}_2$  absorbiert wurde, um das Methanvolumen zu erhalten.

Das gesamte zugeführte Substrat wurde praktisch in zwei Tagen vergoren. Am Tag 2 lag die Biogasbeute bei  $3,9 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  (Simulation  $3,9 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  für die zweite Dosierung). Der pH-Wert erfuhr keine Änderung durch den Gärprozess und lag während des Versuches bei 7,7 (7,5 bei der Simulation).

**4.4.3.4 Gülle + Abfälle:** Bei der Anwendung der Abfälle im Reaktor treten aufgrund des hohen Trockensubstanzgehaltes (43,6% TS) Probleme auf. Die Abfälle sind unverdünnt nicht pumpfähig. Trotzdem bestehen sie aus kleinen Partikeln, die sehr gut mit flüssigen Substraten vermischt werden können. Daher wurde eine Mischung (15 % Abfälle) mit Gülle für die Dosierung zubereitet. Die Zugabe musste alle 3 Tage vorgenommen werden, weil der Abbau von Abfällen langsamer im Vergleich zu anderen Substraten erfolgt. Der Grund war die Partikelgröße der Abfälle. Die Eigenschaften beider Substrate sind in Tabelle 4.14 dargestellt.

In Abb. 4.26 wird die simulierte und experimentelle Tendenz der Biogasbildung von Abfällen dargestellt. Im Kurvenverlauf kann man zwei unterschiedliche Verhalten erkennen. Zuerst zeigt sich ein kleiner Peak für die Biogasrate nach der Zugabe, dessen Verursacher die "sehr leicht abbaubaren" Substrate sind. Danach verändert

sich die Steigung der Biogasrate und die Biogasproduktion nimmt ab. Ein zweiter und breiterer Peak tritt ungefähr 20 Stunden nach der Dosierung auf, da eine Klasse des Substrates (Abfälle) ein "schwer abbaubares" Substrat ist und dieses zunächst aufgespalten werden muss.

**Tabelle 4.14.** Eigenschaften des Substrates und Ergebnisse der Simulation (Gülle + Abfälle).

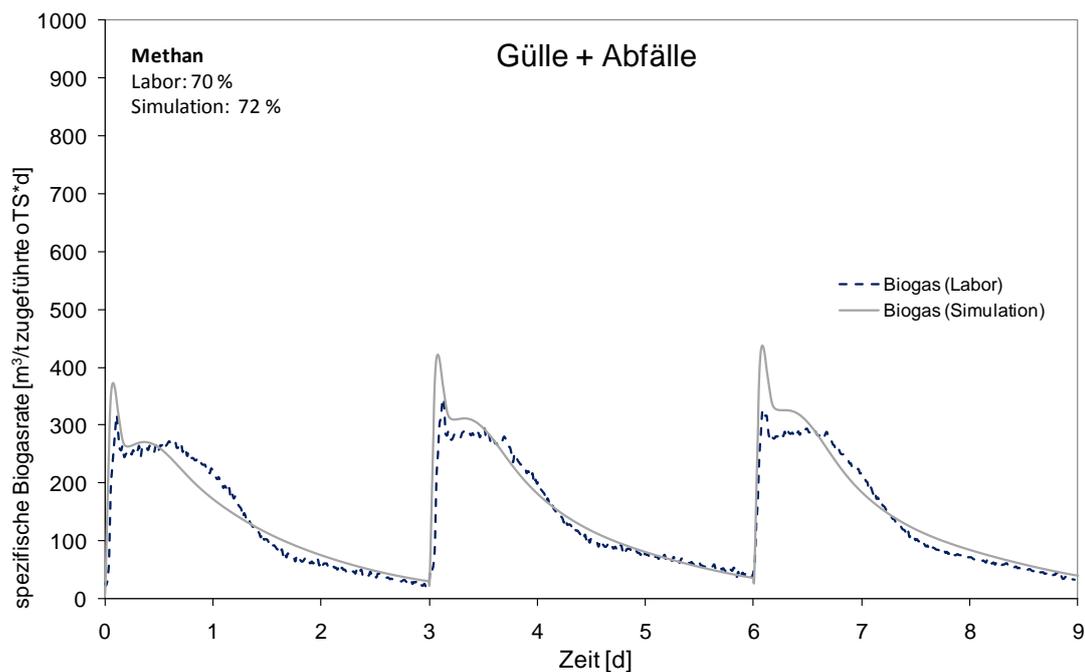
	Gülle	Abfälle
TS-Gehalt (%)	1,7	43,6
oTS-Gehalt (% TS)	47	65,3
N-Gehalt (% TS)	10	2,0
NH <sub>4</sub> -Gehalt (% TS)	7	0,5
V (ml/d)	250	50*
T (°C)	4	4
pH-Wert	8,0	4,5

	Labor	Simulation
Biogas (m <sup>3</sup> /d)	6,6x10 <sup>-3</sup>	6,9x10 <sup>-3</sup>
Methan	70 %	72 %
pH-Edelgülle	7,7*	7,5

\* Ablauf des Reaktors

\* Angabe in Gramm

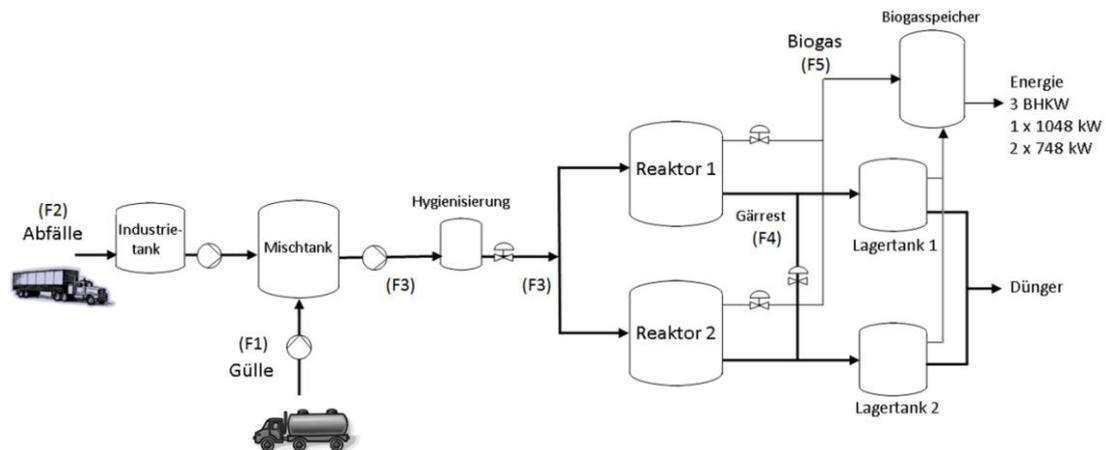


**Abb. 4.26.** Experimentelle und simulierte Biogasrate mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für die Mischung aus Gülle und Abfällen im kontinuierlichen Reaktor bei 37 °C.

Zwischen dem zweiten und dritten Tag nach der Zugabe nahm hierbei die Biogasrate schnell ab. Die gesamte Biogasausbeute durch die Zugabe betrug  $6,6 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  und  $6,9 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  bei der Simulation. Der Methangehalt über den Zeitraum lag bei 70 % (72 % bei der Simulation). Der Hauptanteil an oTS im Zulauf stammte aus den Abfällen (62 % von der zugeführten oTS). Deswegen kann man annehmen, dass eine große Fraktion aus Fett in den Abfällen vorliegt. Bei der Simulation wurden 60 % der Abfälle als Lipide bezeichnet. Die Zusammensetzung wurde auf Grundlage von Literaturangaben [Griehl *et al*, 2006] gewählt. In der Praxis kann dies sehr variabel sein.

## 5 SIMULATION DER BIOGASPRODUKTION EINER GROßTECHNISCHEN ANLAGE

Um die Übertragbarkeit des modifizierten ADM1-Ansatzes auf eine großtechnische Biogasanlage zu überprüfen, wurde eine reale Biogasanlage simuliert. Dazu wurde die Daten aus der Biogasanlage Wittmund verwendet, aus der die Gülle und andere Kosubstrate für die Laborversuche erhalten wurden. Die Biogasanlage Wittmund wurde 1996 gebaut und in Betrieb genommen. Die Zusammenarbeit mit 70 landwirtschaftlichen Vertragspartnern ist die Grundlage für den Betrieb der Anlage. Abbildung 5.1 stellt ein Schema der Anlage dar. Die Aufgaben reichen von der Annahme der zumeist flüssigen Abfälle über die Kontrolle von Betriebsabläufen bis zur Abfuhr von Sekundärrohstoffdünger. Gülle aus der Landwirtschaft und organische Reststoffe aus der Industrie werden in der Biogasanlage zu energetisch wertvollem Biogas und Wirtschaftsdünger umgewandelt. Die organischen Substanzen aus der Biomasse werden zu Biogas vergoren und in drei BHKW (Blockheizkraftwerk) -Modulen in thermische und elektrische Energie umgesetzt. Die thermische Energie wird zum eigenen Wärmeverbrauch und zur Versorgung einer nahegelegenen Kaserne genutzt.



**Abb. 5.1.** Vereinfachtes Schema der Biogasanlage Wittmund. F1-4, Durchflussströme; F5: produzierte Biogas.

### 5.1 Angaben zur Biogasanlage Wittmund

#### 5.1.1 Dosierung

Die Zuläufe einer großtechnischen Biogasanlage können sehr unterschiedlich sein. Je größer die Anlage und der Vortank, umso gleichmäßiger ist die Zusammensetzung der Biomasse im Reaktor. Grundsätzlich besteht die Dosierung aus 70 % Gülle und 30 % Abfällen. Im Einzelnen sieht es jedoch so aus, dass montags mehr Gülle zudosiert wird und am Wochenende mehr Abfälle - das hängt mit den Füllständen des Vortanks zusammen.

Die durchschnittlichen TS-Werte für die Gülle liegen in einem Bereich von 7 – 9 % TS, wobei 9 % überwiegen (siehe Tabelle 5.1). Aufgrund des höheren Strohgehaltes der Rohgülle im Vergleich zur Gülle, die im Labor gesiebt wurde, enthält diese eine größere Fraktion aus Inertstoffen. Deswegen muss in der Simulation die

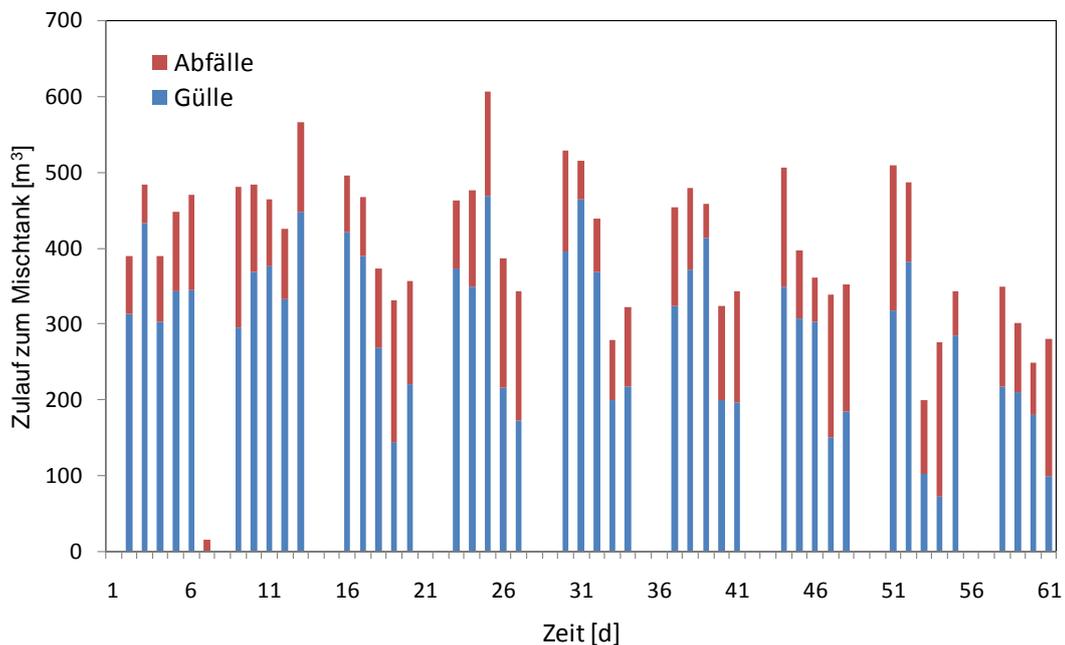
biologisch abbaubare Fraktion (boTS) angepasst werden. Batch-Experimente mit Rohgülle ergaben einen Wert für "boTS" von ca. 30 %. Die Daten für die Abfälle wurden im Labor für eine bestimmte Abfallprobe ermittelt aber die Werte können wahrscheinlich aufgrund der Herkunft schwanken.

**Tabelle 5.1.** Eigenschaften der Substrate zur Dosierung in der Biogasanlage Wittmund.

	Gülle*	Abfälle
TS-Gehalt (%)	9,0	43,6
oTS-Gehalt (% TS)	80	65,3
N-Gehalt (% TS)	3,5	2,0
NH <sub>4</sub> -Gehalt (% TS)	2,2	0,5
pH-Wert	7,3	4,5

\* Angabe aus Wittmund

Die Pumpen arbeiten mit einem Durchsatz von 15 – 17 m<sup>3</sup>/h. Abb. 5.2 zeigt die Dosierung für die Monate Juli und August 2007. Man kann erkennen, dass die Zuläufe sehr variabel sind. Deswegen liegt die Biogasproduktion bei 600 – 1200 m<sup>3</sup>/h Biogas. Das Biogas enthält 65 – 72 % Methan, Rest CO<sub>2</sub> und 100 – 500 ppm H<sub>2</sub>S.



**Abb. 5.2.** Tägliche Dosierung aus Gülle und Abfällen zum Mischtank für die Monate Juli und August 2007 in der Biogasanlage Wittmund.

### 5.1.2 Bauteile

Die verschiedenen Behälter und Reaktoren der Biogasanlage sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Der Industrietank mit einer Kapazität von 620 m<sup>3</sup> wird mit Abfällen beschickt. Der Ablauf des Industrietanks wird mit der Gülle im Mischtank gemischt (Kapazität von 1900 m<sup>3</sup>). Der Mischtank hat eine Verweilzeit von 4 d, um eine homogenisierte Mischung vor der Dosierung zu den Reaktoren zu erhalten. In

den Industrietank und den Mischtank werden die Stoffe diskontinuierlich zugeführt (LKW-Anlieferungen), wie in Abb. 5.1 ersichtlich ist. Vor der Dosierung in die Reaktoren muss der Zulaufstrom über die Hygienisierungsbehälter geleitet werden.

**Tabelle 5.2.** Angaben aus der Biogasanlage Wittmund.

Anlagenteil	Anzahl	Volumen [m <sup>3</sup> ]	Verweilzeit	Temperatur [° C]
Industrietank	1	620	*	*
Mischtank	1	1900	4 d	20
Hygienisierung	3	30	1 h	71
Reaktor	2	3500	20 d	38-40
Endlager	2	1600	*	20
Gaslager	1	800	*	20

\*Variabel

Es gibt drei Hygienisierungsbehälter mit einer Verweilzeit von 1 h, deren Aufgabe darin besteht alles auf 70 °C zu erhitzen. Eine Sequenz beträgt immer eine Stunde. In 1 h wird eine Menge von gemischten Substraten über die Hygienisierung aus dem Mischbehälter gepumpt, aus der zweiten Hygienisierung dann wird die gleiche Menge in einen der Reaktoren gepumpt. In der nächsten Sequenz kann dann wieder ein Behälter über die Hygienisierung befüllt werden, einer bleibt gefüllt stehen und einer wird in einen Reaktor geleert. Der Zulauf und Ablauf der Hygienisierung und des Reaktors ist ungefähr gleich. Die Dosierung erfolgt automatisch (über eine SPS), sie beginnt bei der Zudosierung aus dem Mischtank und läuft an jedem Tag gleich ab, egal ob es Montag oder Sonntag ist.

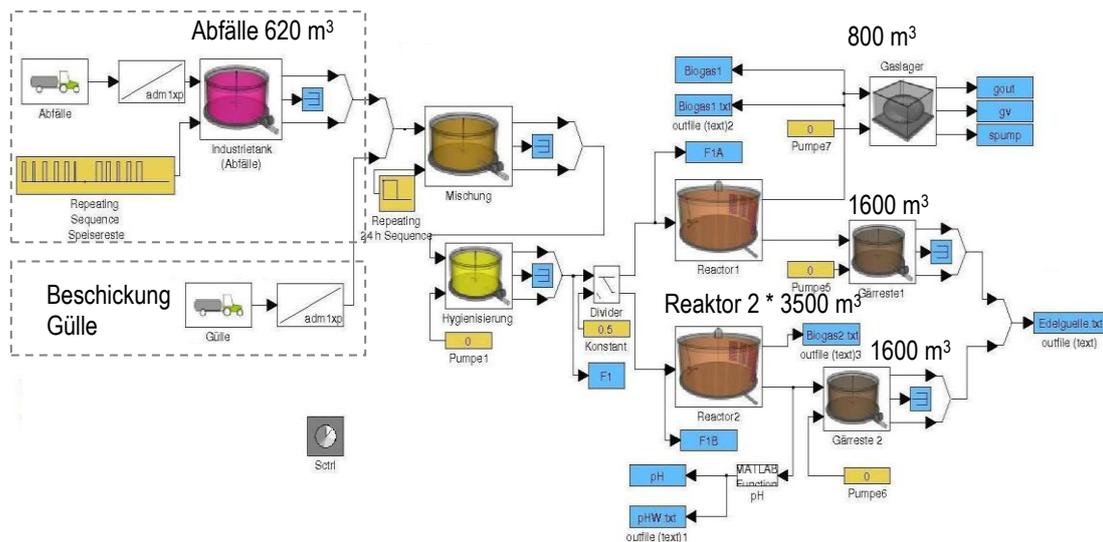
Die Biogasanlage hat zwei Reaktoren (3500 m<sup>3</sup>) und zwei Endlager (1600 m<sup>3</sup>) plus ein Winterlager von 5000 m<sup>3</sup>. Wenn die Endlager mit Gärrest gefüllt sind, gibt es einen Gasraum von 800 m<sup>3</sup> über der Flüssigkeitsoberfläche.

### 5.1.3 Temperatur

Die Temperaturen in den Vortanks sind je nach Jahreszeiten unterschiedlich. Im Frühling und Herbst hat der Mischtank eine Temperatur von ca. 21 °C, im Winter sinkt sie bis 15 °C ab, im Sommer kann der Mischtank eine Temperatur bis zu 26°C haben. In der Hygienisierung herrscht eine Temperatur von 71 °C und in den Reaktoren 38 – 40 °C. In den Endlagern liegt die Temperatur bei 18 – 28 °C, je nach Jahreszeit.

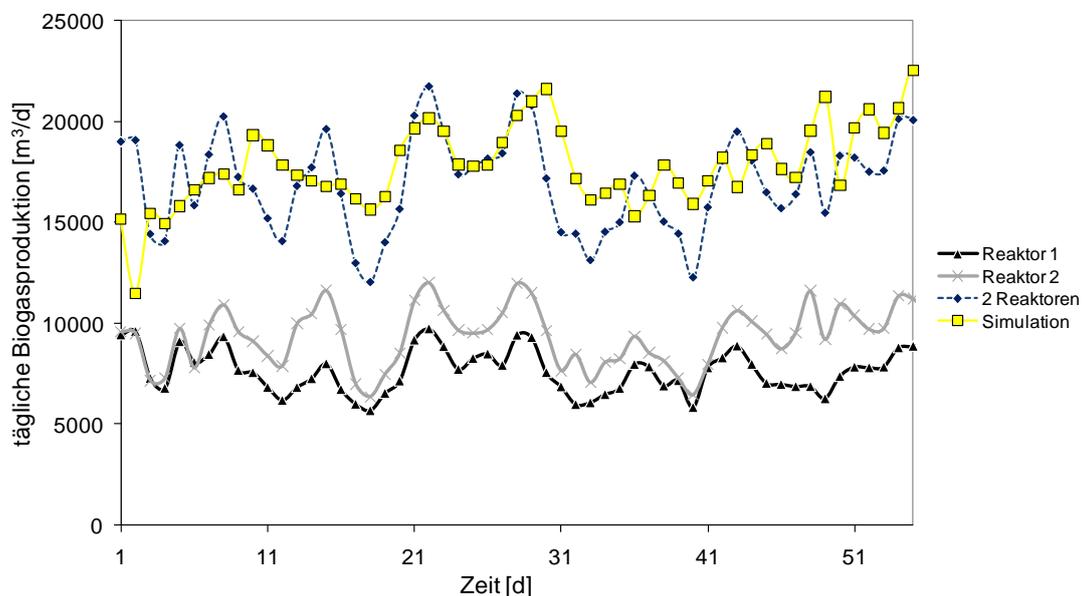
## 5.2 Durchführung der Simulation

Die Simulation der Biogasanlage erfolgt -wie die Simulationen der Laborergebnisse unter der Oberfläche von Simba (Abb. 5.3). Die Volumina der verschiedenen Bauteile (Tabelle 5.2) werden als Eingabewerte für die entsprechenden SIMBA-Blöcke verwendet. Bei der Simulation wurde ein Block für die Hygienisierung implementiert, der äquivalent zu den zwei verwendeten Hygienisierungs-Behältern ist. Der Ausgang der Hygienisierung wird in zwei identische Ströme aufgeteilt, eine für jeden Reaktor.



**Abb. 5.3.** Simulationsschema mit SIMBA für die Biogasanlage Wittmund.

Die Behälter für die Gülle und Abfälle besitzen zwei Eingänge. Einen für die Definition der Eigenschaften des Substrates (Tabelle 5.1), der über einen Konverter-Block die Fraktionen berechnet und den anderen für die Vorgabe der Dosierung durch die Pumpe. Für die Pumpe wurden die täglichen Mengen aus Gülle und Abfällen in einem Sequenz-Block programmiert. Die Temperatur wurde im Reaktor mit 39 °C und die Umgebungstemperatur mit 20 °C eingesetzt. Die gesamte Biogasproduktion der Biogasanlage wurde mit der Summe der Abläufe beider Reaktoren verglichen (blaue Blöcke, Biogas).



**Abb. 5.4.** Tägliche Biogasproduktion im Normalbetrieb für die Monate Juli und August 2007 in der Biogasanlage Wittmund.

Die Abb. 5.4 stellt den Biogasverlauf während des betrachteten Zeitraumes in beiden 3500 m<sup>3</sup>-Fermentern (R1 & R2) dar. In beiden Reaktoren wird deutlich erkennbar, dass die Änderung der Dosierung zum Mischtank einen Einfluss auf die Biogasproduktion hat. Die Reaktoren werden jeden Tag kontinuierlich mit der Substratmischung beschickt, trotzdem hat die fehlende Zudosierung von Substraten

zum Mischtank am Wochenende eine deutliche Wirkung. Die Biogasproduktion verkleinert sich nach geringerem Substratinput zum Mischtank, dann steigt sie wieder an, wenn die Dosierung zum Mischtank jeden Montag fortgesetzt wird.

Der Vergleich der simulierten Werte beider Reaktoren mit den gemessene Daten zeigt, dass zwar Abweichungen in einigen Bereichen der Kurve auftreten, trotzdem können die simulierten Daten die Tendenz der Biogasproduktion beider Reaktoren gut darstellen. Der Verlauf der Biogasproduktionskurve spiegelt dabei gut den täglichen Beschickungsrhythmus pro Tag wieder.

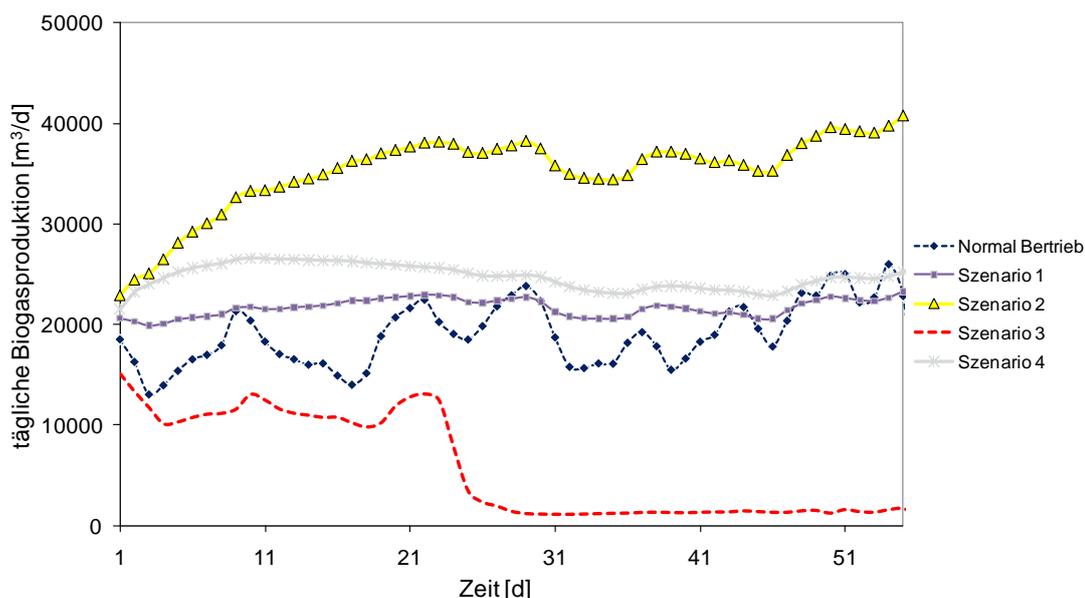
Die relativ großen Schwankungen im zeitlichen Verlauf (z. B zwischen 41 und 51 d) können durch Änderungen der Zusammensetzung des Substrates (Abfälle) erklärt werden, während bei der Simulation feststehende Werte für die Substrate eingesetzt wurden. In der Praxis können der Trockensubstanzgehalt und die damit verbundenen Werte für die organische Trockensubstanz variieren, was auf Schwankungen in der Zusammensetzung der Gülle und der Abfälle zurückzuführen ist.

### 5.3 Simulation verschiedener Szenarien

Um den realen Betrieb der Anlage zu simulieren, ist zunächst nachzuweisen, dass die Simulation relevante Ergebnisse liefert. Dieser Schritt ist als Erstes durchzuführen. Anschließend können verschiedene Fragestellungen untersucht werden. Bei der Biogasanlage gibt es einige Fragen, die eine große Bedeutung für die Fahrweise haben, z.B. die maximale Substratbelastung der Anlage und die Biogasproduktion mit anderen Kosubstraten. Auf Basis der verifizierten Simulation wurden verschiedene Szenarien betrachtet. Der Normalbetrieb wurde als Referenz angenommen. Das Modell war für 60 Tage mit der normalen Substratdosierung gelaufen, um einen stabilen Zustand zu erreichen. Nach 60 Tagen wurde die Änderung der Fahrweise eingesetzt und für weitere 60 Tage die neue Fahrweise simuliert.

Es wurden verschiedenen Szenarien in der Simulation betrachtet:

- **Szenario 1 (Zugabe von TS Gülle x 2):** Die Konzentration der Gülle zum Mischtank wurde verdoppelt. Die hydraulische Verweilzeit (HVZ) der verschiedenen Bauteile wurde beibehalten.
- **Szenario 2 (Zugabe von TS Abfällen x 2):** Statt der Gülle wurde die Konzentration des Kosubstrates (Abfälle) zum Mischtank verdoppelt.
- **Szenario 3 (Zugabe von Stickstoff):** Die Hemmung des anaeroben Prozesses wurde durch die Addition von Stickstoff im Zulauf simuliert. Dazu wurde die Ammoniumkonzentration von 2,2 auf bis zu 15 %TS (siehe Tabelle 5.1) im Güllestrom erhöht.
- **Szenario 4 (Zugabe von Fettschlamm statt Abfälle):** Der Betrieb der Anlage mit anderem Kosubstrat wurde exemplarisch mit Fettschlamm untersucht. Der Zulauf von Fettschlamm statt Abfälle wurde direkt im Reaktor zudosiert, um die Wirkung auf die Biogasproduktion zu beobachten (ungefähr 40 % der Abfälle wurde mit Fettschlamm ersetzt).



**Abb. 5.5.** Tägliche Biogasproduktion für die betrachteten Szenarien in der Biogasanlage Wittmund.

Die Biogasproduktion und die Variablen der verschiedenen Szenarien sind in Abb. 5.5 und Tabelle 5.3 dargestellt. Wenn die Konzentration von Gülle erhöht wird (Szenario 1), resultiert eine Erhöhung der Biogasproduktion. Die Biogasproduktion erreicht einen Durchschnittswert von 20.000 m<sup>3</sup>/d, der 10 % höher als im Normalbetrieb ist (18.000 m<sup>3</sup>/d). Obwohl die Gülle als leicht abbaubares Substrat charakterisiert wird, ist die Zunahme der Biogasproduktion nicht beträchtlich, wegen ihres niedrigeren Biogaspotentials. In diesem Fall kann auch die höhere NH<sub>4</sub>-Konzentration (Tabelle 5.3) einen bestimmten Hemmungsgrad bewirken (> 4.000 mg NH<sub>4</sub>-N/L), [Angelidaki *et al.*, 2006]. Die Fettsäurekonzentration ist im Vergleich mit dem Normalbetrieb etwas höher, dies bestätigt den Hemmeffekt. Die Methankonzentration ist für die Vergärung von Gülle mit den Abfällen ca. 68%. Der Wirkungsgrad in Reaktor, der als die Differenz zwischen dem abbaubar Anteil des Zulaufes und dem Ablaufes des Reaktors definiert wird, liegt in 84 %.

**Tabelle 5.3.** Wichtigste Größen für die simulierten Szenarien aus der Biogasanlage Wittmund.

Variable*	Messwerte	Normal-Betrieb	Simulierte Szenarien			
			1	2	3	4
% Methan*	65 – 69	67 – 71	67 – 68	67 – 69	0	69 – 71
Ammonium (mg/L)	3403	3150	3640	3920	11200	5320
Fettsäuren (kg CSB/m <sup>3</sup> )	0.3 – 0.8	0.3 – 1.3	4.2	4 – 6	20	10 – 12
pH-Wert	7.7	7.5	7.2	7.4	4.9	7.2
Wirkungsgrad (%)	-	81	84	80	5	97

\* Minimal und Maximal Konzentration während des Zeitraumes

Eine Erhöhung der Konzentration des organischen Kosubstrates (Abfälle) produziert den konträren Effekt, d. h. dass die Biogasproduktion fast um das Doppelte erhöht wird (Abb. 5.5, Szenario 2). Die Fettsäurekonzentration ist aufgrund des Lipidanteils der Abfälle beträchtlich, 10 kg CSB/m<sup>3</sup> (Tabelle 5.3). Jedoch stört dieser Faktor die Biogasproduktion nicht. Diese Ergebnisse sind mit den Werten aus den Labor- und Pilot-Reaktoren, die mit fetthaltigen Substraten im Zulauf betrieben wurden,

vergleichbar [Molina *et al.*, 2009]. Darüber hinaus wurde der Wirkungsgrad in Reaktor nicht beträchtlich verändert (80 %).

Eine höhere Konzentration des Ammoniums ( $\text{NH}_4^+$ ) im Zulauf führt zu einer Hemmung in Höhe von ca. 20% der Biogasproduktion (Fig. 5.5, Szenario 3). Aufgrund der Akkumulation von  $\text{NH}_4^+$  im Reaktor wird der Abbruch des anaeroben Prozesses nach 3 Wochen erreicht. Der pH-Wert liegt bei ca. 7.5 bis zum Abbrechen der anaeroben Gärung, sobald sich die Fettsäure-Konzentration erhöht und der pH-Wert auf 5 fällt (siehe Tabelle 5.3).

Der Zusatz eines neuen Substrates (Szenario 4) erhöht die Biogasproduktion um 20%. Dieses Substrat enthält nur 10% des organischen Anteils aber mit einem hohen Gehalt an Lipiden (siehe Tabelle 5.3). Die direkte Zudosierung in den Reaktor erhöht den Wirkungsgrad in Reaktor 81 % auf 97 %. Der Grund liegt auf schnellen Abbau dieses Substrates im Vergleich zur Abfälle. Jedoch bleibt das Problem der Akkumulation von Fettsäuren im Reaktor. Später wurden weitere Mengen an Fettschlamm ausprobiert, um die kritische Belastung zu ermitteln. Eine Menge von  $150 \text{ m}^3/\text{d}$  Fettschlamm wurde als maximal mögliche Dosierung unter den aktuellen Betriebsbedingungen bestimmt.

### 5.3.1 Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Simulation der Szenarien

Die verschiedenen Szenarien haben einen Überblick der Fahrweise der Anlage unter unterschiedlichen Bedingungen gegeben, die insbesondere Änderung der Substratdosierung berücksichtigen. Zusammenfassend kann man sagen, dass eine Erhöhung der zudosierten Substrate eine Erhöhung der Biogasproduktion erzeugt, abhängig von deren Qualität (Zusammensetzung). Die Substrate werden im Mischtank vor der Beschickung in den Reaktor vermischt, so dass die Zusammensetzung des Gemisches die erzeugte Biogasproduktion bestimmt.

Betreffend den Betrieb der Biogasanlage Wittmund ergeben sich folgende Aussagen:

- a) Die Menge der täglich zugeführten organischen Abfälle kann höher sein als sie normalerweise verwendet wird, ohne die Stabilität im Reaktor stark zu beeinflussen.
- b) Dabei ist allerdings zu beachten, dass 50 % der organischen Abfälle als schwer abbaubare Substrate gekennzeichnet wurde, d. h. ein Substrat mit einer langen Aufspaltungsphase (Desintegration).
- c) Aufgrund des geringeren Biogasertrages der Gülle führt eine höhere Dosierung dieses Substrates zu keiner signifikanten Steigerung der Biogasproduktion.
- d) Eine Alternative zur Verbesserung der Biogasproduktion ist die Zudosierung eines zusätzlichen Substrates. Die Nutzung eines leicht abbaubaren Substrates, in diesem Fall Fettschlamm als exemplarisches Substrat, ermöglicht eine Steigerung der Biogasproduktion trotz einer geringeren Verweilzeit im Reaktor.

## 5.4 Entwurf eines Regelungskonzeptes

Die Optimierung der Anlage durch eine Regelungsstrategie ermöglicht einen effizienten Anlagenbetrieb. Dazu müssen die eventuellen Prozessstörungen untersucht werden, um ihren Einfluss auf die Biogasproduktion zu kompensieren. Ferner kann das Anlagenverhalten durch die Simulation untersucht werden, um die Fahrweise zu optimieren. Das ermöglicht es, Alternativen aufzuzeigen und dient somit als Entscheidungshilfe (wie in Abschnitt 5.3 gezeigt wurde), weil die Simulation deutliche Unterschiede im Verlauf der Biogasproduktion anhand der Fahrweise ermitteln kann, wenn eine realistische Simulation des Prozesses zur Verfügung steht.

Bei dem anaeroben Prozess wird der pH-Wert im Fermenter und die Zusammensetzung des Biogases häufig aufgrund von fehlenden weiteren Online-Messtechniken als Regelgrößen, wie in Abschnitt 2.6.1 diskutiert wurde, verwendet. Der Grund liegt darin, dass einige Substrate (z. B. Abwasser, Abfälle) eine geringe Pufferkapazität haben. Bei pH-Werten von unter 6,6 besteht die Gefahr, dass die Methanbildung stark gehemmt wird. Die Änderung der Alkalinität durch die Addition von alkalischen Stoffen im Zulauf kann in solchen Fällen als Stellgröße zur Regelung des pH-Wertes verwendet werden. Der pH-Wert wird durch den Anteil leicht abbaubarer Stoffe stark beeinflusst. Ein zu hoher Anteil leicht abbaubarer Stoffe im Substrat führt zu einer zu schnellen Versäuerung und zu einer Hemmung der Methanbakterien. An diesem Punkt ist eine Änderung der Alkalinität schon zu spät, um die Stabilität im Fermenter zu erhalten. Daher muss eine Regelung der Dosierungsrate (Substratgemisch) durchgeführt werden.

Bei der Fermentation mit tierischen Exkrementen (Gülle) in einer Biogasanlage ist der pH-Wert im Vergleich zu anderen Substraten nicht so instabil, weil der Ammoniumgehalt der Gülle die Pufferkapazität des Systems erhöht. Der Nachteil ist die Inhibierung der methanogenen Bakterien durch das Ammonium bei hohen Konzentrationen. Deswegen müssen andere Größen analysiert werden.

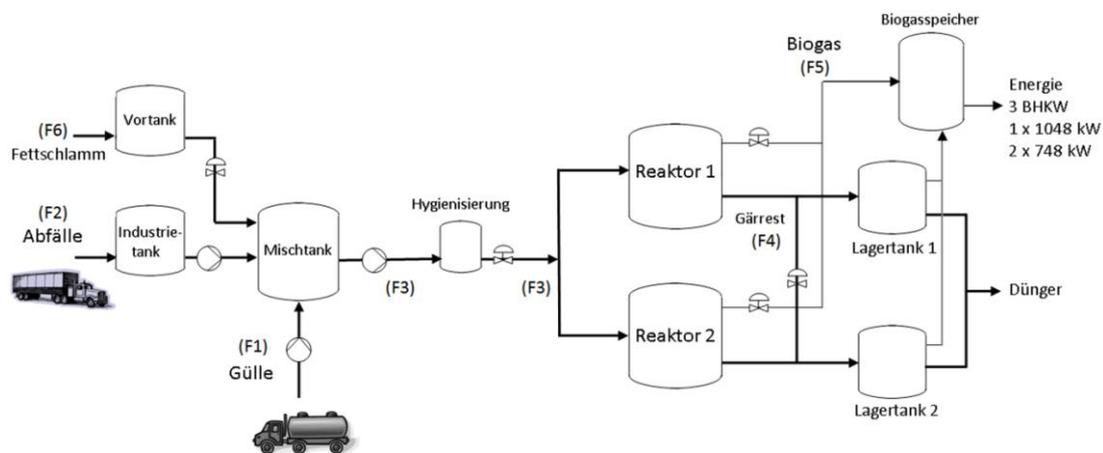
Mit Hilfe der Simulation der Biogasanlage wird analysiert, wie die Zielgrößen (Ausbeuten, Konzentrationen) beeinflusst werden können (Stellgrößen, Störgrößen). Dazu werden mittels der Simulation errechnete Parameter verwendet, die nicht online gemessen werden können (z. B. die Fraktionen des Substrates). Das Hauptprodukt der Vergärung von organischen Substraten (Biogasmenge) als Ergebnis eines komplexen biologischen Prozesses hängt von mehreren Einflussgrößen ab, die nicht eindeutig sind, bzw. komplex miteinander verknüpft sind.

### 5.4.1 Sensitivitätsanalyse der wichtigsten Größen und Störungen

Da mit der großtechnischen Anlage schlecht Versuche durchgeführt werden können, wurde das Verhalten der Anlage über die Simulation ermittelt. Dies erscheint erfolgversprechend, nachdem gezeigt wurde, dass die Simulation den realen Prozess gut beschreibt. Durch die Sensitivitätsanalyse kann festgelegt werden, welche Größen bezüglich des Zieles (z. B. eine höhere Biogasproduktion) sensitiv sind. Dann können die sensitiveren Größen zur Regelung des Prozesses benutzt werden.

Um eine einfachere Analyse der Größen zu ermöglichen, die den Prozess beeinflussen, wurden die Betriebsbedingungen, die in dem für die Simulationsrechnungen zu Grund gelegten Betriebszeitraum der Biogasanlage Wittmund durchgeführt wurden, vereinfacht. Das bedeutet, dass die tägliche Dosierungsrate konstant beibehalten wurde.

Die Abb. 5.6 zeigt ein vereinfachtes Schema für die Biogasanlage Wittmund, die mit Gülle als Hauptsubstrat (70 %) und Abfälle (30 %) konstant betrieben wird. Dementsprechend wurde die Zulaufmenge zum Mischtank auch konstant beibehalten, um die Systemantwort (Biogasproduktion) bei Änderungen besser registrieren zu können. Dazu wurde die durchschnittliche Menge pro Tag des betrachteten Zeitraums,  $350 \text{ m}^3/\text{d}$  (F3, siehe Abb. 5.6) in der Simulation eingegeben. Für die Analyse wurde der Einfluss der Änderung des Substrates auf die Biogasproduktion untersucht.



**Abb. 5.6.** Vereinfachtes Schema der Biogasanlage Wittmund.

Das Durchflussverfahren wurde konstant eingestellt. Verschiedene Störungen (Eingangssprung), die aus einer Änderung der Zusammensetzung des Substrates bestand, wurden nach 60 Tagen Simulationszeit im Modell angesetzt, wenn der stationäre Zustand erreicht war, um die Auswirkungen im Mischtank und im Reaktor zu beobachten. Die Tabelle 5.4 stellt die betrachteten Änderungen für die Analyse dar. Außer der Biogasmenge und ihrer Zusammensetzung (% Methan) wurden die Fraktionen des Substrates im Zulauf und Ablauf des Reaktors analysiert.

**Tabelle 5.4.** Durchführung der Sensitivitätsanalyse bezüglich der Biogasproduktion.

Störung	Änderung (Eingangssprung)	Systemantwort
Verdünnung des Substratgemisches	zudosierte Gülle zum Mischtank erhöht ( $250 \rightarrow 500 \text{ m}^3/\text{d}$ )	Biogasproduktion
	Verminderung des organisch abbaubaren Anteils der Abfälle ( $80 \rightarrow 40\%$ )	% Methan
Hoher organischer Anteil des Substratgemisches	zudosierte Abfälle zum Mischtank erhöht ( $100 \rightarrow 200 \text{ m}^3/\text{d}$ )	Zusammensetzung des Substratgemisches
Inhibitoren im Substratgemisch	Höhere Konzentration von Hydrogencarbonat im Zulauf ( $0 - 2 \text{ mol C/L}$ )	unvergorenes Substrat im Ablauf

Die Anlagenkonfiguration blieb unverändert aber ein Speicherhalter für Fettschlamm wurde zusätzlich in das Simulationsschema eingeführt, um den Einfluss eines neuen Substrates untersuchen zu können. Es muss beachtet werden, dass einige

beschickte Substrate wie z. B. Fettschlamm, die einer Hygienisierung zur Reduzierung und/oder Eliminierung von Seuchenerregern und/oder Phytopathogenen bedürfen, eine Hygienisierungsstufe erfordern (EU-HygieneV 1774/2002).

Aus diesem Grund wurde eine zusätzliche Dosierung (F6) zum Reaktor implementiert, die aus einem sehr leicht abbaubaren Kosubstrat mit hohem Biogaspotential besteht (Fettschlamm). Allerdings ist diese Durchsatzhöhung nur in gewissen Grenzen möglich (siehe die Szenarien, Abschnitt 5.3).

Die verschiedenen Ströme der Biogasanlage sind in Tabelle 5.5 dargestellt. Die Biogasausbeute und die Methankonzentration (F5) dienen als Regelgröße des Prozesses, um die Biogaserzeugung zu optimieren. Ferner lässt sich das unreaktierte Substrat durch den Gärrest (F4) bei der Simulation ermitteln. Ein Vergleich mit den zugeführten Substratfraktionen im Reaktor ergibt den Wirkungsgrad. Als Stellgrößen stehen die Dosierungsraten der Substrate zur Verfügung, die das Mischungsverhältnis des Inputgemisches zum Fermenter beeinflussen.

**Tabelle 5.5.** Größen für die Regelungstrategie.

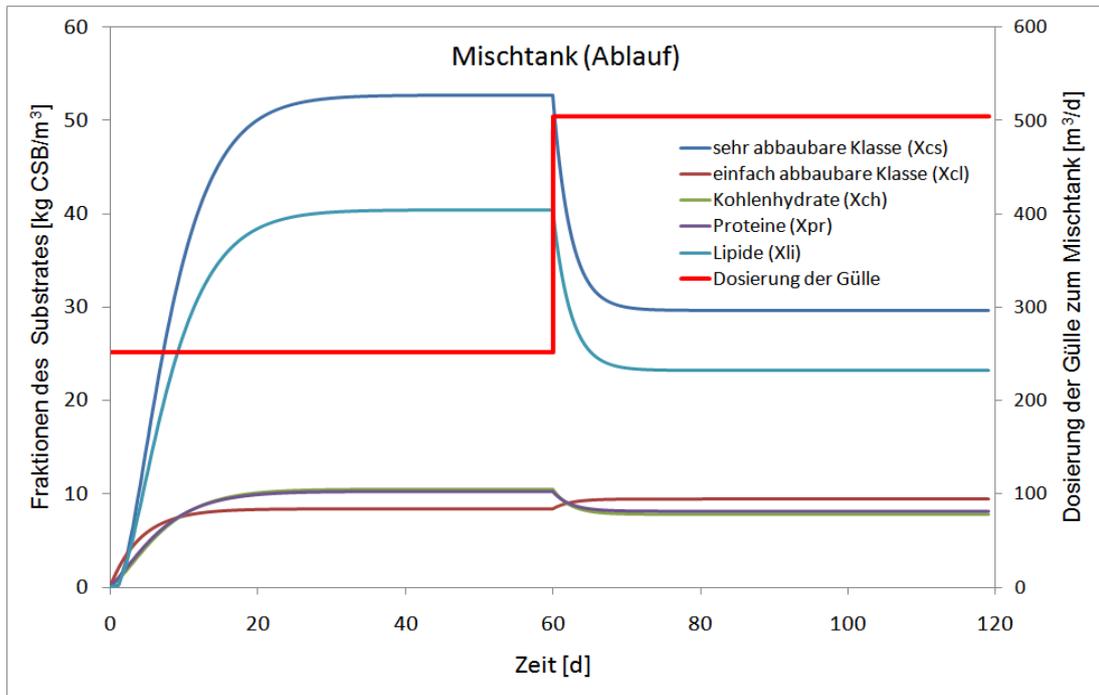
Strom	Beschreibung	Typ
F1	Gülle	Durchfluss
F2	Abfälle	Durchfluss
F3	Substratgemisch	Durchfluss
F4	Gärrest	Konzentration der Fraktionen
F5	Biogas	Biogasausbeute, % Methan
F6	Fettschlamm	Durchfluss

Eine Steigerung der Biogasproduktion kann nur durch eine Erhöhung der täglich zugeführten Substratmenge erreicht werden (siehe Abb. 5,5). Eine Erhöhung der Kosubstratmenge [Neves, 2009], die mit der Gülle vermischt wird (F1), führt dazu, dass die Konzentration an organischer Substanz im Verhältnis zum Fermentervolumen erhöht wird und so eine Steigerung der absolut erzeugten Biogasmenge bei gleichbleibender Fermentergröße bewirkt wird.

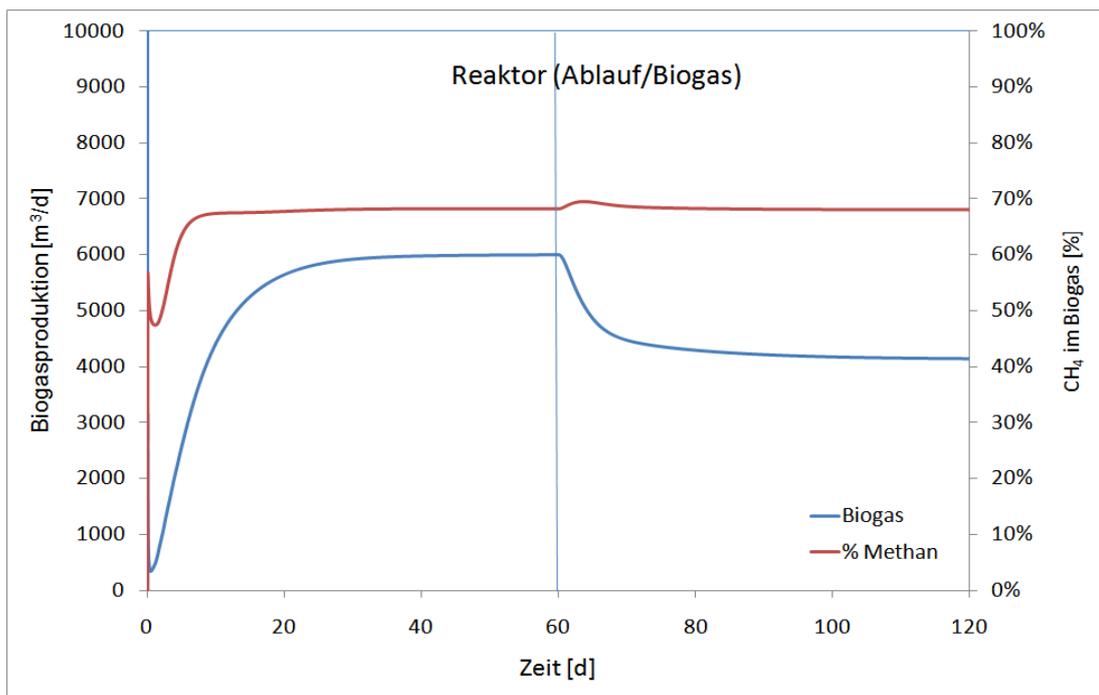
Die Erhöhung der Substratmenge hat eine Verkürzung der hydraulischen Verweilzeit des Substrates im Fermenter zur Folge. Wenn das Kosubstrat nicht so schnell abbaubar ist, könnte das eine Limitierung der Biogasproduktion darstellen. Es muss auch berücksichtigt werden, dass die anaeroben Bakterien mindestens 10 Tage oder länger im Reaktor bleiben müssen. Aufgrund dieses Zusammenhangs muss in der Praxis das substrat- und anlagenbedingte Optimum in der Fermenterfahrweise gefunden werden.

**5.4.1.1 Verdünnung des zugeführten Substratgemisches:** Eine Erhöhung des Güllezulaufes zum Mischtank verdünnt die zu vergärenden abbaubaren organischen Fraktionen im Substratgemisch, wie in der Abb. 5.7 (A) zu sehen ist. Exemplarisch wurde die Menge an Gülle zum Mischtank um ca. 50 % erhöht. Obwohl die Zusammensetzung des Biogases nicht stark variierte, wurde die Biogasausbeute im Reaktor ungefähr um 30 % geringer (siehe Abb. 5.7 (B)). Die schwer abbaubaren Substrate der Abfälle, die mit der Fraktion Xcs dargestellt sind, werden nach einer größeren Gülle-

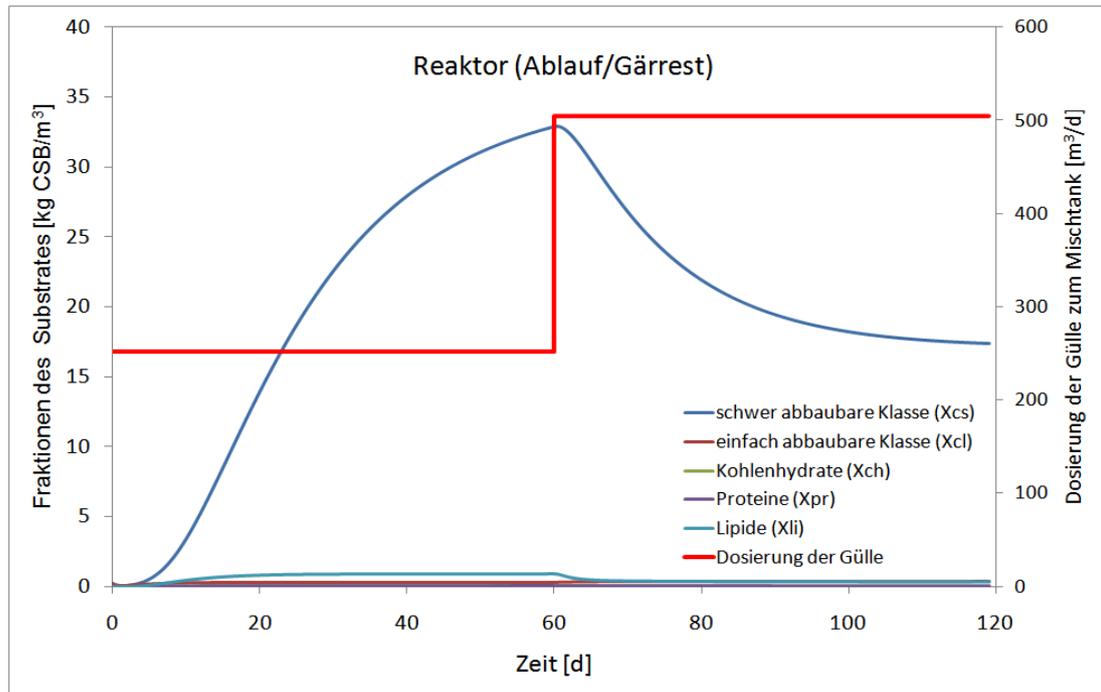
Dosierung im Mischtank vermindert (ca. 40 %). Dementsprechend kann eine Änderung der Zusammensetzung des Kosubstrates (z. B. ein geringerer Gehalt an Lipiden oder biologisch abbaubarem Substrat, boTS) zu einem ähnlichen Ergebnis führen (siehe Abb. 5.8 (A) und (B)). Die Änderung des Substratgemisches zum Reaktor beeinflusst den zu vergärenden Substratanteil, wie in der Abb. 5.7 (C) durch die Fraktion "Xcs" zu erkennen ist. Eine größere Menge an Gülle verhinderte eine größere Akkumulation von unvergorenem Substrat im Reaktor.



(A)

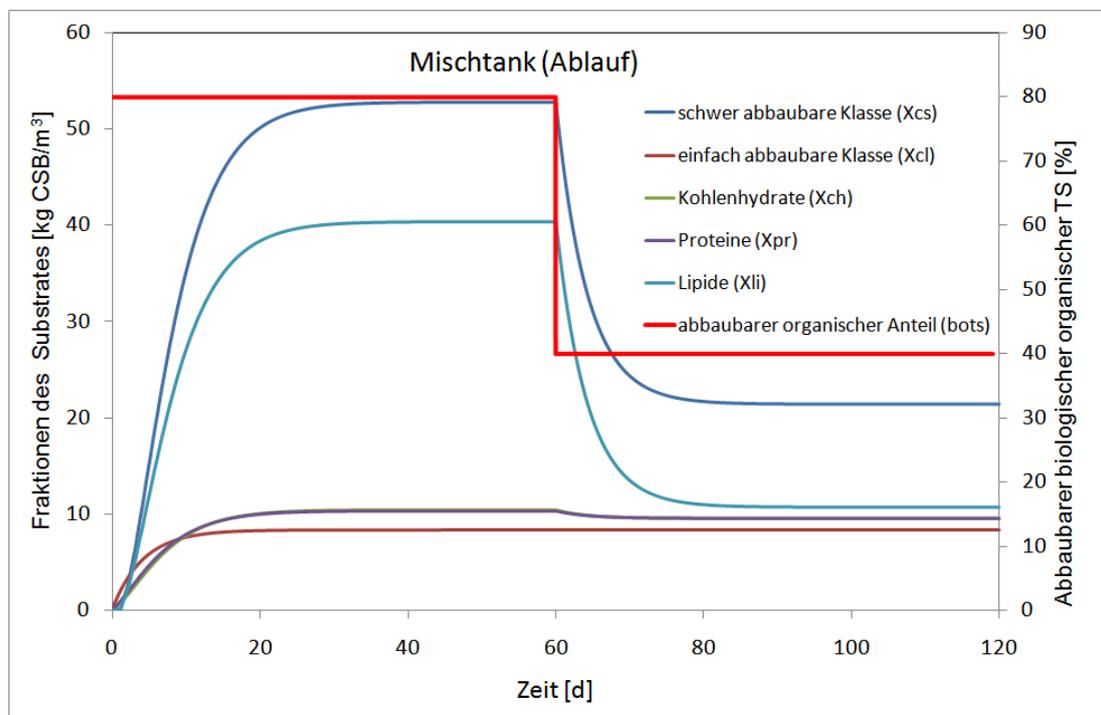


(B)

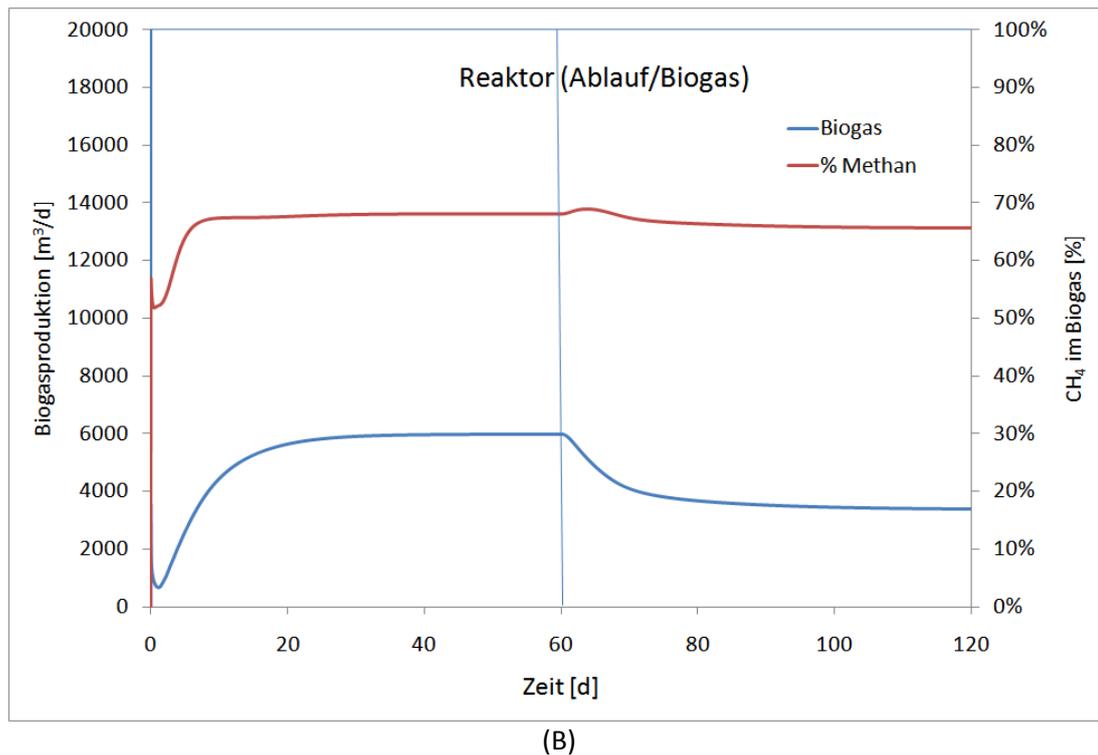


(C)

**Abb. 5.7.** Einfluss der Dosierung der Gülle auf die Zusammensetzung hinsichtlich der Abbaufractionierung im Mischtank (A), die Biogasproduktion des Reaktors (B) und des flüssigen Auslaufs des Reaktors (C).

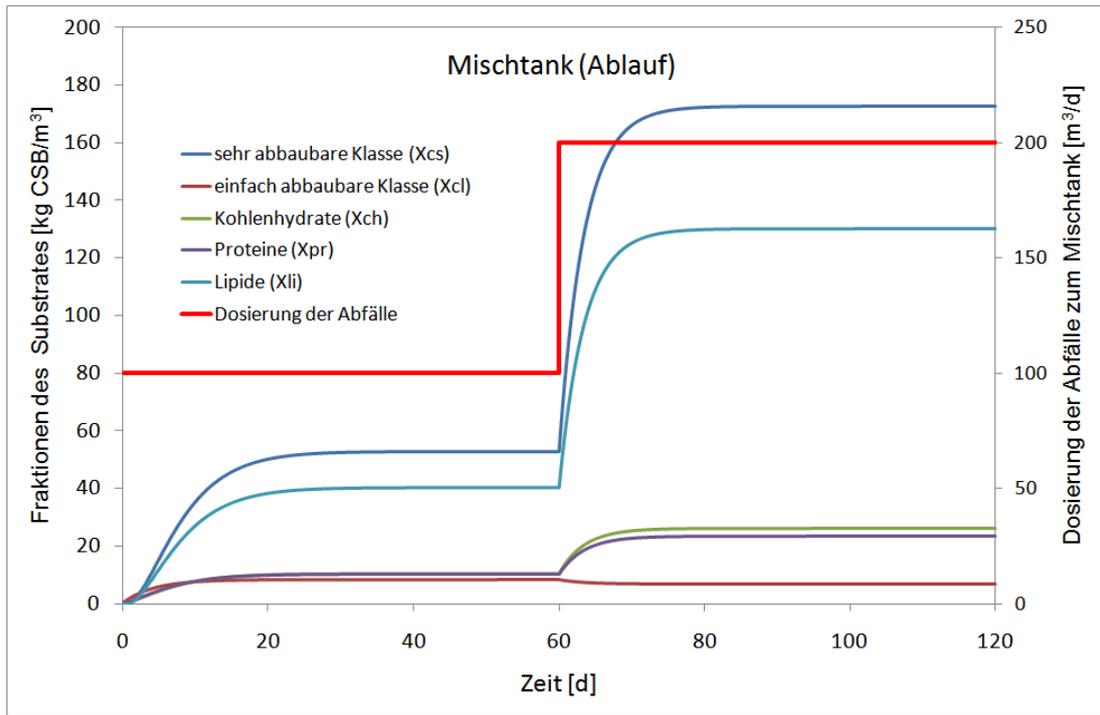


(A)

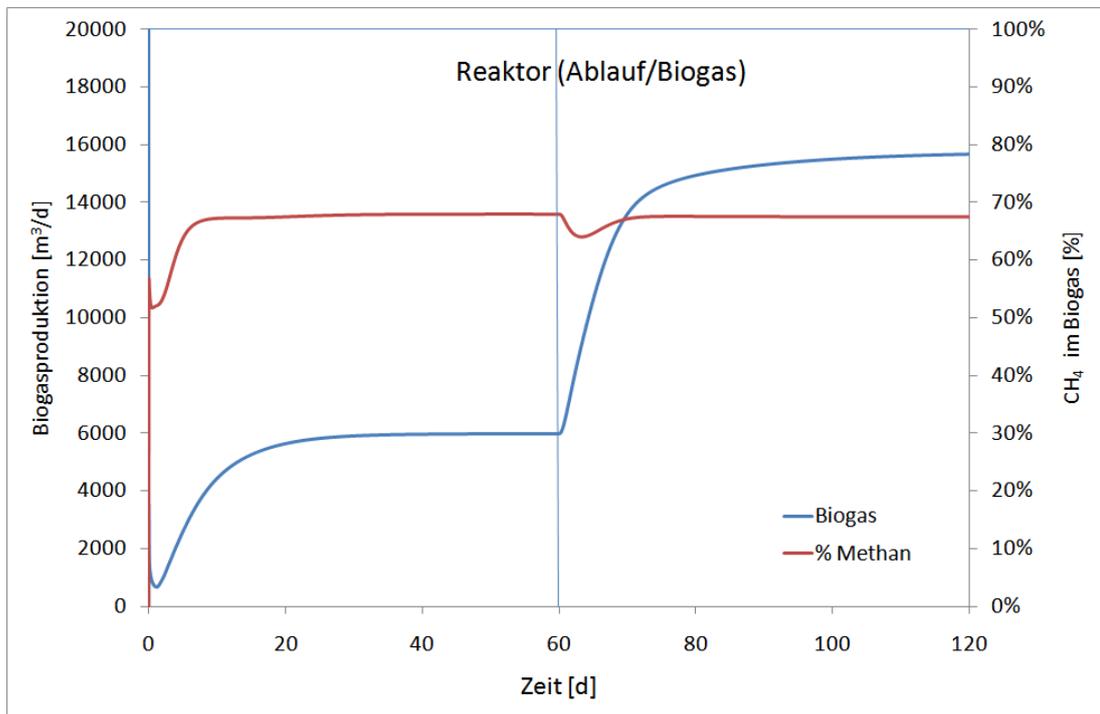


**Abb. 5.8.** Einfluss der Änderung des abbaubaren organischen Anteiles der Abfälle auf die Zusammensetzung hinsichtlich der Abbaufractionierung im Mischtank (A) und die Biogasproduktion des Reaktors (B).

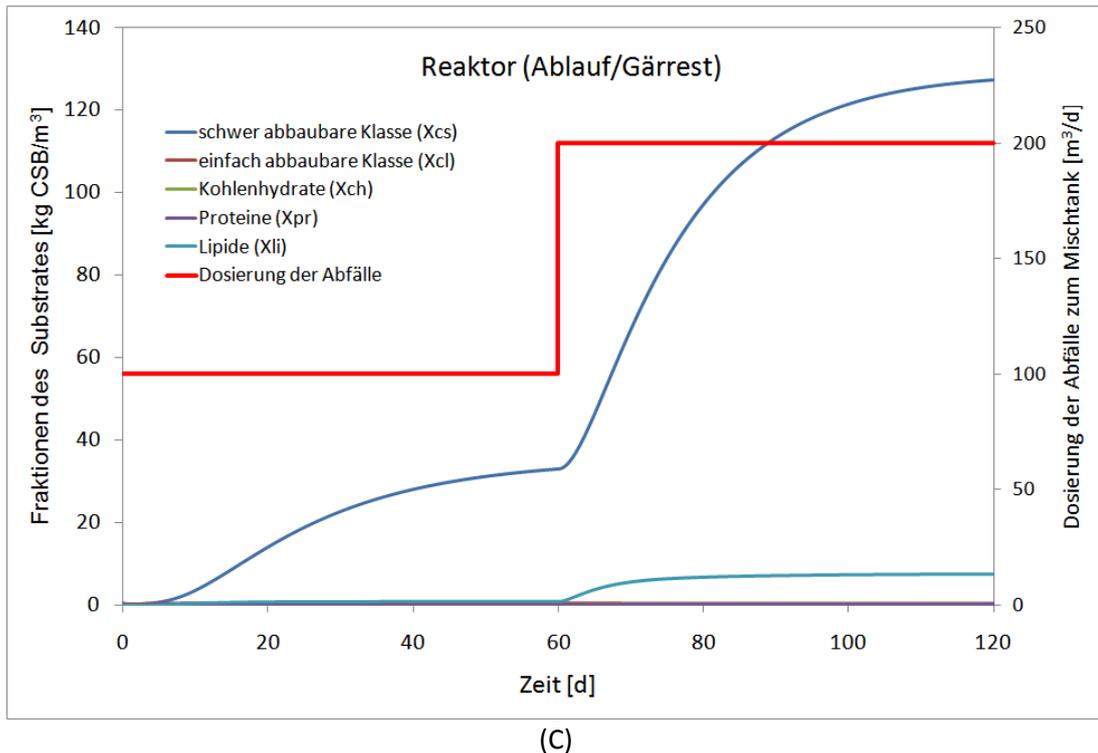
**5.4.1.2 Erhöhte Dosierung des Kosubstrates:** Im Gegensatz zu der Dosierung der Gülle hat die Erhöhung des Kosubstrates (200 m<sup>3</sup>/d statt 100 m<sup>3</sup>/d Abfälle) zum Mischtank einen positiven Einfluss auf die Ablaufkonzentration des Substratgemisches, d. h. dies führt zu einer besseren Biogasproduktion im Reaktor. Die höhere Konzentration an organischen Substraten im Zulauf zum Reaktor (Abb. 5.9 (A)) vergrößert die Biogasproduktion im Reaktor beträchtlich (Abb. 5.9 (B)). Dieses Verhalten ist zu erwarten, weil ein hoher Anteil des Biogaspotentials aus dem Kosubstrat stammt. Aufgrund der höheren Zulaufkonzentration im Reaktor ist die Menge an unvergorenem Substrat ziemlich stark angestiegen (Abb. 5.9 (C)). Die Fraktionen der "sehr leicht" (X<sub>ch</sub>, X<sub>pr</sub>, X<sub>li</sub>) und "einfach abbaubaren" Klasse (X<sub>cl</sub>) werden praktisch in der aktuellen Verweilzeit, die ca. 15 Tagen entspricht, komplett vergoren (das Substrat der schwer abbaubaren Klasse erfordert eine längere Verweilzeit). Je länger das Gärsubstrat im Reaktor verweilt, desto mehr organische Substanz kann abgebaut werden. Die so genannte Verweilzeit ist allerdings stark vom Inputgemisch abhängig. Je größer der Anteil an Abfällen im Inputgemisch, desto stärker rückt der Parameter Faulraumbelastung (kg/ oTS/m<sup>3</sup> Fermenter/d) in den Vordergrund. Um den Wirkungsgrad im Reaktor zu verbessern, muss der Anteil an schwer abbaubarem Substrat vermindert werden. Entweder kann das täglich zugeführte Inputgemisch verringert werden oder der Anteil der Abfälle an der Dosierung kann verändert werden, da die Kapazität des Reaktors vorgegeben ist.



(A)

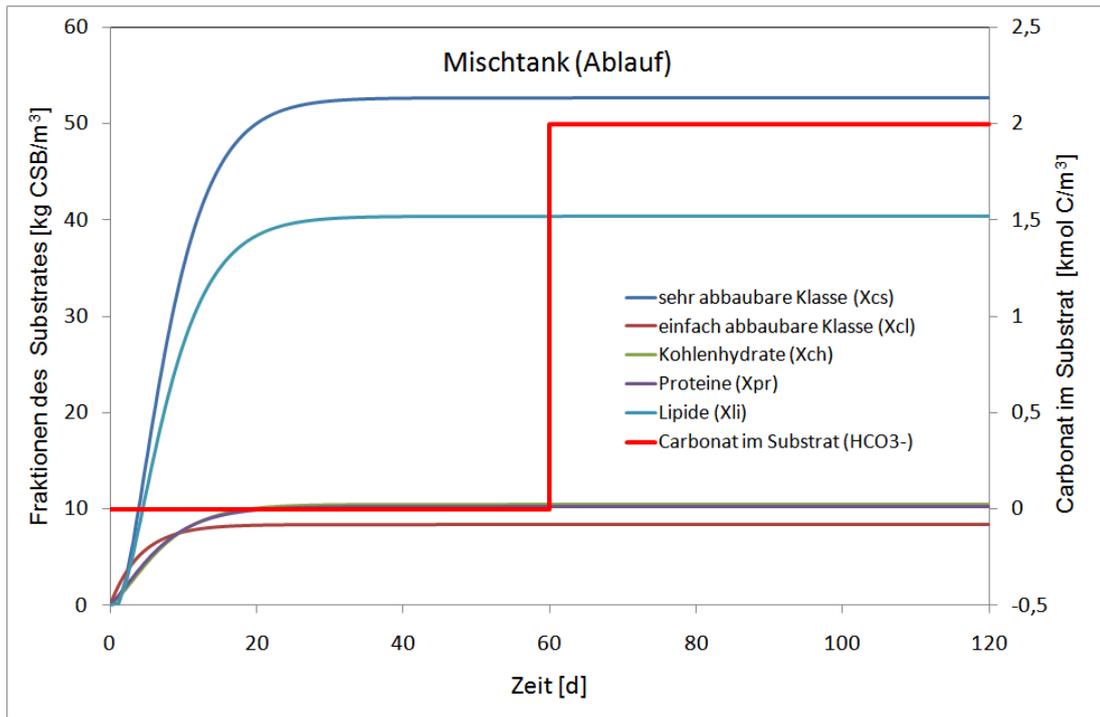


(B)

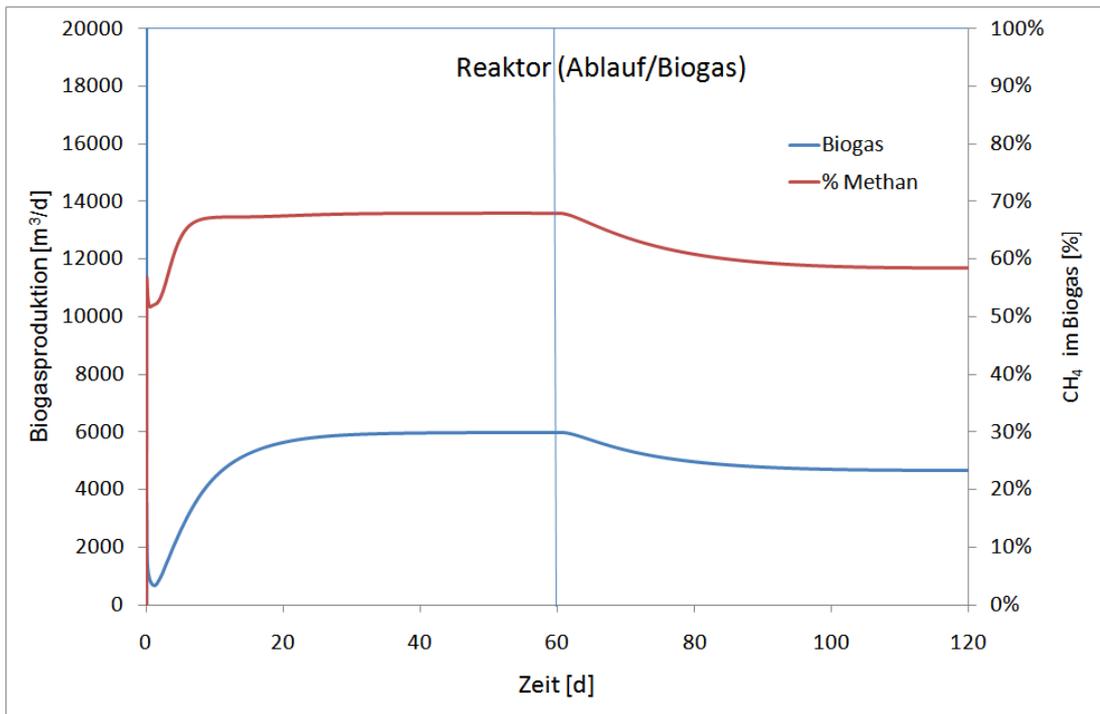


**Abb. 5.9.** Einfluss der Änderung des zugeführten Kosubstrates auf die Zusammensetzung im Hinblick auf die Abbaufractionierung im Mischtank (A), die Biogasproduktion des Reaktors (B) und den flüssigen Ablauf des Reaktors (C).

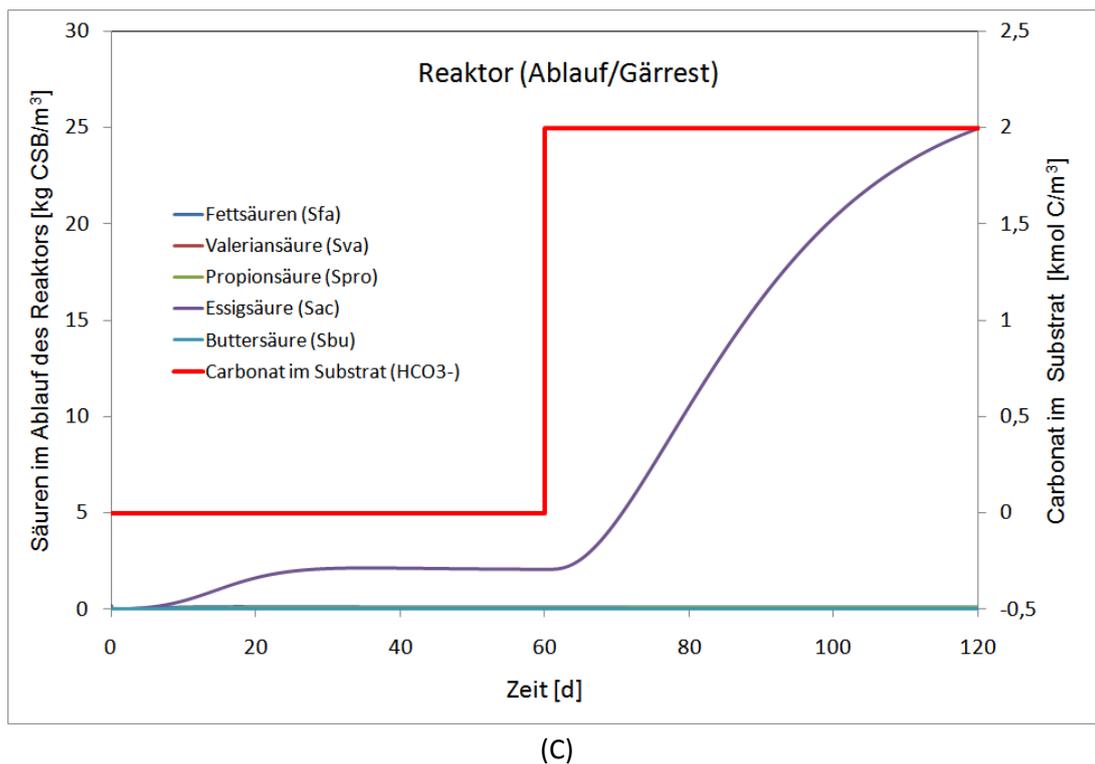
**5.4.1.3 Inhibierende Stoffe im Zulauf:** Nachfolgend werden die durch anorganische Stoffe verursachten Störungen am Beispiel der Addition von Hydrogencarbonat im Zulaufstrom simuliert. Es wurde angenommen, dass in dem in der Biogasanlage vorherrschenden pH-Bereich von ca. 7 – 8 das gesamte Puffersystem in Form von Hydrogencarbonat vorliegt. Exemplarisch wurde eine angenommene Konzentration von 2 mol C/L im Zulaufstrom des Kosubstrates eingesetzt. Diese Störung führte zu einer Verminderung der Biogasproduktion (Abb. 5.10 (A)). Die Methankonzentration nahm von 70 % bis auf 58 % ab. Der pH-Wert bleibt unverändert (pH = 7,5) aufgrund der hohen Pufferkapazität von Substraten im Reaktor (Einfluß der Gülle). Deswegen wurde eine drohende Versäuerung, wie die Absenkung der Biogasproduktion (Abb. 5.10 (B)) zeigt, nicht durch den pH-Wert messbar. Die Abb. 5.10 (C) zeigt, dass eine beträchtliche Erhöhung der Essigsäurekonzentration im Reaktor erfolgt, wenn der Hydrogencarbonat-Anteil im Kosubstrat steigt.



(A)



(B)



**Abb. 5.10.** Einfluss der Änderung des Carbonat-Gehaltes des Kosubstrates auf die Zusammensetzung im Hinblick auf die Abaufraktionierung im Mischtank (A), die Biogasproduktion des Reaktors (B) und (C) Konzentration der verschiedenen Säuren im Ablauf des Reaktors.

Aus den Ergebnissen der verschiedenen Störungen und den damit verbundenen Auswirkungen, wurden die Eigenschaften des Substrates (wie z. B. die Fraktion der Lipide, Gehalt an abbaubarer organischer Trockensubstanz, Klassifizierung des Substrates) als die wichtigsten Störgrößen des anaeroben Prozesses erkannt.

#### 5.4.1.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse

Im Rahmen der Sensitivitätsanalyse wurde untersucht, wie stabil die Biogasproduktion der Anlage bei Veränderungen der zugeführten Substrate ist. Die Simulation bot die Möglichkeit das Verhalten des Abbaus im Reaktor durch die verschiedenen Klassen von Substraten besser zu analysieren.

Normalerweise bestehen die Störungen in der Biogasanlage aus Änderungen der Zusammensetzung des Substrates, die nicht kontrolliert werden können. Bei großtechnischen Anlagen mit unterschiedlichem Inputgemisch, wie die Biogasanlage Wittmund exemplarisch zeigt, besteht die Zudosierung zum Fermenter aus einem im Mischbehälter homogenisierten Substratgemisch. Zwei Faktoren beeinflussen die Biogasproduktion besonders deutlich: der abbaubare organische Anteil (boTS) und das Abbauverhalten des Substrates, das durch die Klassifizierung ( $F_{Xsl}$ ,  $F_{Xcl}$  und  $F_{Xcs}$ ) in der Simulation charakterisiert wurde.

Wenn der abbaubare organische Anteil von einem Substrat im Mischbehälter abnimmt, muss ein anderes Substrat diese Wirkung im Substratgemisch kompensieren, um die Biogasproduktion stabil zu halten. Hierbei ist entscheidend, welches neue Substrat hinzugefügt wird. Ein Substrat mit einem höheren Anteil von

schwer abbaubaren Stoffen, die bei der Simulation durch die Fraktion Xcs simuliert wurden, erfordert für die Vergärung im Fermenter eine längere Verweilzeit im Vergleich zu den leicht abbaubaren Fraktionen. Das bedeutet, dass ein erheblicher Anteil dieses Substrates im Ablauf des Fermenters verbleiben kann, wie die Simulationen mit einer größeren Menge an Abfällen gezeigt haben. Das Mischungsverhältnis zwischen den verschiedenen Substraten bietet eine Möglichkeit, um die optimale Fahrweise zu ermitteln.

#### 5.4.2 Entwurf einer Rezeptur für die Biogasanlage

Die Festlegung von Rezepturen für die Mischung aus zugeführten Substraten ist die direkteste und einfachste Methode bei großtechnischen Biogasanlagen, um den Biogasertrag der Anlage zu verbessern [Steyer *et al.*, 2006; Scherer *et al.*, 2008; Cimatoribus *et al.*, 2008b].

Insbesondere die Wahl der einsetzbaren Kosubstrate in der Biogasanlage, die für einen qualitativ und quantitativ konstanten Biogasstrom erforderlich sind, hat einen großen Einfluss auf die Biogaserzeugung, wie durch die Sensitivitätsanalyse gezeigt wurde. Deswegen wurde eine Rezeptur zur Substratdosierung der Biogasanlage erarbeitet, die die in der Biogasanlage Wittmund eingesetzten Substrate berücksichtigt, um eine möglichst hohe Biogasproduktion zu erreichen. Die Addition von Abfällen erhöht die Menge aus schwer abbaubaren Substraten im Reaktor, was zu einer verbliebenden Fraktion aus unvergorenen Substraten im Reaktorablauf führt. Deswegen wurde ein zur leicht abbaubaren Klasse zählendes Substrat zusätzlich für die Rezeptur eingesetzt. In diesem Fall wurde der Fettschlamm als zusätzliches Substrat ausgewählt, um die Fraktion von unvergorenen Substraten nicht zu erhöhen.

Als Basis für die Rezeptur wurde die gesamte täglich zugeführte Menge zum Mischtank beibehalten, dann wurden verschiedene Zusammensetzungen der zugeführten Substrate betrachtet (Tabelle 5.6).

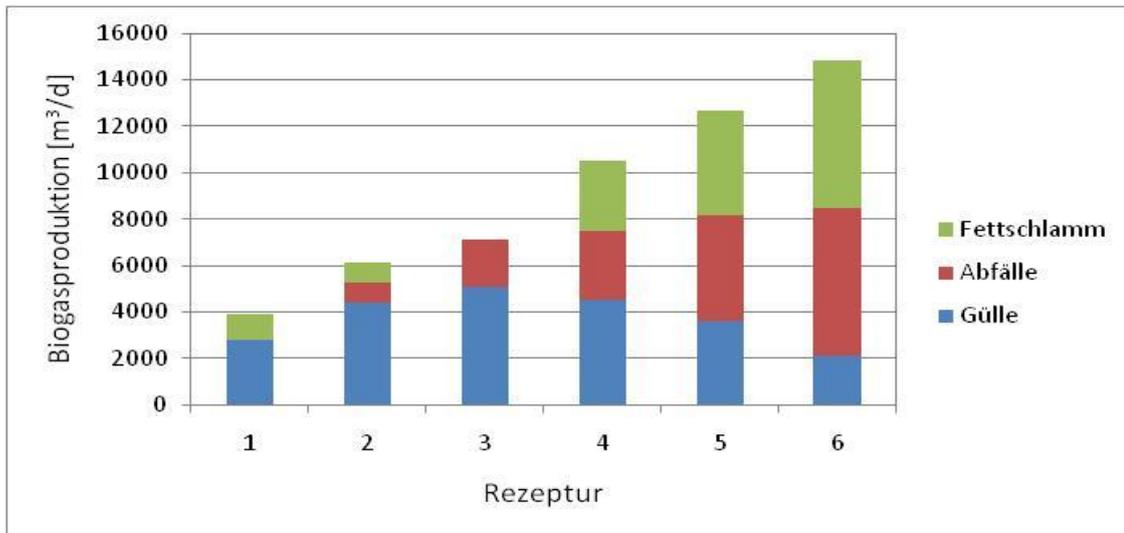
**Tabelle 5.6.** Zusammensetzung verschiedener Rezepturen zur Dosierung im Mischtank.

Rezeptur	Gülle (m <sup>3</sup> /d)	Abfälle (m <sup>3</sup> /d)	Fettschlamm (m <sup>3</sup> /d)	Gesamt (m <sup>3</sup> /d)
1	250	0	100	350
2	250	50	50	350
3	250	100	0	350
4	150	100	100	350
5	100	125	125	350
6	50	150	150	350

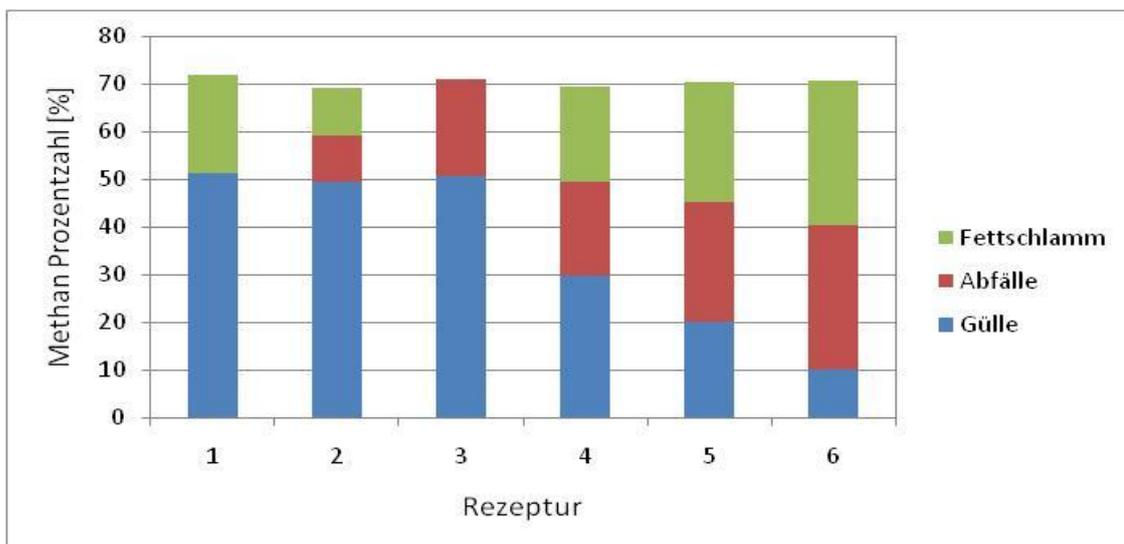
Die täglichen Biogasproduktionen für die verschiedenen Rezepturen können aus Abb. 5.11. entnommen werden. Der Anteil der verschiedenen Substrate im Zulauf zum Mischtank wird ebenfalls dargestellt. Die Biogausausbeute erhöht sich, wenn die Menge an Kosubstraten erhöht wird. Insbesondere wenn der Anteil an Fettschlamm in der Dosierung groß ist (Rezeptur 5 und 6). Es ist zu beachten, dass höhere Mengen an Kosubstraten zu anderen Problemen führen können, die in Verbindung mit der Substratbehandlung und Beschickung stehen. Vermutlich kann ein größerer Trockensubstanzgehalt Probleme mit den Pumpen verursachen. Ferner könnte den

Bakterien bei höheren TS-Gehalten die nötige Flüssigkeit zur eigenen Beweglichkeit und zum Nahrungstransport fehlen, wie die Versuche mit verschiedenen Ansätzen gezeigt haben (siehe Abschnitt 3.2.5.2).

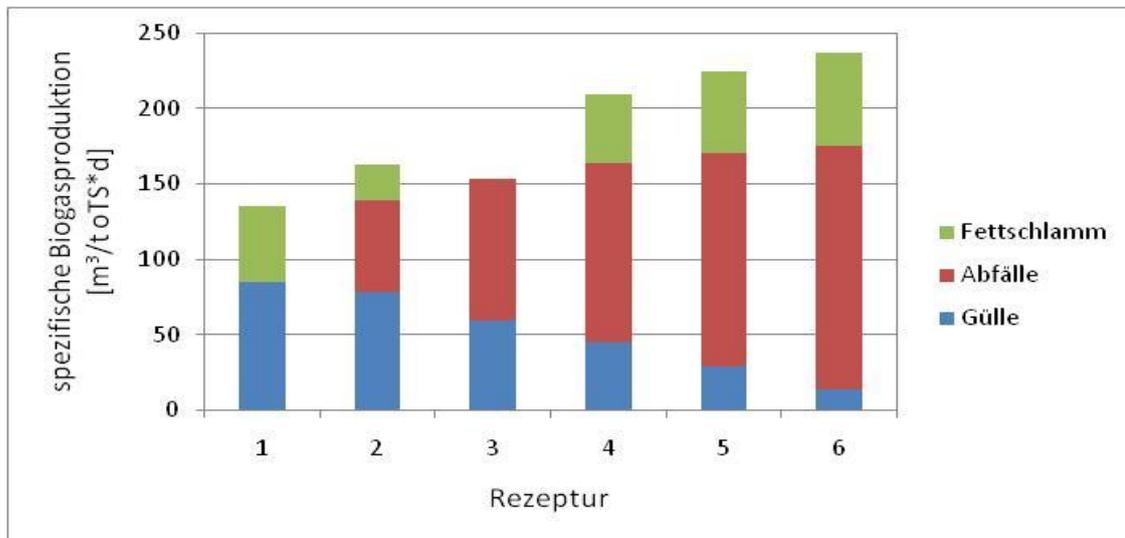
Die Biogasqualität wird nicht signifikant vom Substratgemisch beeinflusst (siehe Abb. 5.12). Ein Anteil von 30 % an Kosubstrat im Substratgemisch ergibt eine hohe Methankonzentration (70 %). Die Erhöhung der Kosubstrate im Substratgemisch kann diesen Parameter nicht mehr verbessern.



**Abb. 5.11.** Biogasproduktion des Reaktors für verschiedene Rezepturen im Mischtank (gesamte Dosierung 350 m<sup>3</sup>/d).



**Abb. 5.12.** Methankonzentration im Ablauf des Reaktors für verschiedene Rezepturen im Mischtank (gesamte Dosierung 350 m<sup>3</sup>/d).



**Abb. 5.13.** Spezifische Biogasproduktion (m<sup>3</sup>/t oTS) des Reaktors für verschiedene Rezepturen im Mischtank (gesamte Dosierung 350 m<sup>3</sup>/d).

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass die Menge an jedes Substrat im Mischbehälter zur Optimierung des Prozesses verwendet kann, wie im Abschnitt 2.7.3 erklärt wurde. Das untersuchte Verhalten für das Substratgemisch (Rezeptur) dient als Stellgröße des Prozesses zur Steuerung und Regelung der Anlage, um eine optimale Biogasproduktion zu ermitteln.

#### 5.4.3 Wirtschaftlichkeit der Biogasanlage

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Wirtschaftlichkeit der Anlage, die durch den Nettogewinn analysiert werden kann. Der Nettogewinn kann als Differenz zwischen der Vergütung und den Kosten berechnet werden:

$$\text{Nettogewinn} = \text{Vergütung} - \text{Kosten}$$

Das Biogas wird in einem Verbrennungsmotor mit angeschlossenem Generator verbrannt, wobei elektrische Energie und Wärme erzeugt werden (Kraft-Wärme-Kopplung). Die Energieerzeugung ist von der Menge des erzeugten Biogases abhängig. Mit 1 m<sup>3</sup> Biogas können, je nach Gasqualität (Methananteil) zwischen 21,5 bis 23,5 MJ (5,5 bis 6,0 kWh/m<sup>3</sup>); im Durchschnitt ca. 5,8 kWh/m<sup>3</sup>, erzeugt werden.

Die Vergütung für aus Biomasse erzeugten Strom ist im Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG, 2012) geregelt (siehe Tab. 5.7). Die Grundvergütung für im Jahr 2012 in Betrieb befindliche Anlagen ist aus Tabelle 5.7 zu entnehmen.

Die Biogasanlage Wittmund besitzt eine Leistung von 2.500 kW, so dass die Vergütung mittels der folgenden Formel berechnet wird:

$$\text{Vergütung} = \text{tägliche Biogasausbeute} \left[ \text{m}^3 \right] \times 5,8 \frac{\text{kWh}}{\text{m}^3} \times (a + b) \frac{\text{Cent}}{\text{kWh}}$$

Es gilt, a = Grundvergütung  
b = Einsatzstoffvergütung

**Tabelle 5.7.** Vergütungsstruktur für Strom aus Biomasse.

Bemessungsleistung	Vergütung für					Bioabfall-Vergärungsanlagen <sup>4)</sup> (§ 27a)	Kleine Gülleanlagen (§ 27b)
	Biogasanlagen (ohne Bioabfall) und Festbrennstoffanlagen				Gasaufbereitungs-Bonus (§ 27c Abs. 2)		
	Grundvergütung (§ 27)	Einsatzstoff-Vergütungs klasse I <sup>1)</sup>	Einsatzstoff-Vergütungs klasse II <sup>2)</sup>				
[kW <sub>el</sub> ]	[ct/kWh]						
≤ 75	14,3	6,0	8,0	≤ 700 Nm <sup>3</sup> /h: 3 ≤ 1.000 Nm <sup>3</sup> /h: 2 ≤ 1.400 Nm <sup>3</sup> /h: 1	16,0	25,0 <sup>5)</sup>	
≤ 150							
≤ 500	12,3						
≤ 750	11,0	5,0	8/6 <sup>3)</sup>		14,0		
≤ 5.000	11,0	4,0					
≤ 20.000	6,0	-	-	-			

1) z. B. Corn-Crop-Mix (CCM), Futterrübe, Getreidekorn, Körnermais.

2) z. B. Landschaftspflegematerial, Rindergülle, Schweinegülle, aussortierte Kartoffeln, Mais (GPS), Getreide (GPS), Gras aus der Landschaftspflege, Pferdemit, Rapskuchen

3) Über 500 kW bis 5000 kW nur 6 ct/kWh für Strom aus Gülle

4) Gilt ausschließlich für Biogasanlagen, die bestimmte Bioabfälle vergären

5) Sonderkategorie für Gülle-Biogasanlage bis 75 kW installierter Leistung

Ferner wird die Vergütung nach dem verwendeten Substrat klassifiziert. Wenn der Strom der Anlage durch die Vergärung von Gülle erzeugt wird (Szenarien 1 – 4), gelten die Vergütungen, die in der Tabelle 5.8 dargestellt werden. Wenn das Substrat zu mindestens 90 Massenprozent aus Bioabfällen besteht, gelten die Vergütungen in Tabelle 5.9 (Szenarien 5 & 6).

**Tabelle 5.8.** Vergütungsstruktur für Strom aus Biomasse in der Biogasanlage Wittmund (Szenarien 1 – 4).

Leistungsanteil (%)	Grundvergütung	Grundvergütung (ct/kWh)	Einsatzstoffvergütung (ct/kWh)
6,0	bis 150 kW	14,3	8
14,0	von 150 kW bis 500 kW	12,3	8
80,0	von 500 kW bis 2,5 MW	11,0	6

**Tabelle 5.9.** Vergütungsstruktur für Strom aus Biomasse in der Wittmund Anlage (Szenario 5 & 6).

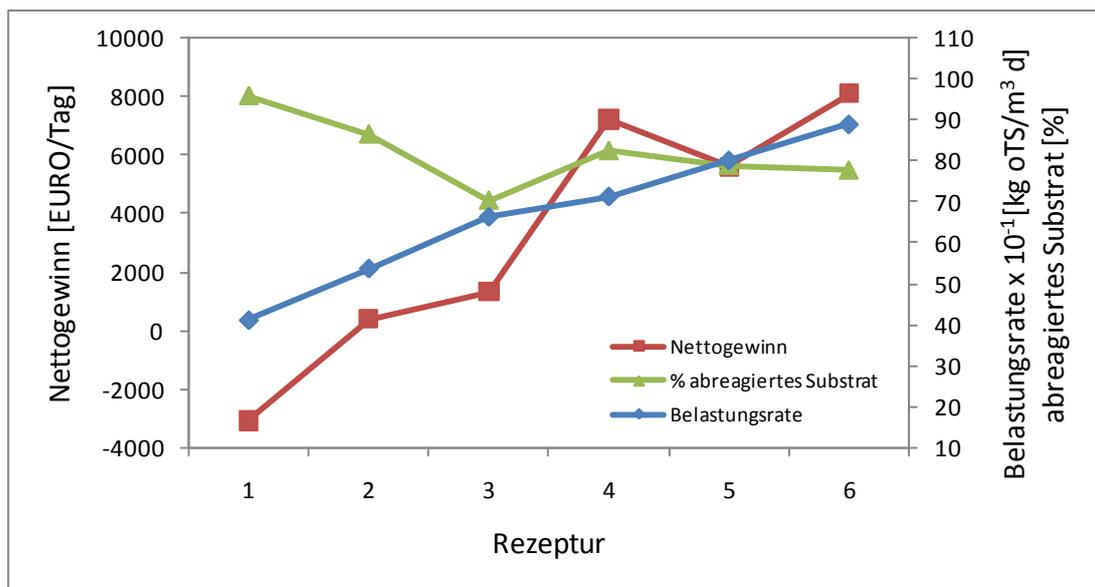
Leistungsanteil (%)	Grundvergütung	Grundvergütung (ct/kWh)	Einsatzstoffvergütung (ct/kWh)
6,0	bis 150 kW	16,0	-
14,0	von 150 kW bis 500 kW	16,0	-
80,0	von 500 kW bis 2,5 MW	14,0	-

Ein Anteil der erzeugten Bruttoenergie wird für die Aufrechterhaltung der Prozesstemperatur im Reaktor (Fermenter) und die Hygienisierung benötigt. Die verbleibende Nettoenergie kann selten zu 100 % genutzt werden, da im Sommer meist weniger thermische Energie benötigt wird, als die Anlage bereitstellt.

Die Kosten einer Biogasanlage ergeben sich aus der Nutzungsdauer, den darauf bezogenen Investitionskosten und den laufenden jährlichen Kosten (Substratkosten, Reparatur, Unterhalt, Betriebsmittel und Arbeitseinsatz). Für die Umrechnung werden durchschnittliche Kosten anhand des Substrates verwendet [FNR e.V., 2008]. Die Verwendung von Gülle als Substrat ist in der Regel kostengünstiger als Anlagen mit Kofermentation, da auf Silos, zusätzliche Gärrestlager und aufwändige Feststoffeinbringtechnik verzichtet werden kann. Für die Gülle wird ein Wert von 8,7 €/t angenommen. Die Gesamtkosten für die Kosubstrate sind beträchtlich höher:

19,7 €/t für den Fettschlamm und 32,1 €/t für die Abfälle (aktualisierte Werte nach Inflation). Die Ergebnisse für diese exemplarische Betrachtung sind in Abb. 5.14 dargestellt. Bedeutend ist hierbei die Tendenz in Abhängigkeit von den in Tabelle 5.6 definierten Rezepturen.

Besonders interessant ist es, den Wirkungsgrad im Reaktor zu ermitteln. Damit werden unvergorene Substrate im Reaktor charakterisiert. Der Wirkungsgrad im Reaktor wurde als die Differenz der Substratkonzentration zwischen dem Zulauf (Substratgemisch) und dem Ablauf (Gärrest) berechnet. In diesem Fall ist die Klasse des Substrates ein entscheidender Faktor, wie die Analyse im Abschnitt 4.13.1 demonstriert. Ein Anteil der Substrate der schwer abbaubaren Klasse kann im Reaktor akkumulieren. Durch die Nutzung des zusätzlichen Substrates (Fettschlamm) kann der Wirkungsgrad erheblich verbessert werden, da die verschiedenen Fraktionen schneller abgebaut werden. Die Rezepturen (1 & 2) mit geringerem Kosubstratanteil haben einen höheren Wirkungsgrad im Reaktor (über 85 %). Wenn nur Abfälle als Kosubstrat zudosiert werden, fällt der Anteil des abreagierten Substrates auf bis zu 70 % (Rezeptur 3) ab. Die Verwendung von Fettschlamm erhöht den Wirkungsgrad auf bis zu 80 %.



**Abb. 5.14.** Exemplarischer Nettogewinn der Biogasanlage und Wirkungsgrad im Reaktor (gesamte Dosierung 350 m<sup>3</sup>/d).

In Abb 5.14. kann ein weiterer wichtiger Betriebsparameter, die Belastungsrate, für die verschiedenen Rezepturen ersehen werden. Dieser Parameter erlaubt es, potenzielle Überlastungssituationen im Reaktor zu bestimmen. In den betrachteten Rezepturen variiert die Belastungsrate zwischen 4 und 10,5 kg oTS/m<sup>3</sup> \* d. Die Rezepturen (4 – 6) mit einem großen Anteil an Abfällen ergeben eine Belastungsrate über dem durchschnittlichen Wert für die Biogasanlage. Es ist zu erkennen, dass eine Erhöhung der Belastungsrate zu keiner besseren Prozentzahl an reagiertem Substrat führt (Begrenzung 80 %). Daraus ergibt sich, dass die Addition von Abfällen für die Fermentation der zugeführten Zuläufe nicht mehr nützlich ist. Schöen (2009) untersuchte verschiedene Szenarien mit Gülle, Maissilage und Rübensilage als Substrate und berichtete, dass die pH-Werte

zwischen 6,18 – 5,81 mit einer Belastungsrate von  $14 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}$  lag. Rezepturen (1 – 3) mit kleineren Anteilen an Abfällen ergeben eine geringere Belastungsrate, was auch einen geringeren Nettogewinn bedeutet, da die Abfälle ein großes Biogaspotential haben. Deswegen ist für eine optimale Substratmischung die Rezeptur mit einem Anteil von Fettschlamm (Rezeptur 4) besser, so dass die Biogasproduktion ohne Erhöhung des unreaktierten Substrates im Reaktor gesteigert werden kann.

## 6 SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die abschließenden Schlussfolgerungen der Dissertation umfassen allgemeine Anmerkungen zur Modellierung von Biogasprozessen mit landwirtschaftlichen Substraten zur Energiegewinnung in Zusammenhang mit dem Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1). Ferner werden die Ergebnisse der Simulation einer großtechnischen Biogasanlage zusammengefasst. Diese Simulationsergebnisse erlauben es, die optimalen Betriebsbedingungen der Biogasanlage zu ermitteln.

### 6.1 Modellierung der Biogasbildung

Die Auswertungen der Simulation und der Labormessungen im Batch-Verfahren und in einem kontinuierlichen Reaktor führten zu folgenden Modifikationen in der ADM1 Simulation:

- Eine Anpassung der aktiven Biomasse war für die Startwerte im ADM1 erforderlich, da diese ursprünglich für die Schlammfäulung im Bereich der Abwasserreinigung (Faulturm) bestimmt wurden.
- Für die Charakterisierung der Substrate wurde eine CSB-Umrechnung basieren auf der Zusammensetzung der Mischungen eingeführt.
- Es wurde eine Klassifizierung des Substrates hinsichtlich des Abbauverhaltens in einem Desintegrationsschritt eingeführt.
- Für die Reaktionskinetik im Desintegrationsschritt wurde eine Contois-Kinetik angesetzt. Für die Kinetik der Hydrolyse wurde ebenfalls modifiziert.

Die experimentellen Ergebnisse mit den verschiedenen Substraten haben gezeigt, dass eine Klassifizierung des Substrates hinsichtlich des Abbaus eine geeignete Lösung zur Beschreibung des anaeroben Prozesses sowie der verschiedenen Mischungen darstellt. In Kombination mit einer auf Grundlage der experimentellen Ergebnisse (und z. T. unter Verwendung von Literaturangaben) durchgeführten Anpassung der kinetischen Parameter im ADM1-Modell kann darüber hinaus eine weitgehende Übereinstimmung des simulierten und experimentellen Verlaufs der Biogasproduktion erzielt werden. Eine Klassifizierung in 3 Abbauklassen erlaubt eine flexiblere Charakterisierung der verschiedenen Substrate. Die verschiedenen Abbauverhalten können durch die Einführung von geeigneten Substratklassen, die teilweise mit einem zusätzlichen Desintegrationsschritt vor der Hydrolyse verknüpft sind, beschrieben werden. Die verschiedenen Substrate wurden nach dem Abbauverhalten klassifiziert: "sehr leicht abbaubare", "einfach abbaubare" und "schwer abbaubare" Klasse. Ferner wurde eine Fraktionierung der oben genannten Substratklassen nach Kohlenhydrate, Proteine und Lipide durchgeführt. Der CSB-Wert wurde auf Basis dieser Fraktionierung für die verschiedenen Substrate berechnet. Damit konnte eine gute Übereinstimmung des Biogasertrages zwischen Modell und experimentellem Ergebnis erzielt werden.

Es sollte auch beachtet werden, dass bei einer langen Zwischenlagerung eine Änderung der Abbaubarkeit des Substrates, insbesondere für flüchtige Substrate, möglich ist, quasi als externer Desintegrationsschritt. Dies führt zu einer Änderung der Vergärung im Prozess. Die Anpassung des Anteils der schnell abbaubaren Klasse kann in diesen Fällen den Verlauf der Biogasproduktion ohne Kalibrierung

der kinetischen Parameter simulieren. Das bedeutet, dass ein geringer Anteil des Substrates durch die Desintegration abgebaut wird.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass die untersuchten Substrate; Gülle, Fettschlamm, Krabbenfleisch, Maissilage und Abfälle nur eine Auswahl der zahlreichen zu vergärenden Substrate darstellen, so dass die Untersuchung weiterer geeigneter Substrate für die Modellierung empfehlenswert wäre.

## 6.2 Betrieb und Optimierung der großtechnischen Anlage

Nachdem die Modifikationen im Modell und die Simulationen für die verschiedenen Substrate zu recht guten Ergebnissen für die Laboruntersuchungen führten, wurde gezeigt, dass auch die großtechnische Anlage mit dem resultierenden Modellansatz gut beschrieben werden konnte. Damit ist die Simulation ein geeignetes Tool, um die Fahrweise der großtechnischen Biogasanlage zu optimieren.

Das Kosubstrat (Abfälle und andere Stoffe), das mit der Gülle in der Biogasanlage Wittmund zudosiert wird, hat aufgrund des hohen oTS-Gehaltes (über 40 %) und des Fettgehaltes ein großes Biogaspotential. Die Erhöhung der Menge an Abfällen zum Mischtank führt zu einer Steigerung der Biogasproduktion. Die Erhöhung des Kosubstrates wirkt sich generell positiv auf die Biogasproduktion aus, weil entsprechend der Anteil des organischen Substrates erhöht wird und damit das zu vergärende Substrat im Reaktor.

Die Experimente im Labor und entsprechende Simulationen führten zu einer Charakterisierung der Abfälle mit der Annahme 50 % "schwer abbaubare Klasse" und 50 % "sehr leicht abbaubare Klasse". Je höher die Dosierung von Abfällen ist, desto höher wird der schwer abbaubare Anteil im Reaktor. Deshalb zeigt der Ablauf des Reaktors höhere Konzentrationen von unreakiertem Substrat, wenn die Menge an Abfällen in der Simulation vergrößert wird. Das bedeutet, dass der Wirkungsgrad im Reaktor geringer ist. Aus einer wirtschaftlichen Perspektive ist das nicht wünschenswert. Die Kosten lassen sich senken, wenn die Bereitstellung von Substraten optimiert wird - entscheidende Faktoren sind hier Menge und Qualität-.

Die Untersuchung verschiedener Szenarien zur Substratmischung mit der Simulation ergab, dass das beste Szenario mit einer Substratmischung von ca 40 % Gülle und 60 % Kosubstraten bei einer Verweilzeit von 20 Tagen erhalten wird. Wenn die Verweilzeit geringer ist, wird der unvergorene Anteil des Substrates im Ablauf des Reaktors höher. Aufgrund des großen Anteils der schwer abbaubaren Klasse Substrat für die Abfälle wurde die Dosierung der Kosubstrate in 50 % Fettschlamm und 50 % Abfälle aufgeteilt, da die besser Qualität des Fettschlammes (leicht abbaubare Substrate und geringere Belastungsrate) den Wirkungsgrad im Reaktor verbessert.

Die Erfahrungen, die im Rahmen dieser Arbeit mit der simulierten Anlage gemacht wurden, bestätigen dass eine Erhöhung der Fettsäurenkonzentration aufgrund der Pufferkapazität der Gülle nicht durch eine pH-Absenkung beobachtet werden kann. Dazu ist die Messung der Säurenkonzentration geeignet. Nur durch eine kontinuierliche Überwachung ist eine Trendanalyse möglich, so dass eine detaillierte experimentelle Arbeit bezüglich dieses Indikators vorgeschlagen wird, um die simulierten Säurekonzentrationen nachzuprüfen.

## Literaturverzeichnis

- Alferes J., García-Heres J.L., Roca E., Garcia C. and Irizar I.** (2008): Integration of Equalisation tanks within Control Strategies for Anaerobic Reactors. Validation based on ADM1 simulations. *Water Sci. Technol.*, 57 (5): 747-752.
- Angelidaki I., Ellegaard L. and Ahring B. K.** (1993): A Mathematical Model for Dynamic Simulation of Anaerobic Digestion of Complex Substrates: Focusing on Ammonia Inhibition. *Biotechnol. Bioeng.*, 42 (2): 159-166.
- Angelidaki I., Ellegaard L. and Ahring B. K.** (1999): A Comprehensive Model of Anaerobic Bioconversion of Complex Substrates to Biogas. *Biotechnol. Bioeng.*, 63 (3), 363–372.
- Angelidaki I. and Ellegaard L.** (2003): Codigestion of manure and organic wastes in centralized biogas plants: status and future trends. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 109 (1-3): 95-105.
- Altinelataman C., Dincer T.** (2007): Proximate composition and freshness parameters in refrigerator stored warty crab meat (*Eriphia verrucosa*, Forskal, 1775). *Archiv für Lebensmittelhygiene*, 58 (7/8): 132-135.
- Alcaraz V., Salazar R., González V. and Bernard O.** (2004): Dynamic Modeling of Wastewater Treatment by Anaerobic Digestion Considering Propionic Acid Accumulation. *Infor. Tec.* 15 (2): 63-68.
- Andrews J.F.** (1969): Dynamic model of the anaerobic digestion process. *J. San. Engng. Div. Proc. Am. Soc. Civ. Eng SA* 1, 95-116.
- Baserga U., Edelmann W., Egger K., Seiler, B. und Wellinger, A.** (1991): *Biogas-Handbuch – Grundlagen – Planung – Betrieb landwirtschaftlicher Anlagen*. Wirz Verlag, Aarau.
- Batstone D.J., Keller J. et al.** (2002): Anaerobic Digestion Model No.1, IAWQ Scientific and Technical Report No. 13, London, IWA Publishing.
- Batstone D.J., Keller J. and Steyer J. P.** (2006): A review of ADM1 extensions, applications, and analysis: 2002-2005. *Water Sci. Technol.*, 54 (4): 1-10.
- Bernard O., Chachuat B., Hélias A., Le Dantec, B., Sialve B., Steyer J.-P., Lardon L., Neveu P., Lambert S., Gallop J., Dixon M., Ratini P., Quintaba A., Frattesi S., Lema J.M., Roca E., Ruiz G., Rodriguez J., Franco A., Vanrolleghem P., Zaher U., De Pauw D.J.W., De Neve K., Lievens K., Dochain D., Schoefs O., Fibrianto H., Farina R., Alcaez-Gonzalez V., Lemaire P., Martinez J.A., Esandi F., Duclaud O. and Lavigne J.F.** (2005): An integrated system to remote monitor and control anaerobic wastewater treatment plants through the internet. *Water Sci. Technol.*, 52 (1-2): 457-464.
- Beubler H., Wolf K.-H.** (1981) Mathematische Grundlage der Kinetik der autokatalytischen Reaktion des Wachstumsverbundenen Substratsabbaues. *Act. Microbiol.*, 1: 49-56.
- Bischofsberger W., Dichtl N., Rosenwinkel K.-H., Seyfried C.F., Böhnke, B. (Hrsg.).** (2005): *Anaerobtechnik*. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg.
- Blesgen A.** (2009): Entwicklung und Einsatz eines interaktiven Biogas-Echtzeit-Simulators. *Dissertation*. Universität Bremen.
- Blumensaat F. and Keller J.** (2005): Modelling of two-stage anaerobic digestion using the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1). *Water Res.*, 39 (1): 171-183.
- Boltes K., Leton P. and Garcia-Calvo E.** (2008): Volatile fatty acid anaerobic degradation: Kinetic Model with an inoculum under controlled conditions. *Ind. Eng. Chem. Rev.*, 47: 5337-5345.
- Botheju D. and Bakke R.** (2008): Implementation of ADM1 model in Aquasim biofilm reactor compartment. *Proceedings*. Oral Pres. 49th SIMS Conf. on Simulation and Modeling 2008 Conf., Oslo, Norway.
- Boyle, W.C.** (1976): Energy recovery from sanitary landfills. *Microbial Energy Conversion*. Schlegel H.G & Barney J. (Eds.). Pergamon Press, Oxford, 119-138.

- Buswell, A.M. and Mueller, H.F.** (1952): Mechanism of Methane Fermentation. *Ind. Eng. Chem.*, 44 (3): 550–552.
- Bradford, M.M.** (1976): A Rapid and Sensitive Method for the Quantitation of Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Protein-Dye Binding *Anal. Biochem.*, 72: 248-254.
- Buhr H.O. and Andrews J.F.** (1977): The thermophilic anaerobic digestion process. *Water Res.* 11: 129-143.
- Campos A.** (2001): Optimización de la Digestión Anaerobia de Purines de Cerdo mediante Codigestion con Residuos Organicos de la Industria Alimentaria. Dissertation. Universidad de Lleida. Spain.
- Chipasa, K.B. and Mędrzycka, K.** (2006): Behavior of lipids in biological wastewater treatment processes: A Review. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 33 (12): 635-645.
- Cimatoribus C. and Kraenert M.** (2008a): Modelling of anaerobic digestion: stationary and dynamic parameter estimation. In 6. *Fachtagung: Anaerobe biologische Abfallbehandlung* (September 2008). TU Dresden, Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten.
- Cimatoribus C. and Kraenert M.** (2008b): Modelling and Nonlinear Control of Anaerobic Co-Digestion of Agricultural Waste. In Proceedings of ORBIT 2008 – *Moving Organic Waste Recycling towards Resource Management and for the Biobased Economy*", 6<sup>th</sup> International Conference, October 13-15th 2008, Wageningen, The Netherlands.
- Cirne D.G, Paloumet X., Björnsson L., Alves M.M. and Mattiasson B.** (2007): Anaerobic digestion of lipid rich waste: Effect of lipid concentration. *Renewable Energy*, 32: 965-975.
- Contois, D.E.** (1959): Kinetics of bacterial growth: Relationship between population density and specific growth rate of continuous cultures. *J. Gen. Microbiol.*, 21: 40-50.
- Coombs, J.** (1990): The present and future of anaerobic digestion, in *Anaerobic digestion: a waste treatment technology. Crit. Rep. Appl. Chem.*, 31: 93-138.
- Coviello M.F.** (2003): Entorno Internacional y Oportunidades para el desarrollo de las fuentes renovables de energía en los países de América Latina y el Caribe. *SERIE E: Recursos Naturales e Infraestructura*. N° 63. CEPAL, Santiago, Chile.
- Dalla-Torre, A. and Stephanopoulos, G.** (1986): Mixed culture model of anaerobic digestion: Application to the evaluation of start-up procedures". *Biotechnol. Bioeng.*, 28: 1106-1118.
- Denac M., Miguel A. and Dunn I.J.** (1988): Modeling dynamic experiments on the anaerobic degradation of molasses waste water. *Biotech. Bioeng.*, 31 ( 1): 1-10.
- Dennis A., Burke P.A.** (2001): *Dairy Waste Anaerobic Digestion Handbook*. Environmental Energy Company. Olympia WA. USA.
- Derbal K., Bencheikh-lehocine M., Cecchi F., Meniai A.-H. and Pavan P.** (2009): Application of the IWA ADM1 model to simulate anaerobic co-digestion of organic waste with waste activated sludge in mesophilic condition. *Biosource Technol.*, 100 (4): 1539-1543.
- Deublein, D. and Steinhauser, A.** (Ed.), (2008): *Biogas from Waste and Renewable Resources. An introduction*. Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, Germany.
- DIN 38 414.** Bestimmung des Faulverhaltens "Schlamm und Sedimente". Beuth Verlag, 1985, Berlin.
- Donoso-Bravo A., Retamal C., Carballa M., Ruiz-Filippi G. and Chamy R.** (2009): Influence of temperature on the hydrolysis, acidogenesis and methanogenesis in mesophilic anaerobic digestion: parameter identification and modelling application. *Water Sci. Technol.*, 60 (1): 9-17.
- Droste R.L. and Kennedy K.J.** (1988): Dynamic anaerobic fixed film reactor model. *J. Enviro. Eng.*, 114: 606-620.

- Eastman, J.A. and Ferguson J.F.** (1981): Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion. *Journal WPCF*, 53 (3): 352-366.
- Fabian-Jacobi H., Moschner C. R. and Hartung E.** (2009): Use of near infrared spectroscopy in monitoring of volatile fatty acids in anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.*, 60 (2): 339-346.
- Fan Lü, Ping-Jing He, Li-Ming Shao and Duung-Jon Lee.** (2007): Effects of ammonia on hydrolysis of proteins and lipids from fish residues. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 75: 1201–1208.
- Faulstich M. und Dimaczek G.** (2006): Mathematische Modellierung von Vergärungsprozessen. Abschlussbericht. ATZ Entwicklungszentrum. Sulzbach-Rosenberg, Deutschland.
- Feng Y., Behrendt J., Wendland C. and Otterpohl R.** (2006): Parameter Analysis and Discussion of the IWA Anaerobic Digestion Model N°1 (ADM1) for the Anaerobic Digestion of Blackwater plus Kitchen Refuse. *Water Sci. Technol.*, 54 (4): 139-147.
- Finstein, M.S.** (2010): Anaerobic Digestion Variants in the treatment of Solids Wastes. *Microbe*, 5 (4): 151-155.
- Florentino H.O.** (2003): Mathematical tool to size rural digesters. *Scientia Agricola*, 60 (1): 185-190.
- Flotats X., Palatsi J., Ahring B.K. and Angelidaki I.** (2006): Identifiability study of the proteins degradation model, based on ADM1, using simultaneous batch experiments. *Water Sci. Technol.*, 54 (4): 31-39.
- FNR e.V.** Handreichung. (2006): *Biogasgewinnung und Nutzung*. Institut für Energetik und Umwelt gGmbH.
- Friedrich E., Friedrich H., Lincke, M.** (2010): Möglichkeiten der Leistungssteigerung von Biogasanlagen. Kolloquium "Neue Verfahren und Materialien für Energie und Umwelttechnik" in Zwickau.
- Gali A., Benabdallah T., Stals S. and Mata-Alvarez J.** (2009): Modified ADM1 version of ADM1 model for agro-waste application. *Biosource Technol.*, 100 (11): 2783-2790.
- Gallert C. and Winter J.** (1997): Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic wastes: effect of ammonia on glucose degradation and methane production. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 48: 405-410.
- Gene P. and Owen W.** (1986): Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludges. *J. Env. Eng.*, 112 (5): 867-916.
- Georgacakis D.** (1993): Controlled Anaerobic Digestion of Settled Olive-Oil Wastewater. *Biosource Technol.*, 46: 221-226.
- Gerber M.** (2009): Ganzheitliche stoffliche und energetische Modellierung des Biogasbildungsprozesses. *Dissertation*. Ruhr Universität, Bochum.
- Gehrig S.** (2008): Güllefreie Vergärung von Mischsubstraten aus Energiepflanzen am Beispiel der Pilotbiogasanlage Obernjesa. *Dissertation*. Agrar- und Umweltwissenschaftliche Fakultät der Universität Rostock.
- Görisch U. und Helm M.** (2006): *Biogasanlagen*. Eugen Ulmer Verlag, Stuttgart.
- Graef S.P. and Andrews J.** (1973): Mathematical modeling and control of anaerobic digestion. *AICHE Symposium Series*, 70: 136, 101-131.
- Griehl C., Bieler S. und Hecht, C.** (2006): Energiegewinnung aus Speiseresten. *Chemie Ingenieur Technik*, 78 (9): 1404.
- Gronauer A., Speckmaier M., Schlattmann M. und Metzner T.** (2006): Konzeptionierung, Erstellung und Betrieb einer Versuchsfermentieranlage zur Bearbeitung von Fragestellungen im Bereich Inputmaterialien und Mikrobiologie bei landwirtschaftlichen Biogasanlagen. *Forschungsbericht*. Institut für Landtechnik, Bauwesen und Umwelttechnik der LfL. Freising, Bayern.
- Gruber W.** (2004): Biogasanlagen - Lohnt der Einsatz von Kofermenten? Mais: Die Fachzeitschrift für den Maisanbauer; *Sonderheft: Mais als Energieträger*: 4-7.

**Ifak.** (2007): SIMBA 5.2. Simulation von Abwassersystemen. *Benutzer Handbuch*. Ifak system GmbH, Magdeburg.

**Hahne J.** (2002): Untersuchungen zu den stofflichen Umsetzungen bei der aerob-thermophilen Belüftung und Einsatz des Verfahrens zur Nährstoffabtrennung aus Schweinegülle. *Dissertation*. Technischen Universität Carolo-Wilhelmina, Braunschweig.

**Helfrich D. und Oechsner H.** (2003): Hohenheimer Biogasertragstest. *Agrartechnische Forschung*, 9 (3): 27-30.

**Henze M., Gujer W. and Mino T.** (1987): Activated Sludge Model N ro 1. IWA Proceedings. Scientific and Technical Report N ro 1. IWA Task Group on Mathematical Modelling for Design and Operation of Biological Wastewater Treatment, London.

**Hill D.T. and Barth C.L.** (1977): A dynamic model for simulation of animal waste digestion. *Journal WPCF*, Vol. October: 2129-2143.

**Huete E., de Gracia M., Ayesa E. and García-Heras J.L.** (2006): ADM1-based methodology for the characterisation of the influent sludge in anaerobic reactors. *Water Sci. Technol.*, 54 (4): 157-166.

**Kaltwasser B.J.** (1995): Biogas: *Regenerative Energieerzeugung durch anaerobe Fermentation organischer Abfälle in Biogasanlagen*. Bauverlag, GmbH, Berlin.

**Boe K., Steyer J.-P. and Angelidaki I.** (2008): Monitoring and control of the biogas process based on propionate concentration using online VFA measurement. *Water Sci. Technol.*, 57 (5): 661-666.

**Kardos L., Palko G., Oláh J. Barkács K. and Záray G.** (2009): Operation control of anaerobic digesters on the basis of enzyme activity tests. *Water Sci. Technol.*, 60 (4): 957-964.

**Karim K., Hoffmann R., Klasson K.T. and Al-Dahhan M.H.** (2005): Anaerobic digestion of animal waste: effect of mode of mixing. *Water Res.*, 39 (15): 3597-3606.

**Kaspar H.F. and Wuhrmann K.** (1978): Kinetic parameters and relative turnovers of some important catabolic reactions in digesting sludge. *Appl. Environ. Microbiol.*, 36: 1-7.

**Kiening D.** (2000): Alternative Energien. Bayerische Akademie der Wissenschaften. *Technischer Bericht*. München.

**Kleerebezem R. and Loosdrecht M.C.M.** (2006): Critical analysis of some concepts proposed in ADM1. *Water Sci. Technol.*, 54 (4): 51-57.

**Kovács R., Miháltz P. and Csizor Z.** (2007): Kinetics of autothermal thermophilic aerobic digestion application and extension of Activated Sludge Model No1 at thermophilic temperatures. *Water Sci. Technol.*, 56 (9): 137-145.

**Krieg A.** (2000): Vom Futterwert auf den Gasertrag schließen. Biogas – Strom aus Gülle und Biomasse. *Top Agrar Extra*: 62-63.

**Küçükgülmez, A. and Celik, M.** (2008): Amino Acid Composition of Blue Crab (*Callinectes sapidus*) from the North Eastern Mediterranean Sea. *Journal of Applied Biological Sciences*, 2 (1): 39-42.

**Kujawski O. and Steinmetz H.** (2009): Development of Instrumentation Systems as a Base for Control of Digestion Process Stability in Full-Scale Agricultural and Industrial Biogas Plants. *Water Sci. Technol.*, 60 (8): 2055-2063.

**KWS SAAT AG.** (2009): *Mais in der Rinderfütterung*. Ernte und Konservierung. KWS Mais GmbH, Einbeck.

**Lawrence A.L. and McCarty P.L.** (1969): Kinetics of methane fermentation in anaerobic treatment. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 41: R1-R17.

**Linke B.** (1997): A model for anaerobic digestion of animal waste slurries. *Environ. Technol.*, 18 (8): 849-854.

- Lokshina L.Y., Vavilin A., Kettunen R.H., Rintala J.A., Holliger C. and Nozhevnikova A. N.** (2001): Evaluation of kinetic coefficients using integrated monod and haldane models for low-temperature acetoclastic methanogenesis. *Water Res.*, 35 (12): 2913-2922.
- López I., Passeggi M., Pedezert A. and Borzaccone L.** (2009): Assessment on the performance of a series of two UASB reactors compared against one of the same total volume using Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). *Water Sci. Technol.*, 59 (4): 647-651.
- Lübken M., Wichern M., Schlattmann M., Gronauer A. and Horn H.** (2007a): Modelling the energy balance of an anaerobic digester fed with cattle manure and renewable energy crops. *Water Res.*, 41 (18): 4085-4096.
- Lübken M., Wichern M., Letsiou I., Kehl O., Bischof F. and Horn H.** (2007b): Thermophilic anaerobic digestion in compact systems: investigations by modern microbiological techniques and mathematical simulation. *Water Sci. Technol.*, 56 (10): 19-28.
- Mähnert P.** (2007): Kinetik der Biogasproduktion aus nachwachsenden Rohstoffen und Gülle. *Dissertation*. Landwirtschaftlich-Gärtnerische Fakultät der Humboldt-Universität, Berlin.
- Mailleret L., Bernard O. and Steyer J.-P.** (2003): Robust regulation of anaerobic digestion processes. *Water Sci. Technol.*, 48 (6): 87-94.
- Marsili-Libelli S. and Beni S.** (1996): Shock load modeling in the anaerobic digestion process. *Ecological Modelling*, 84: 215-232.
- Monod J.D.** (1971): Zufall und Notwendigkeit. Philosophische Fragen der modernen Biologie. Piper Verlag, München.
- Molina F., Castellano M., García C., Roca E. and Lema J.M.** (2009): Selection of variables for on-line Monitoring, Diagnosis, and Control of Anaerobic Digestion process. *Water Sci. Technol.*, 60 (3): 615-622.
- Neves L., Oliveira R. and Alves M.M.** (2009): Co-digestion of cow manure, food waste and intermittent input of fat. *Biosource Technology*, 100: 1957-1962.
- Nielsen H.B. and Angelidaki I.** (2008): Codigestion of Manure and Organic Wastes in Centralized Biogas Plants: Process imbalances and limitations. *Water Sci. Technol.*, 58 (7): 1521-1528.
- Page D.I., Hickey K.L., Narula R., Main A.L. and Grimberg S.J.** (2008): Modelling anaerobic digestion of dairy manure using the IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). *Water Sci. Technol.*, 58 (3): 689-695.
- Parker W. J.** (2005): Application of the ADM1 model to advanced anaerobic digestion. *Bioresource Technol.*, 96: 1832-1836.
- Pavlostathis S.G., Miller T. and Wolin M.** (1988): Kinetics of insoluble cellulose fermentation by continuous cultures of *Ruminococcus albus*. *Appl. Env. Microbiol.*, 54 (11): 2655-2659.
- Pavlostathis S.G. and Giraldo-Gómez E.** (1999): Kinetics of Anaerobic Treatment: A Critical Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 21 (5, 6): 411-490.
- Pereira M.A., Cavaleiro A.J., Mota M. and Alves M.M.** (2003): Accumulation of long chain fatty acids onto anaerobic sludge under steady state and shock loading conditions: effect on acetogenic and methanogenic activity. *Water Sci. Technol.*, 48 (6): 33-40.
- Ping-Jin H., Fann L., Li-Ming S., Xiu-Jiang P. and Duu-Jong L.** (2007): Kinetic of Enzymatic hydrolysis of polysaccharide-rich particulates. *J. Chin. Inst. Chem. Engrs.*, 38: 21-27.
- Puñal A., Palazzotto L., Bouvier J.C., Conte T. and Steyer J.-P.** (2003): Automatic control of volatile fatty acids in anaerobic digestion using a fuzzy logic based approach. *Water Sci. Technol.*, 48 (6): 103-110.
- Ramirez I., Volke E. I. P., Rajinikanthand R. and Steyer, J. P.** (2009): Modelling microbial diversity in anaerobic digestion through an extended ADM1 Model. *Water Res.*, 43 (11): 2787-2800.

- Ravidran V., Hendriks W.H., Thomas D.V., Morel P.C.H. and Butts C.A.** (2005): Comparison of the Ileal Digestibility of Amino Acids in Meat and Bone Meal for Broiler Chickens and Growing Rats. *International Journal of Poultry Science*, 4 (4): 192-196.
- Rieger L., Takács I., Shaw A., Winkler S., Ohtsuki T., Langergraber G. and Gillot S.** (2010): Editorial: Status and future of wastewater treatment modelling. *Water Sci. Technol.*, 61 (4): 821-823.
- Rodríguez J., Lema J.M., Loosdrecht M.C.M., and Kleerebezem R.** (2006a): Variable stoichiometry with thermodynamic control in ADM1. *Water Sci. Technol.*, 54 (4): 101-110.
- Rodríguez J., Ruiz G., Molina F., Roca E. and Lema J.M.** (2006b): A hydrogen-based variable-gain controller for anaerobic digestion processes. *Water Sci. Technol.*, 54 (2): 57-62.
- Ronping L., Shulin C., Xiujin L., Jam-Saifullah L., Yanfeng H. and LBAoning Z.** (2009): Anaerobic Codigestion of Kitchen-Waste with Cattle Manure for Biogas Production. *Energy Fuels.*, 23 (4): 2225-2228.
- Rosenwinkel H.** (2004): Abwasserbehandlung in Industrien mit organischen Inhaltsstoffen, Kapitel 6, S. 6.1-6.64, Lehrbrief Industrieabwasser, Bauhaus Universität Weimar, Weiterbildendes Studium Bauingenieurwesen Wasser und Umwelt.
- Rosso L., Lobry J.R. and Flandrois G. P.** (1993): An unexpected correlation between cardinal temperatures of microbial-growth highlighted by a new model. *J. Theor. Biol.*, 162 (4): 447-463.
- Sanchez E. P., Travieso L.** (1993): Anaerobic digestion of *Chlorella vulgaris* for energy production. *Resources, Conservation and Recycling*, 9: 127-132.
- Sandoval L.** (2006): *Manual de Tecnologías Limpias en PyMES del Sector Residuos Sólidos*. OEA. Lima, Peru.
- Sarasavanane R. and Murugaiyan V.** (2002): Anaerobic fluidized bed treatment and kinetic modeling for a particulate organic matter enriched wastewater sludge. In *Proceedings. 3rd International Symposium of Anaerobic Digestion of Solids Wastes*. Organized by IWA and TUM. Munich.
- Scherer P., Lehmann K., Schmidt O. and Demirel B.** (2008): Application of a Fuzzy Logic Control System for Continuous Anaerobic Digestion of Low Buffered, Acidic Energy Crops as Mono-Substrate. *Biotechnol. Bioeng.*, 102 (3): 736-748.
- Schiemel K.A.** (2006): Biogas Plasticization Coupled Anaerobic Digestion: Batch Test Results. *Biotechnol. Bioeng.*, 92 (2): 297-307.
- Schoen M.** (2009): Numerical modelling of anaerobic digestion process in agricultural biogas plants. *Dissertation*. Leopold-Franzens-Universität, Innsbruck, Austria.
- Schuebert S.** (2009): *Biochemie*. UTB Basics/Ulmer Eugen Verlag, Stuttgart.
- Siegrist H., Renggli D. and Gujer W.** (1993): Mathematical Modelling of Anaerobic Mesophilic Sewage Sludge Treatment. *Water Sci. Technol.*, 27 (2): 25-36.
- Sötemann S.W., van Rensburg P., Ristow N.E., Wentzel M.C., Loewenthal R.E. and Ekama G.A.** (2006): Integrated chemical, physical and biological processes modeling of anaerobic digestion of sewage sludge. *Water Sci. Technol.*, 54 (5): 109-117.
- Stalin N. and Prabhu H. J.** (2007): Performance Evaluation of Partial Mixing Anaerobic Digester. *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2 (3): 1-6.
- Steyer J.P., Bernard O., Batstone D.J. and Angelidaki I.** (2006): Lessons from 15 years of ICA in anaerobic digesters. *Water Sci. Technol.*, 53 (4-5): 25-33.
- Thon W., Schneider T., Schmidt O., Kummer B. und Friege H.** (2005): Der Vollzug der AbfallablagervVO in Deutschland: Erfahrungen und Perspektiven für die zukünftige Entwicklung. *Müll-Handbuch*. Erich Schmidt Verlag, Berlin.

- Tippkötter N., Deterding A. and Ulber R.** (2008): Determination of Acetic Acid in Fermentation Broth by Gas-Diffusion Technique. *Eng. Life Sci.*, 8 (1): 62-67.
- Vavilin V. A., Rytov S. V. and Lokshina L. Y.** (1996): A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. *Bioresource Technol.*, 56 (2-3): 229-237.
- VERORDNUNG (EG) Nr. 1774/2002** Des europäischen Parlaments und des Rates vom 3. Oktober 2002. mit Hygienevorschriften für nicht für den menschlichen Verzehr bestimmte tierische Nebenprodukte.
- Voigt J. C.** (2006): Aufbereitung biogener Reststoffe zur Energiegewinnung in der Gärindustrie. *Chemie Technik*, 78, No 9: 1403.
- Walte A.** (2008): Verwendung eines Propionsäure erkennenden Gas-Sensor-Arrays zur Regelung von Gärprozessen, erschienen in Gülzower Fachgespräche Band 27.
- Werner A., Trogisch S., Veran N. und Reindl K.** (2006): Erstellung eines Bewertungstools für die regionale Akzeptanz von Biogasanlagen mit Energiesystempflanzen sowie deren Eignung und Verfügbarkeit. *Endbericht zum Energie Systeme der Zukunft-Project Biogasakzeptanz*". Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie, Wien.
- Weiland P.** (2010): Biogas production: actual status and perspectives. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 85: 849-860.
- Weweler H.** (2008): Mehr Gas, weniger Schlamm: Gasausbeute steigern und Klärschlammaufbereitung optimieren. *Wasser, Luft und Boden*, 52 (6): 12-13.
- Wett B., Eladaway E. and Ogurek M.** (2006): Description of Nitrogen Incorporation and release in ADM1. *Water Sci. Technol.*, 54 (4): 67-76.
- Wett B., Schoen M., Phothilangka P., Wackerle F. and Insam H.** (2007): Model-based design of an agricultural biogas plant: application of Anaerobic Digestion Model No 1 for an improved four chamber scheme. *Water Sci. Technol.*, 55 (10): 21-28.
- Wichern M., Lübken M., Schlattmann M., Gronauer A. and Horn H.** (2008): Investigations and mathematical simulation on decentralized anaerobic treatment of agricultural substrate from livestock farming. *Water Sci. Technol.*, 58 (1): 67-72.
- Wichern M., Gehring T., Fischer K., Andrade D., Lübken M., Koch K., Gronauer A. and Horn H.** (2009): Monofermentation of grass silage under mesophilic conditions: Measurements and mathematical modeling with ADM1. *Bioresource Technol.*, 100 (4): 1675-1681.
- Wolf C., McLoone S. and Bongards M.** (2009): Biogas Plant Control and Optimization using Computational Intelligence Methods. *Automatisierungstechnik*, 57 (12): 630-648.
- Wriege-Bechtold A.** (2009): Co-Vergärung von Fettabscheiderinhalten auf dem Klärwerk Waßmannsdorf/Berliner Wasser-betriebe. 21. Norddeutsche Tagung für Abwasserwirtschaft und Gewässerentwicklung, Lübeck.
- Yadvika S., Sreerishnan T.R., Kohli S. and Rana V.** (2004): Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques - a review. *Bioresource Technol.*, 95 (1): 1-10.
- Yu Z. and Schanbacher F.L.** (2010): Production of Methane Biogas as Fuel through Anaerobic Digestion. O.V. Singh, S.P. Harvey (eds.), *Sustainable Biotechnology*. Springer Verlag, Netherlands, 105-127.

## Tabellenverzeichnis

<b>Tab. 2.1</b>	Verschiedene Kinetiken für die Beschreibung biol. Prozesse .....	8
<b>Tab. 2.2</b>	Zusammensetzung des entstehenden Biogases anhand des Substrates .....	10
<b>Tab. 2.3</b>	Inhibierende Stoffe des anaeroben Prozesses .....	12
<b>Tab. 2.4</b>	Zusammensetzung von Biogas .....	13
<b>Tab. 2.5</b>	Typen der in Deutschland verwendeten Biogasanlagen .....	14
<b>Tab. 2.6</b>	Verwendete Substrate für die Energiegewinnung durch Vergärung in Deutschland .....	15
<b>Tab. 2.7</b>	Repräsentative Studien bezüglich der Modellierung des anaeroben Prozesses mit ADM1-Modell .....	23
<b>Tab. 2.8</b>	Parameter für die Beobachtung des anaeroben Prozesses .....	26
<b>Tab. 2.9</b>	Zusammenfassung der Forschung zur Regelung des anaeroben Prozesses.....	29
<b>Tab. 3.1</b>	Trockensubstanz- und Stickstoffgehalt der verwendeten Substrate .....	33
<b>Tab. 3.2</b>	Ansätze für die Batch-Versuche (1 Liter Reaktor) .....	34
<b>Tab. 3.3</b>	Eigenschaften der verwendeten Gülle .....	36
<b>Tab. 3.4</b>	Eigenschaften der verwendeten Krabbenfleischlösung .....	38
<b>Tab. 3.5</b>	Eigenschaften des verwendeten Fettschlammes .....	41
<b>Tab. 3.6</b>	Eigenschaften der verwendeten Maissilage .....	42
<b>Tab. 3.7</b>	Eigenschaften der verwendeten Abfälle .....	44
<b>Tab. 3.8</b>	Zusammenfassung der Ergebnisse beim Batch-Verfahren .....	46
<b>Tab. 3.9</b>	Ansätze für die Batch-Versuche mit 100 % Edelgülle und mit/ohne Durchmischung .....	47
<b>Tab. 3.10</b>	Ansätze für die Batch-Versuche mit 40 % Edelgülle 60 % Gülle und mit/ohne Durchmischung .....	50
<b>Tab. 3.11</b>	Angaben über die Zudosierung der Substrate bei den Versuchen im kontinuierlichen Reaktor .....	54
<b>Tab. 3.12</b>	Charakterisierung des Zulaufs (100 % Gülle) für den Betrieb des Reaktors sowie Biogausbeute und pH-Wert bei stationärem Zustand des Reaktors .....	55

<b>Tab. 3.13</b>	Charakterisierung des Zulaufs (50 % Gülle und 50 % Krabbenfleischlösung) für den Betrieb des Reaktors sowie Biogasausbeute und pH-Wert bei stationärem Zustand des Reaktors .....	57
<b>Tab. 3.14</b>	Charakterisierung des Zulaufs (100 % Krabbenfleischlösung) für den Betrieb des Reaktors sowie Biogasausbeute und pH-Wert bei stationärem Zustand des Reaktors .....	58
<b>Tab. 3.15</b>	Charakterisierung des Zulaufs (100 % Fettschlamm) für den Betrieb des Reaktors sowie Biogasausbeute und pH-Wert bei stationärem Zustand des Reaktors .....	59
<b>Tab. 3.16</b>	Charakterisierung des Zulaufs (ca. 250 ml Gülle und 50 g Abfälle) für den Betrieb des Reaktors sowie Biogasausbeute und pH-Wert bei stationärem Zustand des Reaktors .....	61
<b>Tab. 4.1</b>	Vergleich der CSB-Werte für die Substrate nach der theoretischen Berechnung und experimentellen Bestimmung .....	63
<b>Tab. 4.2</b>	Verschiedene Biomassekonzentrationen für die anaerobe Vergärung .....	67
<b>Tab. 4.3</b>	Modifikationen und wichtige Punkte des Konzeptes .....	71
<b>Tab. 4.4</b>	Eigenschaften der Gülle (Durchgang 1) und Ergebnisse der Simulation (Batch-Verfahren) für normierte Bedingungen (0° C, 1.013 bar). Annahme 50 % sehr leicht abbaubare Klasse und 50 % einfach abbaubare Klasse .....	73
<b>Tab. 4.5</b>	Eigenschaften des Fettschlammes (Durchgang 1) und Ergebnisse der Simulation (Batch-Verfahren) für normierte Bedingungen (0° C, 1.013 bar). Annahme 40 % sehr leicht abbaubare Klasse und 60 % einfach abbaubare Klasse .....	75
<b>Tab. 4.6</b>	Eigenschaften des zwischengelagerten Krabbenfleisches (Durchgang 1) und Ergebnisse der Simulation (Batch-Verfahren) für normierte Bedingungen (0° C, 1.013 bar). Annahme 80 % schwer abbaubare Klasse, 20 % sehr leicht abbaubare Klasse .....	77
<b>Tab. 4.7</b>	Eigenschaften des frischen Krabbenfleisches (Durchgang 3) und Ergebnisse der Simulation (Batch-Verfahren) für normierte Bedingungen (0° C, 1.013 bar). Annahme 100 % schwer abbaubare Klasse .....	79
<b>Tab. 4.8</b>	Eigenschaften der Maissilage (Durchgang 2) und Ergebnisse der Simulation (Batch-Verfahren) für normierte Bedingungen (0° C, 1.013 bar). Annahme 100 % schwer abbaubare Klasse .....	81
<b>Tab. 4.9</b>	Eigenschaften der Abfälle (Durchgang 1) und Ergebnisse der Simulation (Batch-Verfahren) für normierte Bedingungen (0° C, 1.013 bar). Annahme 50 % schwer abbaubare Klasse und 50 % sehr leicht abbaubare Klasse .....	82
<b>Tab. 4.10</b>	Aufteilung der Substrate hinsichtlich der Zusammensetzung (Fraktionierung) und des Abbaus (Klassifizierung) .....	84

<b>Tab. 4.11</b>	Eigenschaften des Substrates und Ergebnisse der Simulation (Gülle) .....	85
<b>Tab. 4.12</b>	Eigenschaften des Substrates und Ergebnisse der Simulation (50 % Gülle, 50 % Krabben) .....	86
<b>Tab. 4.13</b>	Eigenschaften des Substrates und Ergebnisse der Simulation (100% Fettschlamm) .....	87
<b>Tab. 4.14</b>	Eigenschaften des Substrates und Ergebnisse der Simulation (Gülle + Abfälle).....	89
<b>Tab. 5.1</b>	Eigenschaften der Substrate zur Dosierung in der Biogasanlage Wittmund .....	91
<b>Tab. 5.2</b>	Angaben aus der Biogasanlage Wittmund .....	92
<b>Tab. 5.3</b>	Wichtigste Größen für die simulierten Szenarien aus der Biogasanlage Wittmund.....	95
<b>Tab. 5.4</b>	Durchführung der Sensitivitätsanalyse bezüglich der Biogasproduktion .....	98
<b>Tab. 5.5</b>	Größen für die Regelungsstrategie .....	99
<b>Tab. 5.6</b>	Zusammensetzung verschiedener Rezepturen zur Dosierung im Mischtank .....	107
<b>Tab. 5.7</b>	Vergütungsstruktur für Strom aus Biomasse .....	110
<b>Tab. 5.8</b>	Vergütungsstruktur für Strom aus Biomasse in der Wittmund Anlage (Szenarien 1 – 4).....	110
<b>Tab. 5.9</b>	Tabelle 5.9. Vergütungsstruktur für Strom aus Biomasse in der Wittmund Anlage (Szenario 5 & 6).....	110

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abb. 2.1</b>	Schematische Darstellung des anaeroben Abbaus .....	4
<b>Abb. 2.2</b>	Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von Substratkonzentration nach Michaelis-Menten Kinetik .....	6
<b>Abb. 2.3</b>	Schematische Darstellung einer technischen Biogasanlage .....	13
<b>Abb. 2.4</b>	Wirtschaftlichkeit von Kofermenten - ohne Einbeziehung von Nutzungskosten der Anlage oder Pachtzahlungen .....	16
<b>Abb. 2.5a</b>	Umsetzungen der organischen Biomasse während der anaeroben Vergärung im ADM1 und betrachtete Bakteriengruppen.....	20
<b>Abb. 2.5b</b>	Details der Umsetzung der organischen komplexere Biomasse während der anaeroben Vergärung im ADM1xp22 .....	22
<b>Abb. 2.6</b>	Vereinfachtes RI-Schema einer Biogasanlage .....	28
<b>Abb. 2.7</b>	Blockschaltbild einer Regelung .....	28
<b>Abb. 2.8</b>	Vereinfachtes RI-Schema einer optimierten Biogasanlage .....	30
<b>Abb. 3.1</b>	(A) Schematische Darstellung der Versuche mit der Gärflasche mit dem Zusatz von Natronkalk zur Messung des Methan-Volumens. (B) Versuchsanordnung.....	34
<b>Abb. 3.2</b>	Vorbereitung der Probe für die Batch-Versuche (Durchgänge Fettschlamm).....	35
<b>Abb. 3.3</b>	Resultierende Summenkurve und errechnete Biogas-Produktion aus dem Substrat beim Batch-Verfahren (Fettschlamm) .....	36
<b>Abb. 3.4</b>	Tägliche Biogasproduktion (0 °C, 1.013 mbar) für die Gülle aus zwei verschiedenen Quellen (Emden und Wittmund) beim Batch-Verfahren .....	37
<b>Abb. 3.5</b>	Summenkurve der Biogasproduktion (0 °C, 1.013 mbar) für die Gülle beim Batch-Verfahren .....	38
<b>Abb. 3.6</b>	Tägliche Biogasproduktion (0 °C, 1.013 mbar) für die Krabbenfleischlösung (aus über viele Monate im Tiefkühlschrank gelagerten Krabben) beim Batch-Verfahren .....	39
<b>Abb. 3.7</b>	Tägliche Biogasproduktion (0 °C, 1.013 mbar) für die Krabbenfleischlösung (aus frischen Krabben) beim Batch-Verfahren .....	40
<b>Abb. 3.8</b>	Summenkurve der Biogasproduktion (0 °C, 1.013 mbar) für drei verschiedene Krabbenfleisch-Proben (nur das Substrat) beim Batch-Verfahren. Älteres Krabbenfleisch (1,43 und 2,87 g oTS) und frisches Krabbenfleisch (4,5 g oTS) .....	40
<b>Abb. 3.9</b>	Tägliche Biogasproduktion (0 °C, 1.013 mbar) für den Fettschlamm beim Batch-Verfahren .....	41

<b>Abb. 3.10</b>	Summenkurve der Biogasproduktion (0 °C, 1.013 mbar) für den Fettschlamm beim Batch-Verfahren .....	42
<b>Abb. 3.11</b>	Tägliche Biogasproduktion (0 °C, 1.013 mbar) für die Maissilage beim Batch-Verfahren .....	43
<b>Abb. 3.12</b>	Summenkurve der Biogasproduktion (0 °C, 1.013 mbar) für drei Durchgänge für die Maissilage beim Batch-Verfahren. % TS Maissilage: Durchgang 1 (31,8 %), Durchgang 2 (67,3 %), Durchgang 3 (100%) .....	44
<b>Abb. 3.13</b>	Tägliche Biogasproduktion (0 °C, 1.013 mbar) für die Abfälle beim Batch-Verfahren .....	45
<b>Abb. 3.14</b>	Summenkurve der Biogasproduktion (0 °C, 1.013 mbar) für die Abfälle beim Batch-Verfahren. Menge aus Abfällen; Durchgang 1: 5 g; Durchgang 2: 10 g .....	45
<b>Abb. 3.15</b>	Tägliche Biogasrate (A) und akkumulierte Biogasproduktion (B) (0°C, 1.013 mbar) des Fettschlammes mit Durchmischung (—) und ohne Durchmischung (—). Der Impfschlamm bestand aus 100 % frischer Edelgülle .....	48
<b>Abb. 3.16</b>	Tägliche Biogasrate (A) und akkumulierte Biogasproduktion (B) (0°C, 1.013 mbar) der Maissilage mit Durchmischung (—) und ohne Durchmischung (—). Der Impfschlamm bestand aus 100 % frischer Edelgülle .....	49
<b>Abb. 3.17</b>	Tägliche Biogasrate (A) und akkumulierte Biogasproduktion (B) (0°C, 1.013 mbar) des Fettschlammes mit Durchmischung (—) und ohne Durchmischung (—). Der Impfschlamm bestand aus 40 % frischer Edelgülle und 60 % Gülle .....	50
<b>Abb. 3.18</b>	Tägliche Biogasrate (A) und akkumulierte Biogasproduktion (B) (0°C, 1.013 mbar) der Maissilage mit Durchmischung (—) und ohne Durchmischung (—). Der Impfschlamm bestand aus 40 % frischer Edelgülle und 60 % Gülle .....	52
<b>Abb. 3.19</b>	(A) Schematische Darstellung und (B) Foto der kontinuierlich betriebenen Laboranlage .....	53
<b>Abb. 3.20</b>	Experimentelle Biogasrate für die Gülle im kontinuierlichen Reaktor .....	56
<b>Abb. 3.21</b>	Experimentelle Biogasrate für die Substrat-Mischung aus Gülle und Krabbenfleischlösung im kontinuierlichen Reaktor .....	57
<b>Abb. 3.22</b>	Experimentelle Biogasrate für die Krabbenfleischlösung im kontinuierlichen Reaktor .....	58
<b>Abb. 3.23</b>	Experimentelle Biogasrate für den Fettschlamm mit einer Dosierung jede 2 Tage im kontinuierlichen Reaktor .....	60
<b>Abb. 3.24</b>	Experimentelle Biogasrate für die Mischung aus Gülle und Abfälle mit einer Dosierung an jeden dritten Tag im kontinuierlichen Reaktor .....	61
<b>Abb. 4.1</b>	Grafische Darstellung der Anteile des TS-Gehaltes des Substrates und Verbindung mit dem abbaubaren CSB-Gehalt .....	64

<b>Abb. 4.2</b>	Klassifizierung des Substrates im Modell. Xcs = schwer abbaubare Klasse; Xcl = einfach abbaubare Klasse und Xsl = sehr leicht abbaubare Klasse; Xc = abgestorbene Biomasse von Bakterien. Fraktionierung: abgestorbene Biomasse ( $f_{ch\_B}$ , $f_{pr\_B}$ , $f_{li\_B}$ ) und Substrate ( $f_{ch\_s}$ , $f_{pr\_s}$ , $f_{li\_s}$ ) .....	65
<b>Abb. 4.3</b>	Einfluss der Klassifizierung auf die simulierten Ergebnisse. Tägliche Biogasproduktion (1) und akkumulierte Biogasproduktion (2) beim Batch-Verfahren für die Abfälle: (A) Keine Klassifizierung für die Substrate (100 % angepasste Hydrolyse); (B) Anpassung des biologisch abbaubaren Anteil (80 %) und (C) Klassifizierung: 50 % sehr leicht abbaubare Klasse, 50 % schwer abbaubare Klasse.....	66
<b>Abb. 4.4</b>	Einfluss der Konzentration der aktiven Biomasse (Bakterienpopulation) auf die simulierten Ergebnisse. Tägliche Biogasproduktion (1) und akkumulierte Biogasproduktion (2) für die Abfälle beim Batch-Verfahren: (A) Konzentration im Original-ADM1 und (B) erhöhte Konzentration.....	68
<b>Abb. 4.5</b>	Experimentelle und simulierte für die Gülle im kontinuierlichen Reaktor mit Hydrolyse 1.0 und 0.5 Ordnung .....	69
<b>Abb. 4.6</b>	Einfluss der Kinetik der Desintegration auf die simulierten Ergebnisse. Tägliche Biogasproduktion (1) und akkumulierte Biogasproduktion (2) beim Batch-Verfahren für die Abfälle. Klassifizierung: 50 % sehr leicht abbaubare Klasse, 50 % schwer abbaubare Klasse: (A) Original-ADM1-Desintegration für die "schwer abbaubare Klasse" und (B) Desintegration nach Contois für die "schwer abbaubare Klasse" .....	70
<b>Abb. 4.7</b>	Schema der Struktur im ADM1-Modell. (A) Original-ADM1 und (B) Mit dem Konzept für die Modellierung der Substrate .....	71
<b>Abb. 4.8</b>	Durchgang mit Gülle als Substrat für den kontinuierlichen Reaktor: (A) Keine Klassifizierung (Original-ADM1) und biologisch abbaubarer Anteil (60 %); (B) Klassifizierung: 50 % sehr leicht abbaubare Klasse, 50 % schwer abbaubare Klasse, Desintegration nach Contois und (C) Anpassung der Hydrolyse 0.5 Ordnung.....	72
<b>Abb. 4.9</b>	Experimentelle und simulierte tägliche Biogasproduktion mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für die Gülle beim Batch-Verfahren (0° C, 1.013 bar). Annahme 50 % sehr leicht abbaubare Klasse und 50 % einfach abbaubare Klasse .....	74
<b>Abb. 4.10</b>	Experimentelle und simulierte Summenkurve der Biogasproduktion mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für die Gülle beim Batch-Verfahren (0° C, 1.013 bar). Annahme 50 % sehr leicht abbaubare Klasse und 50 % einfach abbaubare Klasse .....	74
<b>Abb. 4.11</b>	Experimentelle und simulierte tägliche Biogasproduktion mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für den Fettschlamm beim Batch-Verfahren (0° C, 1.013 bar). Annahme 40 % sehr leicht abbaubare Klasse und 60 % einfach abbaubare Klasse .....	75
<b>Abb. 4.12</b>	Experimentelle und simulierte Summenkurve der Biogasproduktion mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für den Fettschlamm beim Batch-Verfahren (0° C, 1.013 bar). Annahme 40 % sehr leicht abbaubare Klasse und 50 % einfach abbaubare Klasse .....	76

<b>Abb. 4.13</b>	Tägliche Biogasproduktion mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für das zwischengelagerte Krabbenfleisch (Durchgang 1) beim Batch-Verfahren (0° C, 1.013 bar). Annahme 100 % schwer abbaubare Klasse .....	77
<b>Abb. 4.14</b>	Tägliche Biogasproduktion mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für das zwischengelagerte Krabbenfleisch (Durchgang 1) beim Batch-Verfahren (0° C, 1.013 bar). Annahme 80 % schwer abbaubare Klasse und 20% sehr leicht abbaubare Klasse .....	78
<b>Abb. 4.15</b>	Experimentelle und simulierte Summenkurve der Biogasproduktion mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für das zwischengelagerte Krabbenfleisch (Durchgang 1) beim Batch-Verfahren (0° C, 1.013 bar). Annahme 100 % schwer abbaubare Klasse .....	78
<b>Abb. 4.16</b>	Experimentelle und simulierte Summenkurve der Biogasproduktion mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für das zwischengelagerte Krabbenfleisch (Durchgang 1) beim Batch-Verfahren (0° C, 1.013 bar). Annahme 80 % schwer abbaubare Klasse und 20% sehr leicht abbaubare Klasse .....	79
<b>Abb. 4.17</b>	Tägliche Biogasproduktion mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für das frische Krabbenfleisch (Durchgang 3) beim Batch-Verfahren (0° C, 1.013 bar). Annahme 100 % schwer abbaubare Klasse .....	80
<b>Abb. 4.18</b>	Experimentelle und simulierte Summenkurve der Biogasproduktion mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für das frische Krabbenfleisch (Durchgang 3) beim Batch-Verfahren (0° C, 1.013 bar). Annahme 100 % schwer abbaubare Klasse .....	80
<b>Abb. 4.19</b>	Tägliche Biogasproduktion mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für die Maissilage (Durchgang 2) beim Batch-Verfahren (0° C, 1.013 bar). Annahme 100 % schwer abbaubare Klasse .....	81
<b>Abb. 4.20</b>	Experimentelle und simulierte Summenkurve der Biogasproduktion mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für die Maissilage (Durchgang 2) beim Batch-Verfahren (0° C, 1.013 bar). Annahme 100 % schwer abbaubare Klasse .....	82
<b>Abb. 4.21</b>	Tägliche Biogasproduktion mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für die Abfälle (Durchgang 1) beim Batch-Verfahren (0° C, 1.013 bar). Annahme 50 % schwer abbaubare Klasse und 50 % sehr leicht abbaubare Klasse .....	83
<b>Abb. 4.22</b>	Experimentelle und simulierte Summenkurve der Biogasproduktion mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für die Abfälle (Durchgang 1) beim Batch-Verfahren (0° C, 1.013 bar). Annahme 50 % schwer abbaubare Klasse und 50 % sehr leicht abbaubare Klasse .....	83
<b>Abb. 4.23</b>	Experimentelle und simulierte Biogasrate mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für die Gülle im kontinuierlichen Reaktor bei 37 °C .....	85
<b>Abb. 4.24</b>	Experimentelle und simulierte Biogasrate mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für die Gülle und Krabbenfleisch als Kosubstrat im kontinuierlichen Reaktor bei 37 °C .....	86

<b>Abb. 4.25</b>	Experimentelle und simulierte Biogasrate mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für den Fettschlamm als einzelnes Substrat im kontinuierlichen Reaktor bei 37 °C .....	88
<b>Abb. 4.26</b>	Experimentelle und simulierte Biogasrate mit dem modifizierten ADM1-Ansatz für die Mischung aus Gülle und Abfällen im kontinuierlichen Reaktor bei 37 °C .....	89
<b>Abb. 5.1</b>	Vereinfachtes Schema der Biogasanlage Wittmund .....	90
<b>Abb. 5.2</b>	Tägliche Dosierung aus Gülle und Abfällen zum Mischtank für die Monate Juli und August 2007 in der Biogasanlage Wittmund .....	91
<b>Abb. 5.3</b>	Simulationsschema mit SIMBA für die Biogasanlage Wittmund .....	93
<b>Abb. 5.4</b>	Tägliche Biogasproduktion in Normalbetrieb für die Monate Juli und August 2007 in der Biogasanlage Wittmund .....	93
<b>Abb. 5.5</b>	Tägliche Biogasproduktion für die betrachteten Szenarien in der Biogasanlage Wittmund .....	95
<b>Abb. 5.6</b>	Vereinfachtes Schema der Biogasanlage .....	98
<b>Abb. 5.7</b>	Einfluss der Dosierung der Gülle über die Zusammensetzung im Hinblick auf die Abbaufraktionierung im Mischtank (A), die Biogasproduktion des Reaktors (B) und des flüssigen Auslaufs des Reaktors (C) .....	100
<b>Abb. 5.8</b>	Einfluss der Änderung des abbaubaren organischen Anteils der Abfälle über die Zusammensetzung im Hinblick auf die Abbaufraktionierung im Mischtank (A) und die Biogasproduktion des Reaktors (B) .....	101
<b>Abb. 5.9</b>	Einfluss der Änderung des zugeführten Kosubstrates über die Zusammensetzung im Hinblick auf die Abbaufraktionierung im Mischtank (A), die Biogasproduktion des Reaktors (B) und den flüssigen Auslauf des Reaktors (C) .....	103
<b>Abb. 5.10</b>	Einfluss der Änderung des Carbonat-Gehaltes des Kosubstrates über die Zusammensetzung im Hinblick auf die Abbaufraktionierung im Mischtank (A), die Biogasproduktion des Reaktors (B) und (C) Konzentration der verschiedenen Säuren im Ablauf des Reaktors .....	105
<b>Abb. 5.11</b>	Biogasproduktion des Reaktors für verschiedene Rezepturen zum Mischtank (gesamte Dosierung 350 m <sup>3</sup> /d) .....	108
<b>Abb. 5.12</b>	Methankonzentration im Ablauf des Reaktors für verschiedene Rezepturen zum Mischtank (gesamte Dosierung 350 m <sup>3</sup> /d) .....	108
<b>Abb. 5.13</b>	Spezifische Biogasproduktion des Reaktors für verschiedene Rezepturen zum Mischtank (gesamte Dosierung 350 m <sup>3</sup> /d) .....	109
<b>Abb. 5.14</b>	Exemplarische Nettogewinn der Biogasanlage und Wirkungsgrad im Reaktor (gesamte Dosierung 350 m <sup>3</sup> /d) .....	111