Flexibler Betrieb von Biogasanlagen zur Abdeckung der Residuallast

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieurin

(Dr.-Ing.)

von Lena Helmerichs (geb. Peters), M. Eng. geb. am 03.10.1993 in Leer (Ostfriesland), Deutschland

genehmigt durch die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Promotionskommission:	Prof. DrIng. Udo Reichl (Vorsitz)
	Prof. DrIng. habil. Evangelos Tsotsas (Gutachter)
	PrivDoz. Dr. rer. nat. habil. Frank Uhlenhut (Gutachter)
	Dr. rer. nat. Piotr Biernacki (Gutachter)

eingereicht am 23. November 2020 Promotionskolloquium am 10. Juni 2021

Kurzbeschreibung

Der vollständige Umstieg von fossilen auf erneuerbare Energien birgt große Herausforderungen. Durch den überwiegenden Anteil der fluktuierenden Energiequellen, Wind- und Solarkraft, werden Versorgungsengpässe auftreten. Um Strombedarf und -produktion auszugleichen und die Netzstabilität aufrechtzuerhalten, sind Energiespeichersysteme oder steuerbare erneuerbare Energien erforderlich. Flexible Biogasanlagen könnten hierbei als Schlüsseltechnologie fungieren.

Die Flexibilisierung von Biogasanlagen wird derzeit noch nicht vollständig ausgeschöpft. Eine Möglichkeit stellt die bedarfsgerechte Biogasproduktion durch eine flexible Fütterung dar. Um die Deckung der Residuallast über ein Fütterungsmanagement einer Biogasanlage zu untersuchen, wurde ein Prozessmodell basierend auf dem Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) mit einem Fütterungsalgorithmus (PI-Regler) verknüpft.

Anhand von Batch-Experimenten und der Weender-Futtermittelanalyse mit der van-Soest-Erweiterung wurden ausgewählte Modellparameter bestimmt und das Modell kalibriert. Des Weiteren wurden Aussagen über die Abbaubarkeit verschiedener Substrate getroffen. Es zeigte sich, dass die Reaktionszeit aller untersuchten Substrate lediglich ausreicht, um im Intraday-Handel und Spotmarkt auf längerfristige Bedarfe zu reagieren. Kurzfristige Regelenergie innerhalb von einigen Minuten lässt sich mithilfe dieser Substrate nicht bereitstellen.

Anhand von verschiedenen Fütterungsszenarien an einem Laborfermenter wurde gezeigt, dass eine flexible Fütterung eine hohe Innertages- und Langzeitdynamik der Biogasproduktion ermöglicht, ohne dass sich diese negativ auf die Prozessstabilität auswirkt.

Die durchgeführten Laborversuche konnten mithilfe des ADM1xp-Modells im flexiblen Betrieb nur bedingt simuliert werden. Für eine genauere Vorhersage bedarf es einer Verknüpfung des Regelungskonzeptes mit Ansätzen einer adaptiven, kontinuierlichen Kalibrierung von ausgewählten Parametern.

Abschließend wurde anhand verschiedener Betriebsszenarien eine bedarfsgerechte Methanproduktion untersucht. Mithilfe des ADM1xp-Modells und des Fütterungsalgorithmus wurde der nötige Substrateinsatz in einer Biogasanlage berechnet, um ein definiertes Methanbedarfsprofil zu decken. Für alle Szenarien konnte eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der simulierten Methanproduktion und dem Methanbedarf erzielt werden. Das beste Regelergebnis wurde bei einer Grundlastfütterung mit Maissilage, einer flexiblen Fütterung mit Zuckerrüben und einem Nachgärer erreicht. Aufgrund der starken Trägheit des Biogasprozesses war jedoch eine verzögerte Reaktion auf die Stellgrößenänderung zu beobachten. Fehlende Produktionsmengen lassen sich allerdings durch eine Zwischenspeicherung der vorherigen Überproduktionen ausgleichen.

Neben dem Ausgleich von Strombedarf und -produktion bietet der flexible Betrieb ökonomische Vorteile, da Substratmengen und Gasspeicherkapazitäten eingespart und die Einnahmen über eine Direktvermarktung erhöht werden können.

Abstract

The complete switch from fossil to renewable energies holds major challenges. Due to the large share of fluctuating energy sources, wind and solar energy, supply shortages will occur. To balance power demand and production as well as to maintain grid stability, energy storage systems and systems for demand-driven energy production will be necessary. For this purpose, flexible biogas plants could be used as a key technology.

Actually, the technical possibilities of flexible operation of biogas plants are not fully realized on the market. One possibility is the demand-driven biogas production by flexible feeding. In order to cover residual load by feeding management of biogas plants a process model based on the Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) was linked to a feeding algorithm (PI controller).

Based on batch experiments and the Weende analysis with van Soest method, model parameters were determined and the model was calibrated. Furthermore, statements were made about the degradibility of different substrates. The results showed that the reaction time of these substrates is only sufficient to react to long-term demands by intraday trading and spot market. Short-term control energy within a few minutes cannot be provided using these substrates.

Using different feeding scenarios at a lab fermenter it was shown that flexible feeding results in high intraday and long-term dynamics of biogas production without a negative effect on the process stability.

The executed lab tests could only be limitedly simulated using the ADM1xp model for the flexible operation. For a more accurate prediction the control concept has to be linked with approaches of an adaptive, continuous calibration of selected parameters.

Finally, a demand-driven methane production was investigated by different operating scenarios. Using the ADM1xp model and the feeding algorithm, the necessary substrate input at a biogas plant was calculated to cover a defined methane demand profile. For all scenarios the simulated methane production was in good accordance with the methane demand. The best control result was achieved by a basic load feeding with maize silage, a flexible feeding with sugar beets and an additional secondary fermenter. However, due to the strong inertia of the biogas process a delayed reaction to the change in the control variable was observed. But missing production can be compensated by intermediate storage of previous overproduction.

In addition to balancing power demand and production, flexible operation of biogas plants offers economic advantages like saving substrate input and gas storage capacities as well as increasing income by direct marketing.

Inhaltsverzeichnis

K	urzbe	schreib	bung	iii
AI	bstrad	ct		v
AI	bbildı	ingsver	rzeichnis	xi
Та	abelle	nverze	ichnis	xix
AI	bkürz	ungsve	erzeichnis	xxi
Sy	/mbo	lverzeio	chnis	xxv
1	Einl	eitung		1
2	The	oretisc	he Grundlagen	9
	2.1	Anaer	ober Abbau	9
		2.1.1	Biochemische Prozesse	10
		2.1.2	Betrieb von Biogasanlagen	12
		2.1.3	Substrate	15
		2.1.4	Verwertungsmöglichkeiten von Biogas	18
	2.2	Model	llierung des anaeroben Abbaus	19
		2.2.1	Historie	20
		2.2.2	Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1)	23
		2.2.3	ADM1xp-Modell	31
	2.3	Regelu	ung von Biogasanlagen	32
		2.3.1	PID-Regler	33
		2.3.2	Stand der Wissenschaft und Technik	34
	2.4	Bedeu	ıtung des EEG für den Biogassektor	36
	2.5	Flexib	pilisierungskonzepte für Biogasanlagen	38
		2.5.1	Lokale Biogasspeicherung	39

		2.5.2	Dezentrale Biogasspeicherung	0
		2.5.3	Sektorkopplung (Power-to-Gas und Power-to-Heat)	1
		2.5.4	Variable BHKW-Verstromung (Überbauung) 4	3
		2.5.5	Flexible Biogasproduktionskonzepte	15
			2.5.5.1 Fütterungsmanagement	15
			2.5.5.2 Desintegrationsverfahren und Intermediatspeicherung 4	17
			2.5.5.3 Festbettfermenter-Technologie	9
		2.5.6	Fallbeispiel Bioenergiedorf Jühnde 5	60
		2.5.7	Gesamtbetrachtung	51
3	Dur	chführı	ung 5	3
	3.1	Labor	experimente	53
		3.1.1	Substratanalysen	53
			3.1.1.1 Batch-Experimente	53
			3.1.1.2 Weender-Futtermittelanalyse und Detergenzienmethode nach	
			van Soest $\ldots \ldots 5$	68
		3.1.2	Reaktorbetrieb	60
			3.1.2.1 Reaktor A \ldots 6	60
			3.1.2.2 Reaktor B $\ldots \ldots 6$	55
			3.1.2.3 FOS/TAC- und pH-Wert-Bestimmung 6	6
			3.1.2.4 Automatisiertes Fütterungssystem 6	57
	3.2	Model	llierung	58
		3.2.1	Software	;9
		3.2.2	ADM1xp-Modell	;9
		3.2.3	Substratfraktionierung	'1
		3.2.4	Simulation einer Batch-Fermentation	' 4
		3.2.5	Simulation einer kontinuierlichen Fermentation	'5
		3.2.6	Simulation einer flexiblen Fermentation	' 6
		3.2.7	Sensitivitätsanalyse der kinetischen Konstanten	'6
		3.2.8	Fütterungsalgorithmus	' 6
			3.2.8.1 Entwicklung	7
			3.2.8.2 Implementierung in Simulink [®] $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots 7$	'9
			3.2.8.3 Residuallast profil	30
			3.2.8.4 Regelung verschiedener Betriebsszenarien	31
			$3.2.8.5$ Regleranpassung $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots $	32

4	Erge	ebnisse	der Laborexperimente	85
	4.1	Substi	ratanalysen	85
		4.1.1	Batch-Experimente	85
			4.1.1.1 Langzeit-Experimente	85
			4.1.1.2 12-h-Experimente	92
			4.1.1.3 Einfluss der Substratmengen	99
		4.1.2	Weender-Futtermittelanalyse und Detergenzienmethode nach van	
			Soest	103
	4.2	Reakt	orbetrieb	108
		4.2.1	Automatisiertes Fütterungssystem	109
		4.2.2	Reaktor A	113
			4.2.2.1 Kontinuierliche Fütterung	114
			4.2.2.2 Erhöhung der organischen Raumbelastung \ldots \ldots \ldots	121
			4.2.2.3 Einfluss der Fütterungsfrequenzen	131
			4.2.2.4 Flexible Fütterung mit Maissilage	133
			4.2.2.5 Kombination von Grundlastfütterung und flexibler Fütte-	
			rung	141
		4.2.3	Reaktor B	150
5	Erge	ebnisse	der Modellierung	151
	5.1	Inpute	daten für das Modell	151
		5.1.1	Substratfraktionierung	151
		5.1.2	Kalibrierung der kinetischen Konstanten	154
	5.2	Simula	ation einer kontinuierlichen Fermentation	164
		5.2.1	Laborfermenter	164
		5.2.2	Industrieanlage	166
	5.3	Simula	ation einer flexiblen Fermentation	169
		5.3.1	Flex-MS-1	170
		5.3.2	Flex-MS-2	172
		5.3.3	Flex-MS-ZR	174
	5.4	Sensit	ivitätsanalyse der kinetischen Konstanten	179
	5.5	Fütter	rungsalgorithmus	187
		5.5.1	Linearitätsanalyse	187
		5.5.2	Residuallastprofil	189
		5.5.3	Regelung verschiedener Betriebsszenarien	190
			5.5.3.1 Flexible Fütterung mit Maissilage ohne Nachgärer	191

		5.5.3.2	Flexible Fütterung mit Maissilage und einem Nachgärer . 20)6
		5.5.3.3	Grundlastfütterung mit Maissilage und flexible Fütterung	
			mit Zuckerrüben ohne Nachgärer)8
		5.5.3.4	Grundlastfütterung mit Maissilage und flexible Fütterung	
			mit Zuckerrüben und einem Nachgärer	1
		5.5.3.5	Vergleich der Betriebsszenarien	2
6	Schl	ussfolgerung	22	3
	6.1	Zusammenfassu	ing	23
	6.2	Ausblick		26
				•
LI	terati	irverzeichnis	22	9
A	nhang	5	25	3
	A.1	ANKOM [®] -Syst	tem $\dots \dots \dots$	53
	A.2	Messergebnisse	des Szenarios <i>Flex-MS-2</i>	57
	A.3	Arduino-Progra	m mmierung	51
	A.4	ADM1xp-Mode	20	53
	A.5	Matlab [®] -Codes	3	73
		A.5.1 Simulati	ion einer Batch-Fermentation	73
		A.5.2 Optimie	$rungs algorithmus \ldots 28$	33
		A.5.3 Simulati	ion einer kontinui erlichen und flexiblen Fermentation $\ .\ .\ .\ 28$	34
		A.5.4 Simulati	ion der Regelung einer flexiblen Fermentation $\ldots \ldots \ldots 29$	8
	Δ 6	Dreidimensiona	le Fehlerfunktion des Optimierers)4
	л.0	Dioramionoroma	1	

Abbildungsverzeichnis

1.1	Entwicklung der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien bis 2018	2
1.2	Entwicklung der Anzahl der Biogasanlagen und der gesamten installierten elek-	
	trischen Leistung in Deutschland (Stand: 7/2019) $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	3
2.1	Vier Phasen des anaeroben Abbauprozesses	11
2.2	Aufbau einer Biogasanlage	13
2.3	Mögliche Betriebsweisen einer Biogasanlage	13
2.4	Schema der Weender-Futtermittelanalyse mit der Erweiterung nach van Soest	18
2.5	Prozessarten im ADM1	23
2.6	Biochemische Prozesse im ADM1	25
2.7	Schematischer Aufbau der Petersen-Matrix	31
2.8	Grundstruktur eines Regelkreises	32
2.9	Die Grundzüge des EEG und dessen Einfluss auf die Entwicklung des Zubaus	
	von Biogasanlagen	36
2.10	Ansätze für die Flexibilisierung von Biogasanlagen	39
2.11	Anlagenkonzept von Power-to-Gas in Kombination mit einer Biogasanlage $\ .$.	42
2.12	Anlagenkonzept von Power-to-Heat in Kombination mit einer Biogasanlage	43
2.13	Technische Szenarien zur variablen BHKW-Verstromung	44
2.14	Biogasproduktion mit semi-aerober Vorfermentation nach dem Ansatz der	
	Bionova-Biogas GmbH	48
2.15	Verfahrensfließbild des ReBi-Verfahrens	50
3.1	Aufbau der Batch-Experimente	57
3.2	FibreBag-Extraktionskarussell für die Faserbestimmung	58
3.3	Zusammenhänge der Fraktionen der Weender-Futtermittelanalyse mit der van-	
	Soest-Erweiterung	60
3.4	Aufbau des Reaktors A	61
3.5	Aufbau der Gassensoren inklusive der Adsorptionsröhr chen des Reaktors A $\ .$.	62
3.6	Aufbau des Reaktors B	66

3.7	Regelkreis zur Regelung der Methanproduktion basierend auf dem ADM1xp- Modell mithilfe eines PID-Reglers	78
3.8	Aufbau des ADM1xp-Modells inklusive des Fütterungsalgorithmus in Simulink [®]	79
3.9	Übersicht der angewandten Methoden zur Regleranpassung	82
4.1	Kumulierte Biogasproduktion der Batch-Experimente mit 10 % Substrat Kumulierte Biogasproduktion der Batch Experimente mit drei unterschiedli	86
4.2	chen Chargen von Maissilage	88
4.3	Kumulierte Biogasproduktion der Batch-Experimente mit 10 % Substrat über zwölf Stunden	92
4.4	Detailansicht der kumulierten Biogasproduktion der Batch-Experimente mit	0.0
	10 % Substrat uber zwolf Stunden	93
4.5	Korrelationskoeffizient $r_{McGrath}$ der Batch-Experimente mit 10 % Substrat in-	0.0
1.0	nerhalb der ersten zwolf Stunden	96
4.0	Hemmeffekt bei zu hohen Substratmengen. Zu sehen ist die kumulierte Biogas-	
	ionvoile 1 und 10 % Substrat	100
17	Finflugg der Substratmange bei dem Batch Experiment mit Maigeilage. Zu ge	100
4.1	hen ist die kumulierte Biogasproduktion der Batch Experiment mit Maissilage	
	mit 1 10 und 20 % Substrat	101
4.8	Einfluss der Substratmenge bei dem Batch-Experiment mit Zuckerrüben. Zu	101
	sehen ist die kumulierte Biogasproduktion der Batch-Experimente mit Zucker-	
	rüben mit 1, 5, 10 und 20 % Substrat \ldots	102
4.9	Konstruktion des Feststoffdosierers zur Fütterung des Laborfermenters A. (a)	
	Äußere Ansicht des Feststoffdosierers. (b) Innere Ansicht des Feststoffdosierers	109
4.10	Maße des Feststoffdosierers zur Fütterung des Laborfermenters A	110
4.11	Aufbau des Steuerungskastens zur Automatisierung der Fütterung des Labor-	
	fermenters A	110
4.12	Lineare Regression zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Dosierzeit	
	und dosierter Menge an Maissilage für den Feststoffdosierer	111
4.13	Einfluss des Kerndurchmessers eines Zellenrades auf die Größe der einzelnen	
	Zellen	112
4.14	Biogasproduktion und Fütterung der Maissilage im kontinuierlichen Betrieb	
	des Laborfermenters A mit einer Fütterung pro Tag	114
4.15	Methanproduktion und Fütterung der Maissilage im kontinuierlichen Betrieb	
	des Laborfermenters A mit einer Fütterung pro Tag	116

4.16	Gaskonzentrationen im kontinuierlichen Betrieb des Laborfermenters A mit einer Fütterung pro Tag	117
417	pH-Wert (On- und Offline-Messung) und Redox-Potential im kontinuierlichen	
7.17	Betrieb des Laborfermenters A mit einer Fütterung pro Tag	118
/ 18	Fütterungszenario während der Erhöhung der organischen Baumbelastung	110
4.10	des Laborfermenters A	121
4.19	Biogasproduktion und Fütterung der Maissilage während der Erhöhung der	
1.10	organischen Raumbelastung des Laborfermenters A	122
4.20	Einfluss der organischen Raumbelastung auf die durchschnittliche Biogaspro-	
1.20	duktion	123
4.21	Methanproduktion und Fütterung der Maissilage während der Erhöhung der	
	organischen Raumbelastung des Laborfermenters A	124
4.22	Gaskonzentrationen während der Erhöhung der organischen Raumbelastung	
	des Laborfermenters A	124
4.23	Einfluss der organischen Raumbelastung auf die durchschnittlichen Gaskonzen-	
	trationen	125
4.24	pH-Wert (Online-Messung) und Redox-Potential während der Erhöhung der	
	organischen Raumbelastung des Laborfermenters A	126
4.25	Einfluss der organischen Raumbelastung auf den durchschnittlichen pH-Wert	
	(Online-Messung) und das durchschnittliche Redox-Potential	127
4.26	Einflussder organischen Raumbelastung auf den durchschnittlichen FOS/TAC-	
	Wert	128
4.27	Biogasproduktion und Fütterung der Maissilage im flexiblen Betrieb des La-	
	borfermenters A mit dem Fütterungsszenario $\mathit{Flex-MS-1}$	134
4.28	Methanproduktion und Fütterung der Maissilage im flexiblen Betrieb des La-	
	borfermenters A mit dem Fütterungsszenario <i>Flex-MS-1</i>	135
4.29	Gaskonzentrationen im flexiblen Betrieb des Laborfermenters A mit dem Füt-	
	terungsszenario <i>Flex-MS-1</i>	136
4.30	pH-Wert (On- und Offline-Messung) und Redox-Potential im flexiblen Betrieb	
	des Laborfermenters A mit dem Fütterungsszenario <i>Flex-MS-1</i>	137
4.31	Biogasproduktion und Fütterung der Maissilage im flexiblen Betrieb des La-	
	borfermenters A mit dem Fütterungsszenario <i>Flex-MS-2</i>	140
4.32	Biogasproduktion und Fütterung der Maissilage im flexiblen Betrieb des La-	
	borfermenters A mit dem Fütterungsszenario <i>Flex-MS-ZR</i>	141

4.33	Methanproduktion und Fütterung der Maissilage im flexiblen Betrieb des La- borfermenters A mit dem Fütterungsszenario <i>Flex-MS-ZR</i>	3
4.34	Gaskonzentrationen im flexiblen Betrieb des Laborfermenters A mit dem Fütterungsszenario $Fler_{MS}ZR$ 14	4
4.35	pH-Wert (On- und Offline-Messung) und Redox-Potential im flexiblen Betrieb des Laborfermenters A mit dem Fütterungsszenario <i>Flex-MS-ZR</i>	т 5
5.1	Simulierte Biogasproduktion mit KK-Batch und Messwerte des Batch-Experimentes mit 10 % Garnelen	5
5.2	Simulierte Biogasproduktion mit KK-Batch und Messwerte des Batch-Experimentes mit 10 % Kartoffelschalen	6
5.3	Simulierte Biogasproduktion mit KK-Batch und Messwerte des Batch-Experimentes mit 10 % Kartoffelstücke	7
5.4	Simulierte Biogasproduktion mit KK-Batch und Messwerte des Batch-Expe- rimentes mit 10 % Maissilage	8
5.5	Simulierte Biogasproduktion mit KK-Batch und Messwerte des Batch-Expe-	0
5.6	Simulierte Biogasproduktion mit KK-Batch und Messwerte des Batch-Expe-	9
5.7	Simulierte Biogasproduktion mit KK-Batch und Messwerte des Batch-Expe-	U
5.8	rimentes mit 10 % Zuckerrüben	1
5.9	produktion der kontinuierlichen Fermentation am Laborfermenter A 164 Simulierte Biogasproduktion mit KK-Konti und die durchschnittliche Biogas-	4
F 10	produktion der kontinuierlichen Fermentation am Laborfermenter A 160	6
5.10	produktion der kontinuierlichen Fermentation der Industrieanlage	7
5.11	Simulierte Biogasproduktion mit KK-Konti und die durchschnittliche Biogas- produktion der kontinuierlichen Fermentation der Industrieanlage	8
5.12	Simulierte Biogasproduktion während einer flexiblen Fermentation nach dem Szenario <i>Flex-MS-1 Woche 1</i> mit KK-Batch und KK-Konti im Vergleich zu	
5.13	den Messwerten	0
	Szenario <i>Flex-MS-1 Woche 2</i> mit KK-Batch und KK-Konti im Vergleich zu den Messwerten	2

5.14	Simulierte Biogasproduktion während einer flexiblen Fermentation nach dem	
	Szenario Flex-MS-2 mit KK-Batch und KK-Konti im Vergieich zu den Mess-	179
F 1 F		173
5.15	Simulierte Biogasproduktion wahrend einer flexiblen Fermentation nach dem	
	Szenario Flex-MS-ZR Woche I mit KK-Batch und KK-Konti im Vergleich zu	1.75
F 10	den Messwerten	175
5.16	Simulierte Biogasproduktion wahrend einer flexiblen Fermentation nach dem	
	Szenario Flex-MS-ZR Woche 2 mit KK-Batch und KK-Konti im Vergleich zu	1 77
~ 1 -	den Messwerten	1((
5.17	Sensitivitatsanalyse bezuglich k_{dis} . Simulierte Biogasproduktion in Abhangig-	
	keit der eingesetzten k_{dis} -Werte wahrend einer flexiblen Fermentation nach	100
F 10	dem Szenario <i>Flex-MS-1 Woche 1</i> im Vergleich zu den Messwerten	180
5.18	Sensitivitats analyse bezuglich $k_{hyd,ch}$. Simulierte Biogasproduktion in Abhan-	
	gigkeit der eingesetzten $k_{hyd,ch}$ -Werte wahrend einer flexiblen Fermentation	101
F 10	nach dem Szenario <i>Flex-MS-1 Woche 1</i> im Vergleich zu den Messwerten	181
5.19	Sensitivitats analyse bezuglich $k_{hyd,pr}$. Simulierte Biogasproduktion in Abhan-	
	gigkeit der eingesetzten $k_{hyd,pr}$ -Werte während einer flexiblen Fermentation	100
	nach dem Szenario Flex-MS-1 Woche 1 im Vergleich zu den Messwerten	183
5.20	Sensitivitätsanalyse bezüglich $k_{hyd,li}$. Simulierte Biogasproduktion in Abhän-	
	gigkeit der eingesetzten $k_{hyd,li}$ -Werte während einer flexiblen Fermentation	101
	nach dem Szenario Flex-MS-1 Woche 1 im Vergleich zu den Messwerten	184
5.21	Simulierte Biogasproduktion für das flexible Szenario Flex-MS-1 Woche 1 mit	
	den nach der Sensitivitätsanalyse optimierten kinetischen Konstanten im Ver-	
	gleich zu den Messwerten der ersten Woche	185
5.22	Simulierte Biogasproduktion in Abhängigkeit der eingesetzten Substratmenge	
	während einer Batch-Fermentation	187
5.23	Simulierte Biogasproduktion in Abhängigkeit der eingesetzten Substratmenge	
	während einer kontinuierlichen Fermentation	188
5.24	Residuallast als Methanmenge für ein Jahr (basierend auf dem Lastprofil der	
	SWE im Jahr 2016 und skaliert auf eine 795- kW -Anlage)	189
5.25	Residuallast als Methanmenge für eine Woche (basierend auf dem Lastprofil	
	der SWE im Jahr 2016 und skaliert auf eine 795- kW -Anlage)	190
5.26	Vergleich der simulierten Methanproduktion bei einer flexiblen Fütterung von	
	Maissilage ohne Nachgärer sowie mit Initialwerten für die Reglerparameter	
	und dem aus der Residuallast berechneten Methanbedarf $\ .\ .\ .\ .\ .$	191

5.27	Sprungantwort des Modells. Simulierte Biogasproduktion bei einer Erhöhung der Fütterungsrate nach 100 Tagen sowie Anwendung der Methode der Wen- detangenten	. 192
5.28	Vergleich der simulierten Methanproduktion bei einer flexiblen Fütterung von Maissilage ohne Nachgärer sowie mit den Einstellregeln nach Ziegler-Nichols, Chien-Hrones-Reswick und Oppelt für die Reglerparameter und dem aus der Residuallast berechneten Methanbedarf	. 193
5.29	Fütterungsplan für Maissilage bei einer flexiblen Fütterung von Maissilage oh- ne Nachgärer sowie mit den Einstellregeln nach Ziegler-Nichols, Chien-Hrones- Reswick und Oppelt für die Reglerparameter	. 194
5.30	Vergleich der simulierten Methanproduktion bei einer flexiblen Fütterung von Maissilage ohne Nachgärer sowie mit den durch den Frequency-Response- Based-Tuner eingestellten Reglerparametern und dem aus der Residuallast berechneten Methanbedarf	. 195
5.31	Fütterungsplan für Maissilage bei einer flexiblen Fütterung von Maissilage ohne Nachgärer sowie mit den durch den Frequency-Response-Based-Tuner eingestellten Reglerparametern	. 196
5.32	Vergleich der simulierten Methanproduktion bei einer flexiblen Fütterung von Maissilage ohne Nachgärer sowie mit den durch den PID-Tuner eingestellten Reglerparametern und dem aus der Residuallast berechneten Methanbedarf .	. 197
5.33	Fütterungsplan für Maissilage bei einer flexiblen Fütterung von Maissilage ohne Nachgärer sowie mit den durch den PID-Tuner eingestellten Reglerpara- metern	. 198
5.34	Sensitivitätsanalyse bezüglich K_P . Simulierte Methanproduktion in Abhängig- keit der eingesetzten K_P -Werte bei Verwendung von KK-Batch im Vergleich zu dem aus der Residuallast berechneten Methanbedarf	. 199
5.35	Sensitivitätsanalyse bezüglich K_P . Fütterungsplan für Maissilage in Abhän- gigkeit der eingesetzten K_P -Werte bei Verwendung von KK-Batch	. 200
5.36	Sensitivitätsanalyse bezüglich K_I . Simulierte Methanproduktion in Abhängig- keit der eingesetzten K_I -Werte bei Verwendung von KK-Batch im Vergleich zu dem aus der Residuallast berechneten Methanbedarf	. 201
5.37	Sensitivitätsanalyse bezüglich K_I . Fütterungsplan für Maissilage in Abhängig- keit der eingesetzten K_I -Werte bei Verwendung von KK-Batch	. 202

- 5.38 Vergleich der simulierten Methanproduktion bei einer flexiblen Fütterung von Maissilage ohne Nachgärer sowie mit den manuell eingestellten Reglerparametern und dem aus der Residuallast berechneten Methanbedarf für 30 Tage . . 203
- 5.39 Vergleich der simulierten Methanproduktion bei einer flexiblen Fütterung von Maissilage ohne Nachgärer sowie mit den manuell eingestellten Reglerparametern und dem aus der Residuallast berechneten Methanbedarf für ein Jahr . . 204
- 5.40 Vergleich der simulierten Methanproduktion bei einer flexiblen Fütterung von Maissilage ohne Nachgärer sowie mit den numerisch optimierten Reglerparametern und dem aus der Residuallast berechneten Methanbedarf für 30 Tage . 205
- 5.41 Vergleich der simulierten Methanproduktion bei einer flexiblen Fütterung von Maissilage ohne Nachgärer sowie mit den numerisch optimierten Reglerparametern und dem aus der Residuallast berechneten Methanbedarf für ein Jahr . 206
- 5.42 Vergleich der simulierten Methanproduktion bei einer flexiblen Fütterung von Maissilage mit Nachgärer sowie mit den numerisch optimierten Reglerparametern und dem aus der Residuallast berechneten Methanbedarf für 30 Tage . . . 207
- 5.43 Vergleich der simulierten Methanproduktion bei einer flexiblen Fütterung von Maissilage mit Nachgärer sowie mit den numerisch optimierten Reglerparametern und dem aus der Residuallast berechneten Methanbedarf für ein Jahr . . 207

5.48	Vergleich der simulierten Methanproduktion bei einer Grundlastfütterung mit	
	Maissilage und flexiblen Fütterung mit Zuckerrüben mit Nachgärer sowie mit	
	den numerisch optimierten Reglerparametern und dem aus der Residuallast	
	berechneten Methanbedarf für 30 Tage	211
5.49	Vergleich der simulierten Methanproduktion bei einer Grundlastfütterung mit	
	Maissilage und flexiblen Fütterung mit Zuckerrüben mit Nachgärer sowie mit	
	den numerisch optimierten Reglerparametern und dem aus der Residuallast	
	berechneten Methanbedarf für ein Jahr	212
A.1	Methanproduktion und Fütterung der Maissilage im flexiblen Betrieb des La-	
	borfermenters A mit dem Fütterungsszenario <i>Flex-MS-2</i>	257
A.2	Gaskonzentrationen im flexiblen Betrieb des Laborfermenters A mit dem Füt-	
	terungsszenario <i>Flex-MS-2</i>	258
A.3	pH-Wert (On- und Offline-Messung) und Redox-Potential im flexiblen Betrieb	
	des Laborfermenters A mit dem Fütterungsszenario <i>Flex-MS-2</i>	259
A.4	FOS/TAC-Werte im flexiblen Betrieb des Laborfermenters A mit dem Fütte-	
	rungsszenario <i>Flex-MS-2</i>	260
A.5	Fehlerfunktion des Optimierers bei der Simulation der Batch-Fermentation	
	von Maissilage in Abhängigkeit der kinetischen Konstanten k_{dis} und $k_{hyd,ch}$	
	(Ansicht 1)	304
A.6	Fehlerfunktion des Optimierers bei der Simulation der Batch-Fermentation	
	von Maissilage in Abhängigkeit der kinetischen Konstanten $k_{\rm dis}$ und $k_{\rm hyd,ch}$	
	(Ansicht 2)	304
A.7	Fehlerfunktion des Optimierers bei der Simulation der Batch-Fermentation	
	von Zuckerrüben in Abhängigkeit der kinetischen Konstanten k_{dis} und $k_{hyd,ch}$	
	(Ansicht 1)	305
A.8	Fehlerfunktion des Optimierers bei der Simulation der Batch-Fermentation	
	von Zuckerrüben in Abhängigkeit der kinetischen Konstanten k_{dis} und $k_{hyd,ch}$	
	(Ansicht 2)	305

Tabellenverzeichnis

2.1	Übliche Zusammensetzung von Biogas
2.2	Theoretische Biogasausbeute und -zusammensetzung für Kohlenhydrate, Pro-
	teine und Fette
2.3	Zeitliche Entwicklung der wichtigsten Modellansätze für den anaeroben Abbau
	bis zum ADM1
2.4	Gelöste und partikuläre Stoffgruppen des ADM1
2.5	Gasförmige Stoffgruppen des ADM1 29
3.1	Defaultwerte der Stoffgruppen
3.2	Bioabbaubarkeit der untersuchten Substrate
3.3	Dichten der untersuchten Substrate
3.4	Empirische Einstellregeln nach Ziegler-Nichols, Chien-Hrones-Reswick und Op-
	pelt
4.1	Biogasausbeute der Substrate nach 21 Tagen im Batch-Experiment 87
4.2	Korrelationskoeffizient $r_{McGrath}$ der Batch-Experimente mit 10 % Substrat in-
	nerhalb der ersten zwölf Stunden 94
4.3	Biogasaus beute der Batch-Experimente mit 10 $\%$ Substrat innerhalb der ersten
	zwölf Stunden
4.4	Ergebnisse der Weender-Futtermittelanalyse
4.5	Ergebnisse der Detergenzienmethode nach van Soest
4.6	Weitere TS- und oTS-Bestimmungen von Substraten
4.7	Übersicht der durchschnittlichen Prozessparameter im kontinuierlichen Betrieb
	des Laborfermenters A mit einer Fütterung pro Tag
4.8	Übersicht der durchschnittlichen Prozessparameter während der Erhöhung der
	organischen Raumbelastung
4.9	Übersicht der durchschnittlichen Prozessparameter bei Änderung der Fütte-
	rungsfrequenz

4.10	Übersicht der durchschnittlichen Prozessparameter im flexiblen Betrieb des
	Laborfermenters A mit dem Fütterungsszenario $\mathit{Flex-MS-1}$
4.11	Übersicht der durchschnittlichen Prozessparameter im flexiblen Betrieb des
	Laborfermenters A mit dem Fütterungsszenario <i>Flex-MS-2</i>
4.12	Übersicht der durchschnittlichen Prozessparameter im flexiblen Betrieb des
	Laborfermenters A mit dem Fütterungsszenario $\mathit{Flex-MS-ZR}$
5.1	Modellparameter der Substrate resultierend aus der Weender-Futtermittel-
	analyse mit der Erweiterung nach van Soest $\ \ldots \ 152$
5.2	Kinetische Konstanten nach der Kalibrierung anhand der Batch-Langzeit-Expe-
	rimente (KK-Batch) sowie der erzielte Pearsonsche Korrelationskoeffizient 154
5.3	Kinetische Konstanten für Maissilage nach der Kalibrierung anhand der kon-
	tinui erlichen Fermentation am Laborfermenter A $({\rm KK}\mathchar`{\rm Konti})$
5.4	Reglerparameter nach den empirischen Einstellregeln nach Ziegler-Nichols, Chien-
	Hrones-Reswick und Oppelt
5.5	Deckung des Methanbedarfes durch die verschiedenen Betriebsszenarien 213
5.6	Durchschnittliche Prozessparameter der verschiedenen Betriebsszenarien 214
A.1	Allgemeine Anlagenparameter des ADM1xp-Modells
A.2	Petersen-Matrix des ADM1xp-Modells für die gelösten Fraktionen $\ . \ . \ . \ . \ 264$
A.3	Petersen-Matrix des ADM1xp-Modells für die partikulären Fraktionen 265
A.4	Petersen-Matrix des ADM1xp-Modells für die Säure-Base-Gleichgewichte und
	Gas-Flüssig-Transfers
A.5	Hemmfunktionen des ADM1xp-Modells
A.6	Algebraische Gleichungen des ADM1xp-Modells
A.7	Stöchiometrische Koeffizienten des ADM1xp-Modells
A.8	Gleichgewichtskoeffizienten und -konstanten des ADM1xp-Modells 270
A.9	Kinetische Parameter des ADM1xp-Modells

Abkürzungsverzeichnis

ADF	Acid Detergent Fibre
ADL	Acid Detergent Lignin
ADM1	Anaerobic Digestion Model No. 1
ADM1xp	Modifikation des ADM1 nach Wett et al. 2006
ANN	Artificial Neural Network
ASM	Activated Sludge Model
BHKW	Blockheizkraftwerk
CAD	Computer Aided Design
CFD	Computational Fluid Dynamics
\mathbf{CSB}	Chemischer Sauerstoffbedarf
CSTR	Continuous Stirred Tank Reactor
DBFZ	Deutsches Biomasseforschungszentrum
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches
EEG	Erneuerbare-Energien-Gesetz
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
EWE	Energieversorgung Weser-Ems
Flex-MS-1	Flexible Fütterung mit Maissilage am Laborfermenter A, 1. Fütterungsszenario
Flex-MS-2	Flexible Fütterung mit Maissilage am Laborfermenter A, 2. Fütterungsszenario
Flex-MS-ZR	Kombination einer Grundlastfütterung mit Maissilage und einer flexiblen Fütterung mit Zuckerrüben am Laborfermenter A

\mathbf{FM}	Frischmasse
FOS	Flüchtige organische Säuren
GA	Genetischer Algorithmus
GasNZV	Gasnetzzugangsverordnung
GPS	Ganzpflanzensilage
HAWK	Hochschule für angewandte Wissenschaft und Kunst
ifak	Institut für Automation und Kommunikation e. V. Magdeburg
IWA	International Water Association
IWES	Fraunhofer-Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik
KK-Batch	Kalibrierte kinetische Konstanten mithilfe von Batch-Experimenten
KK-Konti	Kalibrierte kinetische Konstanten mithilfe einer kontinuierlichen Messreihe
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
LCFA	Long Chain Fatty Acids
MPC	Model Predictive Control
NawaRo	Nachwachsende Rohstoffe
NDF	Neutral Detergent Fibre
NfE	Stickstofffreie Extraktstoffe
ODE	Ordinary Differential Equation
ORC	Organic Rankine Cycle
oTS	Organische Trockensubstanz
PCR	Polymerase Chain Reaction
PID	Proportional-Integral-Differential
PSO	Partikelschwarmoptimierung
PtG	Power-to-Gas
PtH	Power-to-Heat
\mathbf{RF}	Rohfaser

RL	Rohfett
RP	Rohprotein
SBKS+PM	Gemisch aus Sonnenblumenkernschale und Putenmist
SBML	Systems Biology Markup Language
SWE	Stadtwerke Emden GmbH
TAC	Totales anorganisches Carbonat
\mathbf{TS}	Trockensubstanz
ÜP	Überproduktion
UP	Unterproduktion

Symbolverzeichnis

a	Dosierzeit zur Bestimmung von $r_{Pearson}$ [s]
\bar{a}	Durchschnitt der Dosierzeit zur Bestimmung von $r_{Pearson}$ [s]
b	Dosierte Menge an Maissilage zur Bestimmung von $r_{Pearson}$ [g]
\overline{b}	Durchschnitt der dosierten Menge an Maissilage zur Bestimmung von $r_{Pearson} \ [g]$
C_i	Kohlenstoffgehalt des Stoffes i $\left[\frac{kmol_C}{kg_{CSB}}\right]$
d	Abbaubarer Anteil von Cellulose und Hemicellulose $[\%]$
d_{Cohen}	Statistische Effektgröße nach Cohen 1988
d(t)	Störgröße
D_{oTS}	Abbaurate der organischen Masse [%]
e(t)	Regelabweichung
$f_{j,i}$	Anteil des Produktes j am Stoff i $\left[\frac{kg}{kg}\right]$
G_i	Konzentration des Stoffes i in der Gasphase $\left[\frac{kmol}{m^3}\right]$
$I_{j,i}$	Hemmfunktion des Inhibitors j für den Stoff i
$k_{A/B,i}$	Kinetischer Säure-Base-Parameter für den Stoff i $[\frac{kmol}{m^3 \cdot d}]$
$k_{dec,j}$	Zerfallsrate 1. Ordnung für den Prozess j $\left[\frac{1}{d}\right]$
k_{dis}	Desintegrations rate $\left[\frac{1}{d}\right]$
$k_{hyd,ch}$	Hydrolyserate der Kohlenhydrate $[\frac{1}{d}]$
$k_{hyd,li}$	Hydrolyserate der Lipide $\left[\frac{1}{d}\right]$
$k_{hyd,pr}$	Hydrolyserate der Proteine $\left[\frac{1}{d}\right]$
$k_L a_i$	Koeffizient des Gas-Flüssig-Transfers des Stoffes i $[\frac{1}{d}]$

$k_{m,i}$	Spezifische maximale Monod-Aufnahmegeschwindigkeit des Stoffes i $\left[\frac{kg_{CSB}}{kg_{agand}}\right]$
k_p	Rohrreibungskoeffizient $\left[\frac{m^3}{m^3 \cdot d}\right]$
$K_{a,i}$	Säure-Base-Gleichgewichtskoeffizient des Stoffes i $[\frac{kmol}{m^3}]$
K_D	Differenzierbeiwert eines D-Reglers $[d]$
$K_{H,i}$	Henry-Konstante des Stoffes i $\left[\frac{kmol}{m^3 \cdot bar}\right]$
K_I	Integrierbeiwert eines I-Reglers $\left[\frac{1}{d}\right]$
$K_{I,j,i}$	Hemmkoeffizient des Inhibitors j für den Stoff i $[\frac{kmol}{m^3}]$
K_P	Proportionalbeiwert eines P-Reglers
K_s	Verstärkungsfaktor nach der Methode der Wendetangenten
$K_{S,j}$	Halbsättigungskoeffizient für den Prozess j $\big[\frac{kg_{CSB}}{m^3}\big]$
K_w	Gleichgewichtskonstante, Ionenprodukt des Wassers $[\frac{mol^2}{l^2}]$
m_i	Massenstrom des Stoffes i $\left[\frac{kg_{CSB}}{m^3 \cdot d}\right]$
n_{Biogas}	Gebildete Biogasmenge im Batch-Experiment $[mol]$
$n_{Referenz}$	Anzahl der Experimente ohne Substratzugabe zur Bestimmung von d_{Cohen} und $r_{McGrath}$
$n_{Substrat}$	Anzahl der Experimente mit Substratzugabe zur Bestimmung von d_{Cohen} und $r_{McGrath}$
N_i	Stickstoffgehalt des Stoffes i $\left[\frac{kmol_N}{kg_{CSB}}\right]$
p_{ext}	Externer Gesamtdruck bzw. Umgebungsdruck $[bar]$
$pfac_h$	Ionenbilanz des Substrates $\left[\frac{kg_{CSB}}{m^3}\right]$
pH	pH-Wert der Flüssigphase im Fermenter
$pH_{UL,i}$	Obere Grenze des pH-Wertes für die Bakteriengruppe i
$pH_{LL,i}$	Untere Grenze des pH-Wertes für die Bakteriengruppe i
pi_i	Partialdruck der Gaskomponente i $[bar]$
$ ho_j$	Geschwindigkeit des Prozesses j $[\frac{kg_{CSB}}{m^3 \cdot d}]$
$ ho_{Substrat}$	Dichte des Substrates $\left[\frac{kg}{m^3}\right]$

p_{Total}	Gesamtdruck im Fermenter $[bar]$
P_B	Bemessungsleistung einer Biogasanlage $\left[kW\right]$
P_I	Maximal mögliche Einspeiseleistung einer Biogasanlage $\left[kW\right]$
P_Z	Zusatzleistung einer Biogasanlage $[kW]$
Q	Fütterungsrate $\left[\frac{m^3}{d}\right]$
Q_{gas}	Gasdurchfluss $\left[\frac{m^3}{d}\right]$
r_i	Reaktionsgeschwindigkeit des Stoffes i $[\frac{kg_{CSB}}{m^3 \cdot d}]$
$r_{McGrath}$	Korrelationskoeffizient nach McGrath und Meyer 2006
$r_{Pearson}$	Korrelationskoeffizient nach Pearson 1896
R	Gaskonstante $\left[\frac{J}{mol \cdot K}\right]$
$\sigma_{gepoolt}$	Gepoolte Standardabweichung
S_i	Konzentration des gelösten Stoffes i $[\frac{kg_{CSB}}{m^3}$ bzw. $\frac{kmol}{m^3}]$
Т	Temperatur im Fermenter [° C]
T_g	Ausgleichszeit nach der Methode der Wendetangenten $\left[d\right]$
$ThOD_i$	Theoretischer Sauerstoffbedarf des Stoffes i $[\frac{kg_{O_2}}{kg_{TS}}]$
T_n	Nachstellzeit eines I-Reglers $[d]$
T_u	Verzugszeit nach der Methode der Wendetangenten $\left[d\right]$
T_v	Vorhaltezeit eines D-Reglers $[d]$
u(t)	Stellgröße
$v_{i,j}$	Stöchiometrischer Koeffizient des Stoffes i und des Prozesses j
V_{Biogas}	Gebildete Biogasmenge im Batch-Experiment $[ml]$
$V_{Flasche}$	Kopfraumvolumen der Flasche im Batch-Experiment $[ml]$
V_{gas}	Volumen der Gasphase im Fermenter $[m^3]$
V_{liq}	Volumen der Flüssigphase im Fermenter $[m^3]$
w(t)	Führungsgröße
$x_{Referenz}$	Messwert des Experimentes ohne Substratzugabe zur Bestimmung von d_{Cohen}

$\bar{x}_{Referenz}$	Durchschnitt der Messwerte der Experimente ohne Substratzugabe zur Bestimmung von d_{Cohen}
$x_{Substrat}$	Messwert des Experimentes mit Substratzugabe zur Bestimmung von d_{Cohen}
$\bar{x}_{Substrat}$	Durchschnitt der Messwerte der Experimente mit Substratzugabe zur Bestimmung von d_{Cohen}
X_i	Partikuläre Konzentration an Biomasse des Stoffes i $[\frac{kg_{CSB}}{m^3}]$
y(t)	Regelgröße
Y_i	Ertragskoeffizient, gebildete Biomasse pro verbrauchtem Stoff i $[\frac{kg_{CSB}}{kg_{CSB}}]$

1 Einleitung

Begrenzte fossile Rohstoffe und der voranschreitende Klimawandel machen eine zukünftig effizientere und umweltverträglichere Energieversorgung erforderlich. Einen der zentralen Schlüssel zum Klimaschutz und zur Energiewende stellt die vollständige Substitution der fossilen Energien durch die *erneuerbaren Energien* dar. Daher soll in Zukunft nach dem deutschen Energiekonzept der überwiegende Teil des elektrischen Stromes aus regenerativen Quellen bezogen werden [Hahn et al. 2014]. Bis 2025 soll der Anteil der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien am Bruttostromverbrauch 40 bis 45 % betragen. Bis 2050 soll dieser bereits bei über 80 % liegen [Holzhammer et al. 2016]. Zu den erneuerbaren Energien zählen zwar insgesamt die Solarenergie, Wind- und Wasserkraft, Biomasse und Geothermie, allerdings werden derzeit 70 % der produzierten Strommenge aus erneuerbaren Energien allein aus den fluktuierenden Quellen, Wind- und Solarenergie, in Deutschland gewonnen (siehe **Abbildung 1.1**) [AGEE-Stat 2019]. Dieser stark wachsende Anteil an fluktuierender erneuerbarer Energie birgt eine weitere große Herausforderung. Denn für ein stabiles Stromversorgungsnetz müssen Stromangebot und -nachfrage kontinuierlich ausgeglichen werden.

Doch was passiert, wenn der Wind nicht weht und die Sonne nicht scheint?

Da diese Energiequellen sehr stark von den klimatischen Gegebenheiten abhängen, werden Schwankungen in der Energieversorgung auftreten [Hahn et al. 2014]. Daraus ergeben sich Herausforderungen hinsichtlich der Abdeckung der Residuallast. Energiespeichersysteme sowie Systeme zur bedarfsorientierten Energieerzeugung rücken demzufolge immer weiter in den Fokus, um zukünftig die Differenzen zwischen Strombedarf und -produktion ausgleichen zu können [Schiffer 2019; Sterner und Stadler 2014].



Abbildung 1.1: Entwicklung der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien bis 2018 [AGEE-Stat 2019]

Die Nutzung von Biomasse zur Stromproduktion mithilfe einer Biogasanlage weist im Vergleich zur Wind- und Solarenergie den Vorteil auf, dass diese Art von regenerativer Energiequelle grundlastfähig, speicherbar und damit bei Bedarf nutzbar ist. Darüber hinaus ist die Biomassenutzung CO_2 -neutral und kann zur Abfallverwertung, z. B. von Gülle oder organischen Stoffen, verwendet werden und so zu einer umweltgerechten Kreislaufwirtschaft beitragen. Biogas ist zudem ein vielseitiger Energielieferant. Neben der Nutzung des Biogases zur Strom- und Wärmeerzeugung kann es auch zu Biomethan aufbereitet und in das Erdgasnetz eingespeist werden. Auch der Kraftstoffsektor verspricht zukünftig einen steigenden Einsatz von Biomethan [Weiland 2010].

Durch das im Jahr 2000 in Kraft getretene Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) erfuhr der Biogassektor erstmals einen enormen Zuwachs an Biogasanlagen (siehe **Abbildung 1.2**). Bis zur Novellierung des EEG in 2012 war es Stand der Technik, dass Biogas- und Biomethananlagen kontinuierlich betrieben werden. Seit 2012 werden Biogasanlagen, die flexibel Strom produzieren, erstmals gesetzlich gefördert [Rauh et al. 2013]. Der Grundgedanke liegt darin, dass die Biogasanlagen täglich während der Zeiten schwacher Last oder hohen Angebotes aus Wind und Sonne (Niedrigpreisphasen) ruhen, um zu Zeiten größeren Bedarfes (Hochpreisphasen) mit höherer Leistung einzuspeisen [Welteke-Fabricius 2015]. Weitere Entwicklungen des EEG richteten den Fokus immer stärker auf eine flexible Betriebsweise [FNR 2018]. Dennoch setzt sich die konsequente Flexibilisierung bei den Anlagenbetreibern bislang nicht durch. Die technischen Möglichkeiten werden am Markt noch nicht vollständig ausgeschöpft [Hahn 2015; Holzhammer et al. 2016; natGAS 2017]. Es besteht daher ein großer Forschungsbedarf, um die vorhandene Technologie der Bestandsanlagen an einen flexiblen Betrieb anzupassen und eine optimale Betriebsweise abzuleiten.

Zur Umsetzung der Flexibilisierung werden derzeit verschiedene Ansätze in der Forschung analysiert. Diese basieren zum einen auf der Biogasspeicherung mit anschließender flexibler Verstromung und zum anderen auf der bedarfsorientierten Biogasproduktion, zum Beispiel über ein Fütterungsmanagement, Desintegrations- oder Festbettfermenter-Verfahren. Auch die Kopplung mit Power-to-Gas- oder Power-to-Heat-Systemen erscheint vielversprechend [Hahn et al. 2014]. Darüber hinaus eröffnen Vorhersagemodelle der kurzfristigen Residuallast die Möglichkeit, die Stromproduktion von Biogasanlagen gezielt an den Bedarf anzupassen [Ehrhardt 2015; Jacobi und Trommler 2014].



Abbildung 1.2: Entwicklung der Anzahl der Biogasanlagen und der gesamten installierten elektrischen Leistung in Deutschland (Stand: 7/2019) [Fachverband Biogas e.V. 2019]

Ziel dieser Arbeit ist es, die Flexibilisierung einer Biogasanlage mithilfe eines Fütterungsmanagements zu untersuchen und festzustellen, inwieweit ein solches flexibles Fütterungssystem zukünftig genutzt werden kann, um die Residuallast, d. h. den Strombedarf abzüglich der Produktion durch fluktuierende erneuerbare Energiequellen, anhand von Biogasanlagen zu decken. Durch die Anpassung der Fütterungsmengen und -zeitpunkte verschiedener Substrate soll die Biogasproduktion an den aktuellen Strombedarf angepasst werden. Hierfür wird ein Prozessmodell einer Biogasanlage basierend auf dem Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) um einen Fütterungsalgorithmus ergänzt, welcher den erforderlichen Strombedarf einliest und entsprechend die Fütterungsmengen und -zeitpunkte berechnet.

Die Flexibilisierung über ein Fütterungsmanagement bringt den Vorteil, dass keine Eingriffe in die bestehende Anlage und somit auch keine Investitionskosten notwendig sind. Darüber hinaus sind auch keine größeren Gasspeicher erforderlich, die wiederum höhere Investitionen und höhere Emissionen und damit Verluste bedeuten. Dieser Ansatz stellt demzufolge das Konzept mit der geringsten Hemmschwelle für die Anlagenbetreiber dar.

Die Thematik *Flexibilisierung von Biogasanlagen* wird in dieser Arbeit zunächst durch die erforderlichen theoretischen Grundlagen im Kapitel 2 eingeleitet. Hierzu gehören der Prozess des anaeroben Abbaus, die Funktionsweise einer Biogasanlage, die Beschreibung der dort eingesetzten Substrate sowie die möglichen Anwendungsbereiche des produzierten Biogases. Des Weiteren werden die Grundlagen der Modellierung des anaeroben Abbaus, von der Historie über das ADM1 bis hin zu der hier angewandten Variante ADM1xp, ausführlich erläutert. Danach werden das Konzept der Regelung von Biogasanlagen und dazu in der Literatur bereits bestehende Regelungskonzepte vorgestellt. Um die Bedeutung dieser Thematik hervorzuheben, wird außerdem der Kontext im deutschen Energiemarkt beschrieben. An dieser Stelle werden die Entwicklung des Biogassektors in Deutschland innerhalb der letzten beiden Jahrzehnte und das daran beteiligte EEG dargestellt. Abschließend werden die derzeit erforschten Konzepte zur Flexibilisierung von Biogasanlagen gegenübergestellt. Hierbei wird auch der aktuelle Stand der Technik beschrieben.

Kapitel 3 beschreibt die angewandten Materialien und Methoden. Hierzu gehört die experimentelle Durchführung der Laborversuche, die in die Versuche zur Charakterisierung der Substrate sowie in kontinuierliche Fermentationsversuche an den Laborfermentern unterteilt werden. Für die Substratcharakterisierung werden die untersuchten Substrate aufgeführt und die durchgeführten Batch-Experimente sowie die Weender-Futtermittelanalyse mit der van-Soest-Erweiterung beschrieben. Für die kontinuierlichen Fermentationsversuche werden die zwei verwendeten Reaktoren (A und B), die daran durchgeführten Fütterungsszenarien mit Maissilage und Zuckerrüben sowie die begleitende Laboranalytik erklärt. Zudem wird das automatisierte Fütterungssystem, das für den Reaktor A entwickelt wurde, erläutert.

Neben den Laborexperimenten werden das verwendete Prozessmodell einer Biogasanlage und die damit durchgeführten Simulationen aufgezeigt. Zunächst wird die Software und das ADM1xp-Modell zusammen mit den angewandten Default-Werten vorgestellt. Danach wird die Ermittlung verschiedener Modellparameter zur Substratcharakterisierung und zur Abbaukinetik dargelegt. Dabei wurden die Parameter zur Substratfraktionierung anhand der Ergebnisse der Weender-Futtermittelanalyse mit der van-Soest-Erweiterung berechnet. Zudem dienten die gewonnenen Messreihen im Labormaßstab zur Kalibrierung der kinetischen Konstanten. Diese Kalibrierung erfolgte zum einen anhand der Batch-Experimente (KK-Batch) und zum anderen anhand der kontinuierlichen Messreihen (KK-Konti). Daraufhin wird die Durchführung der Simulationen von Batch-Fermentationen, kontinuierlichen und flexiblen Fermentationen erläutert. Zudem wird die durchgeführte Sensitivitätsanalyse beschrieben, in der untersucht wurde, wie sensitiv das Modell auf die kinetischen Konstanten ist. Anschließend wird gezeigt, wie das Modell zur Regelung des Substrateinsatzes modifiziert wurde. Kern dieser Modifikation ist die Einbindung eines Fütterungsalgorithmus basierend auf einem PI-Regler. Die Entwicklung und auch die Einbindung in Simulink[®] werden hier vorgestellt. Zur Überprüfung der Eignung eines linearen PI-Reglers wird dargelegt, wie die Linearität des ADM1xp-Modells anhand von Simulationen ermittelt wurde. Mithilfe des Fütterungsalgorithmus werden im Anschluss verschiedene flexible Fütterungsszenarien simuliert, die zur Deckung eines vorgegebenen Lastprofils führen sollen. Dieses Residuallastprofil wurde von der Stadtwerke Emden GmbH zur Verfügung gestellt. An dieser Stelle wird auch die Anpassung der Reglerparameter für den P- und I-Anteil, inklusive einer Sensitivitätsanalyse, detailliert beschrieben.

Schließlich werden die daraus resultierenden Ergebnisse in den Kapiteln 4 und 5 aufgeführt und diskutiert.

Das Kapitel 4 enthält dabei die Ergebnisse der Laborexperimente. Diese werden erneut unterteilt in die Versuche zur Charakterisierung der Substrate und in die kontinuierlichen Fermentationsversuche an den Laborfermentern. Bei den Substratanalysen werden zum einen die Ergebnisse der Batch-Experimente vorgestellt und zum anderen die Ergebnisse der Weender-Futtermittelanalyse mit der van-Soest-Erweiterung. Hierbei werden bei den Batch-Experimenten die Langzeit-Experimente hinsichtlich der Gesamtbiogasproduktion und Abbaukinetik, die 12-h-Experimente bezüglich der Abbaukinetik der Substrate innerhalb der ersten 12 Stunden und weitere Experimente hinsichtlich des Einflusses der Substratmengen analysiert. Daneben werden die aufgenommenen Messreihen an den Laborfermentern erläutert und das dabei betriebene automatische Fütterungssystem diskutiert. Die verschiedenen Messreihen werden genutzt, um den Einfluss der unterschiedlichen Fütterungen zu analysieren. Hierzu gehören die Szenarien einer kontinuierlichen Fütterung als Referenzszenario, die Erhöhung der organischen Raumbelastung, der Einfluss der Fütterungsfrequenzen, die flexible Fütterung mit Maissilage sowie die Kombination einer Grundlastfütterung mit Maissilage und einer flexiblen Fütterung mit Zuckerrüben.

Das Kapitel 5 beschreibt hingegen die Ergebnisse der Modellierung. Die ermittelten Inputdaten für das Modell zur Substratcharakterisierung werden aufgeführt und diskutiert. Hierzu gehören die Fraktionierung, welche die Zusammensetzung der Substrate widerspiegelt, sowie die kinetischen Konstanten zur Beschreibung der Abbaukinetik. Mithilfe dieser Daten werden die Simulationsergebnisse einer kontinuierlichen Fermentation im Labor- und Industriemaßstab aufgezeigt. Sie werden für die jeweils zwei ermittelten Parametersätze an kinetischen Konstanten (KK-Batch und KK-Konti) aufgeführt und den zugehörigen Messreihen gegenübergestellt. Es wird beurteilt, welcher der Parametersätze sich besser eignet, um die Messwerte zu simulieren. Die Messreihen im Labormaßstab stammen dabei aus den eigenen Messungen (siehe Kapitel 4). Zur Validierung der Ergebnisse der Industrieanlage wurden die Daten eines Biogasanlagenbetreibers verwendet, der im Rahmen dieses Projektes als Kooperationspartner fungierte. Hierauf folgt der Vergleich der simulierten Biogasproduktion einer flexiblen Fütterung im Labormaßstab mit den am Laborfermenter A gemessenen Daten. Hierzu gehören zwei Szenarien mit einer flexiblen Fütterung von Maissilage (*Flex-MS-1* und *Flex-MS-2*) sowie eine Kombination einer Grundlastfütterung mit Maissilage und einer flexiblen Fütterung von Zuckerrüben (Flex-MS-ZR). Daraufhin wird anhand der Ergebnisse einer Sensitivitätsanalyse der Einfluss der kinetischen Konstanten beschrieben. Abschließend werden die Ergebnisse des angewandten Fütterungsalgorithmus zur Regelung des Substrateinsatzes vorgestellt. Hierfür wird zunächst anhand einer Linearitätsanalyse aufgezeigt, ob der verwendete PI-Regler generell für die Regelung des Fermentationsprozesses geeignet ist. Danach wird die Residuallast der Stadtwerke Emden GmbH, welche als Methanbedarfskurve verwendet wurde und die mithilfe der Regelung gedeckt werden sollte, aufgezeigt. Im Anschluss werden die Simulationsergebnisse verschiedener Betriebsszenarien einer Industrieanlage dieser Methanbedarfskurve gegenübergestellt. Hierfür werden zuerst die Reglerparameter anhand verschiedener Optimierungsmethoden und einer Sensitivitätsanalyse angepasst. Als Nächstes wird der Einfluss eines Nachgärers, die Kombination einer Grundlastfütterung mit einer flexiblen Fütterung und die Verwendung von Zuckerrüben neben Maissilage diskutiert. Abschließend werden alle Szenarien anhand ausgewählter Parameter verglichen. Hierbei wird beurteilt, ob und unter welchen Bedingungen mithilfe der Regelung des Substrateinsatzes eine Deckung des Methanbedarfes möglich ist und welches der Betriebsszenarien das beste Regelergebnis erzielt.

Basierend auf den Ergebnissen der Laborexperimente und der Modellierung wird somit insgesamt die Fragestellung beantwortet, ob Biogasanlagen über ein modellbasiertes Fütterungsmanagement flexibel betrieben werden können, um zukünftig die Residuallast zu decken.

Im Kapitel 6 wird diese Fragestellung noch einmal aufgegriffen und die Ergebnisse zusammengefasst dargestellt. Abschließend folgt ein Ausblick auf noch bestehende Forschungslücken, aber auch auf zukünftige Perspektiven für flexible Biogasanlagen.
2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen beschrieben, die für das Verständnis dieser Arbeit erforderlich sind. Hierzu zählen der anaerobe Abbau, die Funktionsweise von Biogasanlagen inklusive der darin eingesetzten Substrate sowie die vielfältigen Anwendungsbereiche von Biogas. Des Weiteren werden die Grundlagen der Modellierung des anaeroben Abbaus, vor allem die des hier angewandten ADM1 sowie dessen Modifikation zum ADM1xp, erläutert. Das Prinzip der Regelung und der aktuelle Stand der Forschung zur Regelung von Biogasanlagen werden aufgezeigt sowie der in dieser Arbeit eingesetzte PID-Regler kurz beschrieben. Zum besseren Verständnis der Rahmenbedingungen in Deutschland werden die Entwicklung des Biogassektors und der Einfluss des EEG dargelegt. Abschließend werden die derzeit erforschten Konzepte zur Flexibilisierung von Biogasanlagen gegenübergestellt und der aktuelle Stand der Technik beschrieben.

2.1 Anaerober Abbau

Anaerober Abbau oder anaerobe Vergärung bezeichnet einen biochemischen Prozess, bei dem organisches Material von Mikroorganismen unter Abwesenheit von freiem Sauerstoff zersetzt wird. Das abzubauende Substrat kann hierbei in flüssiger oder fester Form vorliegen. Als Produkte entstehen bei der Vergärung zum einen Biogas, ein Gemisch aus Methan, Kohlenstoffdioxid und Spurengasen, sowie zum anderen ein Gärrest, der nach einer Aufbereitung als organischer Dünger verwendet werden kann. Der Abbau bis hin zum Biogas stellt einen komplexen Prozess dar, der über mehrere Reaktionsschritte verläuft und an dem eine Vielzahl verschiedener Gruppen von Mikroorganismen beteiligt sind [Deublein und Steinhauser 2011; Kranert et al. 2012].

Die Bildung von Biogas wird in der Literatur mithilfe der **Gleichungen 2.1** bis **2.3** nach Buswell und Hatfield 1936 sowie Boyle 1977 beschrieben.

$$C_c H_h O_o N_n S_s + x \ H_2 O \to y \ CH_4 + (c - y) \ CO_2 + n \ NH_3 + s \ H_2 S$$
 (2.1)

mit

$$x = \frac{1}{4}(4c - h - 2o + 3n + 2s) \tag{2.2}$$

und

$$y = \frac{1}{8}(4c + h - 2o - 3n + 2s) \tag{2.3}$$

2.1.1 Biochemische Prozesse

Die Prozessschritte, die bei der anaeroben Vergärung stattfinden, werden als die vier Stufen des anaeroben Abbaus bezeichnet und umfassen die Hydrolyse, Acidogenese, Acetogenese und Methanogenese (siehe **Abbildung 2.1**).

Zuerst werden in der Hydrolyse die komplexen organischen Verbindungen des Substrates (Kohlenhydrate, Proteine und Fette) in ihre zugehörigen Monomere (Monosaccharide, Aminosäuren und langkettige Fettsäuren) gespalten. Die Hydrolyse wird durch Enzyme katalysiert, die sowohl von fakultativen als auch von obligaten Anaerobiern stammen können.

Anschließend werden in der acidogenen Phase die Monomere in kurzkettige organische Säuren, wie z. B. Essig-, Propion- und Buttersäure, sowie teilweise auch in Alkohole, Wasserstoff, Stickstoffoxide, Schwefelwasserstoff und Kohlenstoffdioxid umgewandelt. Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte wird hierbei stark von dem Wasserstoff-Partialdruck beeinflusst. Auch an der Acidogenese sind verschiedene fakultative und obligate Bakterien beteiligt.

In der darauf folgenden Acetogenese werden die Säuren durch acetogene Bakterien zu Essigsäure, Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid abgebaut [Deublein und Steinhauser 2011; Kranert et al. 2012].

Als letzte Stufe folgt die Methanogenese. Essigsäure, Wasserstoff und zum Teil Kohlenstoffdioxid werden durch strikt anaerobe, methanogene Archaeen zu Methan umgesetzt. Dabei führen zwei verschiedene Reaktionswege zur Produktion von Methan [Deublein und Steinhauser 2011]. Der überwiegende Teil, etwa 70 % des Methans, wird durch die Oxidation von Essigsäure durch acetoklastische Methanogene entsprechend der **Gleichung 2.4** gewonnen [Deublein und Steinhauser 2011; Schön 2009].

$$CH_3COOH \to CH_4 + CO_2$$
 (2.4)

Nur etwa 30 % des Methans werden über die Reduktion von Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff durch hydrogenotrophe Methanogene erzeugt (siehe **Gleichung 2.5**) [Deublein und Steinhauser 2011; Schön 2009].



$$CO_2 + 4 H_2 \to CH_4 + 2 H_2O$$
 (2.5)

Abbildung 2.1: Vier Phasen des anaeroben Abbauprozesses

Da die acetogenen Bakterien Wasserstoff produzieren und zugleich durch einen zu hohen Wasserstoff-Partialdruck gehemmt werden, sind sie von den methanogenen Bakterien, die den Wasserstoff verwerten, abhängig. Die beiden Bakterienarten leben somit in einer strikten Symbiose [Deublein und Steinhauser 2011]. Nach den vier Stufen des anaeroben Abbaus resultiert schließlich als Produkt das Biogas, ein Gemisch aus etwa 60 % Methan, 40 % Kohlenstoffdioxid und Spurengasen wie Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Die übliche Spanne der Zusammensetzung der Hauptkomponenten von Biogas ist in **Tabelle 2.1** ersichtlich. In Abhängigkeit des zur Vergärung eingesetzten organischen Materials können die Gehalte außerhalb der angegebenen Bereiche liegen [Kranert et al. 2012].

Parameter	Einheit	Wert	
Methan (CH_4)	Vol%	50 - 75	
Kohlenstoffdioxid (CO_2)	Vol%	25 - 45	
Wasser (H_2O)	Vol%	2 - 7	
Stickstoff (N_2)	Vol%	0 - 2	
Wasserstoff (H_2)	Vol%	0 - 1	
Sauerstoff (O_2)	Vol%	0 - 2	
Ammoniak (NH_3)	Vol%	0 - 0,05	
Schwefelwasserstoff (H_2S)	$mg m^{-3}$	10 - 30000	
Siloxane	$mg m^{-3}$	0 - 50	

Tabelle 2.1: Übliche Zusammensetzung von Biogas [Kranert et al. 2012]

2.1.2 Betrieb von Biogasanlagen

Der Prozess einer Biogasanlage beginnt mit der Anlieferung und Lagerung der Substrate (siehe Abbildung 2.2). Als Substrat können landwirtschaftliche Energiepflanzen, Reststoffe oder andere organische Biomasse, wie z. B. Lebensmittelabfälle, eingesetzt werden. Bei Bedarf werden die Substrate weiter aufbereitet. Bei den meisten Substraten kommt eine mechanische Vorbehandlung, wie z. B. eine Zerkleinerung, zum Einsatz, um den Zugang der Mikroorganismen zu den Nährstoffen zu beschleunigen. Nachdem das Substrat dem temperierten Fermenter zugeführt wurde, wird es unter Ausschluss von Licht und Sauerstoff vergärt und zu Biogas umgewandelt [Deublein und Steinhauser 2011]. Das produzierte Biogas kann entweder direkt vor Ort verwertet und in einem Blockheizkraftwerk (BHKW) zu Strom und Wärme umgewandelt werden oder es wird nach einer Aufbereitung zu Biomethan in das Erdgasnetz eingespeist. Daneben gibt es weitere Anwendungsbereiche, die im Abschnitt 2.1.4 näher erläutert werden [Kranert et al. 2012]. Vergorenes Substrat wird dem Fermenter entnommen und in einem Gärrestlager zwischengelagert. Dieser Gärrest stellt einen wertvollen Dünger dar und wird meist als Flüssigdünger auf landwirtschaftlichen Flächen verwendet. Alternativ kann dieser kompostiert werden [FNR 2016; Kranert et al. 2012].



Abbildung 2.2: Aufbau einer Biogasanlage [bearbeitete Abbildung von Agentur für Erneuerbare Energien 2020]

Biogasanlagen können auf unterschiedlichste Weise aufgebaut und betrieben werden. Einen Überblick über die verschiedenen Varianten gibt **Abbildung 2.3** [Schön 2009].



Abbildung 2.3: Mögliche Betriebsweisen einer Biogasanlage [bearbeitete Abbildung von Schön 2009]

Beschickung

Hinsichtlich der Beschickung gibt es zwei wesentliche Betriebsweisen: Batch-Betrieb und kontinuierlicher Betrieb. Im kontinuierlichen Betrieb wird dem Reaktor in regelmäßigen Abständen Substrat zugeführt und zugleich Gärrest entnommen. Im Vergleich dazu wird der Reaktor im Batch-Betrieb nur zu Beginn einer Charge mit Substrat befüllt. Nach der vollständigen Vergärung wird der Fermenter entleert und der Prozess beginnt von vorne. Eine quasi-kontinuierliche Gasproduktion lässt sich hierbei erreichen, indem mehrere Batch-Fermenter parallel und differenziert geschaltet werden [Kranert et al. 2012; Schön 2009].

Temperatur

Die Biogasbildung wird sehr stark von der Temperatur beeinflusst. Anaerobe Vergärung findet in einem weiten Temperaturbereich statt. Entsprechend der Temperaturoptima der beteiligten Bakterien wird zwischen drei Gruppen unterteilt. Die psychrophilen Bakterien weisen ihre größte Aktivität bei Temperaturen unter 20 °C auf. Der Temperaturbereich der mesophilen Bakterien erstreckt sich von 20 bis 40 °C. Thermophile Bakteren besitzen ein Optimum zwischen 45 und 70 °C. Am weitesten verbreitet sind Anlagen, die im mesophilen Bereich arbeiten [FNR 2016; Schön 2009].

Trockensubstanz

Entsprechend der Feststoffkonzentration des Inokulums im Fermenter werden Biogasanlagen eingruppiert. Werden die Fermenter mit einem hohen Gehalt an Trockensubstanz (TS) (> 15 %) betrieben, handelt es sich um eine Trockenfermentation. Ein Beispiel hierfür stellt die Monofermentation von Maissilage dar. Bei niedrigeren TS-Gehalten unter 15 % wird von Nassfermentation gesprochen. Diese hat den Vorteil, dass die eingesetzte Biomasse, wie z. B. Gülle, pumpfähig ist [Kranert et al. 2012; Schön 2009].

Prozessstufen

Biogasanlagen können sich auch in der Anzahl der Prozessstufen bzw. Reaktoren unterscheiden. Die meisten Anlagen wenden ein einstufiges Verfahren an, bei dem alle Vergärungsprozesse in einem Reaktor ablaufen. Bei zwei- oder mehrstufigen Verfahren werden mehrere Reaktoren eingesetzt, um bestimmte Prozessschritte räumlich voneinander zu trennen und so die Prozessbedingungen auf die jeweiligen Bakteriengruppen zu optimieren [Kranert et al. 2012].

Durchmischung

Die meisten Anlagen werden als volldurchmischte Rührkesselreaktoren angenommen (engl. CSTR: Continuous Stirred Tank Reactor), obwohl der Reaktorinhalt nur in Intervallen leicht durchmischt wird. Die Durchmischung bewirkt aufgrund des intensiven Kontaktes zwischen Bakterien und Substrat eine höhere Biogasproduktion. Allerdings darf diese nicht zu stark erfolgen, da ansonsten die Gemeinschaften der in Symbiose lebenden Bakterien zerstört werden [FNR 2016; Weiland 2010; siehe auch Abschnitt 2.1.1]. Neben dem Rührkesselreaktor nutzen Strömungsrohrreaktoren mit angenommener Pfropfenströmung den Verdrängungseffekt von neu zugeführtem Substrat. Mithilfe von Paddelrührwerken wird eine Durchmischung quer zur Strömungsrichtung erzeugt. Dieser Aufbau reduziert die Wahrscheinlichkeit, dass nicht ausgegorenes Substrat aus dem Fermenter ausgetragen wird. Allerdings sind diese Reaktoren nur bei kleineren Anlagen wirtschaftlich tragfähig, da sie direkt im Werk gebaut und dann in einem Stück ausgeliefert werden [FNR 2016; Kranert et al. 2012].

Substrat

Zudem lassen sich Biogasanlagen nach der Zusammensetzung der zugeführten Substrate einteilen. Wird eine Anlage mit nur einem einzigen Substrat betrieben, wird von einer Monofermentation gesprochen. Dahingegen bezeichnet die Co-Fermentation die gleichzeitige Vergärung verschiedener Substrate [FNR 2016].

2.1.3 Substrate

Als Substrate für Biogasanlagen eignen sich viele verschiedene Arten von Biomasse. Diese können landwirtschaftliche Reststoffe sein, wie Gülle oder Stroh, aber auch gezielt angebaute Energiepflanzen (nachwachsende Rohstoffe), wie Maissilage, Getreide oder Zuckerrüben. Auch viele industrielle Rest- und Abfallstoffe kommen für den Einsatz in Biogasanlagen in Frage. Beispiele hierfür sind Glyzerin aus der Biodieselproduktion, Nebenprodukte der Lebensmittelindustrie (z. B. Treber oder Schlempen), kommunale Abfälle (z. B. Straßenbegleitgrün) oder häusliche Bioabfälle. Je homogener die Substrate und je stabiler die Substratzusammensetzung, desto höher fällt die Gasausbeute aus und desto stabiler bleibt der Prozess. Daher ist vor allem die Vergärung von häuslichen Bioabfällen, die eine stark inhomogene und schwankende Zusammensetzung aufweisen, mit einer vorgeschalteten Aufbereitung verbunden [FNR 2016]. Auch Substrate mit einem tierischen Ursprung müssen vorab hygienisiert werden, um gesundheitsschädliche Keime abzutöten [Biernacki 2014; FNR 2016]. Häufig werden weitere Aufbereitungsschritte durchgeführt, um die Abbaugeschwindigkeit der Substrate zu erhöhen, indem beispielsweise durch Reduktion der Partikelgröße der Kontakt zwischen Substrat und Mikroorganismen erhöht wird. Dies können mechanische, thermische, chemische oder enzymatische Prozesse sein [Weiland 2010].

Die Zusammensetzung der eingesetzten Substrate übt einen entscheidenden Einfluss auf die Prozessstabilität und Biogasproduktion der Anlage aus [Deublein und Steinhauser 2011]. Als Hauptkomponenten enthalten die eingesetzten Substrate Kohlenhydrate, Proteine und Fette (Lipide) [Biernacki 2014]. Aus diesen wird entsprechend den **Gleichungen** 2.6 bis 2.8 Methan gebildet [Deublein und Steinhauser 2011]:

Kohlenhydrate:
$$C_6 H_{12} O_6 \rightarrow 3 \ CO_2 + 3 \ CH_4$$
 (2.6)

Fette:
$$C_{12}H_{24}O_6 + 3 H_2O \rightarrow 4, 5 CO_2 + 7, 5 CH_4$$
 (2.7)

Proteine:
$$C_{13}H_{25}O_7N_3S + 6 \ H_2O \to 6,5 \ CO_2 + 6,5 \ CH_4 + 3 \ NH_3 + H_2S$$
 (2.8)

Aus diesen Gleichungen können die theoretischen Biogasausbeuten der jeweiligen Komponenten berechnet werden. Die Biogasausbeute und -zusammensetzung sind für Kohlenhydrate, Proteine und Fette in **Tabelle 2.2** aufgeführt [Morales-Polo et al. 2018].

Tabelle 2.2: Theoretische Biogasausbeute und -zusammensetzung für Kohlenhydrate,Proteine und Fette [Morales-Polo et al. 2018]

Komponente	Theoretische	Theoretischer	Theoretischer	
	Biogasausbeute	Methangehalt	Kohlenstoffdioxid-	
	$[l \ kg_{TS} \ ^{-1}]$	[Vol%]	gehalt [Vol%]	
Kohlenhydrate	750	50	50	
Proteine	800	60	40	
Fette	1390	72	28	

Der Abbau beginnt mit den leichter abbaubaren bis hin zu den schwer abbaubaren Komponenten in der folgenden Reihenfolge: Kohlenhydrate - Proteine - Fette - Lignin [Deublein und Steinhauser 2011]. Lignin ist ein weiterer Bestandteil, der zu den Rohfasern zählt. Da Lignin sehr langsam abgebaut wird, sollten Substrate mit einem sehr hohen Ligningehalt vermieden werden [Biernacki 2014]. Das Substrat sollte zudem alle essentiellen Nährstoffe sowie keine inhibierenden Komponenten enthalten. So sind beispielsweise Nährstoffe wie Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor, Schwefel, Nickel, Eisen, Natrium, Kalium, Magnesium, Molybdän, Selen und Calcium erforderlich [Kranert et al. 2012; Schön 2009]. Dahingegen können hohe Konzentrationen an Ammoniak oder Schwefelwasserstoff den Prozess hemmen. Diese Verbindungen werden vor allem bei dem Abbau von Proteinen freigesetzt [Deublein und Steinhauser 2011]. Auch sollte der Abbau des Substrates nicht zu einer Akkumulation von flüchtigen organischen Säuren führen, die wiederum eine Versäuerung und das Absterben der Fermenterkultur zur Folge hätte [Kranert et al. 2012; Schön 2009]. Diese Gefahr besteht bei sehr fetthaltigen Substraten [Deublein und Steinhauser 2011]. Eine hohe Bioabbaubarkeit erfordert zudem ein abgestimmtes Mengenverhältnis zwischen den verschiedenen Nährstoffen. So garantiert ein C:N-Verhältnis von 16:1 bis 25:1 einen optimalen Stoffwechsel. Das Verhältnis N:P:S sollte hingegen etwa 100:20:20 betragen [Kranert et al. 2012]. Fehlen einem Prozess entsprechende Stoffe, müssen diese dem Fermenter zusätzlich zugeführt oder durch die Kombination verschiedener Substrate ausgeglichen werden.

Zur Bestimmung der Inhaltsstoffe und Verdaulichkeit von Futtermitteln dienen die Weender-Futtermittelanalyse sowie die Erweiterung nach van Soest [Naumann und Bassler 1993; van Soest und Wine 1967]. Bei der Weender-Futtermittelanalyse werden analytisch die Trockensubstanz, die Rohasche, das Rohprotein, das Rohfett und die Rohfasern bestimmt (siehe Abbildung 2.4). Hierfür werden Trocknung, Veraschung, verschiedene chemische Aufschlüsse, die Soxhlet-Extraktion sowie die Kjeldahl-Methode angewandt. Die Fraktion der stickstofffreien Extraktstoffe (NfE), die vor allem leicht lösliche Kohlenhydrate enthält, wird anschließend rechnerisch ermittelt [Jeroch et al. 2008]. Um die Rohfaser-Fraktion weiter zu differenzieren, entwickelten van Soest und Wine 1967 die Detergenzienmethode. Durch das Kochen der Probe in verschiedenen Detergenzienlösungen und Schwefelsäure sowie die anschließende Rückstandsermittlung werden die Fraktionen NDF (Neutral Detergent Fibre), ADF (Acid Detergent Fibre) und ADL (Acid Detergent Lignin) bestimmt. Dabei enthält NDF Hemicellulose, Cellulose und Lignin. ADF enthält Cellulose und Lignin sowie ADL lediglich das Lignin. Durch Subtraktion von NDF und ADF wird die Hemicellulose bestimmt. Die Differenz von ADF und ADL ergibt den Gehalt an Cellulose [Jeroch et al. 2008].

Auch im Biogassektor hat sich mittlerweile diese Methodik zur Charakterisierung der

Substrate durchgesetzt [Biernacki et al. 2013b; Koch et al. 2010; Mauky et al. 2015; Wichern et al. 2008a]. So lassen sich mithilfe der Kombination der Weender-Analyse mit der van-Soest-Erweiterung die wesentlichen Substratbestandteile analysieren. Zusätzlich werden die Biogasausbeute und das Abbauverhalten von Substraten anhand von Gärtests, sogenannten Batch-Tests, nach der VDI-Norm 4630 untersucht [VDI 2006].



Abbildung 2.4: Schema der Weender-Futtermittelanalyse mit der Erweiterung nach van Soest

2.1.4 Verwertungsmöglichkeiten von Biogas

Das durch anaerobe Vergärung erzeugte Biogas kann auf unterschiedliche Weise weiter verwertet werden. Überwiegend wird das Biogas nach einer Trocknung und Entschwefelung in einer KWK-Anlage (Kraft-Wärme-Kopplung) zu Strom und Wärme umgewandelt. Hierbei handelt es sich in der Regel um ein BHKW mit Verbrennungsmotor (Zündstrahloder Gas-Otto-Motor) und Generator. Alternativ können auch Mikrogasturbinen, Stirlingmotoren und Brennstoffzellen eingesetzt werden. Je nach Biogasqualität können zuvor weitere Aufbereitungsschritte erforderlich sein, um die Anforderungen des BHKW einzuhalten. Der erzeugte Strom wird daraufhin in das öffentliche Stromnetz eingespeist. Die Wärme wird entweder für die Wärmeversorgung der eigenen Anlage verwendet oder kann über ein Nahwärmenetz anliegende Gebäude versorgen. Überschüssige BHKW-Abwärme wird mittlerweile auch an einigen Anlagen mittels der ORC-Technik (Organic Rankine Cycle) in zusätzlichen Strom überführt [Deublein und Steinhauser 2011]. Derzeit beschäftigt sich die Forschung sehr stark mit der flexiblen Biogasproduktion bzw. Verstromung durch Biogasanlagen. Die Idee ist, zukünftig den Strombedarf, der aktuell noch durch fossile Energiequellen gedeckt wird, u. a. durch Biogasanlagen decken zu können [Hahn et al. 2014].

Wird das Biogas so weit aufbereitet, dass es die geforderte Erdgasqualität besitzt, kann es auch in das Erdgasnetz eingespeist und somit dezentral im gesamten Netz zur Verfügung gestellt werden [Deublein und Steinhauser 2011]. In Deutschland sind die Qualitätsanforderungen entsprechend den DVGW-Arbeitsblättern (DVGW: Deutscher Verein des Gasund Wasserfaches) einzuhalten [FNR 2016].

Im Zeitalter der alternativen erneuerbaren Antriebe gewinnt auch der Einsatz von Biomethan als Kraftstoff im Mobilitätssektor eine immer größere Bedeutung. Auch hierfür muss das Biogas zunächst auf die für Kfz-Motoren übliche Erdgasqualität aufbereitet werden und kann dann an einer Erdgastankstelle als Beimischung angeboten werden. Neben dem Verkauf von Biomethan an bereits bestehenden Tankstellen kann der Biogasanlagenbetreiber auch eine eigene Hoftankstelle direkt vor Ort bei der Biogasanlage eröffnen [Deublein und Steinhauser 2011; FNR 2016].

Auch kann Biomethan Erdgas als Rohstoff zur Produktion von Chemikalien ersetzen. Ein Beispiel hierfür stellt die Synthese von Methanol dar. Dieses kann über Trocken- oder Dampfreformierung gewonnen werden [Vita et al. 2018].

Die Kopplung von Biogasanlagen als CO_2 -Quelle mit einer Power-to-Gas-Anlage ermöglicht zudem eine zusätzliche Produktion von Biomethan. So kann auch das als Nebenprodukt anfallende Kohlenstoffdioxid der Biogasanlage verwertet werden. Das Kohlenstoffdioxid der Biogasanlage reagiert dabei zusammen mit Wasserstoff zu Methan. Der Wasserstoff wiederum wird mittels Strom aus erneuerbaren Quellen, wie Wind- oder Solarenergie, in einem Elekrolyseur erzeugt [Sterner et al. 2010].

2.2 Modellierung des anaeroben Abbaus

Kern dieser Arbeit ist die modellbasierte Regelung von Biogasanlagen anhand des etablierten Modellansatzes ADM1. Daher wird in diesem Abschnitt zunächst die Historie der Modellierung von anaeroben Prozessen erläutert. Anschließend wird das hier verwendete ADM1 und dessen Erweiterung zum ADM1xp ausführlich beschrieben.

2.2.1 Historie

Die Entwicklung mathematischer dynamischer Modelle für den anaeroben Abbau ist ursprünglich auf die Simulation der Schlammbehandlung in Abwasserreinigungsanlagen zurückzuführen. Nach und nach wurden die dafür konzipierten Modelle neben Klärschlamm auch für weitere Substrate, die z. B. in Biogasanlagen eingesetzt werden, weiterentwickelt (siehe **Tabelle 2.3**). Mittlerweile wurden diese bereits erfolgreich für die Modellierung von Biogasanlagen eingesetzt [Uhlenhut 2014].

Die Anwendung mathematischer Modelle bietet den großen Vorteil, den Prozess des anaeroben Abbaus vergleichsweise einfach und preiswert hinsichtlich Biogasproduktion, Prozessstabilität oder Energiebedarf optimieren zu können. Des Weiteren bieten sie die Möglichkeit, die komplexen Prozesse besser zu verstehen [Angelidaki et al. 1999].

Bereits Ende der sechziger bzw. Anfang der siebziger Jahre wurden die ersten Modelle zur Beschreibung des anaeroben Abbaus veröffentlicht [Dewil et al. 2011]. Diese basierten zunächst auf einem einzigen Prozessschritt [Appels et al. 2008]. Andrews 1969, Andrews und Graef 1971 und Graef und Andrews 1974 betrachteten hierbei den Abbau von Essigsäure durch acetoklastische Methanogene als geschwindigkeitslimitierenden Schritt [Angelidaki et al. 1999; Dewil et al. 2011]. Auch die Hemmung durch Substratakkumulation wurde schon durch die Haldane-Kinetik beschrieben [Dewil et al. 2011]. Dahingegen sahen Ansätze, wie die von Gossett und Belser 1982 und Pavlostathis und Gossett 1986, die Hydrolyse als geschwindigkeitslimitierende Reaktion an. Im Laufe der Zeit wurden die Modelle immer umfangreicher und realitätsgetreuer, da der anaerobe Abbau nicht mehr durch einen einzigen Prozessschritt, sondern durch die Aneinanderreihung mehrerer Prozessschritte, umgesetzt durch verschiedene Gruppen von Mikroorganismen, beschrieben wurde. So sind in dem Modell von Hill und Barth 1977 zwei verschiedene Bakteriengruppen an drei Prozessschritten (Lösung der organischen Stoffe, Acidogenese und Methanogenese) beteiligt. Mosey 1983 verwendet hingegen eine Kette aus vier Reaktionen (Acidogenese, Acetogenese und zwei Reaktionen für die Methanogenese) [Dewil et al. 2011]. Letzteres Modell wurde schließlich durch die Unterteilung in eine Gas- und eine Flüssigphase [Rozzi et al. 1985] sowie die Einbindung der Milchsäureakkumulation [Costello et al. 1991] weiterentwickelt [Dewil et al. 2011; Lübken et al. 2010]. Ein großer Nachteil dieser Modelle bestand jedoch darin, dass sie nur für ein sehr einheitliches, homogenes Substrat galten [Dewil et al. 2011; Uhlenhut 2014]. Deshalb wurden weitere Modelle für spezifische Substrate, wie Flüssiggülle [Angelidaki et al. 1993; Hill 1982] oder Klärschlamm [Siegrist et al. 1993], entwickelt.

Im Jahr 2002 optimierten Siegrist et al. 2002 deren vorheriges Modell [Siegrist et al. 1993]. Durch eine getrennte Betrachtung von Aminosäuren und Zuckern erhöhte sich die Anzahl der Bakteriengruppen von fünf auf sechs. Als weitere Anpassung wurden beispielsweise Essig- und Propionsäure in ihre dissoziierte und undissoziierte Form aufgespalten. Um ein allgemein anwendbares Modell zu erhalten, stellten Angelidaki et al. 1999 das Substrat schließlich in Form von Kohlenhydraten, Proteinen, Lipiden und intermediären Abbauprodukten dar [Dewil et al. 2011]. Dies war das erste Modell, das auch die Simulation einer Co-Vergärung komplexer Substrate mit unterschiedlicher Zusammensetzung erlaubte. Validiert wurde dieses Modell mit Gülle und verschiedenen Co-Substraten [Angelidaki et al. 1999].

Von 1987 bis 1999 veröffentlichte die Task Group on Mathematical Modeling for Design and Operation of Biological Wastewater Treatment der International Water Association (IWA) mit den Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d und ASM3 eine Reihe an Modellen zur Simulation der Abwasserreinigung [Dewil et al. 2011; van Loosdrecht et al. 2015]. Das erste ASM-Modell beschreibt die CSB- und Stickstoffelimination in Belebtschlammsystemen. Mit dem ASM2 wurde die chemische Phosphorelimination in das Modell integriert. Das Modell wurde anschließend optimiert, u. a. um weitere Stoffgruppen und Prozesse der Phosphorelimination ergänzt, und als ASM2d bezeichnet. Das zuletzt veröffentlichte ASM3 versteht sich als überarbeitete Version des ASM1, in der einige Mängel des ASM1 korrigiert wurden [Uhlenhut 2014; van Loosdrecht et al. 2015]. Für eine detaillierte Beschreibung der ASM-Modelle wird an dieser Stelle auf Henze et al. 2002 und van Loosdrecht et al. 2015 verwiesen. Diese Entwicklungen beeinflussten auch die Simulation von anaeroben Prozessen, sodass zum Teil in beiden Bereichen ähnliche Ansätze verwendet wurden. Kurze Zeit später wurde auch die IWA Task Group on Mathematical Modeling of Anaerobic Digestion Processes gegründet. Denn aufgrund der hohen Anzahl an Modellvarianten sollte ein Ansatz entwickelt werden, in dem möglichst alle bisherigen Modellvarianten vereint werden sowie eine einheitliche Nomenklatur und Struktur geschaffen wird [Dewil et al. 2011]. Dies erfolgte mit dem Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) [Batstone et al. 2002]. Eine detaillierte Beschreibung des Modells folgt im Abschnitt 2.2.2. Seither wurde das ADM1 zahlreich angewandt oder erweitert und hat sich in der Modellierung des anaeroben Abbaus erfolgreich etabliert [Appels et al. 2008; Dewil et al. 2011].

Detailliertere Beschreibungen der Historie der Modellierung und Darstellung der einzelnen Modelle können Lübken et al. 2010, Skiadas und Lyberatos 1999 und Tomei et al. 2009 entnommen werden.

Tabelle 2.3: Zeitliche Entwicklung	; der wichtigsten	Modellansätze fü	r den anaeroben A	b-
bau bis zum ADM1				

Jahr	Autor	Substrat	Ergänzte Modellinhalte		
1969	Andrews	Essigsäure	Erstes Modell zum anaeroben Abbau, 1 Mikroorganismengruppe, 1 Prozessschritt (Methanogenese), Methanogenese geschwindigkeitsbestimmend		
1977	Hill und Barth	Gülle	2 Mikroorganismengruppen,3 Prozessschritte (Hydrolyse, Acidogeneseund Methanogenese)		
1983	Mosey	Glukose	4 Mikroorganismengruppen,4 Prozessschritte (Acidogenese,Acetogenese, 2 Reaktionen für die Methanogenese)		
1985	Rozzi et al.	Glukose	Gas- und Flüssigphase		
1986	Pavlostathis und Gossett	Klärschlamm	Hydrolyse geschwindigkeitsbestimmend		
1991	Costello et al.	Glukose	Akkumulation von Milchsäure		
1993	Siegrist et al.	Klärschlamm	5 Mikroorganismengruppen		
1999	Angelidaki et al.	Gülle und Co-Substrate	Unterteilung des Substrates in Kohlenhydrate, Proteine, Lipide und intermediäre Abbauprodukte		
2002	Siegrist et al.	Klärschlamm	6 Mikroorganismengruppen, Trennung von Aminosäuren und Zuckern, Trennung der dissoziierten und undissoziierten Form von Essig- und Propionsäure		
2002	Batstone et al.	Variabel	ADM1-Modell, 7 Mikroorganismengruppen, Desintegration		

2.2.2 Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1)

Das ADM1 ist ein strukturiertes, komplexes Modell zur Simulation von anaeroben Abbauprozessen, das von der Arbeitsgruppe Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes der International Water Association (IWA) entwickelt wurde [Batstone et al. 2002]. Dabei erlaubt es eine Reihe von Anwendungsmöglichkeiten, wie z. B. die Simulation von anaeroben Abwasserbehandlungen, Schlammfaulungen oder Biogasanlagen [Rojas et al. 2011]. Das Modell beschreibt die vier Stufen des anaeroben Abbaus und eine vorgeschaltete Desintegrationsstufe. Neben den biochemischen Reaktionen, die durch sieben Gruppen von Mikroorganismen umgesetzt werden, enthält es auch physikochemische Reaktionen sowie verschiedene Hemmfunktionen. Insgesamt ergeben sich somit 28 Prozesse, 32 Stoffgruppen und 105 kinetische und stöchiometrische Parameter [Batstone et al. 2002; Schön 2009].

Prozesse

Die Prozesse des anaeroben Abbaus werden grundsätzlich in zwei Arten unterteilt: biochemische und physikochemische Reaktionen [Biernacki 2014]. Abbildung 2.5 zeigt die Einteilung der verschiedenen Prozesse im ADM1, welche im Folgenden näher erläutert werden.



Abbildung 2.5: Prozessarten im ADM1 [übersetzte Darstellung von Schön 2009]

Biochemische Prozesse

Die biochemischen Prozesse umfassen die extrazellulären Schritte der Desintegration und der Hydrolyse sowie die intrazellulären Stufen des anaeroben Abbaus Acidogenese, Acetogenese und Methanogenese (siehe Abbildung 2.6). Der Schritt der Desintegration dient zur Spaltung des komplexen Substrates in seine Bestandteile. Hierzu gehören Kohlenhydrate, Proteine, Lipide und inerte Stoffe. Das Ausgangssubstrat wird als homogen angenommen. Im Anschluss werden diese Stoffe in der Hydrolyse zu Monosacchariden (Zucker), Aminosäuren und langkettigen Fettsäuren umgewandelt [Batstone et al. 2002]. Dieser Prozess wird zudem als geschwindigkeitsbestimmender Schritt betrachtet [Uhlenhut 2014]. Die beiden extrazellulären Prozesse beschreiben somit die Aufspaltung und den Aufschluss des Substrates zu löslichen Bestandteilen und werden mit einer Kinetik erster Ordnung beschrieben (siehe **Gleichung 2.9**) [Batstone et al. 2002].

$$\rho_j = k_{dec,j} \cdot X_i \tag{2.9}$$

 ρ_j Prozess
geschwindigkeit des Prozesses j

 $k_{dec,j}$ Zerfallsrate 1. Ordnung für den Prozess j

 X_i Partikuläre Konzentration an Biomasse des Stoffes i

Acidogene Bakterien zersetzen anschließend die Monosaccharide und Aminosäuren zu verschiedenen organischen Säuren (z. B. Propion-, Butter- oder Valeriansäure), Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid. In der Acetogenese werden diese Säuren wiederum zu Essigsäure sowie ebenfalls zu Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid abgebaut. Die Methanogenese wird schließlich durch zwei Gruppen von Mikroorganismen umgesetzt: hydrogenotrophe und acetoklastische Methanogene. Die hydrogenotrophen Methanogene verbrauchen den zuvor produzierten Wasserstoff, um Methan zu bilden. Die acetoklastischen Methanogene produzieren hingegen Methan aus Essigsäure. Als Basis für die intrazellulären Schritte dient die Substrataufnahme bzw. das Biomassewachstum nach der Monod-Kinetik basierend auf dem Michaelis-Menten-Ansatz für die Enzymkinetik (siehe **Gleichung 2.10**). Hierbei werden auch Hemmfaktoren berücksichtigt [Appels et al. 2008; Batstone et al. 2002; Schön 2009].

$$\rho_j = k_{m,i} \cdot \frac{S_i}{K_{S,j} + S_i} \cdot X_i \cdot I_1 \cdot I_2 \cdot \dots I_n \tag{2.10}$$

 $k_{m,i}$ Spezifische maximale Monod-Aufnahmegeschwindigkeit des Stoffes i

- S_i Gelöste Konzentration des Stoffes i
- $K_{S,j}$ Halbsättigungskoeffizient für den Prozess j
- I Hemmfunktion

Das Absterben der Biomasse wird durch eine Kinetik erster Ordnung beschrieben. Die abgestorbene Biomasse wird dem System zurückgeführt, indem sie der Fraktion des komplexen Substrates zugeschrieben wird [Appels et al. 2008; Batstone et al. 2002].



Abbildung 2.6: Biochemische Prozesse im ADM1 [übersetzte Darstellung von Schön 2009]

Physikochemische Prozesse

Als physikochemische Prozesse enthält das ADM1 Säure-Base-Reaktionen (Flüssig-Flüssig-Prozesse) sowie Flüssig-Gas-Transfers. Eine Feststoffausfällung ist nicht enthalten. Da neben den biochemischen Prozessen auch physikochemische Prozesse in dem Modell beschrieben werden, können auch physikochemische Effekte auf den anaeroben Abbau, z. B. durch den pH-Wert oder bestimmte Gaskonzentrationen, und entsprechende Hemmungen realisiert werden [Batstone et al. 2002]. Die kinetische Geschwindigkeit des Flüssig-GasTransfers ist wie folgt definiert (siehe Gleichung 2.11) [Schön 2009]:

$$\rho_{T,i} = k_L a_i \cdot (S_i - K_{H,i} \cdot p_i) \tag{2.11}$$

 $\rho_{T,i}$ Prozessgeschwindigkeit des Flüssig-Gas-Transfers des Stoffes i

 $k_L a_i$ Koeffizient des Gas-Flüssig-Transfers des Stoffes i

- $K_{H,i}$ Henry-Konstante des Stoffes i
- pi_i Partialdruck der Gaskomponente i

Das Ladungsgleichgewicht zur Berechnung der Wasserstoffionen-Konzentration und des pH-Wertes wird im ADM1 algebraisch bestimmt. Als Säure-Base-Gleichgewichte werden die Paare CO_2/HCO_3^- , NH_4^+/NH_3 sowie Essig-, Propion-, n-Butter-, iso-Butter-, n-Valerian- und iso-Valeriansäure sowie deren dissoziierte Formen berücksichtigt. Die Prozessgeschwindigkeit wird am Beispiel des Gleichgewichtes von CO_2/HCO_3^- gezeigt (siehe **Gleichung 2.12**) [Batstone et al. 2002].

$$\rho_{A/B,co2} = k_{A/B,co2} \cdot (S_{hco3^{-}} \cdot S_H - K_{a,co2} \cdot S_{co2})$$
(2.12)

$ ho_{A/B,co2}$	Prozess geschwindigkeit für das Säure-Base-Gleichgewicht HCO_3^-/CO_2
$k_{A/B,co2}$	Kinetischer Säure-Base-Parameter für Kohlenstoffdioxid
S_{hco3^-}	Konzentration an gelöstem Hydrogencarbonat
S_H	Konzentration an gelösten Wasserstoffionen
$K_{a,co2}$	Säure-Base-Gleichgewichtskoeffizient von Kohlenstoffdioxid
S_{co2}	Konzentration an gelöstem Kohlenstoffdioxid

Stoffgruppen

Tabelle 2.4 zeigt die gesamten dynamischen Zustandsvariablen im ADM1, die nachfolgend als Fraktionen oder Stoffgruppen bezeichnet werden. Diese werden im Modell innerhalb von Differentialgleichungen sowie algebraischen Gleichungen verwendet. Für diese Fraktionen wird zu jedem Zeitpunkt die zugehörige Konzentrationsänderung berechnet. Die Fraktionen werden in partikuläre (X_i) und lösliche Stoffe (S_i) unterteilt, wobei i für die jeweilige Komponente steht [Batstone et al. 2002]. Zu den partikulären Fraktionen gehört das komplexe Ausgangssubstrat, das mittels der Fraktion X_C (Composite) beschrieben wird. Nach dessen Spaltung entstehen die Fraktionen der drei höhermolekularen Naturstoffe Kohlenhydrate (X_{ch}) , Proteine (X_{pr}) und Lipide (X_{li}) sowie die inerten, partikulären Abbauprodukte (X_I) und inerten, löslichen Abbauprodukte (S_I) [Uhlenhut 2014]. Die partikulären Fraktionen werden ergänzt durch sieben Gruppen von Mikroorganismen, die an den biochemischen Prozessen beteiligt sind. Insgesamt wurden für die Acidogenese drei Mikroorganismengruppen implementiert, jeweils eine für den Abbau von Zucker (X_{su}) , Aminosäuren (X_{aa}) und langkettigen Fettsäuren (X_{fa}) . Darauf folgen zwei Gruppen von acetogenen Mikroorganismen, wobei eine für den Abbau von Propionsäure (X_{pro}) und eine weitere für den Abbau von Butter- und Valeriansäure (X_{c4}) zuständig ist. Für die Methanproduktion sind zwei Gruppen vorgesehen: hydrogenotrophe Methanogene (Umsetzung von Wasserstoff) (X_{h2}) und acetoklastische Methanogene (Umsetzung von Essigsäure) (X_{ac}) [Batstone et al. 2002; Uhlenhut 2014]. Die löslichen Fraktionen enthalten die wichtigsten, löslichen Abbauprodukte des anaeroben Abbaus. Näheres ist **Tabelle 2.4** zu entnehmen. Mithilfe der Säure-Base-Paare lassen sich bestimmte Fraktionen auch als Summe der Konzentrationen der einzelnen Säuren und Basen darstellen. Beispielsweise ergibt sich die Fraktion des anorganischen Kohlenstoffes (S_{ic}) als Summe des gelösten Kohlenstoffdioxides (S_{co2}) und des Hydrogencarbonates (S_{hco3}) [Batstone et al. 2002].

Unter Berücksichtigung der Ein- und Ausströme an Substrat in den bzw. aus dem Fermenter ergibt sich für die Stoffgruppen der Flüssigphase folgende Massenbilanz (siehe **Gleichung 2.13**) [Schön 2009].

$$\frac{dS_i}{dt} = m_{i,ein} - m_{i,aus} + \sum \rho_j \cdot v_{i,j}$$
(2.13)

 $m_{i,ein}$ Masseneinstrom des Stoffes i des Fermenters $m_{i,aus}$ Massenausstrom des Stoffes i des Fermenters

 $v_{i,j}$ Stöchiometrischer Koeffizient des Stoffes i und des Prozesses j

Des Weiteren sind in **Tabelle 2.5** die im ADM1 enthaltenen Gaskomponenten aufgeführt. Das produzierte Biogas wird dabei durch die Partialdrücke von Methan, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff dargestellt [Batstone et al. 2002].

Die Massenbilanz für die Stoffgruppen der Gasphase wird vergleichbar zu der Flüssigphase aufgestellt. Jedoch entfällt hier der Term der Einströme in den Fermenter (siehe **Gleichung 2.14**) [Schön 2009].

$$\frac{dG_i}{dt} = -m_{i,aus} + \rho_{T,i} \cdot \frac{V_{liq}}{V_{gas}}$$
(2.14)

- G_i Konzentration des Stoffes i in der Gasphase
- V_{liq} Volumen der Flüssigphase im Fermenter
- V_{qas} Volumen der Gasphase im Fermenter

Fraktion	Beschreibung					
Gelöste Fraktionen						
S_{su}	Monosaccharide	$kg_{CSB} m^{-3}$				
S_{aa}	Aminosäuren	$kg_{CSB} m^{-3}$				
S_{fa}	Langkettige Fettsäuren (LCFA, $> C_5$)	$kg_{CSB} m^{-3}$				
S_{va}	Valeriansäure	$kg_{CSB} m^{-3}$				
S_{bu}	Buttersäure	$kg_{CSB} m^{-3}$				
S_{pro}	Propionsäure	$kg_{CSB} m^{-3}$				
S_{ac}	Essigsäure	$kg_{CSB} m^{-3}$				
S_{h2}	Wasserstoff	$kg_{CSB}~m^{-3}$				
S_{ch4}	Methan	$kg_{CSB}\ m^{-3}$				
S_{ic}	Anorganischer Kohlenstoff	$kmol_C m^{-3}$				
S_{in}	Anorganischer Stickstoff	$kmol_N m^{-3}$				
S_I	Inerte Stoffe	$kg_{CSB} m^{-3}$				
S_{cat}	Kationen	$kmol_C m^{-3}$				
S_{an}	Anionen	$kmol_C m^{-3}$				
S_{va-}	Dissoziierte Valeriansäure	$kg_{CSB} m^{-3}$				
S_{bu-}	Dissoziierte Buttersäure	$kg_{CSB} m^{-3}$				
S_{pro-}	Dissoziierte Propionsäure	$kg_{CSB}\ m^{-3}$				
S_{ac-}	Dissoziierte Essigsäure	$kg_{CSB}\ m^{-3}$				
S_{hco3}	Hydrogencarbonat	$kmol_C m^{-3}$				
S_{nh3}	Ammoniak	$kmol_N m^{-3}$				
Partikuläre	e Fraktionen					
X_C	Partikuläre organische Stoffe	$kg_{CSB} m^{-3}$				
X_{ch}	Kohlenhydrate	$kg_{CSB} m^{-3}$				
X_{pr}	Proteine	$kg_{CSB}\ m^{-3}$				
X_{li}	Lipide	$kg_{CSB}\ m^{-3}$				
X_{su}	Acidogene Bakterien für den Abbau der Zucker	$kg_{CSB}~m^{-3}$				
X _{aa}	Acidogene Bakterien für den Abbau der Aminosäuren	$kg_{CSB} m^{-3}$				
X_{fa}	Acidogene Bakterien für den Abbau der langkettigen Fettsäuren	$kg_{CSB} m^{-3}$				
X_{c4}	Acetogene Bakterien für den Abbau der Butter- und Valeriansäure	$kg_{CSB} m^{-3}$				
X _{pro}	Acetogene Bakterien für den Abbau der Propionsäure	$kg_{CSB} m^{-3}$				
X_{ac}	Methanogene acetoklastische Bakterien für den Abbau von Essigsäure	$kg_{CSB} m^{-3}$				
X_{h2}	Methanogene hydrogenotrophe Bakterien für die Umsetzung von Wasserstoff	$kg_{CSB} m^{-3}$				
X_I	Inerte organische Stoffe	$kg_{CSB} m^{-3}$				

Tabelle 2.4: Gelöste und partikuläre Stoffgruppen des ADM1 [Rojas et al. 2011]

Fraktion	Fraktion Beschreibung			
pi_{Sch4}	Partialdruck von Methan	bar		
pi_{Sco2}	Partialdruck von Kohlenstoffdioxid	bar		
pi_{Sh2}	Partialdruck von Wasserstoff	bar		
p_{Total}	Gesamtdruck im Fermenter	bar		

 Tabelle 2.5: Gasförmige Stoffgruppen des ADM1 [Rojas et al. 2011]

Einheiten

Als Basiseinheit für die Fraktionen im Modell dient der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB) in $\frac{kg_{CSB}}{m^3}$, da sich dieser als wichtige Messgröße zur Charakterisierung von Abwasser etabliert hat. Fraktionen, die keinen CSB enthalten, wie beispielsweise anorganischer Kohlenstoff oder anorganischer Stickstoff, werden mit molbasierten Einheiten ($\frac{kmol}{m^3}$) beschrieben [Batstone et al. 2002].

Inhibition

Das ADM1 berücksichtigt mehrere Hemmungen, die üblicherweise bei anaeroben Vergärungen auftreten können. Hierzu gehören Hemmungen durch den pH-Wert, Wasserstoff, Ammoniak und limitierten anorganischen Stickstoff. Die pH-Wert-Inhibition $(I_{pH,i})$ wurde für alle Bakteriengruppen mittels empirischer Gleichungen implementiert. Dahingegen werden die Wasserstoff- $(I_{h2,i})$ und Ammoniak-Inhibition (I_{nh3}) durch nicht-kompetitive Funktionen dargestellt. Jedoch werden durch Wasserstoff lediglich die acetogenen Bakterien sowie durch Ammoniak die acetoklastischen Methanogene gehemmt. Des Weiteren ist bei allen Bakterien eine wachstumsbegrenzende Funktion bei limitierter Verfügbarkeit an anorganischen Stickstoff enthalten. Hinzu kommt ein Konkurrenzverhalten bei dem Abbau von Butter- und Valeriansäure, da beide Säuren von derselben Bakteriengruppe als Substrate verwendet werden. Mithilfe der folgenden **Gleichungen 2.15** bis **2.20** werden die genannten Hemmungen im ADM1 dargestellt [Batstone et al. 2002].

$$I_{nh3} = \frac{K_{I,nh3}}{K_{I,nh3} + S_{nh3}} \tag{2.15}$$

$$I_{h2,i} = \frac{K_{I,h2,i}}{K_{I,h2,i} + S_{h2}} \tag{2.16}$$

$$I_{in,lim} = \frac{S_{in}}{S_{in} + K_{S,in}} \tag{2.17}$$

$$I_{pH,i} = \frac{K_{I,H,i}{}^{n}}{K_{I,H,i}{}^{n} + S_{H}{}^{n}}$$
(2.18)

I_{nh3}	Hemmfunktion für Ammoniak
$K_{I,nh3}$	Hemmkoeffizient für Ammoniak
S_{nh3}	Konzentration an gelöstem Ammoniak
$I_{h2,i}$	Hemmfunktion für Wasserstoff und den Stoff i
$K_{I,h2,i}$	Hemmkoeffizient für Wasserstoff und den Stoff i
S_{h2}	Konzentration an gelöstem Wasserstoff
$I_{in,lim}$	Hemmfunktion für die limitierte Verfügbarkeit an anorganischem Stickstoff
S_{in}	Konzentration an gelöstem anorganischen Stickstoff
$K_{S,in}$	Halbsättigungskoeffizient für den anorganischen Stickstoff
$I_{pH,i}$	Hemmfunktion für den pH-Wert und den Stoff i
$K_{I,H,i}$	Hemmkoeffizient für den pH-Wert und den Stoff i
S_H	Konzentration an gelösten Wasserstoffionen

 mit

$$n = \frac{3}{pH_{UL,i} - pH_{LL,i}}$$
(2.19)

$$K_{I,H,i} = 10^{-\frac{pH_{UL,i} + pH_{LL,i}}{2}}$$
(2.20)

 $pH_{UL,i}$ Obere Grenze des pH-Wertes für die Bakteriengruppe i

 $pH_{LL,i}$ Untere Grenze des pH-Wertes für die Bakteriengruppe i

Petersen-Matrix

Sämtliche Kinetik und Stöchiometrie des ADM1 werden in Form einer Matrix, der sogenannten Petersen-Matrix [Petersen 1965], übersichtlich dargestellt. Der schematische Aufbau wird in **Abbildung 2.7** gezeigt. In der Matrix besitzt jede Stoffgruppe eine Spalte. Dabei steht S in der Abbildung für lösliche und X für partikuläre Stoffgruppen. Jeder Prozess im ADM1 wird durch eine Zeile dargestellt. Die Kinetik eines Prozesses wird als Prozessgeschwindigkeit ρ_j bezeichnet und befindet sich jeweils in der rechten Spalte der Matrix. Die übrigen Felder der Matrix enthalten die stöchiometrischen Koeffizienten $v_{i,j}$ (siehe rote Umrahmung). Jede Stoffgruppe besitzt pro Prozess einen stöchiometrischen Koeffizienten oder eine Null, falls diese Fraktion nicht an dem Prozess beteiligt ist. Positive stöchiometrische Koeffizienten stellen eine Zunahme der Stoffgruppenkonzentration durch den jeweiligen Prozess dar, negative stöchiometrische Koeffizienten hingegen eine Abnahme. So ergibt sich die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit r_i einer Stoffgruppe i als Summe der Prozessgeschwindigkeiten jeweils multipliziert mit den zugehörigen stöchiometrischen Koeffizienten (siehe Gleichung 2.21) [Uhlenhut 2014].

$$r_i = \Sigma \ \rho_j \cdot v_{i,j} \tag{2.21}$$

	Stoffgruppen							Prozessgeschwindigkeit	
	S ₁	S ₂		Sn	X ₁	X ₂		X _m	ρ
	V _{1,1}	0	0	0	0	V6,1	0	0	ρ ₁
	0	0	v _{2,3}	0	V5,2	0	V7,2	0	ρ ₂
	0	0	0	0	V5,3	0	0	V8,3	
se	0	0	0	V _{3,4}	0	V _{6,4}	0	0	
ozes	V _{1,5}	0	0	0	0	0	V7,5	V8,5	
Pro	0	0	0	0	0	0	V7,6	0	
	0	0	0	V3,7	0	0	0	V8,7	
	V _{1,8}	0	0	0	0	0	0	0	V
	0	0	V3,9	0	V5,9	0	0	0	ρ ₉

Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau der Petersen-Matrix [bearbeitete Darstellung von Uhlenhut 2014]

2.2.3 ADM1xp-Modell

Im Laufe der letzten beiden Jahrzehnte wurden viele verschiedene Modifikationen an dem ADM1 vorgenommen. Das ADM1xp [Wett et al. 2006] stellt eine solche Modifikation dar. Es wurde u. a. vom ifak (Institut für Automation und Kommunikation e. V. Magdeburg) in die Simulationssoftware SIMBA[®] implementiert und bereits in zahlreichen Anwendungen für die Simulation von Biogasanlagen verwendet. Dieses Modell enthält eine neue Stoffgruppe für die partikulären Zerfallsprodukte der Biomasse (X_P) , die durch den Ausbeute-Faktor f_P gebildet wird, und eine angepasste Prozessstöchiometrie. Die Anzahl und Kinetik der Prozesse bleibt jedoch unverändert. Durch diese geringen Anpassungen wird die abgestorbene Biomasse nicht direkt der Composite-Fraktion X_C zugeführt, wie es bei dem ADM1 der Fall ist, sondern teilweise auf die Fraktionen der Kohlenhydrate X_{ch} , Proteine X_{pr} und Lipide X_{li} verteilt. Der übrige Teil verbleibt inaktiv in der X_P -Fraktion [Biernacki 2014; Satpathy et al. 2016; Wett et al. 2006]. Zuvor wurde in dem ADM1 die Erzeugung von Zerfallsprodukten aus der abgestorbenen Biomasse innerhalb der Desintegration der Composite-Fraktion X_C beschrieben. Durch das ADM1xp wird zwischen den inerten Stoffen, die bereits in dem Ausgangssubstrat enthalten sind, und den biologisch nicht weiter abbaubaren Stoffen, die bei dem Abbau der abgestorbenen Biomasse entstehen (X_P) , unterschieden. Ein weiterer Vorteil liegt in der Einbeziehung der Nährstoffmineralisierung. Der Stickstoffkreislauf ist somit nachvollziehbar und erlaubt verlässlichere Vorhersagen als im ursprünglichen Modell [Koch et al. 2010; Wett et al. 2006].

2.3 Regelung von Biogasanlagen

Eine Biogasanlage ist ein System, dessen Ausgangsströme durch die Eingangsströme beeinflusst werden können. Daher ist die Regelung eines solchen Systems möglich. **Abbildung 2.8** beschreibt die Grundstruktur eines Regelkreises. Die Regelstrecke bezeichnet das System, also die Biogasanlage bzw. den anaeroben Abbauprozess. Der Regler ist das mathematische Modell, mit dem das System beeinflusst wird. Dieser hat zum Ziel, die Regelabweichung e(t), welche die Differenz zwischen der Regelgröße y(t) und der Führungsgröße w(t) beschreibt, zu minimieren. Die Regelgröße bezeichnet dabei die Größe, die von dem System beeinflusst werden soll, und die Führungsgröße den Sollwert, also den gewünschten Wert, den die Regelgröße im Idealfall annehmen soll. Dies erfolgt durch eine Anpassung der Stellgröße u(t) durch den Regler. Durch die Messung und Rückführung der Regelgröße entsteht ein geschlossener Regelkreis. Darüber hinaus können eine oder mehrere Störgrößen d(t) das Regelergebnis negativ beeinflussen. Bei bekannter Störgröße kann diesem Effekt entgegengewirkt werden [Martens 2019; Zacher 2000].



Abbildung 2.8: Grundstruktur eines Regelkreises [Martens 2019]

Bezogen auf den Prozess einer Biogasanlage kommen als Regelgröße viele verschiedene messbare Parameter in Frage. Üblicherweise wird jedoch die produzierte Biogas- oder Methanmenge betrachtet. Als Stellgröße, welche die Produktion beeinflusst, kann somit beispielsweise die Fütterung (Art und Menge der Substrate sowie Zeitpunkt der Fütterung) verwendet werden. Für die Führungsgröße wird eine Gasmenge festgelegt, die produziert werden soll. Diese kann je nach betrachtetem Anwendungsgebiet konstant bleiben oder variieren. Bei der anaeroben Vergärung können viele verschiedene Störgrößen den Prozess negativ beeinflussen. Hierzu gehören beispielsweise Inhibitoren, die dem Prozess entweder extern über die Fütterung zugeführt werden oder erst intern während des Abbauprozesses entstehen. Weitere Störgrößen stellen Schwankungen der Substratzusammensetzung oder der Fermentertemperatur, beispielsweise durch äußere Bedingungen, dar [Martens 2019; Zacher 2000].

2.3.1 PID-Regler

Als Regler können verschiedene mathematische Modelle eingesetzt werden. Da in diesem Forschungsansatz mit einem PID-Regler gearbeitet wurde, wird im Folgenden nur diese Reglerart näher erläutert.

In der Regelungstechnik ist der PID-Regler aufgrund seiner Einfachheit und Wirksamkeit einer der am häufigsten angewandten Regler. Ein PID-Regler ist ein linearer Regler und setzt sich aus einem P-, I- und D-Glied zusammen (siehe **Gleichungen 2.22** bis **2.28**). PID steht dabei für den Proportional-, Integral- und Differenzial-Anteil. Die Höhe des P-Anteils ist proportional abhängig von der aktuellen Regelabweichung. Der I-Anteil wächst hingegen mit der sich integrierenden Regeldifferenz, d. h. einschließlich der vergangenen Regelabweichungen. Darüber hinaus korrigiert der D-Anteil die Führungsgröße entsprechend der Steigung der Regeldifferenz. Die Stärke der einzelnen Anteile wird durch den Proportionalbeiwert K_P , den Integrierbeiwert K_I und den Differenzierbeiwert K_D angegeben. Die beiden Letzteren lassen sich auch durch eine Verknüpfung des Proportionalbeiwertes mit der Nachstellzeit T_n bzw. der Vorhaltezeit T_v beschreiben. Durch eine unterschiedliche Kombination der einzelnen Anteile lassen sich verschiedene Reglertypen erzeugen. Es ergibt sich zum Beispiel ein PI-Regler, wenn der D-Anteil Null entspricht [Dochain 2008; Tejado et al. 2019; Zacher 2000].

P-Anteil:
$$y(t) = K_P \cdot e(t)$$
 (2.22)

I-Anteil:
$$y(t) = K_I \cdot \int_0^t e(\tau) d\tau$$
 (2.23)

D-Anteil:
$$y(t) = K_D \cdot \frac{de(t)}{dt}$$
 (2.24)

PID-Regler:
$$y(t) = K_P \cdot e(t) + K_I \cdot \int_0^t e(\tau) d\tau + K_D \cdot \frac{de(t)}{dt}$$
 (2.25)

bzw.

PID-Regler:
$$y(t) = K_P \cdot (e(t) + \frac{1}{T_n} \cdot \int_0^t e(\tau) d\tau + T_v \cdot \frac{de(t)}{dt})$$
 (2.26)

 mit

$$K_I = \frac{K_P}{T_r} \tag{2.27}$$

$$K_D = K_P \cdot T_v \tag{2.28}$$

2.3.2 Stand der Wissenschaft und Technik

Die flexible Fütterung von Biogasanlagen ist ein kontrovers diskutiertes Thema in der Wissenschaft. Zur Beurteilung der flexiblen Fütterung im Labormaßstab wurden bereits einige Laboruntersuchungen veröffentlicht. Viele Autoren variierten zunächst nur schrittweise die organische Raumbelastung. Dabei wurden vor allem der Einfluss hoher organischer Raumbelastungen auf die Prozessstabilität sowie die Biogas- und Methanproduktion überprüft [Comino et al. 2010; Cornell et al. 2012; Hutnân et al. 2010; Kampmann et al. 2014; Lindorfer et al. 2008; Nagao et al. 2012; Wall et al. 2014; Zealand et al. 2017]. Daneben beschäftigten sich andere Autoren mit dem Einfluss der Fütterungsfrequenzen [Conklin et al. 2006; de Vrieze et al. 2013; Lv et al. 2014; Manser et al. 2015; Mulat et al. 2016; Piao et al. 2018; Saracevic et al. 2019; Svensson et al. 2018]. Auch der Einsatz von schnell abbaubaren Substraten zur Erhöhung der Flexibilität wurde analysiert [Maurus et al. 2020]. Fütterungsversuche, die einer vollflexiblen Betriebsweise entsprechen, liegen hingegen nur begrenzt vor [Laperrière et al. 2017; Linke et al. 2015; Mauky et al. 2015; Mauky et al. 2017; Mauky 2018]. Des Weiteren kamen hierfür kaum Industrieanlagen zum Einsatz [Mauky et al. 2017]. Da Industrieanlagen vor allem ein anderes Durchmischungsverhalten aufweisen als Laboranlagen, ist auch eine Überprüfung des flexiblen Betriebes im Industriemaßstab erforderlich.

Schließlich wurden einige Ansätze zur modellbasierten Regelung der Substratzufuhr entwickelt [Gaida et al. 2017; Mauky et al. 2016]. Bei diesen wurden verschiedene Modelle (z. B. ADM1, modifiziertes Hill-Modell) und auch verschiedene Regler, wie einfache On-/Off-Regler, PID-Regler, modellprädiktive Regler (MPC) sowie auch Fuzzy-Regler und künstliche, neuronale Netzwerke (ANN) angewandt [Gaida et al. 2017]. Viele dieser Ansätze nutzen hierbei die Regelung der Substratzufuhr lediglich, um im kontinuierlichen Betrieb die Prozessstabilität zu erhöhen, die Biogasproduktion zu maximieren oder den Energieverbrauch zu minimieren, sodass die Führungsgröße, der Sollwert, konstant bleibt. Alvarez-Ramirez et al. 2002 und Haugen et al. 2013 setzten hierfür jeweils einen PI-Regler ein, der allerdings in Verbindung mit deutlich einfacheren Modellen als dem ADM1, wie z. B. dem Hill-Modell, genutzt wurde. Wolf et al. 2009 verwendeten hingegen das komplexe ADM1 mit einem genetischen Algorithmus (GA) und der Partikelschwarmoptimierung (PSO). Jedoch wird auch hier die Substratzufuhr durch eine Regelung optimiert, um die Prozessstabilität und Prozessleistung zu erhöhen, nicht aber, um eine flexible Produktion zu ermöglichen. Andere Autoren beschreiben den Einsatz eines PI- bzw. PID-Reglers zur Optimierung der Wasserstoffkonzentration [Franke et al. 2008] oder der Temperatur des zugeführten Substrates [Antonelli et al. 2003; Martens 2019]. Daneben wurde auch die Fuzzy-Logik mehrfach zur Optimierung der Prozessstabilität eingesetzt [Argyropoulos 2013; Gehring et al. 2009]. Abu Qdais et al. 2010 maximierten den Methangehalt mithilfe eines ANN. Auch ein MPC-Regler wurde bereits zur Optimierung der Wirtschaftlichkeit eingesetzt [Gaida 2014].

Simulationen zur bedarfsorientierten Stromproduktion sind ebenfalls in der Literatur verfügbar. Dabei handelt es sich jedoch nur um eine flexible Stromerzeugung durch BHKW, die mit unterschiedlichen Szenarien betrieben werden, und nicht um eine flexible Biogasproduktion [Grim et al. 2015]. Martens 2019 passte zwar die Fütterung modellunterstützt an eine bedarfsgerechte Biogasproduktion an, dabei kam jedoch keine Regelung zum Einsatz. Stattdessen wurde bei einer Änderung der gewünschten Gasproduktion das zuvor kalibrierte Modell genutzt, um verschiedene hinterlegte Fütterungsstrategien zu simulieren und die am besten passende Strategie auszuwählen.

Die Anzahl der Veröffentlichungen, die sich mit der flexiblen Biogasproduktion durch eine modellbasierte Regelung der Fütterung von Biogasanlagen beschäftigt, ist sehr gering. Überwiegend wurden dafür stark vereinfachte Modelle verwendet, wodurch die Modelle an Realitätsnähe verlieren [Gaida et al. 2017]. Gaida et al. 2017 bestätigen, dass für die Regelung von Biogasanlagen noch weiterer Forschungsbedarf besteht. Wahmkow und Knape 2013 entwickelten ein ANN für die Regelung der Substratzufuhr. Hierfür wird jedoch im Voraus eine große Menge an Daten mit hoher Genauigkeit der betrachteten Biogasanlage benötigt. Zudem ist das daraus entwickelte ANN nicht allgemeingültig [Martens 2019]. Der zweite bereits veröffentlichte Ansatz verwendet einen MPC-Regler und ein modifiziertes, vereinfachtes ADM1-Modell [Mauky et al. 2016]. Ein MPC-Regler ist wesentlich komplexer als ein PID-Regler. Dafür wird auch eine deutlich längere Rechenzeit benötigt. Er bietet den Vorteil, dass die Nicht-Linearitäten des Biogasprozesses berücksichtigt werden. Kürzlich veröffentlicht wurde der Ansatz von Raeyatdoost et al. 2020, bei dem ein modifizierter PI-Regler sowie das ADM1da-Modell, das ähnlich komplex ist wie das ADM1xp, zur Anwendung kamen. Jedoch wurden hier Szenarien mit einer blockweisen Pulsfütterung über mehrere Stunden berechnet, sodass der Gasspeicher einen bestimmten Füllstand erreichte.

Ein Fütterungsmanagement auf Basis des ADM1-Modells und eines PID-Reglers, das eine vollflexible Biogasproduktion zur Deckung eines Residuallastprofils ermöglicht, wurde bislang nicht veröffentlicht.

2.4 Bedeutung des EEG für den Biogassektor

Besonders die Entwicklungen des Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG) haben in den letzten Jahren dazu geführt, dass der flexible Betrieb von Biogasanlagen intensiv erforscht wurde.

Das EEG ist ein deutsches Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien aus dem Jahr 2000, welches ständig an sich ändernde Rahmenbedingungen in Form von Novellen angepasst wird [Martens 2019]. Durch die garantierte Einspeisevergütung für erzeugten Strom aus erneuerbaren Energien wurde erstmals ein starker Ausbau der Biogasanlagen in Deutschland erzielt (siehe **Abbildung 2.9**) [Hahn et al. 2014]. So hat sich der Biogasanlagenbestand von etwa 1000 Anlagen im Jahr 2000 bis zum Jahr 2017 auf das Achtfache erhöht [Weinrich 2017].



Abbildung 2.9: Die Grundzüge des EEG und dessen Einfluss auf die Entwicklung des Zubaus von Biogasanlagen [FNR 2018]

Eine solche Vergütung für die Grundlastproduktion wurde für das Jahr der Inbetriebnahme sowie für weitere 20 Jahre zu einem festen Satz garantiert [Hahn et al. 2014]. Die Novellierung ab dem EEG 2012 machte hingegen den Zubau weiterer, vor allem kontinuierlich betriebener Biogasanlagen weniger attraktiv. So wurde mit dem EEG 2012 bereits die hohe Vergütung für den Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen und innovativer Anlagentechnik abgeschafft. Darüber hinaus entfiel 2014 die einsatzstoffbezogene Vergütung vollständig. Lediglich Güllekleinanlagen und Abfallvergärungsanlagen profitieren seitdem noch von der Vergütung aus 2012. Stattdessen wurde der flexible Betrieb von Anlagen zunehmend gefördert. Beispielsweise erhalten Anlagen mit einer Biogasaufbereitung zur Einspeisung in das Erdgasnetz (Biomethan) sowie der Teilnahme an der Direktvermarktung (Flexibilitäts- und Marktprämie) eine erhöhte Förderung [Weinrich 2017]. Die Flexibilitätsprämie, kurz Flexprämie, wurde ins Leben gerufen, um Biogasanlagen zur bedarfsorientierten Gasproduktion und Direktvermarktung zu befähigen und damit eine zukünftige Technologie zur Deckung der Residuallast zu sichern [Rohrig et al. 2011]. Dabei soll die Flexprämie den wesentlichen Beitrag zur Deckung der nötigen Kapitalkosten leisten. Sie fördert bis zu einer gesamten Leistung von 1.350 MW. Sobald dieser Wert erreicht ist, werden weitere Kapitalkosten nicht mehr durch die Flexprämie gefördert. An die geförderten Anlagenbetreiber wird die Prämie zehn Jahre lang ausgezahlt, aber höchstens so lange, wie der EEG-Vergütungsanspruch besteht. Sofern die installierte Leistung nicht mehr als das Doppelte der Zusatzleistung P_Z beträgt, berechnet sich die jährliche Flex
prämie durch Multiplikation der Zusatzleistung mit 130 $\frac{EUR}{kW}$
(siehe Gleichung 2.29) [Welteke-Fabricius 2015].

$$Flexpr\ddot{a}mie = P_Z \cdot 130 \ \frac{EUR}{kW}$$
(2.29)

Dabei entspricht die Zusatzleistung der maximal möglichen Einspeiseleistung P_I abzüglich der 1,1-fachen Bemessungsleistung P_B (siehe **Gleichungen 2.30** und **2.31**) [Welteke-Fabricius 2015].

$$P_Z = P_I - (P_B \cdot 1, 1) \tag{2.30}$$

mit

$$P_B = \frac{Jahresarbeit}{Jahresstunden} \tag{2.31}$$

Für den Anspruch auf die genannten Prämien ist die zusätzliche Installation von mindestens 20 % der bereits installierten Leistung erforderlich [Hahn et al. 2014]. Anlagenbetreiber, welche die Flexprämie beziehen, sind verpflichtet, ihren Strom direkt zu vermarkten und haben Anspruch auf die Marktprämie. Sie dient dazu, die Differenz zwischen dem Börsenpreis und der EEG-Vergütung der Anlage auszugleichen, falls der an der Börse erreichbare Verkaufspreis unterhalb der EEG-Vergütung liegt [Welteke-Fabricius 2015]. Bei der Ermittlung der Marktprämie werden außerdem die zusätzlichen Aufwendungen der Direktvermarktung, wie Marktzugang, Abrechnungen und IT-Infrastruktur, berücksichtigt [Schäfer-Stradowsky et al. 2015; Welteke-Fabricius 2015]. Mit der EEG-Novelle im Jahr 2014 wurde zusätzlich die verpflichtende Direktvermarktung und Flexibilisierung von Neuanlagen implementiert, die durch den Flexibilitätszuschlag finanziell gefördert werden [Holzhammer et al. 2017].

Mit dem Prinzip der Direktvermarktung wird zudem ausgenutzt, dass sich die Höhe der Residuallast direkt im Strompreis abbildet. Damit wird das Ziel verfolgt, dass der Strom zu Zeiten hoher Preise eingespeist wird, sodass einerseits der Bedarf gedeckt wird und andererseits die Biogasanlagenbetreiber von höheren Erlösen profitieren. Seit 2017 bietet das EEG den Biogasanlagenbetreibern mit der optionalen Vergütungsverlängerung um zehn Jahre eine langfristige Perspektive an. Das EEG 2017 sieht allerdings auch eine grundlegende Änderung der bisherigen Förderung vor. Denn seit dieser Novelle existiert keine gesetzlich festgelegte Vergütung mehr. Stattdessen wird einmal jährlich eine bestimmte Biogasleistung ausgeschrieben. Die günstigsten Bieter erhalten die Vergütung sowie weiterhin den Zuschlag durch die Markt- und Flexprämie [FNR 2018].

Somit wird der zukünftige Anwendungsbereich der Biogastechnologie gezielt auf eine flexible Produktion aus biogenen Rest- und Abfallstoffen gelenkt [Weinrich 2017].

2.5 Flexibilisierungskonzepte für Biogasanlagen

Für die Flexibilisierung von Biogasanlagen bestehen verschiedene Konzepte, die an unterschiedlichen Punkten der Konversionskette vom Einsatzstoff bis hin zur Strom- und Wärmeproduktion eingreifen. **Abbildung 2.10** zeigt neben der alleinigen Speicherung von Biogas die wesentlichen Ansatzpunkte für die Flexibilisierung. Hierzu gehören Konzepte wie Fütterungsmanagement, Desintegrationsverfahren oder weitere angepasste Anlagenkonfigurationen. Im Folgenden werden die nach dem heutigen Stand der Technik bereits üblichen Konzepte sowie die derzeit in der Forschung befindlichen Ansätze beschrieben [Holzhammer et al. 2016; Trommler et al. 2016].



Abbildung 2.10: Ansätze für die Flexibilisierung von Biogasanlagen [Trommler et al. 2016]

2.5.1 Lokale Biogasspeicherung

In der Regel sind Biogasanlagen bereits mit einem internen Gasspeicher ausgestattet, der es ermöglicht, kurzfristige Unregelmäßigkeiten in der Gasproduktion oder Ausfälle zu überbrücken. Für einen flexiblen Betrieb der Anlage wären jedoch weitaus größere Gasspeicher erforderlich, um die regelmäßig entstehenden größeren Zeiträume, in denen kein Gas verbraucht wird, überbrücken zu können. Für eine solche lokale Biogasspeicherung sind zum einen behältergebundene Speicher und zum anderen externe Speicher geeignet. Behältergebundene Speicher sind auf Fermentern oder Gärrestlagern installiert [Ortwein et al. 2014]. Externe Speicher werden häufig als Kugel- oder Kissenformen umgesetzt [Prestel 2017]. Solche Speicher besitzen eine mehrstündige Speicherkapazität, die jedoch durch Behälterdurchmesser, Gasspeicherformen sowie genehmigungsrechtliche Grenzen limitiert ist [Ortwein et al. 2014]. Am häufigsten werden Einzelschichtspeicher oder Doppelmembran-Tragluftspeicher verwendet, die unter keinem oder nur geringem Druck stehen und ein Volumen von über 16.000 m^3 besitzen können [Hahn et al. 2014; Holzhammer et al. 2013]. Insgesamt ist so die maximale Speicherkapazität bei den meisten Biogasanlagen auf vier bis acht Stunden limitiert. Im Zuge der Flexibilisierung und Direktvermarktung ist hierbei die Kenntnis des Füllstandes von größerer Bedeutung als bei der Grundlastfahrweise, da durch das genaue Einhalten von vertraglich festgelegten Fahrplänen an der Börse hohe Zusatzerlöse erzielt werden können. Sollte ein Fahrplan hingegen

nicht eingehalten werden, entstehen Zusatzkosten, da der Händler Ausgleichsenergie beziehen muss [Holzhammer et al. 2013].

Darüber hinaus können größere Speicher zu erhöhten Methanemissionen führen, die sich sowohl auf die Ökobilanz der Anlage als auch auf die Wirtschaftlichkeit negativ auswirken [Hahn 2015]. Denn die verwendeten Gasspeicherfolien, für die häufig das Material Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) verwendet wird, zeigen eine gewisse Gasdiffusion auf. Die Höhe der Methanpermeationsrate dieser EPDM-Folien ist dabei stark abhängig von der Dicke der Folie. So besitzt beispielsweise eine 2,0 mm starke Folie eine durchschnittliche Permeationsrate von 688 $\frac{m^3}{m^2 \cdot d \cdot bar}$. Zusätzliche Gasspeicherkapazitäten für die zunehmende Flexibilisierung von Biogasanlagen werden somit unmittelbar zu einer Erhöhung der Treibhausgas-Emissionen führen [Holzhammer et al. 2014].

Zurzeit entwickelt das Karlsruher Institut für Technologie im Rahmen des Projektes *Textile Biogasspeicher* Hochleistungsdächer zur Erhöhung der Kapazität der Fermenterabdeckungen um den Faktor drei. Hierfür werden neue Material- und Strukturkonzepte erarbeitet und untersucht. Mithilfe der Erhöhung der Speicherkapazität soll eine bedarfsgerechte Strombereitstellung ohne Eingriff in den Gaserzeugungsprozess ermöglicht werden [Austinat 2017].

2.5.2 Dezentrale Biogasspeicherung

Durch Nutzung des Erdgasnetzes oder von Kavernenspeichern kann das erzeugte Biogas auch dezentral gespeichert werden. Für die Einspeisung von Biomethan sind jedoch die technischen Anforderungen an die Gasqualität zu berücksichtigen, die eine an die Biogasanlage anschließende Gasaufbereitung erforderlich machen [Holzhammer et al. 2014; Ortwein et al. 2014]. Mithilfe der Gasaufbereitung werden einige Komponenten des Rohbiogases, wie Kohlenstoffdioxid, Wasser oder Schwefelwasserstoff, entfernt. Hierzu eignen sich verschiedene physikalische und chemische Prozesse, die häufig auf den Trennverfahren der Absorption und Adsorption beruhen. Nachdem das gereinigte Biogas auf den erforderlichen Netzdruck komprimiert und odoriert wurde, kann es in das Erdgasnetz eingespeist werden [Hahn et al. 2014]. Die dezentrale Speicherung bietet dabei die Vorteile einer nahezu unbegrenzten Speicherkapazität sowie einer Entkopplung von Gasproduktions- und Verstromungsort [Adler et al. 2014; Ortwein et al. 2014]. Doch auch die abgetrennten Abgase besitzen noch Methangehalte zwischen 0,1 und 5 Vol.-%. Aufgrund der Limitierung der Abgase auf einen Methangehalt von höchstens 0,2 Vol.-% ist häufig eine thermische oder katalytische Oxidation erforderlich, um den Methangehalt zu reduzieren [Hahn et al. 2014]. Die Wirtschaftlichkeit einer solchen Anlage ist stark abhängig von gesetzlichen Regelungen, wie beispielsweise der BioKraftQuote, der EEG-Förderung und der Gasnetzzugangsverordnung (GasNZV) [Adler et al. 2014]. Der zusätzliche Aufwand durch Gasaufbereitung und Netzanschluss ist daher unter aktuellen Marktbedingungen nur bei einer ausreichend großen Anlagenkapazität und einer geringen Entfernung zu einer öffentlichen Gasleitung von bestenfalls weniger als 1 km und maximal 10 km wirtschaftlich tragfähig [Hahn 2015].

2.5.3 Sektorkopplung (Power-to-Gas und Power-to-Heat)

Eine weitere technische Möglichkeit zur Steigerung eines flexiblen Betriebes liegt in der Sektorkopplung, bei der die Sektoren Strom, Wärme und Gas miteinander verknüpft werden. Sie wird dazu verwendet, überschüssigen Strom in andere Sektoren zu verschieben. Solcher Überschussstrom bzw. solch eine negative Residuallast bezeichnet Strommengen, die zwar produziert, beispielsweise durch Wind- oder Solarenergie, aber nicht mehr vom Stromnetz aufgenommen werden könnten. Die Überführung von Überschussstrom in Gase (Wasserstoff oder Methan) wird als Power-to-Gas (PtG) bezeichnet, die Überführung in Wärme hingegen als Power-to-Heat (PtH) [Trommler et al. 2016]. Bei der Kopplung einer Biogasanlage mit einem PtG-System wird überschüssiger Strom aus dem Netz verwendet, um in einem Elektrolyseur Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff zu spalten (siehe Abbildung 2.11). Der gewonnene Wasserstoff kann anschließend entweder in einer biologischen Methanisierung mithilfe von Mikroorganismen oder in einem katalytischen Sabatier-Prozess zusammen mit Kohlenstoffdioxid zu Methan umgesetzt werden. Das hierfür erforderliche Kohlenstoffdioxid stammt aus einer Biogasanlage, in der es als Gasbestandteil des Biogases anfällt. Durch eine dem Fermenter nachgeschaltete Gasaufbereitung kann das Biomethan in das Erdgasnetz eingespeist werden. Im Vergleich zu einer üblichen Biogasanlage mit Gasaufbereitung wird demnach die Anlage um einen Methanisierungsfermenter und einen Elektrolyseur ergänzt. Eine zusätzlich eingebaute Gaspermeationsmembran ermöglicht die Abtrennung und Rückführung der nicht methanisierten Eduktgase [Heidrich 2015; Neumann et al. 2014]. Die Kombination von Biogas- und PtG-Anlage wurde bereits im e-Gas-Projekt am Standort Werlte durch die Audi AG und die EWE NETZ umgesetzt. Seit 2013 wird dort die Abfallbiogasanlage genutzt, um synthetisches Erdgas herzustellen. Ziel ist es, überschüssigen regenerativen Wind- und Solarstrom in Erdgas (e-Gas) umzuwandeln und einzuspeisen. Für die Bereitstellung der für die Methanisierung erforderlichen CO_2 -Mengen dient eine Biogasaufbereitungsanlage mit Aminwäsche. Das Biomethan wird anschließend in das Erdgasnetz eingespeist und kann als Kraftstoff verwendet werden. Die Anlage war zudem Bestandteil des Forschungsprojektes *WOMBAT*, das an der Optimierung eines solchen Verbundes von Biogas- und PtG-Anlage forschte [Kurt et al. 2014; Trost und Jentsch 2016].



Abbildung 2.11: Anlagenkonzept von Power-to-Gas in Kombination mit einer Biogasanlage [Heidrich 2015]

Ahnliche Konzepte wurden auch von weiteren Institutionen, wie beispielsweise vom Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung in Stuttgart, untersucht [Sterner et al. 2010]. Im Rahmen des Projektes BioPower2Gas wurde eine solche Demonstrationsanlage in Allendorf (Eder) in Betrieb genommen [Heidrich et al. 2017]. Derzeit führt die Hochschule Emden/Leer mit weiteren 17 Partnern im Rahmen des Power-to-Flex-Projektes eine Machbarkeitsstudie zu PtG-Anlagen bei Biogasanlagen durch. Anschließend sollen Pilotanlagen entwickelt und realisiert werden. Daneben wird auch das Konzept Powerto-Liquid betrachtet, bei dem flüssige Kraftstoffe, wie Methanol, bereitgestellt werden [Power-to-Flex 2019]. Das Fraunhofer-Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik (IWES) forscht bereits an der Direktmethanisierung von Biogas ohne vorherige CO_2 -Abtrennung im Technikumsmaßstab einer $50 - kW_{el}$ -PtG-Anlage im Hessischen Biogasforschungszentrum. Der Bau dieser Anlage in Kombination mit der bereits vorhandenen Versuchsbiogasanlage in Bad Hersfeld wurde im Sommer 2017 fertiggestellt. Darauf folgte ein wissenschaftlich begleiteter und ausgewerteter Testbetrieb [Schröer et al. 2019]. Auch die MicrobEnergy GmbH beschäftigt sich in dem Projekt BioCharge mit der Umsetzung von PtG bei einer Biogasanlage. Hierbei soll die Elektrolyse jedoch in situ erfolgen, sodass Wasserstoff direkt im Fermenter erzeugt wird. Die Laborergebnisse zeigten bereits, dass der zusätzliche Wasserstoff sofort zur Methanisierung des vorhandenen Kohlenstoffdioxids genutzt wird und der Biogasprozess nicht zum Erliegen kommt. Insgesamt ließ sich der Methananteil im Biogas so auf bis zu 95 % steigern [Paul 2013]. Die Anwendung von Power-to-Heat wird bei Biogasanlagen nur dann eingesetzt, wenn die Anlage ihre elektrische Leistung, beispielsweise aufgrund eines Netzengpasses, reduzieren muss.

Hierfür wird die Anlage um ein PtH-Modul mit einem Wärmespeicher erweitert, das den durch das BHKW erzeugten Strom in Wärme überführt (siehe **Abbildung 2.12**). Dieses Konzept bietet sich allerdings nur bei einem temporären Stromüberschuss an, wenn eine hohe Windstromeinspeisung erfolgt und zugleich ein hoher Heizwärmebedarf besteht, d. h. die Strompreise sehr niedrig sind. So kann Power-to-Heat auch dazu dienen, negative Regelenergie anzubieten, indem das Stromsystem durch zusätzliche Abnahme von Überschussstrom entlastet wird [Trommler et al. 2016]. Dieses Flexibilisierungskonzept wird ebenfalls im Rahmen des *BioPower2Gas*-Projektes am Standort Jühnde erprobt [Heidrich et al. 2017].



Abbildung 2.12: Anlagenkonzept von Power-to-Heat in Kombination mit einer Biogasanlage [Heidrich 2015]

2.5.4 Variable BHKW-Verstromung (Überbauung)

Ein wichtiger Aspekt, der die Flexibilität einer Biogasanlage beeinflusst, liegt in der BHKW-Technik [Klobasa et al. 2016]. Die ursprüngliche Betriebsweise von Biogasanlagen basiert auf einer kontinuierlichen Energieerzeugung. Dabei wird das BHKW möglichst durchgängig unter Volllast betrieben, um eine gleichmäßige Menge an Biogas zu verstromen. Zur Flexibilisierung der Stromproduktion können BHKW im Teillastbetrieb gefahren werden. Hierbei werden durch Reduktion des Brennstoffbezugs auch die erzeugbare Motorleistung und damit die Leistungsabgabe in das Stromnetz vermindert. Diese Betriebsweise führt jedoch bei stark reduziertem Teillastbetrieb häufig zu technischen Problemen und ist mit Wirkungsgradverlusten verbunden. Alternativ bietet sich daher ein Start-Stopp-Betrieb der BHKW an, bei dem diese blockweise im optimalen Volllastbereich betrieben werden. Sofern nur geringe Preise am Strommarkt erzielt werden können, werden sie heruntergefahren, sodass kein Strom produziert wird. So lassen sich definierte Fahrpläne realisieren, die eine optimierte Vermarktung des Stromes erlauben. Bei dieser Betriebsart muss die BHKW-Größe erhöht werden, um dieselbe Menge an Strom im Jahresverlauf zu produzieren [Holzhammer et al. 2016; Ortwein et al. 2014]. Der Stand der Technik ist daher zurzeit die Aufstockung der bestehenden Biogasanlagen um zusätzliche BHKW-Leistung und gegebenenfalls Gasspeicherkapazitäten. So kann mit einer höheren Leistung dieselbe Strommenge in kürzeren Zeiträumen gezielt produziert werden [Trommler et al. 2016]. Aber auch bei gleichbleibender installierter Leistung kann die Stromproduktion flexibel erfolgen, sofern die Bemessungsleistung reduziert wird [Vollprecht et al. 2015]. Das Deutsche Biomasseforschungszentrum (DBFZ) hat zudem Szenarien aufgeführt, bei denen die Verwendung von mehreren BHKW die Kombination von Grundlastund Start-Stopp-Betrieb (Spitzenlastbetrieb) und damit eine Teilflexibilität ermöglicht. Die unterschiedliche Anzahl und Betriebsweisen an BHKW lassen verschiedene Anlagenkonzepte zu, die je nach Betrieb teil- oder vollflexibel sein können (siehe **Abbildung 2.13**) [Dotzauer und Lauer 2015].



Abbildung 2.13: Technische Szenarien zur variablen BHKW-Verstromung [Dotzauer und Lauer 2015]

Das Konzept der Teilflexibilität bietet hierbei den Vorteil, dass der Fermenter mindestens kontinuierlich im Grundlastbetrieb, also mit einer Mindestfütterung und -aktivität der Mikroorganismen, weiter betrieben und so die Prozessstabilität aufrecht erhalten wird. Die Szenarien wurden bereits in unterschiedlichen Forschungsprojekten analysiert. Das
Projekt OptFlex Biogas – Ermittlung eines technisch-ökonomisch optimierten Betriebs flexibler Bioqasanlagen beschäftigte sich beispielsweise mit der Wirtschaftlichkeit und den Treibhausgasemissionen der Szenarien sowie dem Einfluss der Flexibilitätsprämie. Die Ergebnisse zeigen, dass eine flexible Stromerzeugung unter den derzeitigen energiepolitischen Rahmenbedingungen wirtschaftlich, die optimale Strategie jedoch anlagenindividuell zu bestimmen ist [Funke 2016; Lauer et al. 2017]. Auch das Vorhaben RegioBalance des DBFZ untersuchte, welchen Beitrag flexibel erzeugte Bioenergie für die Netzstabilität und die Netzintegration fluktuierender erneuerbarer Energien zukünftig erbringen kann und ob die Umsetzung steuerbarer Biogasanlagen für die Stromnetze ökonomisch vorteilhaft ist. Dabei wurde ein proaktives Einspeisemanagement betrachtet, das auf Basis einer Energieprognose zur Einspeisung aus Wind- und Photovoltaik-Anlagen für den folgenden Tag den Betrieb der Biogasanlage steuert. Es wurde gezeigt, dass der flexible Einsatz von Biogasanlagen positive Effekte auf den Betrieb von Stromverteilernetzen haben kann. Der ergänzende Einsatz eines proaktiven Einspeisemanagements ist wirtschaftlich sinnvoll. Aufgrund des großen Eingriffs in die bisherige Organisation des Stromnetzes sind hierfür allerdings Anpassungen am energiewirtschaftlichen Rechtsrahmen notwendig [Trommler et al. 2016].

2.5.5 Flexible Biogasproduktionskonzepte

2.5.5.1 Fütterungsmanagement

Durch ein dem Gas- und Energiebedarf entsprechendes Fütterungsmanagement können Biogasanlagen gezielt flexibel betrieben werden. Die Anpassung an den Energiebedarf erfolgt dabei durch Variation verschiedener Substrate mit unterschiedlicher Abbaukinetik sowie durch Variation der Fütterungsabstände und der dem Fermenter zugeführten Substratmengen [Ortwein et al. 2014]. Durch Vorhersagemodelle kann der benötigte Energiebedarf prognostiziert werden. Anhand eines intelligenten Fütterungsalgorithmus kann dann eine solche Fütterung auch automatisiert durchgeführt werden, indem für den vorhergesagten Gasproduktionsverlauf die Fütterungsmengen und -zeitpunkte berechnet werden [Trommler et al. 2016]. Schwierigkeiten bestehen hierbei in der trägen und auf Schwankungen empfindlich reagierenden Prozessbiologie. Plötzliche Änderungen des Fütterungsintervalls und der Fütterungsmenge können beispielsweise Prozesstörungen durch einen Anstieg von flüchtigen Fettsäuren und einen Abfall des pH-Wertes hervorrufen [Hahn 2015]. Zurzeit werden solche Konzepte in der Forschung untersucht. An der Hochschule Emden/Leer wurde beispielsweise im Rahmen des Flexibla-Projektes ein solches Betriebskonzept mit einem Fütterungsalgorithmus, basierend auf dem ADM1, entwickelt. Durch eine derartige Fütterungsstrategie könnte auf zusätzliche Energiespeicher innerhalb der Biogasanlage verzichtet werden [Ortwein et al. 2014]. Im Projekt Biogas OptiMus – Optimierte Biogasproduktion durch Mustererkennung beschäftigte sich auch das Fraunhofer-Institut für Werkzeugmaschinen und Umformtechnik mit der Entwicklung eines Simulationsmodells für die bedarfsgerechte Bereitstellung von Biogas. Im Fokus standen hierbei die Ergänzung des ADM1, die Übertragung des Modells in SBML (Systems Biology Markup Language) sowie die Entwicklung neuer Regelungskonzepte [Martens und Reinhart 2019]. Die Technische Universität Berlin und die Universität Hohenheim untersuchen im Projekt FlexFeed – Flexibilisierte Fütterung in Biogasprozessen mit Modell-basierter Prozesserkennung im Praxismaßstab, inwiefern die Mechanismenerkennung zu einem stabilen und risikoärmeren Betrieb unter Wechsellastbedingungen beitragen kann. Dazu wird in einem Modell eine Parameteranpassung bei verschiedenen Betriebszuständen durchgeführt. Die Mechanismenerkennung identifiziert daraufhin im Betrieb den Parametersatz, der den aktuellen Zustand am besten beschreibt. Dadurch wird der Prozesszustand bewertet und kann mit einer entsprechenden Regelung verknüpft werden [DBFZ 2019b]. Auch das Projekt Mixed Substrate Fermentersteuerung für Biogasanlagen auf Grundlage Neuronaler Netze und Fuzzy Logic der Fachhochschule Stralsund beschäftigte sich mit der Erstellung eines Modells zur Vorhersage der Substratgabe bei gegebenem Energiebedarf. Mithilfe neuronaler Netze und der Fuzzy-Logik wurde aus einer Reihe an Messdaten ein Verhaltensmuster erstellt [Wendorf et al. 2016]. Durch die Fütterung leicht umsetzbarer Substrate kann eine Erhöhung der Biogasproduktion möglichst kurzfristig erzielt werden. Derzeit arbeiten verschiedene Projekte daran, das Potenzial der gezielten Zufütterung von leicht abbaubaren Materialien zu untersuchen. Hierzu gehört auch das UBEDB-Projekt Upgrading von Bestandsbiogasanlagen hin zu flexiblen Energieerzeugern durch eine bedarfsorientierte Dynamisierung der Biogasproduktion des IWES-Fraunhofer-Instituts. Ziel ist es, eine Flexibilisierung durch eine gezielte Fütterung mit im landwirtschaftlichen Umfeld anfallenden Substraten ohne zusätzliche Investitionskosten umzusetzen. Darüber hinaus bietet dieses Konzept den Anreiz, alternative landwirtschaftliche Kulturen anzubauen, um so dem flächendeckenden und monokulturellen Anbau von Getreide und Mais entgegenzuwirken [Hahn et al. 2019]. Auch im Projekt *Flexizucker* verfolgen die Universitäten Ulm und Göttingen den Ansatz, gezielt leistungssteigernde Substrate zu füttern. Mithilfe von schnell umsetzbarer Zuckerrübensilage sollen kurzfristige Leistungspeaks erzeugt werden [Austinat 2017]. Daneben entwickelt die Fachhochschule Aachen in dem Projekt

ACidestion eine modifizierte Fettsäuresilierung zur Steuerung einer bedarfsorientierten Biogasproduktion. Durch die Zugabe von Mikroorganismen im Silierprozess sollen in der modifizierten Silierung flüchtige kurzkettige Fettsäuren produziert werden. Diese können schnell zu Biogas umgewandelt werden und erhöhen so nach Zugabe der silierten Substrate in den Fermenter zeitnah die Gasmenge und -qualität [DBFZ 2019a].

2.5.5.2 Desintegrationsverfahren und Intermediatspeicherung

Eine weitere Möglichkeit der Flexibilisierung besteht in der Speicherung von Zwischenprodukten aus einem vorgeschalteten Substrataufschluss, beispielsweise in einer Hydrolysestufe. Hierbei wird die Fermentation in zwei Stufen durchgeführt. Zunächst werden in einem Hydrolysebehälter die komplexen organischen Verbindungen des Substrates zu Aminosäuren, Zucker und Fettsäuren umgesetzt. Dieses Hydrolysat lässt sich aufgrund der bereits erfolgten Nährstoffaufspaltung sehr schnell zu Methan umsetzen und gut zwischenspeichern. Die Aufteilung des anaeroben Abbauprozesses auf zwei Fermenter ermöglicht zusätzlich eine Optimierung der Milieubedingungen für die jeweils beteiligten Mikroorganismen [Ortwein et al. 2014].

Das Unternehmen Bionova-Biogas GmbH bezeichnet mit dem Begriff Turbo-Maische eine biologische Substrataufbereitung, die ebenfalls unter Zuhilfenahme einer vorgeschalteten Fermentation die Biogaserzeugung flexibler gestalten soll (siehe **Abbildung 2.14**). Hierbei erfolgt der Voraufschluss jedoch unter semi-aeroben Bedingungen. Dies ermöglicht zunächst eine aerobe Hydrolyse von Kohlenhydraten zu Zuckern. Anschließend werden Letztere in einer anaeroben Phase zu Ethanol vergoren. Das Ethanol wird dann in einer aeroben Gärung weiter zu Essigsäure umgesetzt. Die anschließende Methanisierung erfolgt in einem getrennten Fermenter. Dies soll Probleme bei dem Einsatz von faserhaltigen Stoffen beseitigen, die anaerob kaum oder nur bei sehr langer Verweilzeit aufgeschlossen werden können. Weitere Vorteile sind die verbesserte Rührfähigkeit der Gärflüssigkeit im Fermenter und der um 5 bis 10 % erhöhte Methangehalt des Biogases gegenüber Fermentationen ohne vorgeschaltete Hydrolyse. Der Voraufschluss verläuft schneller und ist flexibel an das Substratangebot anpassbar, so dass auch Substrate eingesetzt werden können, die in ihrer Qualität stark schwanken. Des Weiteren kann auch hier der vorgeschaltete Fermenter als kurzfristiger Substratspeicher dienen [Rabe 2017].

Im HydroCon-Vorhaben *Flexible Anlagenkomponente zur Steigerung der Substratausnutzung in Biogasanlagen* wurde die Optimierung der Hydrolysestufe zur Effizienzsteigerung durch die STEROS GmbH, die Universität Rostock und das Innovations- und Bildungszentrum Hohen Luckow untersucht. Im Rahmen des Projektes wurde eine Hydrolysecontainer-Pilotanlage entwickelt und erbaut. Diese Anlagenkomponente ist flexibel und modular erweiterbar und kann an jede beliebige Bestandsbiogasanlage nachgerüstet werden. Durch die vorgeschaltete Hydrolyse konnten in Abhängigkeit der Substratqualität und Verweilzeit ein Mehrertrag an Methan von 6 bis 18 % sowie schwefelwasserstofffreies Gas in der Fermenterstufe erzielt werden [Hudde und Orth 2015].



Abbildung 2.14: Biogasproduktion mit semi-aerober Vorfermentation nach dem Ansatz der Bionova-Biogas GmbH [Rabe 2017]

Das im Jahr 2015 abgeschlossene Projekt *PROKOSYS – Prozesse, Komponenten und Systeme für den flexibilisierten Betrieb von Biogasanlagen unter Nutzung biogener Restund Abfallstoffe* basierte auf dem DECONDIS-Verfahren. Bei diesem Verfahren wird das Substrat zunächst entwässert. Das sehr energiehaltige Presswasser eignet sich als flexible Substratzugabe für den Fermenter zur bedarfsgerechten Biogasproduktion. Im Vergleich zur Stoßbeschickung mit Rohsubstrat besitzt der Prozess so eine höhere Stabilität. Für die Anwendung von Abfallstoffen wurde zusätzlich eine Hochtemperaturhydrolyse vorgeschaltet, um das Energiepotenzial der Flüssigphase zu erhöhen. Die Zwischenspeicherung der Flüssigphase konnte ohne wesentliche Verluste ermöglicht werden. Insgesamt wurden so eine Reduzierung des notwendigen Gasspeichervolumens, eine Erhöhung der Prozessstabilität, ein beschleunigter Substratabbau und damit eine erhöhte Flexibilisierung erreicht [IKTS 2015]. Die Substratvorbehandlung im Rahmen einer Hydrolyse ist ein Konzept, das bereits in vielen abgeschlossenen Forschungsprojekten angewandt wurde und Bestandteil einiger bestehender Verfahren ist. Hierzu zählen das Rottaler-Modell, das Ligavator-Verfahren und das ISKA-Verfahren [Hudde und Orth 2015]. Derzeit gibt es aber nur wenige Unternehmen, die marktreife Anlagenkomponenten für eine vorgeschaltete Hydrolyse anbieten, wie zum Beispiel das Rottaler-Modell der Snow Leopard Projects GmbH oder die semi-aerobe Hydrolyse der Bionova-Biogas GmbH. Weiter verbreitet sind Desintegrationsanlagen, die durch einen Substrataufschluss eine bessere und schnellere Nutzbarkeit der Substrate ermöglichen. Ein Beispiel stellt die BioCrack-Aufbereitung dar. Bei dem elektrokinetischen Desintegrationsverfahren wird im Modul ein Hochspannungsfeld erzeugt. Es zerkleinert Zusammenballungen aus toter organischer Materie und Bakterien. Auf diese Weise wird die Verfügbarkeit von Nährstoffen für die fermentierenden Bakterien deutlich erhöht [Vogelsang GmbH & Co. KG 2012]. Der Bio-QZ von ANDRITZ MeWa zerfasert, ähnlich wie das wiederkäuende Rind, die Eingangsstoffe, anstatt sie zu zerschneiden. Rotierende Ketten in der Maschine brechen die Zellstruktur auf und stellen so ein homogenes Substrat mit großer Oberfläche her [ANDRITZ MeWa GmbH 2016]. Schmack Biogas bietet hingegen unter dem Namen METHANOS Hochleistungsbakterien zur Effizienzsteigerung an. Diese ermöglichen eine Substitution von herkömmlichen Einsatzstoffen und führen dadurch zu einer Betriebsoptimierung [Scherer und Neumann 2013].

2.5.5.3 Festbettfermenter-Technologie

Das derzeit wohl bekannteste erforschte Verfahren der Festbettfermenter-Technologie ist das ReBi-Verfahren. Dabei handelt es sich um ein Verfahren, das in einem Forschungsprojekt zur Regelung der Gasproduktion von Biogasanlagen durch die Hochschule für angewandte Wissenschaft und Kunst (HAWK) und das Fraunhofer-Institut IWES untersucht wurde. Das zweistufige Verfahren nutzt einen Fermenter für die Hydrolyse und Acidogenese sowie nach einer Fest-Flüssig-Trennung einen volldurchmischten Fermenter für den Grundlastbetrieb und einen Festbettfermenter für die gesteuerte Biogaserzeugung (siehe Abbildung 2.15). Das Gesamtsystem erwies sich in der betriebenen Technikumsanlage als funktionstüchtig. Es ermöglicht eine Unterbrechung der flexiblen Biogasproduktion für mehrere Tage und ein rasches Anfahren innerhalb von wenigen Stunden. Die Prozessbiologie und Substratausnutzung wird dabei durch die diskontinuierliche Fütterung nicht negativ beeinflusst. Weiterhin ermöglicht der Festbettreaktor mit seiner Ansiedlungsfläche eine Anreicherung und Rückhaltung der Mikroorganismen. Einen weiteren großen Vorteil stellt der deutlich reduzierte Gasspeicherbedarf dar. Jedoch sollten auch bei diesem Verfahren die Investitionskosten für die zusätzlich erforderlichen Reaktoren beachtet werden [Hahn 2015]. In einem ersten Projekt zum ReBi-Verfahren durch das IWES wurde das Verfahren zunächst an einer Technikumsbiogasanlage getestet. Das darauffolgende Projekt ReBi 2.0 überprüfte in einem Zeitraum von 2015 bis 2017 die flexible Biogasproduktion mit dem ReBi-Verfahren an einer großtechnischen Anlage [Hahn und Möhring 2016]. Weitere bekannte Verfahren, die auf der Verwendung von Festbettfermentern beruhen, sind das GICON-Verfahren und das IFBB-Verfahren. Das GICON-Verfahren zeichnet sich dabei durch das Anwenden einer Perkolation aus, das IFBB-Verfahren hingegen durch eine hydrothermale Substratvorbehandlung und die Verbrennung der Feststofffraktion [Hahn 2015]. Für eine detailliertere Beschreibung der Festbettfermenter-Verfahren wird an dieser Stelle auf Hahn et al. 2014 verwiesen.



Abbildung 2.15: Verfahrensfließbild des ReBi-Verfahrens [Hahn 2015]

2.5.6 Fallbeispiel Bioenergiedorf Jühnde

Am Beispiel des Bioenergiedorfes Jühnde wird die Möglichkeit einer Kombination mehrerer Flexibilisierungskonzepte veranschaulicht. Es wurden hohe Investitionen getätigt, um mit der dort bestehenden Anlage kurzfristig zu Zeiten hohen Bedarfs mehr Biogas verstromen zu können. Zum einen wurden zusätzliche Kapazitäten geschaffen, indem das bestehende BHKW mit 716 kW_{el} um zwei weitere BHKW-Einheiten zu je 550 kW_{el} ergänzt wurde. Weiterhin wurden zwei Wärmespeicher mit jeweils 50 m^3 und ein zusätzlicher Gasspeicher installiert. Mithilfe eines Hochtemperatur-ORC-Moduls mit 120 kW_{el} wird aus der BHKW-Abwärme zusätzlicher Strom gewonnen. Dies ermöglicht zusammen mit weiteren Maßnahmen zur Erhöhung der Effizienz eine Steigerung des Wärmenutzungsgrades von ehemals 71 auf 100 %. Durch eine Ultraschall-Desintegrationsanlage wird das Substrat bereits vor der Fermentation mechanisch aufgeschlossen. Auch ein zusätzliches Silo zur Lagerung der Einsatzstoffe sorgt für mehr Flexibilität im Betrieb. Daneben soll die Biogasanlage nicht nur durch einen marktorientierten Fahrplan tagesoptimal, sondern auch saisonal flexibel betrieben werden. So ist im Sommer ein Betrieb mit einer Bemessungsleistung von 300 kW_{el} geplant, bei welchem weniger energiereiche Substrate wie z. B. Gülle, also Substrate mit einem geringeren Biogasertrag und/oder Methangehalt, gefüttert werden können. Im Winter soll die Bemessungsleistung hingegen 1 MW_{el} betragen und es werden energiereichere Substrate wie z. B. Maissilage verwendet. Dies ist für den Strommarkt sinnvoll, da im Winter weniger Photovoltaikstrom zur Verfügung steht. Gleichzeitig können die höheren Abwärmemengen, die bei der erhöhten Stromproduktion im Winter erzeugt werden, genutzt werden, um den vermehrten Wärmebedarf der Anlage, aber auch der örtlichen Haushalte beispielsweise durch ein Nahwärmenetz zu decken [Dany 2015]. Insgesamt wendet das Bioenergiedorf in Jühnde somit eine Kombination der Flexibilisierungskonzepte Desintegration, Fütterungsmanagement, Wärmespeicherung und -versorgung über ein Nahwärmenetz, BHKW-Erweiterung, Biogasspeicherung sowie der optimierten Wärmenutzung mittels ORC-Modul an. Darüber hinaus beteiligt sich die Anlage am Projekt Schaufenster E-Mobilität. Dies bedeutet, dass der Strom der Biogasanlage durch die Etablierung eines Carsharing-Systems für Elektromobilität in Jühnde genutzt wird. Hierfür wurde eine öffentliche Ladesäule an der Biogasanlage installiert [Paul 2015].

2.5.7 Gesamtbetrachtung

Die Gegenüberstellung der Anlagenkonzepte zur bedarfsorientierten Biogasbereitstellung hat gezeigt, dass eine ausschließliche Speicherung von Biogas durch Gasspeicher vor Ort bislang nur die Möglichkeit bietet, Biogasreserven für eine Stromproduktion über einige Stunden zu gewährleisten [Hahn 2015]. Die Erhöhung der Speicherkapazität von Gasspeichern ist hierbei durch physikalische, genehmigungsrechtliche und wirtschaftliche Grenzen limitiert [Holzhammer et al. 2014; Ortwein et al. 2014]. Darüber hinaus ermöglicht eine Gasaufbereitung des Biogases zu Biomethan eine dezentrale Speicherung im Erdgasnetz und damit auch eine Entkopplung von Gasproduktions- und Verstromungsort [Ortwein et al. 2014]. Vielversprechend scheint hier vor allem die Kopplung einer Biogasanlage mit einem Power-to-Gas-System. Aufgrund der großen Gasspeicherkapazität des Erdgasnetzes können so auch längere Zeiträume überbrückt werden. Die Flexibilität der BHKW ist allerdings begrenzt und nur bei ausreichend großen Anlagen, die vorzugsweise weniger als einen Kilometer vom nächsten Gaseinspeisepunkt entfernt sind, wirtschaftlich lohnenswert [Hahn 2015]. Die bedarfsorientierte Vor-Ort-Verstromung in einem Biomethan-BHKW lässt sich einerseits durch einen Teillastbetrieb, der jedoch mit Wirkungsgradverlusten verbunden ist, umsetzen, andererseits durch einen Start-Stopp-Betrieb [Ortwein et al. 2014]. Für die bedarfsorientierte Biogasproduktion werden angepasste Anlagenkonzepte und Fütterungsmanagementstrategien verwendet. Diese können die Biogasproduktion an den Gas- und Strombedarf anpassen, indem die Substratarten, Fütterungsmengen und -intervalle variiert werden oder ein vorgeschalteter Substrataufschluss mit gegebenenfalls einer Fest-Flüssig-Trennung erfolgt. Schwierigkeiten bereitet hierbei vor allem die träge und auf Schwankungen empfindlich reagierende Prozessbiologie [Hahn 2015]. Daher ist noch weitere Forschung erforderlich, um die Flexibilisierungskonzepte für Biogasanlagen weiter voranzutreiben und zu optimieren. Die hier aufgeführten Anlagenkonfigurationen beschreiben demnach nur den ersten Schritt zur Erhöhung der Flexibilität und Regelbarkeit der Biogasproduktion [Hahn 2015].

3 Durchführung

In diesem Kapitel werden die angewandten Materialien und Methoden vorgestellt. Diese werden im Folgenden in Laborexperimente und Modellierung unterteilt. Zu den durchgeführten Laborexperimenten zählen die Substratanalysen (Batch-Experimente, Weender-Futtermittelanalyse und Detergenzienmethode nach van Soest) sowie die kontinuierlichen Fermentationsversuche an zwei Reaktoren inklusive der Entwicklung des automatisierten Fütterungssystems (siehe Abschnitt 3.1). In dem Abschnitt 3.2 werden das verwendete ADM1xp-Modell, die Kalibrierung des Modells über die Simulation der Batch-Fermentationen und die Validierung über die Simulation der kontinuierlichen Fermentationen beschrieben. Des Weiteren werden die Entwicklung des Fütterungsalgorithmus und dessen Anwendung anhand verschiedener Szenarien detailliert erläutert.

3.1 Laborexperimente

Im Folgenden wird die Durchführung der verschiedenen Laborexperimente beschrieben.

3.1.1 Substratanalysen

Die Substratanalysen werden in die Batch-Experimente und in die Weender-Futtermittelanalyse inklusive der Detergenzienmethode nach van Soest unterteilt.

3.1.1.1 Batch-Experimente

Die Batch-Experimente wurden in Anlehnung an die VDI-Norm 4630 durchgeführt [VDI 2006]. Dabei wurden zunächst einige Substrate auf ihre Langzeit-Biogasausbeute und Abbaukinetik untersucht. Dies beanspruchte eine Zeitspanne von etwa drei Wochen pro Experiment. Zusätzlich wurden die Tests mit weiteren Substraten für zwölf Stunden durchgeführt. So wurde die Abbaubarkeit in den ersten Stunden festgestellt, da diese für die Flexibilität von Biogasanlagen von hoher Bedeutung ist [Hahn et al. 2014]. Die folgende Liste gibt Aufschluss darüber, welche Substrate für welche Art von Batch-Experiment verwendet wurden.

Substrate für die Langzeit-Experimente

- Flockungsschlamm aus der Tiefkühl-Fischproduktion
- Garnelen (geschält) als Abfallprodukt aus der Tiefkühl-Logistik
- Kartoffelschalen
- Kartoffelstücke (ohne Schale)
- Maissilage (Ganzpflanzensilage GPS)
- Miesmuscheln (geschält) als Abfallprodukt aus der Tiefkühl-Logistik
- Roggen (GPS)
- Sonnenblumenkernschalen und Putenmist als Gemisch (SBKS + PM)
- Zuckerrüben

Substrate für die 12-h-Experimente

- Ethanol (zur Analyse, mindestens 99,5 %)
- Frittieröl als Abfallprodukt im privaten Haushalt
- Glyzerin aus der Biodiesel-Produktion
- Maiskörner
- Roggenkörner
- Zucker

Die Substrate wurden von einer industriellen Biogasanlage (Maissilage, Roggen, SBKS + PM, Zuckerrüben), von verschiedenen Lebensmittelunternehmen (Flockungsschlamm, Garnelen, Kartoffelschalen, Kartoffelstücke, Maiskörner, Miesmuscheln, Roggenkörner, Zucker), einer Biodiesel-Produktionsanlage (Glyzerin) und von privaten Haushalten (Fritteröl) zur Verfügung gestellt. Sofern die festen Substrate nicht bereits zerkleinert angeliefert wurden, wurden diese für die Analysen in möglichst gleichmäßige Stücke zerschnitten

(max. 2 $cm \ge 2 cm \ge 0.5 cm$), sodass alle festen Substrate bei einem vergleichbaren Zerkleinerungsgrad untersucht wurden.

Für die Versuche wurde das Gas Pressure System von ANKOM[®] verwendet [ANKOM[®]] Technology 2020]. Zunächst wurden eine definierte Substratmenge und Inokulum in eine Schott-Glasflasche mit einem Volumen von mindestens 250 ml eingewogen. Dabei wurden 45 % der Flasche mit dem Inokulum befüllt. Das Inokulum-Substrat-Verhältnis bezogen auf die Frischmasse (FM) betrug hierbei 10:1 (10 % Substrat bezogen auf das Inokulum). Das Inokulum wurde aus einem der beiden Laborfermenter, der kontinuierlich mit 3 $\frac{g_{oTS}}{l \cdot d}$ gefüttert wurde, entnommen. Bevor dieses für die Batch-Versuche verwendet wurde, wurde es für mindestens eine Woche zum Ausgasen gelagert. Nach dem Befüllen wurden die Flaschen mit einem Aktivkohlefilter und einem Drucksensor verschlossen. In einem Wasserbad wurden die Flaschen daraufhin durchgehend auf 44 $^{\circ}C$ temperiert und zweimal pro Tag per Hand geschüttelt (siehe **Abbildung 3.1**). Diese hohe Temperatur im Vergleich zu 37 ° $C \pm 2$ °C, wie sie in der VDI-Norm 4630 aufgeführt ist, wurde gewählt, da die Biogasanlage des Kooperationspartners ebenfalls bei solch hohen Temperaturen betrieben wird und dabei eine deutlich höhere Produktionsrate festgestellt wurde. Bei jedem Experiment wurde parallel jeweils mindestens eine Dreifachbestimmung mit Substrat und ohne Substrat (Nullprobe) durchgeführt. Ein zusätzliches Nullmodul maß zugleich den atmosphärischen Druck. Während des Experimentes wurde mithilfe des ANKOM[®]-Systems jeweils in einem Abstand von 15 bzw. 30 Minuten die produzierte Biogasmenge indirekt aufgezeichnet, indem der erzeugte Druck in der Flasche gemessen wurde. Dieser Druck ist proportional zu der gebildeten Biogasmenge und wurde bei den Langzeit-Versuchen so lange aufgezeichnet, bis die tägliche Biogasproduktion unter 1 % der bisher produzierten Gasmenge gesunken war. Dies wurde bei allen Substraten nach einem Zeitraum von 21 Tagen erreicht. Die Experimente der übrigen Substrate wurden nach zwölf Stunden beendet. Nach der Messung wurde der aufgezeichnete Druck mithilfe des idealen Gasgesetzes und dem Gesetz von Avogadro in Milliliter Biogas pro Gramm Substrat (Frischmasse) berechnet (siehe **Gleichungen 3.1** und **3.2**). Der Faktor 26,01 $\frac{l}{mol}$ ergibt sich aus der Umrechnung des Normvolumens von Gasen (22,4 $\frac{l}{mol}$; Küster et al. 2011; siehe auch DIN 1343 1990) unter Anwendung des idealen Gasgesetzes auf eine Temperatur von 44 $^{\circ}C$.

$$n_{Biogas} = p_{Total} \cdot 100 \frac{kPa}{bar} \cdot \frac{V_{Flasche}}{R \cdot (T\frac{K}{\circ C} + 273, 15K) \cdot 1000\frac{ml}{l}}$$
(3.1)

$$V_{Biogas} = n_{Biogas} \cdot 26,01 \frac{l}{mol} \cdot 1000 \frac{ml}{l}$$
(3.2)

n_{Biogas}	Gebildete Biogasmenge in mol
p_{Total}	Gesamtdruck im Fermenter in bar
$V_{Flasche}$	Kopfraumvolumen der Flasche in ml
R	Gaskonstante (8,3145 $\frac{l \cdot k Pa}{K \cdot mol}$)
T	Temperatur im Fermenter in $^\circ C$
V_{Biogas}	Gebildete Biogasmenge in ml

Schließlich wurde die Netto-Biogasproduktion des Substrates berechnet, indem die Biogasproduktion der Nullprobe bzw. des Inokulums von der Biogasproduktion des Experimentes mit Substrat subtrahiert wurde.

Mehr Informationen über das ANKOM[®]-System sowie ein Beispiel zur Berechnung der Biogasmenge sind dem Anhang A.1 zu entnehmen.

Die Ergebnisse der Batch-Langzeit-Experimente wurden im Anschluss dafür genutzt, um verschiedene kinetische Konstanten des Prozessmodells der Biogasanlage für jedes der analysierten Substrate zu kalibrieren (siehe Abschnitt 3.2.4). Die zusätzlichen 12-h-Experimente dienten dazu, die Abbaukinetik der einzelnen Substrate in den ersten zwölf Stunden zu untersuchen und zu vergleichen, um so möglichst schnell abbaubare Substrate zu identifizieren, die den flexiblen Betrieb von Biogasanlagen erleichtern. Um eine signifikante Biogasproduktion bei diesen Experimenten festzustellen, wurde als statistische Effektgröße der Korrelationskoeffizient $r_{McGrath}$ [McGrath und Meyer 2006] mithilfe der Kennzahl Cohen's $d(d_{Cohen})$ [Cohen 1988] berechnet. Beide Kennzahlen sind ein Maß dafür, ob bei den durchgeführten Experimenten mit Substrat eine signifikante Biogasproduktion (ein Effekt) im Vergleich zu den Referenz-Experimenten ohne Substratzugabe vorliegt (kleiner Effekt bei $|d| \ge 0.20$ bzw. $|r_{McGrath}| \ge 0.10$; mittlerer Effekt bei |d| ≥ 0.50 bzw. $|r_{McGrath}| \geq 0.30$; großer Effekt bei $|d| \geq 0.80$ bzw. $|r_{McGrath}| \geq 0.50$). Dabei ist der Korrelationskoeffizient im Vergleich zum Cohen's d auf Werte von -1 bis +1 beschränkt. Die Berechnung erfolgte entsprechend den Gleichungen 3.3 bis 3.5 [Cohen 1988; McGrath und Meyer 2006]. Dieser Korrelationskoeffizient ist nicht mit dem Pearsonschen Korrelationskoeffizienten $r_{Pearson}$ für lineare Zusammenhänge zu verwechseln [Pearson 1896].

$$\sigma_{gepoolt} = \sqrt{\frac{\Sigma(x_{Referenz} - \bar{x}_{Referenz})^2 + \Sigma(x_{Substrat} - \bar{x}_{Substrat})^2}{n_{Referenz} + n_{Substrat} - 2}}$$
(3.3)

$$d_{Cohen} = \frac{\bar{x}_{Referenz} - \bar{x}_{Substrat}}{\sigma_{gepoolt}}$$
(3.4)

$$r_{McGrath} = \sqrt{\frac{d_{Cohen}^2}{d_{Cohen}^2 + \frac{(n_{Referenz} + n_{Substrat})^2 - 2(n_{Referenz} + n_{Substrat})}{n_{Referenz} \cdot n_{Substrat}}}$$
(3.5)

$\sigma_{gepoolt}$	Gepoolte Standardabweichung
$x_{Referenz}$	Messwert des Experimentes ohne Substratzugabe
$\bar{x}_{Referenz}$	Durchschnitt der Messwerte der Experimente ohne Substratzugabe
$x_{Substrat}$	Messwert des Experimentes mit Substratzugabe
$\bar{x}_{Substrat}$	Durchschnitt der Messwerte der Experimente mit Substratzugabe
$n_{Referenz}$	Anzahl der Experimente ohne Substratzugabe
$n_{Substrat}$	Anzahl der Experimente mit Substratzugabe
d_{Cohen}	Statistische Effektgröße nach Cohen 1988
$r_{McGrath}$	Korrelationskoeffizient nach McGrath und Meyer 2006

Darüber hinaus wurden die 12-*h*-Experimente bei Ethanol, Frittieröl und Glyzerin durch Versuche mit einem Inokulum-Substrat-Verhältnis von 100:1 (1 % Substrat) ergänzt. Mit Maissilage und Zuckerrüben wurden weitere Batch-Experimente für eine Dauer von sechs Tagen mit den Inokulum-Substrat-Verhältnissen 100:1 (1 % Substrat) und 5:1 (20 % Substrat), bei Zuckerrüben zusätzlich 20:1 (5 % Substrat), durchgeführt. Diese Experimente dienten dazu, den Einfluss des Inokulum-Substrat-Verhältnisses auf die Biogasproduktion und Abbaukinetik zu analysieren.



Abbildung 3.1: Aufbau der Batch-Experimente

3.1.1.2 Weender-Futtermittelanalyse und Detergenzienmethode nach van Soest

Mithilfe der Weender-Futtermittelanalyse wurden verschiedene Inhaltsstoffe der Substrate bestimmt. Hierzu gehören die Trockensubstanz (TS), die organische Trockensubstanz (oTS), Rohprotein (RP), Rohfasern (RF), Rohfette (RF) und stickstofffreie Extraktstoffe (NfE). Durch Anwenden der Erweiterung nach van Soest wurden zusätzlich die Fraktionen neutrale Detergenzienfasern (NDF), saure Detergenzienfasern (ADF) und Lignin (ADL) analysiert.

Der TS-Gehalt wurde hierbei durch Trocknung der Probe über Nacht bei einer Temperatur von 105 °C ermittelt. Für die Bestimmung der oTS wurde die Probe für mindestens fünf Stunden in einem Muffelofen auf eine Temperatur von 550 °C erhitzt. Die Fraktionen Rohfaser, NDF, ADF und ADL wurden anhand verschiedener chemischer Aufschlüsse und durch Verwendung eines FibreBag-Extraktionssystems erfasst (siehe **Abbildung 3.2**). Für die Rohfett-Fraktion wurde die Soxhlet-Extraktion angewandt. Die Kjeldahl-Methode hingegen diente zur Bestimmung des Rohprotein-Anteils. Diese Methoden sind mittlerweile sehr gut etabliert [Koch et al. 2010; Wichern et al. 2008a; Wichern et al. 2008b; Wichern et al. 2009], sodass an dieser Stelle auf eine detaillierte Methodenbeschreibung verzichtet wird und stattdessen auf bereits bestehende Literatur verwiesen wird [Jeroch et al. 2008; Naumann und Bassler 1993; van Soest und Wine 1967].



Abbildung 3.2: FibreBag-Extraktionskarussell für die Faserbestimmung

Die vollständige Weender-Futtermittelanalyse einschließlich der Erweiterung nach van Soest wurde für die folgenden Substrate durchgeführt:

- Garnelen (geschält) als Abfallprodukt aus der Tiefkühl-Logistik
- Kartoffelschalen
- Kartoffelstücke (ohne Schale)
- Maissilage (GPS)
- Miesmuscheln (geschält) als Abfallprodukt aus der Tiefkühl-Logistik
- Roggen (GPS)
- Triticale (GPS)
- Zuckerrüben

Zusätzlich wurden der TS- und oTS-Gehalt für die folgenden Substrate bestimmt:

- Flockungsschlamm aus der Tiefkühl-Fischproduktion
- Frittieröl als Abfallprodukt im privaten Haushalt
- Glyzerin aus der Biodiesel-Produktion
- Maiskörner
- Roggenkörner
- Sonnenblumenkernschalen und Putenmist als Gemisch (SBKS + PM)
- Zucker

Wie bei den Batch-Experimenten wurden auch hier die festen Substrate vor den Analysen in gleichmäßige Stücke (max. 2 $cm \ge 2 cm \ge 0.5 cm$) zerschnitten, sofern diese noch nicht zerkleinert angeliefert wurden. Dabei erfolgte bei allen Analysen mindestens eine Doppelbestimmung pro Substratprobe. Aus diesen wurde der durchschnittliche Gehalt pro Fraktion ermittelt. Mit Triticale konnten nur die Weender-Analyse und keine Batch-Experimente durchgeführt werden, da der Kooperationspartner während des Projektes die Versorgung seiner Biogasanlagen mit Triticale einstellen musste und somit kein weiteres Substrat zur Verfügung stand.

Bei Kenntnis der oben genannten Fraktionen lassen sich weitere Inhaltsstoffe, wie z. B. der Gehalt an Kohlenhydraten, Stärke, Hemicellulose oder Cellulose, berechnen. Die Zusammenhänge der verschiedenen Fraktionen sind in **Abbildung 3.3** ersichtlich.

Des Weiteren dienten die Ergebnisse der Analysen dazu, die Parameter zur Charakterisie-

rung der Substrate in dem Prozessmodell zu berechnen. Die Parameter und deren Berechnung werden im Abschnitt 3.2 erläutert. Um mit dem Modell möglichst genau die Realität abzubilden, wurden daher bestimmte Parameter, wie der TS- und der oTS-Gehalt, für Maissilage und Zuckerrüben mehrmals analysiert. So konnten bei der Simulation der verschiedenen Messreihen zum Teil auch die Parameter der eingesetzten Chargen verwendet werden. Eine vollständige Weender-Futtermittelanalyse mit der van-Soest-Erweiterung pro Substratcharge hätte jedoch einen zu hohen Arbeitsaufwand bedeutet.



Abbildung 3.3: Zusammenhänge der Fraktionen der Weender-Futtermittelanalyse mit der van-Soest-Erweiterung (eigene Darstellung in Anlehnung an Biernacki 2014)

3.1.2 Reaktorbetrieb

Dieser Abschnitt erklärt den Aufbau und den Betrieb der Laborreaktoren sowie die Entwicklung des automatisierten Fütterungssystems.

3.1.2.1 Reaktor A

Die Umsetzbarkeit einer flexiblen Fütterung, vor allem hinsichtlich der Prozessstabilität und Biogasproduktionsrate, wurde an einem Laborfermenter erprobt. Hierfür wurde der Reaktor A als Hauptreaktor verwendet, um an diesem sämtliche flexible Fütterungsszenarien zu testen. Darüber hinaus wurde der Reaktor durch das Prozessmodell simuliert. Mithilfe der erzeugten Messwerte wurde das Modell kalibriert und validiert.



Abbildung 3.4: Aufbau des Reaktors A

Bei Reaktor A handelte es sich um einen volldurchmischten Rührkessel in Form eines 25-Liter-Doppelwandreaktors, dessen äußere Wand zur Temperierung fungierte (siehe **Abbildung 3.4**). Die Temperierung auf 45 °C erfolgte über ein LAUDA-Thermostat-Wasserbad. Mithilfe eines KPG-Rührers von HWS Labortechnik wurde der Reaktorinhalt einmal pro Stunde über eine Dauer von 15 Minuten mit einer Drehzahl von 100 $\frac{1}{min}$ homogenisiert. Das produzierte Biogas wurde zunächst mittels Gasleitungen über zwei Kondensatfallen sowie zwei verschiedene Adsorptionsmittel geleitet. Die Kondensatfallen dienten zum Schutz der nachfolgenden Geräte, falls durch ein Überschäumen des Reaktors das Inokulum in die Gasleitungen gelangt wäre. Zu den Adsorptionsmitteln gehörten zum einen Silikagel zur Abscheidung von Wasser und zum anderen Purafil zur Abscheidung von Schwefelwasserstoff. Diese Stoffe schädigen die Gassensoren und mussten daher zuvor abgetrennt werden. Je nach Belegungsgrad wurden die Adsorptionsmittel ausgetauscht. Der Farbumschlag der Adsorptionsmittel, bei Silikagel von Orange nach Blau und bei Purafil von Lila nach Gelb-Grau, deutete diesen Belegungsgrad an. Anschließend wurde das Gas durch die Gassensoren und schließlich durch den MilliGascounter (Funk-

tionsprinzip nach der DIN 38414-S8 1985 [Deublein und Steinhauser 2011]) geführt. So wurden die Gaskonzentrationen für Methan und Kohlenstoffdioxid jeweils durch einen Novagas-Sensor und für Wasserstoff durch den WD23-Sensor von Carltech ermittelt (siehe **Abbildung 3.5**). Für diese Sensoren stand keine eigene Software zur Aufzeichnung und Visualisierung der Messwerte zur Verfügung. Daher wurde mithilfe der Windows-Aufgabenplanung die Übertragung der Messwerte zu einem Computer alle fünf Minuten umgesetzt. Die Visualisierung wurde über Python und Jupyter selbst programmiert.



Abbildung 3.5: Aufbau der Gassensoren inklusive der Adsorptionsröhrchen des Reaktors A

Die kumulierte Biogasproduktion wurde durch den MilliGascounter von Ritter, der über eine BACCom von BlueSens mit dem Computer verbunden war, detektiert. Während des Betriebes wurde der Reaktor über eine Zellenradschleuse, die über einen Arduino entsprechend dem Fütterungsszenario programmiert wurde, mit Substrat versorgt (siehe Abschnitt 3.1.2.4). Die an dem Reaktor umgesetzten Fütterungsszenarien wurden aufgrund der eingeschränkten Verfügbarkeit anderer Substrate und des großen Einflusses wechselnder Substrate auf den Fermentationsprozess zunächst mit Maissilage durchgeführt. Lediglich bei den abschließenden Szenarien wurden Maissilage und Zuckerrüben eingesetzt. Da bei der Monofermentation mit Maissilage ein Mangel an Spurenelementen auftritt, gibt der Kooperationspartner, von dem die Maissilage stammte, Spurenelement-Lösungen bei der Fütterung hinzu. Die Menge ist dabei abhängig von der jeweiligen Substratmenge. Daher wurden die gleichen Lösungen auch bei der Fütterung der Laborreaktoren hinzugefügt. Es handelte sich hierbei um zwei verschiedene Spurenelement-Mischungen: Selen-Molybdän-Lösung mit Natriumselenit sowie eine Nickel-Cobalt-Mangan-Lösung mit Kobaltdichlorid-Hexahydrat und Nickelsulfat-Hexahydrat. Nähere Angaben unterliegen dem Betriebsgeheimnis. Der Kooperationspartner gab eine Dosierung von jeweils 0,05 ml pro 10 g Maissilage vor. Um einen nahezu konstanten Füllstand des Reaktors zu gewährleisten, wurde einmal pro Woche die Menge an Inokulum abgepumpt, die innerhalb der vergangenen Woche dem Reaktor als Substrat zugeführt wurde. Hierfür wurde eine Kreiselpumpe eingesetzt. Nach dem Abpumpen wurde außerdem das Inokulum verwendet, um den FOS/TAC-Wert und den pH-Wert des Inokulums einmal wöchentlich zu bestimmen (siehe Abschnitt 3.1.2.3). Zudem wurden in dem Reaktordeckel Führungen für zwei Elektroden integriert. So wurden während des Betriebes in-situ das Redox-Potential sowie der pH-Wert gemessen und über das Sondenmodul SC1000 der Firma HACH Lange als Datenreihe aufgezeichnet. Da jedoch keine pH-Elektrode für den hohen Feststoffanteil des Inokulums dauerhaft geeignet war, diente dieser Wert lediglich als Indikator für einen Trend in Richtung Anstieg oder Absinken des pH-Wertes. Die untersuchten Parameter FOS/TAC-Wert, pH-Wert und Redox-Potential wurden insgesamt zur Bewertung der Prozessstabilität verwendet.

Fütterungsszenarien des Reaktors A

An dem Reaktor A wurden fünf verschiedene Untersuchungen durchgeführt, die im Folgenden näher dargelegt werden.

1. Kontinuierliche Fermentation

Um den Betrieb des Laborfermenters zunächst unter kontinuierlichen Bedingungen zu analysieren, wurde der Reaktor einmal täglich jeweils um 11:00 Uhr mit 180 g Maissilage $(3 \frac{g_{oTS}}{l \cdot d})$ versorgt. Diese Messreihe diente zur Kalibrierung des Prozessmodells sowie als Grundlage, um einen Vergleich der Biogasproduktion bei kontinuierlicher und flexibler Fütterung zu ermöglichen.

2. Erhöhung der organischen Raumbelastung

Des Weiteren wurden der Einfluss der organischen Raumbelastung und zugleich auch die maximal mögliche organische Raumbelastung für den Laborfermenter A analysiert. Dafür wurde der Reaktor zweimal täglich an den Arbeitstagen jeweils zwischen 07:00 und 11:00 Uhr sowie zwischen 15:00 und 18:00 Uhr mit Maissilage versorgt. Etwa in einwöchigem Rhythmus wurde die organische Raumbelastung bis zum *Umkippen* des Fermenters schrittweise erhöht. Umkippen bezeichnet dabei eine drastische Veränderung der Prozessbiologie bis hin zu einem Zustand, bei dem die Voraussetzungen für das bakterielle Leben nicht mehr gegeben sind und der Biogasprozess zum Erliegen kommt. Für ein bevorstehendes Umkippen wurde ein FOS/TAC-Wert über 0,6 als Indiz angesehen [Lossie und Putz 2008]. Dabei wurde das Umkippen des Fermenters daran erkannt, dass keine weitere Produktion von Biogas erfolgte.

3. Einfluss der Fütterungsfrequenzen

Auch der Einfluss der Fütterungsfrequenzen auf die Biogasbildung und Prozessstabilität wurde für den Laborfermenter A analysiert. Hierfür wurde die Anzahl der Fütterungen mit Maissilage zwischen zweimal und einmal pro Tag sowie alle zwei Tage variiert. Diese Versuche wurden bei zwei verschiedenen organischen Raumbelastungen (1,5 und 3,0 $\frac{g_{oTS}}{l \cdot d}$) durchgeführt.

4. Flexible Fütterung mit Maissilage

Eine flexible Fütterung nur mit Maissilage wurde anhand zweier Szenarien überprüft. Für das erste Szenario *Flex-MS-1* wurde der Fütterungsverlauf unter Annahme eines imaginären Strombedarfprofils basierend auf Erfahrungswerten selbst erstellt. Hierfür wurde angenommen, dass der Bedarf am frühen Vormittag stark ansteigt. Über die Mittagszeit nimmt der Bedarf wieder ab, da an vielen Stellen der Betrieb aufgrund einer Mittagspause eingestellt wird und zusätzlich durch die erhöhte Sonneneinstrahlung in der Regel mehr Solarenergie zur Verfügung steht. Nach der Mittagszeit steigt der Bedarf schließlich bis zum Feierabend am späten Nachmittag wieder an. Diesem Bedarf entsprechend wurden die Fütterungen verteilt, wobei zusätzliche Differenzen zwischen den einzelnen Arbeitstagen geschaffen wurden. Beispielsweise wurde ein geringerer Bedarf am Freitagnachmittag eingeplant, da an diesem Tag häufig ein früherer Betriebsschluss stattfindet. Darüber hinaus wurde die Fütterung am Wochenende vollständig eingestellt, um einen geringeren Bedarf über mehrere Tage darzustellen.

Das zweite Fütterungsszenario *Flex-MS-2* wurde über eine Skalierung des Residuallastprofils der Stadtwerke Emden GmbH (SWE) berechnet. Dabei wurden die Proportionen der Bedarfskurve zwar beibehalten, die Höhen wurden aber um einen Faktor herunterskaliert, sodass die Substratmengen der einzelnen Fütterungen eine organische Raumbelastung von $3,0 \ \frac{g_{oTS}}{l \cdot d}$ nicht überschreiten. Die hohe Auflösung der Bedarfskurve von 15 Minuten konnte aufgrund der nach unten begrenzten Relaisschaltzeit des Feststoffdosierers nicht eingehalten werden. Somit wurden die berechneten Substratmengen über einen Zeitraum von sechs Stunden summiert und simultan gefüttert. Der Verlauf der Bedarfskurve konnte dennoch über die Fütterung nachgestellt werden.

5. Kombination von Grundlastfütterung und flexibler Fütterung

In dem teilflexiblen Szenario *Flex-MS-ZR* wurde an fünf Tagen in der Woche zu unterschiedlichen Zeitpunkten mit Zuckerrüben sowie an sieben Tagen kontinuierlich alle zwei Stunden mit Maissilage gefüttert. Dieses Szenario kombiniert somit eine Grundlastfütterung mit einer flexiblen Fütterung. Die durchschnittliche organische Raumbelastung pro Woche betrug 3,75 $\frac{g_{oTS}}{l \cdot d}$. Die Verteilung der flexiblen Fütterung erfolgte nach demselben Prinzip wie bei dem Szenario *Flex-MS-1*.

3.1.2.2 Reaktor B

Der Reaktor B stellte einen zweiten, kontinuierlich betriebenen Laborfermenter dar, der zur Gewinnung von Referenzwerten und Inokulum für die Batch-Experimente diente. Für den Fall, dass der Reaktor A umkippen sollte, hätte dieser Reaktor den erforderlichen Impfschlamm bereitstellen können. Außerdem hätte notfalls auch dieser Reaktor für die Umsetzung der flexiblen Fütterungsszenarien eingesetzt werden können, falls unerwartet größere Schäden an der anderen Anlage aufgetreten wären.

Reaktor B, ebenfalls ein Rührkessel, bestand aus einem 7-Liter-Glaszylinder mit einer einfachen Wandung (siehe Abbildung 3.6). Die Temperierung erfolgte bei dieser Anlage über eine Heizspirale im Inneren des Reaktors, die über ein JULABO-Thermostat-Wasserbad mit 45 °C temperiertem destillierten Wasser durchgespült wurde. Auch die Durchmischung erfolgte bei dieser Anlage auf eine andere Art. Hierfür wurde der Reaktor auf dem Magnetrührer BIO-MAG I BCC, der einen im Reaktor befindlichen Propellerrührer antrieb, angebracht. Damit wurde der Reaktorinhalt dreimal pro Stunde für fünf Minuten in regelmäßigen Abständen mit einer Drehzahl von 50 Umdrehungen pro Minute homogenisiert. Dies entspricht jeweils einer Ruhephase von 15 Minuten zwischen den Mischphasen. Aufgrund der geringeren Effektivität des Magnetrührers im Vergleich zu dem KPG-Rührer bei dem Reaktor A wurden die Durchmischungszyklen pro Stunde an dieser Anlage erhöht, um das zwischenzeitliche Aufquellen der Maissilage im Reaktor während der Ruhephasen zu reduzieren. Das produzierte Biogas wurde über Gasleitungen durch zwei Kondensatfallen, zu den Gassensoren sowie zum Schluss durch einen MilliGascounter geleitet. Auch hier dienten die Kondensatfallen zum Schutz der Gassensoren und des MilliGascounters, damit ggf. in die Gasleitungen überschäumendes Inokulum nicht in die Sensoren gelangen und diese schädigen konnte. Die zwei Gassensoren von BlueSens dienten zur Messung des Methan- und Kohlenstoffdioxidanteils sowie der MilliGascounter von Ritter zur Messung der kumulierten Biogasmenge. Alle drei Sensoren waren über eine BACCom von BlueSens mit einem Computer verbunden, um dort die Daten abzupeichern und zu visualisieren. Aufgrund der hier verwendeten robusten BlueSens-Sensoren konnte an dieser Anlage auf die Verwendung von Adsorptionsmitteln verzichtet werden. Während des Betriebes wurde der Reaktor an fünf Tagen in der Woche mit Maissilage und einer organischen Raumbelastung von 3 $\frac{g_{oTS}}{d\cdot l}$ versorgt. Die Fütterung erfolgte dabei zweimal pro Tag jeweils zwischen 07:00 und 11:00 Uhr sowie zwischen 15:00 und 18:00 Uhr. Das Substrat wurde in diesem Fall über eine Zuführung am Reaktordeckel, die sich über einen Hebel öffnen und schließen ließ, eingefüllt. Wie bei Reaktor A wurden auch hier die Spurenelement-Lösungen des Kooperationspartners entsprechend der Fütterungsmenge hinzugegeben. Um einen nahezu konstanten Füllstand des Reaktors zu gewährleisten, wurde die überschüssige Menge an Inokulum mittels einer Schlauchpumpe einmal wöchentlich abgepumpt. Auch hier wurden einmal pro Woche der FOS/TAC-Wert sowie der pH-Wert des Inokulums gemessen. Die Durchführung dieser Analyse wird im folgenden Abschnitt erläutert.



Abbildung 3.6: Aufbau des Reaktors B

3.1.2.3 FOS/TAC- und pH-Wert-Bestimmung

Der FOS/TAC-Wert gibt das Verhältnis der flüchtigen organischen Säuren (FOS) in $\frac{mg}{l}$ Essigsäureäquivalente zum totalen anorganischen Carbonat (TAC) bzw. zur alkalischen Pufferkapazität in $\frac{mg \ CaCO_3}{l}$ an. Ermittelt wird dieser Wert mithilfe eines adaptierten Titrationstestes, der Nordmann-Methode. Als Leitwert für Biogasanlagenbetreiber

gibt er Auskunft über den aktuellen Zustand des Vergärungsprozesses und ggf. vorliegende Prozessstörungen. Jede Anlage besitzt hierbei ihren eigenen Optimalwert. Als Faustregel lässt sich aber sagen, dass ein FOS/TAC-Verhältnis von 0,3 bis 0,4 als normal gilt. Bei NawaRo-Anlagen kann jedoch auch bei höheren Werten bis 0,6 noch ein stabiler Betrieb vorliegen. Grundsätzlich geben Werte über dem Optimalwert eine Überfütterung der Anlage an, d. h. die Fütterung sollte eingestellt werden. Werte unterhalb des Optimalwertes zeigen eine zu geringe Auslastung der Anlage an, d. h. die Fütterung sollte erhöht werden [Deublein und Steinhauser 2011; Lossie und Putz 2008].

Für die FOS/TAC-Bestimmung wurde einmal pro Woche Inokulum bei beiden Reaktoren abgepumpt. Unmittelbar vor dem Abpumpen wurde der Reaktorinhalt homogenisiert, um eine möglichst repräsentative Gärsubstratprobe ziehen zu können. Nach erneutem Homogenisieren des abgepumpten Inokulums wurden 5 ml der Probe in einen Becher überführt, mit destilliertem Wasser auf ca. 50 ml aufgefüllt, sodass die Elektrode des Titrators in die Flüssigkeit eintauchte, und ein Magnetrührfisch hinzugefügt. Der Becher wurde auf dem Magnetrührer des HACH-Lange-Titrators TIM 840 platziert. Anschließend wurde der Titrierkopf mit der pH-Elektrode und der Säurezufuhr über dem Becher positioniert. Nach dem Starten der Messung führte der Titrator automatisch die Titration mit 0,1 $N H_2SO_4$ bis pH 5 und anschließend bis pH 4,4 durch und speicherte die dafür verbrauchten Milliliter an Säure. Im Anschluss an die Messung berechnete er ebenfalls automatisch das FOS/TAC-Verhältnis. Die dafür angewandte empirische Formel ist der **Gleichung 3.6** zu entnehmen [Lossie und Putz 2008].

$$\frac{FOS}{TAC} = \frac{Verbrauch\ an\ H_2SO_4\ bis\ pH\ 5\ in\ ml\cdot1000}{Verbrauch\ an\ H_2SO_4\ von\ pH\ 5\ bis\ pH\ 4,4\ in\ ml\cdot2000}$$
(3.6)

3.1.2.4 Automatisiertes Fütterungssystem

Um eine möglichst flexible Fütterung des Reaktors A zu ermöglichen, wurde eigens für diesen Reaktor ein automatisiertes Fütterungssystem entworfen. So musste der Fermenter nicht durchgehend manuell mit Substrat versorgt werden. Da aufgrund der Inhomogenität und der hohen Neigung zum Verkleben derzeit keine auf dem Markt verfügbaren Dosiereinheiten im Labormaßstab für die Dosierung von Maissilage geeignet sind, wurden die Entwicklung, der Bau sowie die Programmierung eines solchen Systems selbst vorgenommen.

Zunächst wurde die Umsetzbarkeit verschiedener Dosierarten für den Reaktor A und das zu fütternde Substrat untersucht. Schließlich stellte sich der Einsatz einer Zellenradschleuse als beste Option dar [Schulze 2019]. Der Durchmesser der Schleuse wurde so groß wie möglich gewählt, um die Dosierung der Maissilage mit möglichst geringem Widerstand zu ermöglichen. Zugleich durfte der Durchmesser nicht zu groß werden, um die Stabilität des Reaktordeckels und der gesamten Anlage nicht zu gefährden. Die Höhe des Zylinders oberhalb des Zellenrades wurde ebenfalls so groß wie möglich gewählt, damit eine möglichst große Menge an Substrat vorgelegt werden konnte. Dennoch sollte ein Bedienen des Feststoffdosierers auch ohne Tritthocker sowie das Verschieben des Reaktorgestells aus dem Abzug noch möglich sein. Die Konstruktion wurde schließlich mithilfe von CAD-Zeichnungen (Computer Aided Design) vorgenommen. Vor dem Bau einer solchen Zellenradschleuse aus Edelstahl wurden zunächst Dosierversuche außerhalb des Reaktors mit der entsprechenden Länge eines Edelstrahlrohres durchgeführt, um zu überprüfen, ob die Maissilage auch nach längerem Aufenthalt innerhalb des Rohres noch selbstständig herausfällt. Auch weitere ex-situ-Versuche nach dem Bau der gesamten Zellenradschleuse wurden durchgeführt. Hierzu gehörte die Erstellung einer Regressionskurve für den Zusammenhang zwischen Dosierzeit und dosierter Menge an Maissilage bei einer bestimmten Drehzahl, um so die Fütterungsmenge während der späteren Messreihen über die Dosierzeit bestimmen zu können (siehe Abbildung 4.12). Die Bewertung der Regression wurde anhand des Pearsonschen Korrelationskoeffizienten $r_{Pearson}$ vorgenommen (siehe Gleichung 3.7). Anschließend wurde eine Steuerung des Feststoffdosierers mithilfe des Mikrocontroller-Boards Arduino Due und der zugehörigen Software entwickelt.

$$r_{Pearson} = \frac{\Sigma(a-\bar{a})(b-\bar{b})}{\sqrt{\Sigma(a-\bar{a})^2 \ \Sigma(b-\bar{b})^2}}$$
(3.7)

a	Dosierzeit
\bar{a}	Durchschnitt der Dosierzeit
b	Dosierte Menge an Maissilage
\overline{b}	Durchschnitt der dosierten Menge an Maissilage
$r_{Pearson}$	Korrelationskoeffizient nach Pearson 1896

3.2 Modellierung

In diesem Abschnitt wird zunächst die verwendete Modellgrundlage, das ADM1xp-Modell, vorgestellt. Nachdem die Kalibrierung über Batch-Fermentationen und die Validierung anhand von Simulationen der kontinuierlichen und flexiblen Fermentation beschrieben wurden, werden die Implementierung des Fütterungsalgorithmus in das Modell sowie die damit simulierten flexiblen Szenarien erläutert.

3.2.1 Software

Für die Anwendung und Modifikation des ADM1xp-Modells wurde in dieser Arbeit die Software Matlab/Simulink[®] R2019a von The MathWorks Inc. verwendet [The MathWorks Inc. 2019]. Als numerischer Gleichungslöser diente der ode15s solver. Die Parameteranpassung erfolgte ebenfalls numerisch anhand der Matlab[®]-Funktion *fminsearch* über die Downhill-Simplex-Methode nach Nelder und Mead 1965.

3.2.2 ADM1xp-Modell

Zur Modellierung des Fermentationsprozesses einer Biogasanlage wurde das durch Wett et al. 2006 veröffentlichte ADM1xp-Modell verwendet, dessen theoretischen Grundlagen bereits im Abschnitt 2.2 näher erläutert wurden. An dieser Stelle werden die für die folgenden Simulationen angewandten Fraktionen und Prozesse sowie die dazugehörigen Modellparameter und algebraischen Gleichungen betrachtet.

Anlagendaten

Die Modellparameter, welche die spezifischen Daten der simulierten Anlage beschreiben, werden in den jeweils zugehörigen Abschnitten aufgeführt. Hierzu gehören beispielsweise die Betriebsweise (Batch-Betrieb, kontinuierlicher oder flexibler Betrieb), die eingesetzten Substrate, die Temperatur des Fermenters, der Umgebungsdruck, das Volumen der Flüssig- und Gasphase im Fermenter sowie der zu Beginn vorliegende pH-Wert des Inokulums. Die Anlagenparameter für die Simulation der Industrieanlage sind im Anhang A.4 in **Tabelle A.1** beispielhaft aufgeführt.

Stoffgruppen

Als Stoffgruppen wurden in dem Modell die in **Tabelle 3.1** aufgeführten Komponenten verwendet. Im Vergleich zu dem originalen ADM1 [Batstone et al. 2002] ist dort die Fraktion X_P aufgeführt, welche die partikulären Zerfallsprodukte der Biomasse enthält [Wett et al. 2006]. Die Defaultwerte aller Fraktionen sind ebenfalls **Tabelle 3.1** zu entnehmen. Diese stammen aus der Software SIMBA[®] Version 6.6 [ifak e. V. Magdeburg 2013]. Für die Fraktionen der Gasphase (Methan, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff) wurde vereinfacht angenommen, dass zu Beginn noch kein Biogas in dem Fermenter vorliegt. Daher wurden deren Partialdrücke bei den Defaultwerten auf Null gesetzt. Für den Fall, dass für die folgenden Simulationen abweichende Werte einzelner Fraktionen verwendet wurden, werden diese in den Abschnitten angegeben.

Fraktion	Beschreibung	Wert	Einheit	
Gelöste Fra	ktionen			
S_{su}	Monosaccharide	0,012	$kg_{CSB} m^{-3}$	
S_{aa}	Aminosäuren	0,0053	$kg_{CSB} m^{-3}$	
S_{fa}	Langkettige Fettsäuren (LCFA, $> C_5$)	0,1	$kg_{CSB} m^{-3}$	
S_{va}	Valeriansäure	0,01	$kg_{CSB} m^{-3}$	
S_{bu}	Buttersäure	0,014	$kg_{CSB} m^{-3}$	
S_{pro}	Propionsäure	0,0168	$kg_{CSB} m^{-3}$	
S_{ac}	Essigsäure	0,1785	$kg_{CSB} m^{-3}$	
S_{h2}	Wasserstoff	$0,24 \cdot 10^{-7}$	$kg_{CSB} m^{-3}$	
S_{ch4}	Methan	0,048	$kg_{CSB} m^{-3}$	
S_{co2}	Kohlenstoffdioxid	0,09	$kmol_C m^{-3}$	
S_{nh4}	Ammonium	0,23	$kmol_N m^{-3}$	
S_I	Inerte Stoffe	5,53	$kg_{CSB} m^{-3}$	
S_{cat}	Kationen	0,039126	$kmol_C m^{-3}$	
S_{an}	Anionen	$0,\!17846$	$kmol_C m^{-3}$	
S_{va-}	Dissoziierte Valeriansäure	0,01	$kg_{CSB} m^{-3}$	
S_{bu-}	Dissoziierte Buttersäure	0,014	$kg_{CSB} \ m^{-3}$	
S_{pro-}	Dissoziierte Propionsäure	0,016	$kg_{CSB} m^{-3}$	
S_{ac-}	Dissoziierte Essigsäure	0,177	$kg_{CSB} \ m^{-3}$	
S_{hco3}	Hydrogencarbonat	0,083	$kmol_C m^{-3}$	
S_{nh3}	Ammoniak	0,00378	$kmol_N m^{-3}$	
Partikuläre	Fraktionen			
X_C	Partikuläre organische Stoffe	5,5	$kg_{CSB} m^{-3}$	
X_{ch}	Kohlenhydrate	0,055307	$kg_{CSB} m^{-3}$	
X_{pr}	Proteine	0,055	$kg_{CSB} m^{-3}$	
X_{li}	Lipide	0,083	$kg_{CSB} m^{-3}$	
X_{su}	Acidogene Bakterien für den Abbau der Zucker	0,855	$kg_{CSB} m^{-3}$	
X_{aa}	Acidogene Bakterien für den Abbau der Aminosäuren	$0,\!637$	$kg_{CSB}~m^{-3}$	
X_{fa}	Acidogene Bakterien für den Abbau der LCFA	$0,\!67$	$kg_{CSB} \ m^{-3}$	
X_{c4}	Acetogene Bakterien für den Abbau der Butter- und Valeriansäure	0,283	$kg_{CSB} m^{-3}$	
X_{pro}	Acetogene Bakterien für den Abbau der Propionsäure	0,13559	$kg_{CSB}\ m^{-3}$	
X_{ac}	Methanogene acetoklastische Bakterien für den Abbau von Essigsäure	0,9	$kg_{CSB} m^{-3}$	
X_{h2}	Methanogene hydrogenotrophe Bakterien für die Umsetzung von Wasserstoff	$0,\!43$	$kg_{CSB}\ m^{-3}$	
X_I	Inerte organische Stoffe	45	$kg_{CSB} m^{-3}$	
X_P	Partikuläre Zerfallsprodukte der Biomasse	10	$kg_{CSB}~m^{-3}$	
Fraktionen der Gasphase				
pi_{Sch4}	Partialdruck von Methan	0	bar	
pi_{Sco2}	Partialdruck von Kohlenstoffdioxid	0	bar	
pi_{Sh2}	Partialdruck von Wasserstoff	0	bar	
p_{Total}	Gesamtdruck	1	bar	

Tabelle 3.1: Defaultwerte der Stoffgruppen [ifak e. V. Magdeburg 2013]

Prozesse

Die in dem Prozessmodell dargestellten biochemischen und physikochemischen Prozesse sind im Anhang A.4 den **Tabellen A.2** bis **A.4** in Form einer Petersen-Matrix zu entnehmen. Des Weiteren werden dort die darin eingesetzten Hemmfunktionen sowie weitere algebraische Gleichungen tabellarisch aufgeführt (siehe **Tabellen A.5** und **A.6**). Die Hemmung des anaeroben Prozesses wurde hierbei durch Hemmfunktionen für den

pH-Wert, für Wasserstoff und Ammoniak sowie für die limitierte Verfügbarkeit an anorganischem Stickstoff berücksichtigt. Mithilfe dieser gesamten Prozesse wird schließlich der Abbau des Substrates bis hin zur Biogasbildung simuliert, wobei das Biogas im Modell durch die Gaskomponenten Methan, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff beschrieben wird.

Modellparameter

Das Prozessmodell erfordert die Angabe vieler stöchiometrischer und kinetischer Koeffizienten zur Beschreibung der biochemischen und physikochemischen Prozesse. Diese sind ebenfalls im Anhang A.4 tabellarisch aufgeführt (siehe **Tabellen A.7** bis **A.9**). Einige dieser Parameter sind substratspezifisch, sodass je nach eingesetztem Substrat andere Modellparameter verwendet werden müssen. Basierend auf den Ergebnissen der Weender-Analyse wurden die sechs Ausbeute-Faktoren bezogen auf die Composite-Fraktion ($f_{ch,xc}$, $f_{pr,xc}$, $f_{li,xc}$, $f_{xp,xc}$, $f_{xi,xc}$ und $f_{si,xc}$) für verschiedene Substrate berechnet (siehe Abschnitt 3.2.3). Die vier kinetischen Parameter, Desintegrationsrate (k_{dis}), Hydrolyserate der Kohlenhydrate ($k_{hyd,ch}$), Hydrolyserate der Proteine ($k_{hyd,pr}$) und Hydrolyserate der Lipide ($k_{hyd,li}$), wurden mithilfe eines Optimierungsalgorithmus ermittelt, indem das Modell mithilfe von Messwerten kalibriert wurde (siehe Abschnitt 3.2.4). Für die übrigen Parameter wurden dieselben Werte angenommen, die auch in SIMBA[®] Version 6.6 hinterlegt sind [ifak e. V. Magdeburg 2013].

3.2.3 Substratfraktionierung

Mithilfe der Ergebnisse der Weender-Futtermittelanalyse und der Detergenzienmethode nach van Soest wurden verschiedene Parameter zur Charakterisierung der Substrate in dem ADM1xp-Modell berechnet. Zu diesen Parametern gehören die partikuläre Composite-Fraktion (X_C) sowie die Ausbeute-Faktoren $f_{ch,xc}$, $f_{pr,xc}$, $f_{li,xc}$, $f_{xp,xc}$, $f_{xi,xc}$ und $f_{si,xc}$, die als Eingangsdaten für das Modell erforderlich sind. X_C gibt hierbei die Gesamtheit des komplexen Substrates wieder, die während des anaeroben Abbaus zu Kohlenhydraten (X_{ch}) , Proteinen (X_{pr}) , Lipiden (X_{li}) , inerten Zerfallsprodukten (X_P) , inerten partikulären Stoffen (X_I) und inerten gelösten Stoffen (S_I) zersetzt wird. Die stöchiometrischen Ausbeute-Faktoren, auch f-Faktoren genannt, geben an, welche Anteile der Composite-Fraktion während des Zerfalls zu welcher Stoffgruppe umgesetzt werden. Der f-Faktor $f_{ch,xc}$ beschreibt somit den Anteil der Kohlenhydrate im Substrat. Die Berechnung dieser Fraktion und Faktoren wurde nach den **Gleichungen 3.8** bis **3.13** von Koch et al. 2010 vorgenommen.

$$X_C = \rho_{Substrat} \cdot TS \cdot [(RP \cdot ThOD_{pr}) + (RL \cdot ThOD_{li}) + (ADL + ThOD_{l}) + (RF + NfE - ADL) \cdot ThOD_{ch}]$$
(3.8)

$$f_{ch,xc} = \frac{(RF + NfE - NDF) + (NDF - ADL) \cdot d}{oTS}$$
(3.9)

$$f_{pr,xc} = \frac{RP}{\sigma TS} \tag{3.10}$$

$$f_{li,xc} = \frac{RL}{oTS} \tag{3.11}$$

$$f_{xi,xc} = \frac{ADL + (NDF - ADL) \cdot (1 - d)}{oTS}$$
(3.12)

$$d = \frac{NDF - oTS \cdot (1 - D_{oTS})}{NDF - ADL}$$
(3.13)

Die meisten Parameter dieser Gleichungen waren durch die eigens durchgeführten Laboranalysen bekannt. Der Parameter d beschreibt dabei den abbaubaren Anteil von Cellulose und Hemicellulose und wurde mithilfe der Abbaurate der organischen Masse D_{oTS} berechnet (siehe **Tabelle 3.2**) [Koch et al. 2010]. Da Garnelen und Miesmuscheln weitestgehend keine Ballaststoffe, also unverdauliche Bestandteile, enthalten [Poplutz 2020] und keine Literaturwerte vorhanden waren, wurde für diese Substrate eine Abbaurate von 100~%angenommen. Die Werte für den theoretischen Sauerstoffbedarf für den Abbau von Kohlenhydraten $(ThOD_{ch})$, Proteinen $(ThOD_{pr})$, Lipiden $(ThOD_{li})$ und Lignin $(ThOD_{l})$ wurden ebenfalls von Koch et al. 2010 übernommen. Die verwendete Dichte $\rho_{Substrat}$ für das jeweilige Substrat sowie die entsprechende Literaturquelle können Tabelle 3.3 entnommen werden. Für die Garnelen, Kartoffelschalen und Miesmuscheln standen keine Literaturangaben zur Verfügung, daher wurde vereinfacht eine Dichte von 1000 $\frac{kg_{FM}}{m^3}$ angenommen. Da lediglich feste Substrate untersucht wurden (siehe S. 59), wurde für den Ausbeute-Faktor $f_{si,xc}$ ein Wert von Null angenommen. Diese Annahme wurde auch bereits in anderen Veröffentlichungen getroffen [Koch et al. 2010]. Für die Anwendung des ADM1xp-Modells muss zusätzlich der Ausbeute-Faktor $f_{xp,xc}$ bestimmt werden. Da dieser analytisch nicht ermittelt werden konnte, wurde für die Simulationen der Standardwert von 0,05 des originalen ADM1xp-Modells von SIMBA[®] Version 6.6 angewandt.

Substrat	Abbaurate D_{oTS} [%]	Literaturquelle
Garnelen	100,00	Annahme
Kartoffelschalen	82,60	KTBL 2017
Kartoffelstücke	81,70	Besgen 2006
Maissilage	86,40	KTBL 2017
Miesmuscheln	100,00	Annahme
Roggen	88,00	KTBL 2017
Triticale	84,80 ^a	KTBL 2017
Zuckerrüben	93,90	Besgen 2006

Tabelle 3.2: Bioabbaubarkeit der untersuchten Substrate

 $^a\mathrm{b}\mathrm{e}\mathrm{r}\mathrm{e}\mathrm{c}\mathrm{h}\mathrm{n}\mathrm{t}$ als Durchschnitt von 50 % Getreide und 50 % Roggen

Substrat	Dichte $\rho_{Substrat} [kg_{FM} m^{-3}]$	Literaturquelle
Garnelen	1000,00	Annahme
Kartoffelschalen	1000,00	Annahme
Kartoffelstücke	1057,96	Besgen 2006
Maissilage	600,00	LWK 2005
Miesmuscheln	1000,00	Annahme
Roggen	730,00	LWK 2005
Triticale	730,00	LWK 2005
Zuckerrüben	560,00	Beckschulte
		Verfahrenstechnik
		GmbH 2001

Tabelle 3.3: Dichten der untersuchten Substrate

Um insgesamt eine Summe von 1 (entspricht 100 %) zu erhalten, wurde die Summe von $f_{ch,xc}$, $f_{pr,xc}$, $f_{li,xc}$ und $f_{xi,xc}$ um einen festen Wert von 0,05 für $f_{xp,xc}$ reduziert, wobei das zuvor ermittelte Verhältnis der ersten vier Ausbeute-Faktoren beibehalten wurde.

Da aufgrund der verschiedenen Chargen der TS- und oTS-Gehalt für Maissilage und Zuckerrüben mehrmals ermittelt wurde, wurde auch der X_C -Wert pro Substrat mehrfach berechnet.

3.2.4 Simulation einer Batch-Fermentation

Für die Substrate, die anhand eines Batch-Langzeit-Experimentes untersucht wurden, wurden die im Abschnitt 3.1.1.1 beschriebenen Batch-Fermentationen mithilfe des Prozessmodells simuliert. Hierfür wurde der Fermentationsprozess mit nur einem Hauptfermenter (ohne einen Nachgärer) und ohne eine kontinuierliche Fütterung, sondern lediglich mit einer vorgelegten Menge an Substrat, dargestellt. Die durch die Weender-Futtermittelanalyse und die Detergenzienmethode nach van Soest ermittelten Parameter, die spezifisch für das jeweilige Substrat sind, wurden dabei verwendet $(X_C, f_{ch,xc}, f_{pr,xc})$ $f_{li,xc}, f_{xp,xc}, f_{xi,xc}$ und $f_{si,xc}$). Des Weiteren wurden die gleichen Prozessbedingungen für die Temperatur und das Volumen der Flüssig- und Gasphase vorgegeben, so wie es auch in den Laborversuchen der Fall war. Für die kinetischen Konstanten der Desintegration (k_{dis}) sowie der Hydrolyse von Kohlenhydraten $(k_{hyd,ch})$, Proteinen $(k_{hyd,pr})$ und Lipiden $(k_{hyd,li})$ wurden zunächst die Standardwerte von Batstone et al. 2002 eingesetzt (siehe **Tabelle A.9** im Anhang A.4). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden im Folgenden die verwendeten Zahlenwerte für die kinetischen Konstanten im Text sowie in den Abbildungen dimensionslos angegeben. Anschließend wurden ausgehend von diesen Startwerten die vier kinetischen Konstanten für jedes Substrat individuell kalibriert. Die Kalibrierung wurde anhand eines numerischen Optimierungsalgorithmus umgesetzt, der die vier Parameter so anpasste, dass die Differenz zwischen simulierter Biogasproduktion und der im Labor gemessenen Biogasproduktion minimiert wurde (Methode der kleinsten Fehlerquadrate). Diese Anpassung erfolgte numerisch durch die Downhill-Simplex-Methode nach Nelder und Mead 1965. Hierfür wurde die Funktion *fminsearch* in Matlab[®] genutzt. Die detaillierte Umsetzung der Optimierung sowie das Modell zur Simulation von Batch-Experimenten in Matlab[®] sind den Anhängen A.5.1 und A.5.2 zu entnehmen. Anhand des bereits im Abschnitt 3.1.2.4 vorgestellten Pearsonschen Korrelationskoeffizienten $r_{Pearson}$ (siehe Gleichung 3.7) wurde die Übereinstimmung zwischen den Messwerten und der Simulation bewertet.

3.2.5 Simulation einer kontinuierlichen Fermentation

Mithilfe der kalibrierten kinetischen Konstanten aus den Batch-Experimenten (KK-Batch) und der berechneten Substratfraktionierung für Maissilage wurde die Biogasproduktion einer kontinuierlichen Fermentation im Labormaßstab ohne Nachgärer simuliert. Dabei wurde das kontinuierliche Fütterungsszenario nachgestellt, welches am Laborfermenter A durchgeführt wurde. Es wurden ebenfalls eine Fütterung pro Tag mit 180 g Maissilage sowie die Anlagendaten des Reaktors A umgesetzt. Der Vergleich der Simulation mit den Messwerten sollte zur Validierung des Modells dienen. Aufgrund einer nicht ausreichenden Übereinstimmung wurden die kinetischen Konstanten nach dem gleichen Verfahren wie bei den Batch-Experimenten mit den Labormesswerten der kontinuierlichen Fermentation kalibriert (KK-Konti).

Um die Ergebnisse zu validieren, wurden daraufhin die Daten eines Biogasanlagenbetreibers verwendet. Die Fütterung einer ausgewählten Biogasanlage wurde für einen begrenzten Zeitraum mithilfe des Prozessmodells nachgestellt. Die simulierte Anlage bestand aus einem Hauptfermenter und einem Nachgärer mit jeweils 2.100 m^3 Flüssigphase sowie 950 m^3 Gasphase. Der Hauptfermenter wurde bei einer Temperatur von 45 °C und der Nachgärer bei 41 °C betrieben. Unter diesen Prozessbedingungen wurde eine kontinuierliche Fütterung anhand von zwei Fütterungen pro Tag und einer Fütterungsrate von 38,32 t Maissilage pro Tag für einen Zeitraum von 365 Tagen simuliert, um im Laufe dieses Zeitraumes einen stationären Zustand der Anlage zu erreichen. Anschließend wurde die durchschnittliche simulierte Biogasproduktion zwischen den Simulationstagen 335 und 365 (ein Monat) mit den durchschnittlichen Messwerten der Industrieanlage in einem ausgewählten Monat (Juni 2018) verglichen. Anhand dieser Gegenüberstellung wurde die Genauigkeit des Prozessmodells für kontinuierliche Fermentationen im Industriemaßstab bestimmt. Dies wurde sowohl mit den kinetischen Konstanten KK-Batch als auch mit den Konstanten KK-Konti umgesetzt. Durch den Vergleich beider Simulationen wurde festgestellt, welche Kalibrierung sich besser eignet, um die kinetischen Konstanten für eine Simulation einer kontinuierlichen Fermentation im Industriemaßstab zu bestimmen. Der angewandte Matlab[®]-Code zur Simulation von kontinuierlichen Fermentationen ist dem Anhang A.5.3 zu entnehmen.

3.2.6 Simulation einer flexiblen Fermentation

Zur Validierung des Modells im flexiblen Betrieb wurden die am Laborfermenter A durchgeführten Szenarien *Flex-MS-1*, *Flex-MS-2* und *Flex-MS-ZR* simuliert. Dafür wurden die im Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Anlagendaten sowie die gleichen Fütterungsmengen und -zeitpunkte verwendet. Es wurden sowohl die kinetischen Konstanten der Batch-Experimente (KK-Batch) als auch die der kontinuierlichen Fermentation (KK-Konti) angewandt. Die Simulationen wurden für ein Jahr berechnet. Um einen stationären Zustand zu beschreiben, wurde jeweils die letzte Woche der Simulationsergebnisse mit den Messwerten verglichen.

Anhand der Simulationsergebnisse wurde untersucht, ob das Modell in der Lage ist, den Prozess der Biogasanlage auch bei einer flexiblen Fütterung zu beschreiben. Zudem wurde geprüft, welcher der kalibrierten Parametersätze an kinetischen Konstanten sich hierfür besser eignet.

3.2.7 Sensitivitätsanalyse der kinetischen Konstanten

Um den Einfluss der kinetischen Konstanten auf das Simulationsergebnis bei einer flexiblen Fütterung zu untersuchen, wurde eine Sensitivitätsanalyse der vier kinetischen Konstanten k_{dis} , $k_{hyd,ch}$, $k_{hyd,pr}$ und $k_{hyd,li}$ durchgeführt. Hierfür wurde die erste Woche des flexiblen Fütterungsszenarios *Flex-MS-1* mit verschiedenen kinetischen Konstanten simuliert. Als Defaultwerte wurden die kinetischen Konstanten des Batch-Experimentes verwendet. Anschließend wurde der Wert einer der Konstanten variiert. Dabei wurden jeweils die Werte 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0 und 5,0 angenommen. Neben dem Einfluss der Parameter wurden basierend auf den Ergebnissen auch die optimalen Größenordnungen ermittelt. Anhand dieser Parameter wurde das Szenario erneut simuliert und die Ergebnisse diskutiert.

3.2.8 Fütterungsalgorithmus

In diesem Abschnitt wird die Entwicklung und Anwendung des Fütterungsalgorithmus beschrieben.

3.2.8.1 Entwicklung

Das Ziel dieser Arbeit ist, ein Betriebskonzept für Biogasanlagen zu entwickeln, das eine bedarfsgerechte Biogasproduktion ermöglicht. Dieses Betriebskonzept basiert auf einem Fütterungsmanagement. Die flexible Fütterung dient dazu, Biogas oder Strom zu produzieren, wenn es bzw. er benötigt wird. Daher sollte mithilfe eines Modells die Fütterung berechnet werden, die notwendig ist, um ein vorgegebenes Bedarfsprofil zu decken.

Da in dieser Arbeit mit einem hochkomplexen Modell des Biogasprozesses gearbeitet wurde, sollte eine solche Regelung mit einem einfachen, aber in der Industrie vielfach bewährten Regler erfolgen. Die Wahl fiel daher auf einen PID-Regler. Zudem gibt es in der Literatur noch keinen Ansatz, der das vollständige ADM1 oder ADM1xp mit einem PID-Regler verbindet, um mithilfe einer flexiblen Fütterung einer Biogasanlage ein fluktuierendes Lastprofil zu decken. Da ein solcher Regler bevorzugt zur Regelung von linearen Systemen eingesetzt wird und es sich bei der Biogasbildung nicht um einen linearen Prozess handelt, sollte die Anwendbarkeit des Reglers zunächst überprüft werden. Hierfür wurde die Linearität des ADM1xp-Modells analysiert. Anhand von Simulationen wurde jeweils für den Batch-Betrieb sowie für den kontinuierlichen Betrieb mit einer Fütterung von Maissilage pro Tag die Biogas- und Methanproduktion bei steigender Substratmenge ermittelt. Dabei wurden die kinetischen Konstanten KK-Batch sowie die Fermentergrößen und die Substratfraktionierung für Maissilage aus den Abschnitten 3.2.4 und 3.2.5 verwendet.

Daraufhin wurde der PID-Regler in die m-Files des Matlab[®]-Modells implementiert. Dies erfolgte anhand des bereits im Abschnitt 2.3.1 beschriebenen P-, I- und D-Anteils. Aufgrund der hohen Trägheit des Biogasprozesses erschien der D-Anteil, der auf die Änderung der Differenz zwischen Soll- und Istwert reagiert, als redundant. Darüber hinaus erhöhte dieser den Rechenaufwand der Simulation von einigen Minuten auf mehrere Tage und neigte dazu, auf Störungen überzureagieren und die Regelung instabil zu machen. Daher wurde der D-Anteil bei den durchgeführten Regelungen nicht eingesetzt bzw. gleich Null gesetzt. Der Code wurde allerdings optional mit in das Modell integriert.

Der entwickelte Fütterungsalgorithmus beruht darauf, dass der PID-Regler ein vorgegebenes Methanbedarfsprofil in $\frac{m^3}{d}$ (Führungsgröße) einliest und während der Simulation diesen Bedarf kontinuierlich mit der simulierten Methanproduktion in $\frac{m^3}{d}$ (Regelgröße) vergleicht. In Abhängigkeit der Abweichung beider Größen passt der Regler die Fütterungsrate Q in $\frac{m^3}{d}$ (Stellgröße) an. Als Antwort wird ein Fütterungsplan ausgegeben, der die Fütterungsrate in Abhängigkeit der Zeit angibt, mit welcher die Biogasanlage betrieben werden sollte, um den Methanbedarf bestmöglich zu decken (siehe **Abbildung 3.7**).



Abbildung 3.7: Regelkreis zur Regelung der Methanproduktion basierend auf dem ADM1xp-Modell mithilfe eines PID-Reglers

Der Fütterungsalgorithmus beinhaltet die folgenden acht Schritte. Der zugehörige Matlab[®]-Code kann dem Anhang A.5.4 entnommen werden.

- 1. Auslesen des Methanbedarfes
- 2. Definieren der Reglerparameter
- 3. Definieren der Simulationszeit und Berechnung der Zeitdifferenz dt
- Berechnung der aktuellen Regelabweichung (= Abweichung zwischen dem Methanbedarf und der simulierten Methanproduktion) sowie des zugehörigen P-, I- und D-Anteils
 - P-Anteil = Absolute Regelabweichung zur aktuellen Simulationszeit
 - I-Anteil = Integrierte Regelabweichung zur aktuellen Simulationszeit
 - D-Anteil = Änderung der Regelabweichung im Vergleich zum vorherigen Zeitschritt
- 5. Kombination der Regleranteile unter Anwendung der Reglerparameter
- 6. Berechnung der Stellgröße Q unter Anwendung definierter Grenzen
 - Die Werte, die Q annehmen kann, wurden durch einen unteren und oberen Wert begrenzt, um zum einen einen stabilen Betrieb sicherzustellen und um zum anderen die Förderung der Fütterungsmenge mithilfe von Pumpen realisieren zu können. Je nach Betriebsweise wurden verschiedene Grenzen für Q verwendet.
- 7. Einlesen der berechneten Fütterungsmenge Q für die nächste Fütterung
- 8. Ausgabe von Q über die Simulationszeit als Simulationsergebnis

3.2.8.2 Implementierung in Simulink®

Für die Implementierung des ADM1xp-Modells und des entwickelten Fütterungsalgorithmus in Simulink[®] mussten die in Matlab[®] erstellten m-Files fragmentiert werden, da Simulink[®] über Blöcke agiert. Für eine bessere Übersicht wurde das Modell in ein übergeordnetes System und ein Teilsystem zerlegt (siehe **Abbildung 3.8**).



Abbildung 3.8: Aufbau des ADM1xp-Modells inklusive des Fütterungsalgorithmus in Simulink[®]

Das übergeordnete System beschreibt im Grunde den bereits in Abbildung 3.7 dargestellten Regelkreis. Dieser besteht aus dem Methanbedarf, der aus einer Excel-Datei eingelesen wird, dem PI(D)-Regler als Simulink[®]-Block und dem Teilsystem mit dem ADM1xp-Modell, in dem der Biogasprozess abgebildet ist. Anhand von verschiedenen Displays und To-Workspace-Blöcken werden die Simulationsergebnisse ausgegeben.

Das Teilsystem enthält einen Matlab[®]-Funktion-Block, in dem der Biogasprozess durch die stöchiometrischen und kinetischen Parameter, algebraischen Gleichungen, Differentialgleichungen und die Fütterung beschrieben ist. Die Differentialgleichungen werden, wie auch in Matlab[®] selbst, mithilfe des ode15s-Solver gelöst. Die daraus resultierenden Konzentrationsänderungen der Stoffgruppen werden anschließend in einem Integrator-Block integriert. Daraufhin wird in einem weiteren Matlab[®]-Funktion-Block die Methanproduktionsrate berechnet. Zur numerischen Optimierung wurde ein Matlab[®]-Funktion-Block eingefügt, der die Abweichung zwischen simulierter Methanproduktion und Methanbedarf berechnet. Mithilfe dieses Blocks kann, wie zuvor auch in Matlab[®], eine Optimierung bestimmter Parameter vorgenommen werden. Weitere Displays und To-Workspace-Blöcke dienen auch hier zur Ausgabe der Simulationsergebnisse.

Für den Start der Simulation wurde ein m-File erstellt, das die grundlegenden Parameter, wie die Anlagendaten und die Defaultwerte der Stoffgruppen, in den Workspace einliest. Diese Parameter wurden jeweils in einem weiteren m-File zur Verfügung gestellt.

3.2.8.3 Residuallastprofil

Um die Abdeckung der Residuallast mittels einer Biogasanlage zu simulieren, wurde für die Residuallast ein Lastprofil der Stadtwerke Emden GmbH (SWE) herangezogen. Die SWE sind ein Energieversorgungsunternehmen, das die Stadt Emden mit Gas, Strom, Wasser und Wärme versorgt und zusätzlich den Stadtverkehr betreibt. Dabei erzeugen die SWE 100 % des Stromes aus Wind- und Solarenergie. Strom, welcher den SWE fehlt, um die Stadt Emden vollständig zu versorgen, wird über das Netz des größeren Versorgungsunternehmens EWE (Energieversorgung Weser-Ems) bezogen [Stadtwerke Emden GmbH 2020]. Dieser Anteil stellt eine Residuallast für die Region Emden dar. Mithilfe der Daten der SWE für das Jahr 2016 wurde entsprechend ein Residuallastprofil erstellt, das zeigt, welche Strommengen die SWE zu welcher Zeit von der EWE einkaufen mussten. Dabei wurden die viertelstündigen Daten der Höchstentnahmelast in kW für die Mittelspannungsebene verwendet. Positive Werte entsprechen einer Einspeisung der SWE in das EWE-Netz (überschüssige Stromproduktion), negative Werte entsprechen hingegen einem Bezug von Strom aus dem EWE-Netz (fehlende Stromproduktion). Demzufolge wurden für die Erstellung des Residuallastprofils nur die Beträge der negativen Werte verwendet. Der Betrag dieser Werte wurde unter Anwendung des Normvolumens von Gasen (0,022413 $\frac{m^3}{mol}$; Küster et al. 2011; siehe auch DIN 1343 1990), des Energiegehaltes von Methan (9,97 $\frac{kWh}{m^3}$; Hammer et al. 2000; siehe auch DIN 51850 1980) sowie des Wirkungsgrades eines BHKW (43 %; Angabe eines Biogasanlagenbetreibers) in den zugehörigen Methanbedarf in $\frac{m^3}{d}$ umgerechnet.

Da das Prozessmodell nur die Produktion einer einzigen Biogasanlage simuliert, wurde das Lastprofil entsprechend der maximalen Leistung einer industriellen Anlage skaliert. Hierfür wurden die Daten der industriellen Anlage des Kooperationspartners angewandt. Die Anlage wies eine maximale Leistung von 795 kW bei einer wirtschaftlichen Leistung
von 95 % auf. Dies entspricht etwa 189 kWh. Für die Skalierung wurde aus der maximalen Leistung der Anlage und dem maximalen Wert des SWE-Lastprofils ein Skalierungsfaktor gebildet, mit dem das gesamte Lastprofil multipliziert wurde. Anhand dieses Profils sollte eine mögliche Variante der dezentralen Energieversorgung für die Region Emden simuliert werden.

3.2.8.4 Regelung verschiedener Betriebsszenarien

Mithilfe des Modells inklusive des Fütterungsalgorithmus wurden verschiedene Fütterungsszenarien berechnet, die eine möglichst gute Abdeckung des Residuallastprofils ermöglichen. Diese Berechnungen erfolgten beispielhaft anhand der Industrieanlage, die bereits im Abschnitt 3.2.5 zur Simulation einer kontinuierlichen Fermentation verwendet wurde. Dabei wurde zum einen die Anzahl der Fermenter variiert und zum anderen die Art der Fütterungen. Die verschiedenen Kombinationen der Betriebsarten, die untersucht wurden, sind nachfolgend aufgelistet:

- Flexible Fütterung mit Maissilage
 - Hauptfermenter ohne Nachgärer
 - Hauptfermenter mit Nachgärer
- Grundlastfütterung mit Maissilage und flexible Fütterung mit Zuckerrüben
 - Hauptfermenter ohne Nachgärer
 - Hauptfermenter mit Nachgärer

Bei den verschiedenen Szenarien wurden unterschiedliche Grenzen für die Stellgröße Q verwendet. Bei der flexiblen Fütterung nur mit Maissilage wurde die untere Grenze auf $0,1 \frac{m^3}{d}$ gesetzt, um eine geringe Grundfütterung zur Erhöhung der Prozessstabilität zu gewährleisten. Die obere Grenze wurde entsprechend der maximalen Förderleistung der Pumpen bei einer Industrieanlage gewählt. Diese betrug bei dem Kooperationspartner etwa 3 $\frac{m^3}{15 \text{ min}}$. Daraus ergibt sich eine obere Begrenzung von 288 $\frac{m^3}{d}$. Bei der Kombination einer Grundlastfütterung mit einer zusätzlichen flexiblen Fütterung wurde eine kontinuierliche Fütterung mit Maissilage anhand von zwei Fütterungen pro Tag und einer täglichen Fütterungsrate von 7,664 t umgesetzt. Dies entspricht 20 % einer vollständigen kontinuierlichen Fermentation mit Maissilage an einer Industrieanlage (siehe Abschnitt 3.2.5). Aufgrund der bereits bestehenden Grundlastfütterung wurde die untere Grenze der flexiblen Fütterung mit Zuckerrüben auf Null gesetzt. Auch die obere Grenze wurde entsprechend angepasst und um 20 % auf 230,4 $\frac{m^3}{d}$ gekürzt, um einer Überfütterung der Anlage und der daraus resultierenden Gefahr des Umkippens entgegenzuwirken. Zusätzlich wurde im Anschluss aller Simulationen sichergestellt, dass die gesamte tägliche Fütterung die organische Raumbelastung von 7,64 $\frac{g_{oTS}}{l \cdot d}$, die bei der Industrieanlage des Kooperationspartners maximal eingesetzt wurde, nicht überschreitet.

Bei allen Simulationen wurden sowohl die kinetischen Konstanten KK-Batch als auch KK-Konti eingesetzt.

Anhand dieser Szenarien wurde untersucht, ob eine Abdeckung des Residuallastprofils möglich ist und welche Betriebsart sich dafür am besten eignet.

3.2.8.5 Regleranpassung

Um das Ansprechverhalten des Reglers zu optimieren, können die beiden Reglerparameter, Proportionalbeiwert K_P und Integrierbeiwert K_I , angepasst werden. Für die folgenden ausführlichen Optimierungen der Reglerparameter wurde das Betriebsszenario *Flexible Fütterung mit Maissilage ohne Nachgärer* verwendet.

Zunächst wurden für die Reglerparameter die Defaultwerte $(K_P = 1; K_I = 0, 1 \frac{1}{d})$ angenommen. Daraufhin wurden verschiedene Methoden untersucht, um eine bestmögliche Reglereinstellung zu erhalten (siehe **Abbildung 3.9**). Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden im Folgenden die verwendeten Zahlenwerte der Reglerparameter dimensionslos angegeben.



Abbildung 3.9: Übersicht der angewandten Methoden zur Regleranpassung

Zunächst wurden die Reglerparameter über empirische Einstellregeln nach Ziegler-Nichols, Oppelt und Chien-Hrones-Reswick angepasst [Zacher 2000]. Hierfür wurde eine Sprungfunktion mithilfe des Modells simuliert, bei der nach 100 Tagen die tägliche Fütterungsmenge von 20 % (7,664 t) auf 100 % (38,32 t) erhöht wurde. Bei der Simulation wurde eine kontinuierliche Fütterung mit zwei Fütterungen pro Tag an einer Industrieanlage nachgestellt (siehe Abschnitt 3.2.5). Anhand der Sprungantwort wurde die Methode der Wendetangenten angewandt [Zacher 2000]. Die daraus ermittelten Werte für die Verzugszeit T_u , die Ausgleichszeit T_g sowie den Verstärkungsfaktor K_s dienten zur Berechnung des Proportionalbeiwertes K_P , der Nachstellzeit T_n und des Integrierbeiwertes K_I . Die Gleichungen zur Umrechnung dieser Parameter sind in **Tabelle 3.4** aufgeführt.

Einstellregel nach	K_P	T_n	K_I
Ziegler-Nichols	$\frac{0.9}{K_s} \cdot \frac{T_g}{T_u}$	$3, 3 \cdot T_u$	$\frac{K_P}{T_n}$
Chien-Hrones-Reswick	$\frac{0.35}{K_s} \cdot \frac{T_g}{T_u}$	$1, 2 \cdot T_u$	$\frac{K_P}{T_n}$
Oppelt	$\frac{0.8}{K_s} \cdot \frac{T_g}{T_u}$	$3 \cdot T_u$	$\frac{K_P}{T_n}$

 Tabelle 3.4: Empirische Einstellregeln nach Ziegler-Nichols, Chien-Hrones-Reswick und

 Oppelt [Zacher 2000]

Darüber hinaus erfolgte eine Parameteranpassung über die Optimierungstools von Simulink[®]. Der Frequency-Response-Based-Tuner wurde für einen Zeitraum von 30 Tagen und bei zwei verschiedenen Startwerten der Reglerparameter (Defaultwerte, Ergebnisse der Einstellregeln nach Ziegler-Nichols) angewandt. Die beiden berechneten Parametersätze wurden für die Simulation des Betriebsszenarios verwendet und deren Ergebnisse verglichen. Des Weiteren wurde die PID-Tuner-App (zeitbasiert) eingesetzt. Nach einer Linearisierung des Modells konnten die Parameteranpassung und das Regelergebnis durch die Einstellung der Parameter für das Ansprechverhalten (Response Time) und das Überschwingverhalten (Transient Behavior) beeinflusst werden. Ein hoher Wert für das Ansprechverhalten steht hierbei für ein langsames Ansprechen, ein geringer Wert für ein schnelles Ansprechen. Ein hoher Wert für das Überschwingverhalten beschreibt hingegen ein robustes Verhalten und ein geringer Wert ein aggressives Verhalten. Folgende Parameterpaare (Ansprechverhalten/Überschwingverhalten) wurden für die Anpassung der Reglerparameter verwendet: schnell/robust, medium/medium und langsam/aggressiv. Daraus resultierten somit auch drei Parametersätze für die Reglerparameter. Die Simulationsergebnisse dieser Parametersätze wurden anschließend gegenübergestellt. Für

eine ausführliche Beschreibung der beiden angewandten Optimierungstools von Simulink[®] wird auf die Dokumentation von The MathWorks Inc. 2019 verwiesen.

Um den Einfluss der Reglerparameter auf das Simulationsergebnis zu untersuchen, wurde eine Sensitivitätsanalyse der beiden Reglerparameter K_P und K_I durchgeführt. Hierfür wurde das Betriebsszenario mit verschiedenen Reglerparametern simuliert. Ausgehend von den Defaultwerten ($K_P = 1$; $K_I = 0,1$) wurden für die Reglerparameter dabei jeweils die Werte 0; 0,01; 0,1; 1; 10; 100 und 1000 angenommen. Neben dem Einfluss beider Parameter wurden basierend auf den Ergebnissen auch die optimalen Parametergrößen ermittelt. Mithilfe der Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse wurden die Reglerparameter zudem manuell angepasst.

Anschließend wurden diese, ähnlich wie bei den kinetischen Konstanten, über den numerischen Optimierungsalgorithmus *fminsearch* von Matlab[®] eingestellt.

Für die übrigen Betriebsszenarien wurden die Reglerparameter eingesetzt, die sich aus den oben beschriebenen Anpassungen als optimal herausstellten. Für den Fall, dass diese Parameter für die anderen Betriebsszenarien kein optimales Regelergebnis erzielten, wurde ebenfalls ausgehend von den Defaultwerten eine numerische Optimierung mit *fminsearch* sowie bei Bedarf eine weitere manuelle Einstellung vorgenommen.

4 Ergebnisse der Laborexperimente

Nachfolgend werden die Ergebnisse der durchgeführten Laborexperimente vorgestellt und diskutiert.

4.1 Substratanalysen

Zunächst werden die Ergebnisse der Batch-Experimente sowie der Weender-Futtermittelanalyse inklusive der Detergenzienmethode nach van Soest dargestellt.

4.1.1 Batch-Experimente

Die Ergebnisse der Batch-Experimente werden unterteilt in die Ergebnisse der Langzeit-Experimente, der 12-*h*-Experimente sowie der Experimente zur Untersuchung des Einflusses der Substratmengen.

4.1.1.1 Langzeit-Experimente

Abbildung 4.1 zeigt die durch die Batch-Experimente ermittelte kumulierte Biogasproduktion der untersuchten Substrate über drei Wochen mit einem Substrateinsatz von 10 % pro Versuch.

Durch Ablesen der maximal erzielten Biogasmenge pro Versuch lässt sich die Biogasausbeute der jeweiligen Substrate bestimmen. Dabei wird die Annahme getroffen, dass die Biogasproduktion nach den 21 Tagen vollständig abgeschlossen ist. Dies wurde während der Experimente annähernd sichergestellt, indem die Versuche erst beendet wurden, als die tägliche Zunahme der Gasmenge maximal 1 % betrug. **Tabelle 4.1** enthält die ermittelten maximalen Biogasausbeuten der Substrate.

Die Abbildung und die Tabelle zeigen, dass die Vergärung von Roggen und Maissilage die signifikant höchsten spezifischen Biogaserträge ergeben. Die Produktionskurve von Roggen lässt sich sehr gut mit einem begrenzten exponentiellen Wachstum beschreiben, da zu Beginn eine hohe Biogasproduktionsrate vorliegt und diese anschließend stetig abnimmt, bis sie schließlich einen nahezu konstanten Wert erreicht. Der ermittelte Biogasertrag stimmt in etwa mit den Angaben in der Literatur überein [Ohl 2011]. Beispielsweise nennen Amon et al. 2006 und KTBL 2017 für Roggensilage einen ähnlich hohen Biogasertrag von 131,4 $\frac{ml}{g_{FM}}$ bzw. 181,4 $\frac{ml}{g_{FM}}$. Auch werden dort ähnliche Kurvenverläufe des Batch-Experimentes gezeigt [Amon et al. 2006]. Hahn et al. 2014 zeigen Analysen mit einem Wert von 400 $\frac{ml}{g_{\sigma TS}}$, der etwas niedriger ausfällt als der hier ermittelte Wert von 569,60 $\frac{ml}{g_{\sigma TS}}$. Der Kurvenverlauf über 21 Tage ist jedoch sehr ähnlich.



Abbildung 4.1: Kumulierte Biogasproduktion der Batch-Experimente mit 10 % Substrat

Die Maissilage wies eine Biogasausbeute von 139,10 $\frac{ml}{g_{FM}}$ auf. An dieser Stelle wird jedoch darauf hingewiesen, dass während des Projektes mehrere Batch-Experimente mit verschiedenen Chargen von Maissilage durchgeführt wurden und die ermittelten Biogasausbeuten teilweise stark voneinander abweichen (siehe **Abbildung 4.2**). Die durchschnittliche Biogasausbeute aller Batch-Experimente mit Maissilage ergibt 164,00 $\frac{ml}{g_{FM}}$ und übersteigt damit den Ertrag von Roggen.

Substrat	$\begin{array}{c} {\bf Biogasausbeute} \\ [ml g_{FM} ^{-1}] \end{array}$	$\begin{array}{c} {\bf Biogasausbeute} \\ [ml g_{oTS} ^{-1}] \end{array}$
Flockungsschlamm	60,46	571,00
Garnelen	87,06	471,66
Kartoffelschalen	76,01	701,50
Kartoffelstücke	119,22	630,21
Maissilage	139,10	417,20
	$202,82^{a}$	$608,31^{a}$
	$150,09^{a}$	$450,16^{a}$
Miesmuscheln	124,91	507,65
Roggen	149,99	569,60
SBKS + PM	96,89	128,58
Zuckerrüben	121,48	636,06

Tabelle 4.1: Biogasausbeute der Substrate nach 21 Tagen im Batch-Experiment

 a Mehrfachuntersuchung

Aufgrund vieler Veröffentlichungen über Maissilage lassen sich die Messwerte ausführlich mit Literaturwerten vergleichen. Experimente zur Bestimmung der kumulierten Biogasproduktion von Maissilage wurden bereits von vielen Autoren durchgeführt und veröffentlicht [Amon et al. 2006; Besgen 2006; Biernacki et al. 2013a; Deublein und Steinhauser 2011; Franke et al. 2008; Fritz 2008; Hahn et al. 2014; Hutnân 2016; KTBL 2017; Linke und Mähnert 2008; Ohl 2011; Satpathy et al. 2017; Speckmaier et al. 2005; Terboven et al. 2017; Wichern et al. 2008b]. Dabei werden Werte zwischen 330 und 1052 $\frac{ml}{g_{oTS}}$ genannt. Demnach kann der hier ermittelte Biogasertrag den Literaturwerten im unteren Wertebereich zugeordnet werden. Die starken Schwankungen der Literaturangaben untereinander sowie die Differenz des hier ermittelten Biogasertrages zur Literatur sind auf die unterschiedlichen Quellen der Maissilage zurückzuführen. So haben beispielsweise die Zusammensetzung (bedingt durch Wachstumsbedingungen, Erntezeiten und Silierungsgrad) und der Zerkleinerungsgrad des Substrates, aber auch Parameter wie die organische Raumbelastung während des Batch-Versuches, einen Einfluss auf die Abbaukinetik und die Biogasausbeute [Fritz 2008; Heiermann et al. 2009; Ohl 2011; Terboven et al. 2017]. Ein Einfluss durch den Zerkleinerungsgrad wurde in den Experimenten dieser Arbeit möglichst ausgeschlossen, indem die Substrate auf vergleichbare Größen zerkleinert wurden (siehe S. 54). Die Maissilage lag ohnehin immer in einer vergleichbaren Form vor, da diese bereits gehäckselt (Stücke von max. 2 $cm \ge 2 cm \ge 0.5 cm$) durch den kooperierenden Biogasanlagenbetreiber angeliefert wurde. Da Mais für industrielle Biogasanlagen meist auf ähnliche Weise aufbereitet und zerkleinert wird, kann dieser Einfluss auch bei dem Vergleich mit Literaturwerten als sehr gering eingestuft werden.



Abbildung 4.2: Kumulierte Biogasproduktion der Batch-Experimente mit drei unterschiedlichen Chargen von Maissilage

Bei dem Verlauf der Biogasproduktion von Maissilage in Abbildung 4.1 ist auffällig, dass sich nach etwa 1,5 und 9 Tagen ein kurzzeitiges Plateau ergibt. Dieses Verhalten konnte anhand mehrerer Versuche reproduziert werden (siehe auch Abbildung 4.2). Dies kann einerseits auf eine leichte Hemmung hindeuten, andererseits aber auch auf das Vorhandensein von schnell und langsam abbaubaren Bestandteilen (Diauxie) [VDI 2006]. Ein solcher Kurvenverlauf zeigt sich zum Teil auch in der Literatur [Amon et al. 2006; Franke et al. 2008; Fritz 2008; Linke und Mähnert 2008]. Andere Literaturstellen, wie Biernacki et al. 2013a und Satpathy et al. 2017, weisen jedoch kaum ein Plateau-Verhalten auf. Die dreifache Analyse von Maissilage mit jeweils unterschiedlichen Substratchargen in

Abbildung 4.2 zeigt zudem den starken Einfluss der Wachstumsbedingungen auf den Mais bzw. auf die Biogasproduktion der Maissilage. Faktoren, wie die geographische Lage, Bodenzusammensetzung und Wetterbedingungen (Sonnenstunden, Niederschlagsmengen) beeinflussen während der Wachstumsphase deutlich die Zusammensetzung der Inhaltsstoffe der Maispflanze. Hinzu kommt der Einfluss durch unterschiedliche Erntezeiten Fritz 2008; Heiermann et al. 2009; Ohl 2011]. Die untersuchten Proben wurden zwar von demselben Biogasanlagenbetreiber bereitgestellt, der seine Substrate aus dem Raum Twist/ Meppen bezieht, allerdings wurden diese zu verschiedenen Zeitpunkten geerntet, wodurch sich möglicherweise eine unterschiedliche Zusammensetzung ergab, welche wiederum zu einer unterschiedlichen Abbaukinetik und Biogasproduktion führte. Dies wird in Abbildung 4.2 deutlich. Des Weiteren erschwerte die Inhomogenität der Maissilage eine repräsentative Probenahme, sodass es dadurch zu Abweichungen kommen konnte. Daher wurde die Probenahme in Anlehnung an die Vorgaben des Methodenbuches des Verbandes Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten [Naumann und Bassler 1993] und der Verordnung über Probenahmeverfahren und Analysemethoden für die amtliche Futtermittelüberwachung [FuttMProbV 2000] durchgeführt. An mehreren räumlich repräsentativ verteilten Stellen des Maissilage-Haufens, der durch den Biogasanlagenbetreiber bereitgestellt wurde, und nach dem Zufallsprinzip wurden kleine Teilmengen (Einzelproben) entnommen. Diese Einzelproben wurden dann zu einer Sammelprobe zusammengeführt, die vollständig für die Analyse verwendet wurde. So wurde ein Einfluss durch die unterschiedlichen Proben möglichst gering gehalten.

Grundsätzlich lässt sich sagen, dass beide Substrate, Roggen und Maissilage, aufgrund ihres großen Anteils an Stärke ein hohes Biogaspotenzial besitzen. Beide Energiepflanzen finden daher auch häufig Einsatz in Biogasanlagen [Deublein und Steinhauser 2011].

Ähnlich hohe Biogasausbeuten weisen Miesmuscheln, Zuckerrüben und Kartoffelstücke auf, deren Ausbeuten alle etwa 120 $\frac{ml}{g_{FM}}$ betragen. Zuckerrüben und Kartoffelstücke enthalten hohe Anteile an Kohlenhydraten als Energielieferant, wohingegen Miesmuscheln reich an Proteinen sind. Beide Naturstoffe stellen wichtige Ausgangsstoffe für den anaeroben Abbau und damit für die Biogasbildung dar.

Die Produktionskurve der Miesmuscheln zeigt einen ähnlich exponentiellen Verlauf wie die Vergärung von Roggen. Der ermittelte Biogasertrag deckt sich in etwa mit Literaturangaben bei Bezug auf die organische Trockensubstanz. Nkemka und Murto 2013 nennen eine Biogasausbeute von 580 $\frac{ml}{g_{\sigma TS}}$ für Miesmuscheln mit Schalen nach 31 Tagen. Dieser höhere Wert kann durch die längere Versuchsdauer begründet werden. Da die Schalen hauptsächlich aus inerten anorganischen Stoffen (z. B. $CaCO_3$) bestehen, werden diese keinen Einfluss auf den Ertrag pro Gramm organischer Trockensubstanz haben [Ammenberg und Feiz 2017]. Die Zuckerrüben fallen durch ihre schnelle Abbaubarkeit in den ersten Tagen auf. Die höchste Produktionsrate wird bereits nach neun Stunden erreicht. Auch bei diesem Substrat ist nach einem Tag ein geringes Plateau zu erkennen, das auf Komponenten mit verschiedenen Abbaubarkeiten hinweist. Von zehn bis 129,5 Stunden besitzen diese die insgesamt höchste produzierte Biogasmenge von allen Substraten. Bereits vor dem achten Versuchstag erreicht die Biogasmenge ihren Höchstwert. In der Literatur wird ebenfalls eine Biogasproduktion aus Zuckerrüben beschrieben, deren Verlauf seine maximale Steigung innerhalb eines Tages erreicht [Amon et al. 2006; Franke et al. 2008; Linke und Mähnert 2008]. Genauere Daten sind dort aufgrund der geringen Auflösung der Messreihen nicht ablesbar. Bei allen Veröffentlichungen sowie auch in dieser Arbeit wurde der Großteil der Biogasmenge bereits nach zehn Tagen produziert. Auch die maximal erzielte Biogasausbeute stimmt sehr gut mit den Literaturwerten überein [Amon et al. 2006; Besgen 2006; Franke et al. 2008; Hahn et al. 2014; KTBL 2017; Linke und Mähnert 2008]. Dort werden Erträge zwischen 64 und 148 $\frac{ml}{g_{FM}}$ bzw. 400 und 920 $\frac{ml}{g_{oTS}}$ genannt. Zuckerrüben sind aufgrund ihres hohen Zuckeranteils bekannt für ihre schnelle Abbaubarkeit innerhalb einiger Stunden. Zugleich besteht dadurch allerdings auch die Gefahr, dass durch die hohe Konzentration an gebildeten organischen Säuren der pH-Wert sinkt und die Methanbildung gehemmt wird. Deshalb wird eine Monovergärung von Zuckerrüben nicht empfohlen. Eine Co-Vergärung könnte somit ggf. zu einem noch höheren Biogasertrag der Zuckerrüben führen [Amon et al. 2006; FNR 2018; Terboven et al. 2017].

Die Kartoffelstücke zeigen bis zum zehnten Tag einen nahezu linearen Verlauf der Biogasproduktion. Anschließend sinkt die Produktionsrate stark ab, sodass sich die Biogasausbeute ihrem Höchstwert nähert. Da die Drucksensoren während des Experimentes zum Teil ausgefallen sind, sind Unterbrechungen in der Produktionslinie zu sehen. Da der Druck in der Flasche jedoch weiter anstieg und während des Kontaktverlustes nicht über das Ventil abgelassen wurde, ist eine Auswertung des Versuches dennoch möglich. Während dieser Zeit könnte jedoch der erhöhte Druck in der Flasche das Gleichgewicht des Gas-Flüssig-Transfers beeinflusst haben. Da die Sensoren bei diesem Versuch maximal für einige Stunden ausgefallen sind, wurde dieser Effekt als vernachlässigbar gering angesehen. Der erzielte Biogasertrag stimmt mit den Literaturangaben überein. Besgen 2006 nennt Werte zwischen 88 und 164 $\frac{ml}{g_{FM}}$ bzw. 400 und 820 $\frac{ml}{g_{oTS}}$. Der von KTBL 2017 angegebene Ertrag von 151 $\frac{ml}{g_{FM}}$ bzw. 730 $\frac{ml}{g_{oTS}}$ für Kartoffelmus fällt etwas höher aus. Ähnlich wie bei Roggen und Maissilage enthalten Kartoffeln viel Stärke, die wiederum ein hohes Biogaspotenzial bietet [Besgen 2006]. Der Biogasertrag für das Gemisch aus Sonnenblumenkernschalen und Putenmist beträgt 96,89 $\frac{ml}{g_{FM}}$, während für Garnelen 87,06 $\frac{ml}{g_{FM}}$, für Kartoffelschalen 76,01 $\frac{ml}{g_{FM}}$ und schließlich für Flockungsschlamm 60,46 $\frac{ml}{g_{FM}}$ erreicht wurden.

Das Gemisch aus Sonnenblumenkernschalen und Putenmist zeigt einen Verlauf, der dem begrenzten exponentiellen Wachstum ähnelt. Dabei wird der Höchstwert annäherungsweise nach sechs Tagen erreicht. In der Literatur konnten keine vergleichbaren Ergebnisse gefunden werden. Demirel et al. 2013 untersuchten die Batch-Fermentation von Sonnenblumenkernschalen und Geflügelmist, allerdings mit der Absicht, den Schwermetallgehalt in dem Gärrest zu bestimmen. Ein dabei erzielter Biogasertrag wird nicht angegeben.

Die Vergärung von Flockungsschlamm aus der Tiefkühl-Fischproduktion zeigt einen Sförmigen Verlauf. Zunächst wurde das Substrat sehr langsam abgebaut. Nach vier Tagen steigt die Produktionsrate an und erreicht bei fünf bis sechs Tagen ihr Maximum. Nach sieben Tagen sinkt sie schließlich, sodass bereits an dieser Stelle etwa 76 % der gesamten Biogasmenge erreicht werden. Der Flockungsschlamm bestand zum größten Teil aus Wasser und wies nur geringe Flocken an Fischpanade auf. Da Panade überwiegend Stärke enthält, eignet sie sich grundsätzlich gut zur Biogasproduktion. Aufgrund des hohen Wasseranteils besitzt die Frischmasse jedoch nur wenig Potenzial für eine hohe Biogasproduktion. Laut eigener Literaturrecherchen sind keine Angaben zur Biogasproduktion eines ähnlichen Substrates bekannt.

Der Verlauf der Biogasproduktion aus Garnelen zeigt nahezu einen idealen begrenzten exponentiellen Verlauf. Nach sieben Tagen wurden bereits 90 % der maximalen Biogasmenge produziert. Trotz des hohen Anteils an Proteinen ist der Biogasertrag gegenüber den anderen Substraten vergleichsweise gering. In der Literatur werden keine Biogaserträge bei der Vergärung von Garnelen genannt. Es wurden lediglich Garnelenzucht-Abfälle untersucht, deren Zusammensetzung sich jedoch nicht mit den hier analysierten Garnelen vergleichen lässt [Rittiron und Wannakomol 2016].

Die Kartoffelschalen wurden zwar vergleichsweise schnell abgebaut, wobei deren Produktionsrate aber sehr zügig wieder abflacht. Daher besitzen sie - nach dem Flockungsschlamm - die geringste Biogasausbeute der untersuchten Substrate. Hier sind ebenfalls keine Literaturwerte vorhanden.

Leichte Schwankungen in den Kurvenverläufen sind darauf zurückzuführen, dass der gemessene Gasdruck in den Flaschen während der Experimente von den äußeren Bedingungen, wie dem atmosphärischen Druck und der Temperatur des Wasserbades, abhing. Durch Schwankungen dieser Parameter ergab sich somit eine geringe Änderung des Gasdruckes in den Flaschen. Beispielsweise wurde das Wasserbad regelmäßig mit destilliertem Wasser auf Raumtemperatur aufgefüllt. Dies verursachte eine kurzfristige Abkühlung des Wasserbades. Dieser Einfluss wurde jedoch durch häufiges Auffüllen mit geringen Wassermengen so klein wie möglich gehalten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Energiepflanzen Roggen und Maissilage die signifikant höchste Biogasausbeute aufweisen. Die Zuckerrüben und Kartoffelschalen treten durch ihre schnelle Abbaubarkeit hervor. Der Flockungsschlamm besitzt hingegen die signifikant niedrigste Biogasausbeute der untersuchten Substrate. Mehrfachuntersuchungen sowie der Vergleich mit Literaturwerten haben gezeigt, dass die Substratquelle und -aufbereitung einen großen Einfluss auf die Biogasausbeute und Abbaukinetik ausüben.

4.1.1.2 12-h-Experimente

Neben den Langzeit-Experimenten sind in **Abbildung 4.3** die Ergebnisse der 12-*h*-Experimente mit 10 % Substrat (Inokulum-Substrat-Verhältnis = 10:1) dargestellt. Diese zeigen die ersten zwölf Stunden der Batch-Experimente und dienen zur Analyse der Abbaukinetik der Substrate.



Abbildung 4.3: Kumulierte Biogasproduktion der Batch-Experimente mit 10 % Substrat über zwölf Stunden

Die Graphen von Ethanol und Frittieröl sind in dieser Abbildung nicht sichtbar, da diese Substrate - ebenso wie Glyzerin - kaum Biogas produzierten und somit ebenfalls Messreihen auf der x-Achse besitzen, die von der Glyzerin-Kurve verdeckt werden.

Zur besseren Veranschaulichung werden die Ergebnisse zusätzlich in Abbildung 4.4 in einer Detailansicht gezeigt.



Abbildung 4.4: Detailansicht der kumulierten Biogasproduktion der Batch-Experimente mit 10 % Substrat über zwölf Stunden

Insgesamt fällt auf, dass die meisten Substrate eine Lag-Phase aufweisen, d. h. einen Zeitraum zu Beginn, in dem noch kein Biogas produziert wird. Zur Auswertung der Lag-Phasen wird zusätzlich der Korrelationskoeffizient $r_{McGrath}$, ein Maß für die Effekthöhe der Messwerte im Vergleich zu den Referenzwerten, herangezogen. Dieser gibt an, ob sich die Biogasproduktion des Batch-Experimentes mit der Substratzugabe signifikant von der Biogasproduktion der Nullprobe nur mit Inokulum unterscheidet. Er ist für verschiedene Zeitabschnitte in **Tabelle 4.2** sowie grafisch in **Abbildung 4.5** aufgeführt. Ein absoluter Wert über 0,10 beschreibt dabei einen kleinen Effekt, absolute Werte über 0,30 einen mittleren und absolute Werte über 0,50 einen großen Effekt. Negative Effekte spiegeln eine Hemmung der Biogasproduktion wider, während positive Effekte einen Anstieg der

Biogasproduktion zeigen. Die Höhe des Korrelationskoeffizienten ist so begrenzt, dass er nur Werte von minimal -1 bis maximal +1 annehmen kann. Für die Bestimmung des Zeitpunktes einer signifikanten Biogasproduktion und damit zur Bestimmung der Lag-Phase wird folglich angenommen, dass ein großer Effekt mit $|r_{McGrath}| \ge 0,50$ vorliegen muss.

Substrat	Korrelationskoeffizient $r_{McGrath}$ [-]							
Substrat	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	9 h	12 h
Ethanol	-0,56	-0,66	-0,69	-0,73	-0,70	-0,71	-0,70	-0,71
Flockungsschlamm	0,99	0,94	$0,\!95$	0,94	$0,\!93$	0,93	0,91	0,92
Frittieröl	-1,00	-1,00	-1,00	-0,95	-0,99	-0,99	-1,00	-1,00
Garnelen	-0,25	0,86	0,92	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00
Glyzerin	0,75	-0,09	-0,38	-0,52	-0,65	-0,73	-0,87	-0,94
Kartoffelschalen	-0,17	0,86	0,98	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00
Kartoffelstücke	-0,85	-0,96	0,05	0,75	0,88	0,91	0,94	0,93
Maiskörner	-0,15	0,47	$0,\!53$	0,52	$0,\!50$	0,50	0,77	0,88
Maissilage	0,99	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Miesmuscheln	-0,20	-0,19	-0,15	0,06	0,31	0,64	1,00	1,00
Roggen	0,98	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Roggenkörner	0,78	0,87	0,93	0,95	0,90	0,93	0,96	$0,\!97$
SBKS + PM	0,91	0,98	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Zucker	-0,74	-0,36	0,68	0,89	$0,\!95$	0,97	0,99	0,99
Zuckerrüben	0,84	0,86	0,94	0,97	0,98	0,99	1,00	1,00

Tabelle 4.2: Korrelationskoeffizient $r_{McGrath}$ der Batch-Experimente mit 10 % Substrat innerhalb der ersten zwölf Stunden

Pro Substrat ist jeweils der Wert rot markiert, der als erster einen großen Effekt mit $|r_{McGrath}| \ge 0,50$ aufzeigt. Bei einem Vorzeichenwechsel von r sind zwei Werte rot markiert, einer für die Hemmung sowie anschließend einer für die Biogasproduktion. Bei Roggen und Flockungsschlamm ist der Verzug sehr gering, bereits der erste Messpunkt bei 30 bzw. 15 Minuten zeigt eine signifikante Biogasproduktion. Dies bestätigt auch der Korrelationskoeffizient, der bei einer Stunde bereits Werte nahe 1 annimmt. Roggen wird unmittelbar nach der Lag-Phase stark abgebaut. Anschließend flacht die Biogasproduktion geringfügig ab. Im Vergleich zu den anderen Substraten produziert er während der zwölf Stunden eine der höchsten Biogasmengen. Dahingegen wird der Flockungsschlamm nach der Lag-Phase nur mit einer geringen Produktionsrate abgebaut. Während der zwölf Stunden weist er im Vergleich zu den anderen Substraten eine gleichmäßige, mittlere Biogasproduktion auf. Viele weitere Substrate zeigen laut dem Korrelationskoeffizienten eine Lag-Phase von einer Stunde. Unmittelbar nach dem Verzug bleibt bei vielen dieser Substrate die Produktionsrate gering. Das Gemisch aus Sonnenblumenkernschalen und Putenmist sowie Maissilage reagieren ebenfalls nach einer Stunde ($r_{McGrath} > 0,90$). Dabei zeigen sie jedoch einen kontinuierlich hohen Abbau, wobei Maissilage eine noch deutlich höhere Produktionsrate aufweist.

Der signifikante Abbau der Roggenkörner beginnt bei einer Stunde ($r_{McGrath} = 0,78$). Über den gesamten Versuch besitzen sie jedoch eine sehr geringe Produktionsrate. Dies ist vermutlich durch die Härte der Körner zu begründen, da diese die Aufspaltung des Substrates in dessen Bestandteile erschwert. Die Zuckerrüben besitzen ebenfalls eine Lag-Phase von einer Stunde ($r_{McGrath} = 0,84$). Die Produktionsrate steigt allerdings erst nach drei Stunden deutlich an. Anschließend zeigen sie eine sehr hohe Abbaurate, die bei neun Stunden ihr Maximum erreicht. Ab zehn Stunden besitzen die Zuckerrüben die insgesamt höchste produzierte Biogasmenge von allen Substraten. Die Kartoffelschalen werden erst nach zwei Stunden abgebaut ($r_{McGrath} = 0,86$). Deren Produktionsrate steigt jedoch unmittelbar danach an und überschreitet innerhalb der Versuchsdauer von zwei bis 7,5 Stunden signifikant die Biogasmenge der anderen Substrate. Anschließend sinkt sie wieder stark ab. Auch die Garnelen werden nach zwei Stunden mit dem gleichen Korrelationskoeffizienten wie dem der Kartoffelschalen abgebaut. Deren Verlauf der Biogasproduktion ähnelt ab sechs Stunden stark dem des Flockungsschlammes.

Zucker besitzt trotz seiner reinen Form als Naturstoff eine vergleichsweise lange Lag-Phase von drei Stunden ($r_{McGrath} = 0,68$). Anschließend produziert dieser eine ähnlich hohe Biogasmenge wie Roggen. Darauf folgen die Maiskörner und Kartoffelstücke mit einer Lag-Phase von drei Stunden ($r_{McGrath} = 0,53$) bzw. vier Stunden ($r_{McGrath} = 0,75$). Die Maiskörner zeigen von acht bis zwölf Stunden eine ähnliche Biogasproduktion wie die der Roggenkörner. Dies ist auf die vergleichbare Struktur beider Substrate zurückzuführen. Einen gleichmäßigen Zuwachs der Biogasmenge zeigen die Kartoffelstücke. Deren gesamte Biogasmenge übersteigt die der Mais- und Roggenkörner geringfügig.



Abbildung 4.5: Korrelationskoeffizient $r_{McGrath}$ der Batch-Experimente mit 10 % Substrat innerhalb der ersten zwölf Stunden

Die längste Lag-Phase besitzen die Miesmuscheln mit sechs Stunden ($r_{McGrath} = 0,64$). Danach steigt die Biogasproduktion jedoch rasch an, sodass die gesamte Biogasmenge nach zwölf Stunden die der Kartoffelstücke überschreitet. Die Vergärung von Ethanol, Frittieröl und Glyzerin führte zu keiner nennenswerten Bildung von Biogas. Dies deutet darauf hin, dass der anaerobe Prozess gehemmt wurde. Auch die Korrelationskoeffizienten bekräftigen dies, da mit Ausnahme der ersten Stunde von Glyzerin durchgehend negative Effekte vorliegen. Mögliche Ursachen der Hemmung werden im nächsten Abschnitt *Einfluss der Substratmengen* diskutiert. In der Literatur werden überwiegend Batch-Experimente zur Bestimmung des maximalen Biogasertrages durchgeführt. Ansätze, die speziell die ersten Stunden der Batch-Experimente betrachten, um möglichst schnell abbaubare Substrate zu identifizieren, existieren nach dem aktuellen Kenntnisstand nicht. Einige Substrate, wie Zuckerrüben, Glyzerin oder Fettabfälle, sind jedoch bekannt für ihre schnelle Abbaubarkeit [Amon et al. 2006; Besgen 2006; Hahn et al. 2014; Weissbach 2009]. Lediglich Mauky 2018 zeigt die Ergebnisse eines Batch-Testes für Maissilage und Zuckerrüben in vergleichsweise hoher Auflösung innerhalb der ersten 24 Stunden. Im Gegensatz zu den Messergebnissen in dieser Arbeit ist dort für beide Substrate keine Lag-Phase zu beobachten. Allerdings übersteigt auch dort die Biogasproduktion der Zuckerrüben am ersten Tag deutlich die Produktion der Maissilage. Franke et al. 2008 zeigen den typischen Batch-Versuch über 21 Tage. Trotzdem ist dort zu erkennen, dass das untersuchte Getreidekorn während des ersten Tages eine sehr hohe Abbaukinetik besitzt, welche sogar die der Zuckerrübenschnitzel und der Maissilage übersteigt. Dies kann anhand der eigenen Messungen nicht bestätigt werden, da die hier untersuchten Mais- und Roggenkörner zu Beginn sehr langsam abgebaut wurden. Darüber hinaus konnten keine Ergebnisse in der Literatur gefunden werden, welche die ersten Stunden der Batch-Vergärung detailliert aufzeigen und somit einen Vergleich ermöglichen. An dieser Stelle besteht somit noch weiterer Forschungsbedarf, um gezielt Substrate für die Biogasproduktion ausfindig zu machen, die eine Flexibilisierung von Biogasanlagen über ein Fütterungsmanagement vereinfachen.

Tabelle 4.3 zeigt darüber hinaus die Biogasausbeuten der Substrate innerhalb der ersten zwölf Stunden während der Batch-Experimente. Dabei wurden pro Zeitabschnitt jeweils die Werte der drei Substrate mit der höchsten Biogasproduktion rot markiert.

Es zeigt sich, dass die Kartoffelschalen während der vier Zeitabschnitte eine der höchsten Biogasausbeuten besitzen. Der Ertrag der Maissilage nimmt mit der Zeit immer mehr zu. Nach neun Stunden besitzt sie die höchste Ausbeute aller Substrate und auch nach sechs und zwölf Stunden gehört sie zu einem der ertragreichsten Substrate. Roggen sowie das Gemisch aus Sonnenblumenkernschalen und Putenmist zeigen zu Beginn eine der höchsten Biogasausbeuten, danach steigen deren Erträge jedoch nicht so stark an wie die der anderen Substrate. Die Zuckerrüben besitzen in den ersten sechs Stunden eine vergleichsweise niedrige Biogasproduktion. Ab neun Stunden steigt diese deutlich an, sodass sie die Ausbeute der Kartoffelschalen nur geringfügig unterschreitet. Nach zwölf Stunden übertrifft die Biogasausbeute der Zuckerrüben mit einem deutlichen Abstand die Erträge der anderen Substrate.

Substrat	Biogasausbeute $[ml \ g_{FM}^{-1}]$						
Substrat	3 h	6 h	9 h	12 h			
Ethanol	-0,44	-0,72	-0,79	-1,40			
Flockungsschlamm	1,13	1,87	2,49	3,32			
Frittieröl	-0,47	-0,57	-0,70	-0,78			
Garnelen	0,31	1,60	2,53	3,75			
Glyzerin	0,00	0,00	0,00	0,00			
Kartoffelschalen	3,02	10,46	12,75	14,65			
Kartoffelstücke	0,02	1,69	3,37	5,28			
Maiskörner	0,19	0,45	1,04	1,63			
Maissilage	1,34	7,82	14,55	18,93			
Miesmuscheln	-0,04	0,55	4,89	7,69			
Roggen	2,53	4,98	9,07	13,63			
Roggenkörner	0,41	0,91	1,25	1,70			
SBKS + PM	1,94	5,92	9,71	13,04			
Zucker	0,41	3,82	7,91	11,91			
Zuckerrüben	0,18	2,62	12,24	22,97			

Tabelle 4.3: Biogasausbeute der Batch-Experimente mit 10 % Substrat innerhalb der
ersten zwölf Stunden

Pro Zeitabschnitt sind jeweils die Werte der drei Substrate mit der höchsten Biogasausbeute rot markiert.

Daraus lässt sich schließen, dass je nach Vorlaufzeit, innerhalb der die Biogasanlagenbetreiber Regelenergie bzw. Stromreserven zum Ausgleich von Schwankungen im Stromnetz bereitstellen können, verschiedene Substrate in Betracht kommen. Um auf Schwankungen innerhalb von drei Stunden oder weniger zu reagieren, eignen sich daher vor allem die Kartoffelschalen, Roggen oder das Gemisch aus Sonnenblumenkernschalen und Putenmist. Bei längeren Vorlaufzeiten zwischen neun und zwölf Stunden sind ebenfalls Kartoffelschalen, Maissilage und Zuckerrüben geeignet, um trotzdem noch zügig eine höhere Biogasproduktion zu erreichen. Derzeit ist das deutsche Stromnetz in drei Arten von Regelenergie unterteilt: primäre, sekundäre und tertiäre Regelenergie. Dabei ist die Tertiärregelung (auch Minutenreserve genannt) die bereits langsamste Form der Regelenergie, bei welcher der Strom innerhalb von 15 Minuten bereitgestellt werden muss. Primäre Regelenergie deckt hingegen Zeiträume einiger Minuten ab und sekundäre Regelenergie fünf bis 15 Minuten [Hahn et al. 2014]. Demnach reicht die Reaktionszeit der untersuchten Substrate nicht aus, um allein durch die flexible Fütterung Regelenergie bereitzustellen. Sie kann nur durch die Nutzung von Biogasspeichern angeboten werden. Diese Schlussfolgerung wird auch in der Literatur beschrieben [Hahn et al. 2014]. Mithilfe der flexiblen Fütterung dieser Substrate lässt sich jedoch im Intraday-Handel und Spotmarkt auf längerfristige Bedarfe reagieren. Dort betragen die Vorlaufzeiten 45 Minuten oder länger [FNR 2018].

4.1.1.3 Einfluss der Substratmengen

Um einen Einfluss der bei den Batch-Experimenten eingesetzten Substratmengen zu bestimmen, wurden die Batch-Versuche bei einigen Substraten zusätzlich mit 1 % Substrat durchgeführt.

Abbildung 4.6 zeigt den Vergleich der Batch-Experimente mit 1 und 10 % Substrat für Ethanol, Frittieröl und Glyzerin. Positive Werte der kumulierten Biogasproduktion zeigen dabei, dass die Zugabe des Substrates eine Erhöhung der Biogasproduktion zur Folge hatte. Negative Werte bedeuten hingegen, dass der Referenzversuch mit Inokulum ohne Substrat mehr Biogas als der Versuch mit Inokulum und Substrat produziert hat. Letzteres deutet somit auf eine Hemmung des anaeroben Prozesses durch eine zu hohe Substratmenge bzw. organische Raumbelastung hin. Eine hohe Zugabe von sehr schnell abbaubaren Substraten kann zu einer Akkumulation von organischen Säuren und damit zu einer Absenkung des pH-Wertes führen. Ein zu geringer pH-Wert führt wiederum zur Hemmung des bakteriellen Abbauprozesses. Der Vergleich der Graphen zeigt, dass bei der Vergärung von Ethanol und Glyzerin mit nur 1 % Substrat eine positive Biogasproduktion erreicht wird. Zunächst liegen jedoch bei beiden Experimenten negative Werte vor. Daher wird die Annahme getroffen, dass die Bakterien eine gewisse Zeit zur Anpassung an das Substrat benötigen, da das eingesetzte Inokulum aus einem Fermenter stammt, der nur mit Maissilage betrieben wurde. Die Versuche mit Frittieröl zeigen auch bei 1 % Substrat keine positive Biogasproduktion. Möglicherweise ist auch diese Substratmenge noch zu hoch angesetzt, da das Frittieröl aufgrund des hohen Fettanteils zu einer hohen Produktion von Fettsäuren führt.

An dieser Stelle wären weitere Versuche mit unterschiedlichen organischen Raumbelastungen sowie möglichst auch einer Online-Messung des pH-Wertes notwendig, um den Einfluss der Substratmenge zu konkretisieren und die Annahme einer Hemmung durch eine pH-Wert-Absenkung zu bestätigen.



Abbildung 4.6: Hemmeffekt bei zu hohen Substratmengen. Zu sehen ist die kumulierte Biogasproduktion der Batch-Experimente mit Ethanol, Frittieröl und Glyzerin mit jeweils 1 und 10 % Substrat

In der Literatur wurden bereits vergleichbare Ergebnisse erzielt. Amon et al. 2006 berichten ebenfalls von einem Batch-Experiment mit Glyzerin, bei dem durch die Akkumulation von Fettsäuren und einer resultierenden Absenkung des pH-Wertes die methanbildenden Mikroorganismen gehemmt wurden. Dies wurde durch die Messung der Konzentrationen an flüchtigen Fettsäuren nachgewiesen. Solche Substrate sollten demnach nicht allein, sondern nur anhand geringer Mengen innerhalb von Co-Vergärungen als ertragssteigernde Zusatzstoffe vergoren werden [Amon et al. 2006]. Auch für andere schnell abbaubare Substrate, wie z. B. Zuckerrüben, wird ein ähnliches Verhalten mit der Gefahr der Versäuerung genannt [Mulat et al. 2016; Terboven et al. 2017]. Biernacki et al. 2013a führten ebenfalls ein Batch-Experiment mit Glyzerin mit einer ähnlichen Konzentration, einem Inokulum-Substrat-Verhältnis von 99:1, durch. Dort wurde keine Hemmung festgestellt, allerdings besaß das verwendete Glyzerin auch einen deutlich niedrigeren TS- und oTS-Gehalt als das in dieser Arbeit verwendete Glyzerin.

Des Weiteren wurden im Rahmen dieser Arbeit mit Maissilage und Zuckerrüben neben den Batch-Experimenten mit 10 % Substrat auch Versuche mit 1 und 20 % Substrat durchgeführt. Bei den Zuckerrüben wurde zusätzlich ein Versuch mit 5 % Substrat umgesetzt. Die Abbildungen 4.7 und 4.8 zeigen die Ergebnisse für beide Substrate.



Abbildung 4.7: Einfluss der Substratmenge bei dem Batch-Experiment mit Maissilage. Zu sehen ist die kumulierte Biogasproduktion der Batch-Experimente mit Maissilage mit 1, 10 und 20 % Substrat

Die Ergebnisse der Maissilage zeigen, dass die gesamte kumulierte Biogasproduktion mit steigendem Substrateinsatz sinkt. Auch ist ein Einfluss auf die Abbaukinetik, also den Verlauf der Biogasproduktion, festzustellen. Bei dem Versuch mit 1 % Maissilage ergibt sich eine nahezu lineare Biogasproduktion. Dahingegen weisen die Versuche mit 10 und 20 % einen eher exponentiellen Verlauf auf.



Abbildung 4.8: Einfluss der Substratmenge bei dem Batch-Experiment mit Zuckerrüben. Zu sehen ist die kumulierte Biogasproduktion der Batch-Experimente mit Zuckerrüben mit 1, 5, 10 und 20 % Substrat

Auch die Ergebnisse der Zuckerrüben zeigen, dass eine starke Erhöhung des Substrateinsatzes die produzierte Biogasmenge reduziert. Jedoch ergibt sich für den Versuch mit 5 % Zuckerrüben die höchste kumulierte Biogasmenge. Dies bedeutet, dass eine höhere Substratmenge zunächst zu einer höheren Biogasmenge führt. Allerdings gilt dieser Grundsatz nur bis zu einer bestimmten Substratmenge, an der die maximale Biogasmenge erreicht wird. Anschließend führt eine weitere Substraterhöhung zu einer niedrigeren Biogasproduktion. Auch der Verlauf der Abbaukinetik wird beeinflusst, dies wird vor allem an dem Versuch mit 20 % Zuckerrüben deutlich.

Insgesamt zeigen die Untersuchungen, dass es sich bei den Batch-Vergärungen um einen nicht-linearen Prozess handelt, bei dem eine Substraterhöhung nicht unmittelbar zu einer höheren Biogasproduktion führt. Die eingesetzte Substratmenge übt nicht nur Einfluss auf den Biogasertrag aus, sondern auch auf die Abbaukinetik. Komplexe Abbauprozesse und mögliche Hemmfaktoren müssen berücksichtigt werden, um die Stabilität des anaeroben Prozesses zu gewährleisten. Weiterhin sollte aber beachtet werden, dass bei kontinuierlichen Fermentationen üblicherweise nur Raumbelastungen bis zu 1 % Substrat verwendet werden (siehe auch Abschnitt 5.5.1).

Der beobachtete Zusammenhang zwischen Raumbelastung und Biogasausbeute wurde in der Literatur schon häufig und auch anhand verschiedener Substrate festgestellt. Hierfür wurden jedoch meist kontinuierliche Gärtests anstatt Batch-Tests verwendet. Dabei wird überwiegend der Trend beschrieben, dass eine Steigerung der Raumbelastung zu einer Verringerung der Biogasausbeute führt [Dahlhoff 2007]. Versuche mit Makroalgen ergaben einen ähnlichen Trend wie für die in dieser Arbeit untersuchten Zuckerrüben. Eine geringe Erhöhung bis 4,12 $\frac{g_{oTS}}{L \cdot d}$ bewirkte eine Ertragssteigerung, weitere Erhöhungen darüber hinaus machten den Prozess instabil und führten somit zu Verlusten in der Biogasproduktion [Sun et al. 2017]. Andere Versuche zeigten zunächst keinen signifikanten Effekt, erst nach Überschreiten einer bestimmten Substratmenge kam der Prozess zum Erliegen. Ein detaillierter Überblick über Literatur, die sich mit diesem Phänomen beschäftigt, ist in Dahlhoff 2007 vorzufinden. Des Weiteren wird im Abschnitt 4.2.2.2 die Erhöhung der organischen Raumbelastung bei kontinuierlichen Fermentationen näher diskutiert.

4.1.2 Weender-Futtermittelanalyse und Detergenzienmethode nach van Soest

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Weender-Futtermittelanalyse (siehe **Tabelle 4.4**) und der Detergenzienmethode nach van Soest (siehe **Tabelle 4.5**), die zur Bestimmung der einzelnen Substratfraktionen durchgeführt wurden, vorgestellt.

Bei der Durchführung der Detergenzienmethode nach van Soest wurden für die Garnelen und Miesmuscheln bei allen Fraktionen realitätsferne, fehlerhafte Werte festgestellt. Entsprechend der Literatur besitzen diese Substrate keine Ballaststoffe [Poplutz 2020]. Daher wurden für alle Fraktionen Werte nahe Null erwartet. Im Gegensatz dazu wurden entweder stark erhöhte oder negative Werte gemessen. Da die Methode zur Bestimmung der pflanzlichen Gerüstsubstanzen in Futtermitteln dient [Jeroch et al. 2008], ist sie basierend auf den hier ermittelten Werten nicht geeignet, um rein tierische Produkte zu untersuchen. Sogar als Negativkontrolle ist die Methode daher für solche Substrate ungeeignet. Nach van Soest und Wine 1967 muss die Anwendbarkeit dieser Methode auf andere Materialien als übliche Futtermittel in der Landwirtschaft noch überprüft werden. Des Weiteren ist bekannt, dass Proteine die Methode stören können. Dies soll durch die Zugabe von Natriumsulfit oder saurer Detergenzienlösung verhindert werden [van Soest et al. 1991; van Soest 1994].

		Parameter						
		TS	oTS	RL	RP	RF	NfE^{a}	Kohlenhydrate ^{b}
Einheit		% FM	% TS	% TS	% TS	% TS	% TS	% TS
	Garnelen	19,78	93,32	2,27	73,85	13,29	3,91	17,20
	Kartoffelschalen	11,64	93,06	0,38	14,25	27,07	51,36	78,43
t	Kartoffelstücke	19,81	95,43	0,02	7,93	56,98	30,49	87,48
stra	Maissilage	34,49	96,67	3,17	5,54	$35,\!55$	52,41	87,96
Sub	Miesmuscheln	28,02	87,82	6,20	55,44	11,26	14,92	26,18
•1	Roggen	27,96	94,18	0,77	7,49	59,25	$26,\!67$	85,92
	Triticale	30,47	90,98	0,40	8,29	53,02	29,28	82,30
	Zuckerrüben	20,26	94,27	0,85	4,55	6,04	82,82	88,87

 Tabelle 4.4:
 Ergebnisse der Weender-Futtermittelanalyse

^{*a*}Indirekte, rechnerische Bestimmung (NfE = 100 - Wasser - Rohasche - RF - RP - RL) ^{*b*}Indirekte, rechnerische Bestimmung (Kohlenhydrate = RF + NfE)

		Parameter					
		NDF	ADF	ADL	$Stärke^{a}$	$Hemicellulose^{a}$	$Cellulose^{a}$
Einheit		% TS	% TS	$\% \mathrm{TS}$	$\% \mathrm{TS}$	% TS	$\% \mathrm{TS}$
	$Garnelen^b$	85,62	79,89	102,25	-68,43	5,74	-22,37
t	Kartoffelschalen	54,56	32,70	4,82	23,87	21,86	27,88
	Kartoffelstücke	86,84	34,75	$1,\!53$	0,64	52,09	33,21
stra	Maissilage	57,64	50,36	8,69	30,32	7,28	41,67
Sub	$Miesmuscheln^b$	69,31	56,70	61,90	-43,13	12,61	-5,20
	Roggen	79,93	$68,\!51$	11,86	$5,\!99$	11,42	$56,\!65$
	Triticale	77,03	$61,\!36$	10,93	5,26	15,67	50,43
	Zuckerrüben	21,02	12,09	$3,\!53$	$67,\!85$	8,93	8,56

Tabelle 4.5: Ergebnisse der Detergenzienmethode nach van Soest

 a Indirekte, rechnerische Bestimmung (Stärke = RF + NfE - NDF;

Hemicellulose = NDF - ADF; Cellulose = ADF - ADL)

^bFehlerhafte Messwerte (Erläuterung siehe Text)

Voraussichtlich wurden die sehr hohen Anteile an tierischem Protein der Garnelen und Miesmuscheln nicht vollständig in Lösung gebracht, sodass diese die Messwerte verfälschten. Dass ein vollständiges Entfernen des gesamten Proteins nicht möglich ist, wird auch in der Literatur beschrieben. Vor allem tierische Materialien enthalten häufig Proteine, die nicht in Lösung gebracht werden können und somit in den Fraktionen miterfasst werden [Naumann und Bassler 1993; van Soest 1994]. Zudem können bei proteinreichen Substraten Filtrationsprobleme auftreten [Ruiz und Ruiz 1992; van Soest et al. 1991]. Beide Ursachen würden zu einer Überbestimmung führen, die sich auch in den Messwerten dieser Arbeit widerspiegelt.

Die Weender-Futtermittelanalyse zeigt hingegen für beide Substrate überwiegend verwertbare Ergebnisse. Lediglich die Fraktionen der Rohfasern und Kohlenhydrate weisen ebenfalls erhöhte Messwerte auf. Laut Literatur sollten auch hier Werte nahe Null vorliegen. Diese Messfehler können durch die gleichen Komplikationen bei der Methode begründet werden [Jeroch et al. 2008].

Die Garnelen weisen wie erwartet einen sehr hohen Proteinanteil auf. Abgesehen von den bereits genannten Fraktionen stimmen die Messwerte sehr gut mit der Literatur überein. Dort werden die folgenden Anteile genannt: TS mit 24,20 %, oTS mit 95,04 %, Rohfett mit 7,02 % und Rohprotein mit 83,88 % [Poplutz 2020].

Auch die Miesmuscheln bestehen überwiegend aus Proteinen. Die Literatur nennt auch hier Werte, die den Messwerten dieser Arbeit ähneln: TS mit 17,30 %, oTS mit 86,13 %, Rohfett mit 7,51 % und Rohprotein mit 56,65 % [Poplutz 2020].

Die Kartoffelschalen und -stücke fallen jeweils durch ihren hohen Gehalt an Kohlenhydraten auf. Dennoch ist der Stärkegehalt unerwartet niedrig. Dies bestätigt auch der Vergleich mit der Literatur. Dort werden weitaus höhere Stärkegehalte von beispielsweise 69,28 % aufgeführt [Poplutz 2020]. Es fällt auf, dass bei den durch die van-Soest-Erweiterung berechneten Fraktionen (Stärke, Cellulose) starke Abweichungen zur Literatur bestehen. Diese Abweichungen sind demnach auf die Fraktionen NDF, ADF und ADL zurückzuführen. Für diese liegen jedoch keine Literaturwerte vor. Die übrigen Parameter der Weender-Analyse zeigen eine gute Übereinstimmung mit der Literatur, wobei lediglich Werte für ungeschälte Kartoffeln vorliegen [Poplutz 2020]. Dafür werden die folgenden Angaben gemacht: TS mit 20,80 %, oTS mit 99,00 %, Rohfett mit 0,48 %, Rohprotein mit 9,62 % und Kohlenhydrate mit 71,15 % [Poplutz 2020]. Auch Besgen 2006 gibt einen sehr ähnlichen TS-Gehalt von 22 %, aber auch einen stark abweichenden Stärkegehalt von 16 % für Kartoffeln an.

Die Maissilage weist typisch hohe Gehalte an Kohlenhydraten und Stärke auf. Über die

Weender-Fraktionen von Maissilage liegt eine Vielzahl von Publikationen vor, welche die erzielten Messwerte bekräftigen [Amon et al. 2006; Amon et al. 2007; Besgen 2006; Biernacki et al. 2013a; Deublein und Steinhauser 2011; Fritz 2008; Mauky et al. 2015; Mauky et al. 2017; Mauky 2018; Satpathy et al. 2017; Speckmaier et al. 2005; Wichern et al. 2008b; Zhou et al. 2011]. Beispielsweise können vergleichbare Werte bei Amon et al. 2006, Biernacki et al. 2013a und Speckmaier et al. 2005 gefunden werden. Diese Breite an Literaturwerten zeigt zudem, dass es trotz des gleichen Substrattyps auch starke Abweichungen zwischen den Messwerten gibt. Dies kann, ähnlich wie bei den Batch-Experimenten, dadurch erklärt werden, dass Faktoren, wie die geographische Lage, die Bodenzusammensetzung und Wetterbedingungen, das Wachstum und die Zusammensetzung der Inhaltsstoffe der Maissilage stark beeinflussen. Darüber hinaus können Unterschiede in der Erntezeit sowie dem Silagegrad vorliegen [Fritz 2008; Heiermann et al. 2009; Ohl 2011]. Aufgrund der starken Inhomogenität der Maissilage traten bereits geringe Schwankungen zwischen den Mehrfachuntersuchungen derselben Probe auf, obwohl wie bei den Batch-Experimenten ein Verfahren zur möglichst repräsentativen Probenahme angewandt wurde [FuttMProbV 2000; Naumann und Bassler 1993].

Der untersuchte Roggen enthält einen ähnlich hohen Gehalt an Kohlenhydraten wie die Maissilage, jedoch deutlich weniger Stärke. In der Literatur liegen vergleichsweise wenige Angaben vor. In Fritz 2008 wurden für Roggen-GPS nur drei der dreizehn Fraktionen untersucht. Bei diesen Fraktionen liegen nur geringfügige Abweichungen vor, die durch dieselben Argumente wie bei der Maissilage begründet werden können. In Amon et al. 2006 werden zwar die gesamten Analysenwerte angegeben, jedoch handelt es sich hierbei um Grünroggensilage.

Die Triticale besitzt aufgrund ihrer engen Verwandtschaft mit Roggen sehr ähnliche Inhaltsstoffe. Jedoch liegen zum Vergleich keine Literaturwerte vor. Vereinfacht können die Literaturwerte für Roggen verwendet werden, die auch zur Triticale nur geringe Abweichungen zeigen [Amon et al. 2006; Fritz 2008].

Die Zuckerrüben enthalten wenig Fette und Fasern, dahingegen aber viele Kohlenhydrate überwiegend in Form von Stärke. Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit der Literatur überein [Amon et al. 2006; Fritz 2008; Mauky et al. 2015; Mauky et al. 2017; Mauky 2018]. Anhand der ermittelten Fraktionen lässt sich erkennen, welche Substrate eher schnell abbaubar und damit geeignet für die Flexibilisierung sind, und welche eher langsam abgebaut werden. Dabei sprechen ein niedriger Gehalt an Rohproteinen, Rohfasern, ADF, ADL, Cellulose und Hemicellulose sowie ein hoher Gehalt an NfE für eine schnelle Abbaubarkeit [Mauky et al. 2015]. Nach diesen Kriterien werden die Zuckerrüben sehr schnell abgebaut. Kartoffelschalen und -stücke, Miesmuscheln und Maissilage werden moderat abgebaut, wohingegen Roggen, Triticale und Garnelen langsam abgebaut werden. Diese Einordnung stimmt für Maissilage und Zuckerrüben mit der von Mauky et al. 2015 überein. Für die anderen Substrate liegt keine vergleichbare Klassifizierung vor.

Die Ergebnisse stimmen dahingehend mit denen der Batch-Experimente überein, dass Zuckerrüben, Maissilage und Kartoffelschalen in den ersten zwölf Stunden am schnellsten abgebaut werden. Im Unterschied zu der Einordnung nach der Weender-Analyse zeigten die Kartoffelstücke und Miesmuscheln jedoch eine geringe Biogasproduktion, wohingegen Roggen moderat abgebaut wurde. Die Garnelen werden jeweils als gering abbaubar eingestuft. Für die Triticale liegt kein Batch-Experiment zum Vergleich vor.

Die Ergebnisse der zusätzlich durchgeführten TS- und oTS-Bestimmungen einiger Substrate sind in **Tabelle 4.6** aufgeführt.

		Parai	neter	
		TS	oTS	
Einheit		$\% { m FM}$	% TS	
	Flockungsschlamm	11,35	93,31	
	Frittieröl	$99,\!95$	100,00	
	Glyzerin	90,24	97,31	
it.	Maiskörner	88,45	94,83	
stra	$Maissilage^{a}$	25,70	$95,\!67$	
Sub	$Maissilage^b$	31,45	96,63	
	Roggenkörner	87,05	98,19	
	SBKS + PM	83,92	89,79	
	Zucker	99,98	100,00	
	Zuckerrüben ^c	14,38	83,28	

 Tabelle 4.6:
 Weitere TS- und oTS-Bestimmungen von Substraten

^aFür die Szenarien: Kontinuierliche Fermentation, Flex-MS-1 Woche 1

^bFür die Szenarien: *Flex-MS-1 Woche 2, Flex-MS-ZR*

^cFür das Szenario: *Flex-MS-ZR*

Diese Ergebnisse wurden verwendet, um die eingesetzten Substrate zu charakterisieren und die bei den Batch-Langzeit-Experimenten ermittelten Biogasausbeuten auf oTS-Basis umrechnen zu können.

Der Flockungsschlamm aus der Tiefkühl-Fischproduktion wies einen sehr hohen Wassergehalt und nur geringe Flocken an Fischpanade auf. Literatur mit Ergebnissen eines vergleichbaren Substrates konnte nicht ausfindig gemacht werden. Frittieröl und Zucker waren nahezu wasserfrei und zu 100 % organisch. Somit wurden plausible Ergebnisse erzielt. Auch Glyzerin und die Getreidekörner besitzen einen hohen TS-Gehalt sowie einen hohen organischen Anteil. Biernacki et al. 2013a nennen für industrielles Glyzerin deutlich geringere Werte für beide Parameter. Allerdings üben die Art der Glyzerinquelle, der Produktionsprozess, wie z. B. die Biodieselproduktion, und der Aufbereitungsgrad einen großen Einfluss auf die Beschaffenheit des Glyzerins aus. Die Werte der Maiskörner stimmen sehr gut mit den Werten der Literatur überein [Hutnân et al. 2010]. Die Roggenkörner besitzen sehr ähnliche Werte, da ihre Struktur ähnlich aufgebaut ist. Das Gemisch aus Sonnenblumenkernschalen und Putenmist weist einen Wassergehalt von ca. 16 % und einen Anteil anorganischer Bestandteile von ca. 10 % auf. Demirel et al. 2013 geben die TS- und oTS-Werte jeweils für Sonnenblumenkernschalen und Geflügelmist an. Da jedoch bei dem Gemisch in dieser Arbeit das Mischungsverhältnis nicht bekannt ist, ist ein Vergleich nicht möglich.

Die zusätzlichen Chargen an Maissilage und Zuckerrüben wurden untersucht, da diese bei den in der Tabelle angegebenen Messreihen am Laborfermenter eingesetzt wurden. Anhand der ermittelten Parameter wurden die Szenarien mithilfe des Modells simuliert. Die Messwerte beider Substrate wurden zuvor bereits ausgiebig diskutiert. Vor allem die starke Streuung der Messwerte bei der Untersuchung verschiedener Maissilagen, wie sie auch hier auftritt, wurde bereits anhand eines Literaturvergleichs aufgezeigt. Auch die Messwerte der Zuckerrüben unterscheiden sich zwischen den verschiedenen Chargen von den **Tabellen 4.4** und **4.6** deutlich und sind auf die gleichen Wachstumsbedingungen und Aufbereitungsprozesse zurückzuführen, die bereits bei der Maissilage genannt wurden.

4.2 Reaktorbetrieb

Im Folgenden werden das automatisierte Fütterungssystem und die Messergebnisse der Fermentationen der Laborfermenter vorgestellt.

4.2.1 Automatisiertes Fütterungssystem

Aufgrund des kleinen Labormaßstabes und der Substrateigenschaften, wie z. B. der Inhomogenität und der starken Neigung zum Verkleben der Maissilage, stand keine geeignete Dosiereinheit zur Fütterung des Reaktors A auf dem Markt zur Verfügung. Daher wurde die Entwicklung, Konstruktion und Programmierung eines solchen Fütterungssystems selbst vorgenommen.

Die vorab durchgeführte Analyse verschiedener Dosierarten zeigte, dass eine Zellenradschleuse für diese Anwendung am besten geeignet ist. Das Ergebnis der Konstruktion einer solchen Zellenradschleuse ist in **Abbildung 4.9** sowie in **Abbildung 4.10** zusätzlich mit Maßeinheiten anhand von CAD-Zeichnungen abgebildet.

Die Steuerung erfolgte über das Mikrocontroller-Board Arduino Due, der einen Fütterungszeitplan einlas und den Feststoffdosierer mithilfe eines Relais entsprechend automatisch ein- und ausschaltete (siehe **Abbildung 4.11**). Der entsprechende Programmiercode ist im Anhang A.3 aufgeführt.



Abbildung 4.9: Konstruktion des Feststoffdosierers zur Fütterung des Laborfermenters A. (a) Äußere Ansicht des Feststoffdosierers. (b) Innere Ansicht des Feststoffdosierers



Alle Maßangaben in Millimeter

Abbildung 4.10: Maße des Feststoffdosierers zur Fütterung des Laborfermenters A



Abbildung 4.11: Aufbau des Steuerungskastens zur Automatisierung der Fütterung des Laborfermenters A

Zusätzlich ließ sich über den Steuerungskasten die Drehzahl des Zellenrades einstellen. Diese wurde jedoch so gering wie möglich eingestellt, um eine möglichst geringe und genaue Dosierung zu realisieren. Für diese Drehzahl wurden vor dem Einbau des Dosierers Dosierversuche durchgeführt, um einen Zusammenhang zwischen Dosierzeit und dosierter Menge an Maissilage herzustellen. Die Ergebnisse der Regression sind in **Abbildung 4.12** dargestellt.



Abbildung 4.12: Lineare Regression zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Dosierzeit und dosierter Menge an Maissilage für den Feststoffdosierer

Daraus ergibt sich die in **Gleichung 4.1** dargestellte Regressionsgerade mit einem Pearsonschen Korrelationskoeffizienten $r_{Pearson}$ von 0,9586.

$$Dosierte \ Maissilage \ [g] = 12,702 \cdot Dosierzeit \ [s]$$

$$(4.1)$$

Der Korrelationskoeffizient beschreibt einen sehr starken linearen Zusammenhang [Schober et al. 2018]. Trotzdem ist in **Abbildung 4.12** ersichtlich, dass die Messwerte um die Regressionsgerade streuen. Daher ließ sich bei den Fütterungen eine gewisse Ungenauigkeit nicht verhindern, sofern der Feststoffdosierer verwendet wurde.

Ein weiterer Nachteil lag in der benötigten Schaltzeit des Relais. Nur bei einer programmierten Dosierzeit von etwa mindestens einer Sekunde führte das Relais eine korrekte Schaltung durch, die zu einer Drehung der Zellenradschleuse führte. Aufgrund dessen mussten beispielsweise bei dem Szenario *Flex-MS-2* mehrere zuvor geplante Fütterungen addiert werden, um auf eine Gesamtdosierzeit von über einer Sekunde zu gelangen. Darüber hinaus wurde aufgrund des Zellenrad-Prinzips auch die Vorhersage der Dosiermenge umso ungenauer, je geringer die Dosierzeit wurde.

Während der Laufzeit des Projektes mussten zudem die Wellendichtringe des Dosierers mehrfach gewechselt werden, da diese nach einiger Zeit beschädigt waren und der Dosierer undicht wurde. Vermutlich hat die in der Maissilage bereits enthaltene Säure die Dichtringe angegriffen.

Um die Genauigkeit eines solchen Feststoffdosierers zu erhöhen, können verschiedene Maßnahmen getroffen werden. Zum einen könnte die Anzahl der Zellen erhöht oder das Volumen der Zellen durch einen größeren Kerndurchmesser verringert werden, um die Fütterungsportionen pro Zelle zu reduzieren (siehe **Abbildung 4.13**). Durch einen größeren Kerndurchmesser würden auch die engeren Bereiche der Zellen, in denen das Substrat eingequetscht wird und hängen bleibt, vermieden und so der Austrag verbessert werden [Peters 2020; Schulze 2019].









Abbildung 4.13: Einfluss des Kerndurchmessers eines Zellenrades auf die Größe der einzelnen Zellen

Zum anderen könnten alternativ Zellenzähler oder Wägezellen eingesetzt werden. Ein Zellenzähler beinhaltet einen Positionssensor, der es ermöglicht, zellenweise zu beschicken. Da aber auch die Befüllung der einzelnen Zellen nicht zwingend mit der gleichen Menge an Substrat erfolgt, bleibt eine gewisse Ungenauigkeit bestehen. Wägezellen sind hingegen deutlich präziser. Sie messen kontinuierlich das Gewicht der gesamten Dosiereinheit und ermöglichen somit die genaue Bestimmung des zudosierten Substrates. Sie helfen zwar nicht, genauer zu dosieren, aber zumindest genauer zu erfassen, wie viel Substrat tatsächlich zudosiert wurde. Zudem käme eine Förderschnecke mit einem großen Durchmesser in Frage. Zuvor durchgeführte Versuche mit einer Förderschnecke im Labormaßstab mit einem Durchmesser von ca. 3 cm, einem Außengehäuse aus Glas und mit einer Kunststoff-Spirale führten zu einer Verstopfung der Spirale durch die Maissilage. Diese Vorrichtung erscheint nur sinnvoll, wenn der Durchmesser groß genug gewählt werden kann, und eignet sich daher vor allem im Industriemaßstab. Förderschnecken können ebenfalls mit einer Wägeeinheit kombiniert werden und könnten je nach Substrat somit zu einer gezielteren Mengeneinbringung führen. Allgemein birgt die geringe Größenordnung im Labormaßstab immer eine höhere Gefahr von Verstopfungen und hat aufgrund der geringeren Fütterungsmengen voraussichtlich auch eine höhere Abweichung von der geplanten Fütterungsmenge zur Folge [Peters 2020].

Darüber hinaus könnte die Partikelgröße des Substrates durch eine Vorbehandlung verringert werden, um die Fließeigenschaften zu erhöhen. Eine solche Maßnahme kam für diese Arbeit nicht in Frage, da eine Veränderung des Substrates auch zu einem veränderten Abbauverhalten führt und somit ein Vergleich mit den Messwerten der Industrieanlage erschwert wird [Peters 2020].

Insgesamt ergibt sich hinsichtlich der Körnung und der Fließeigenschaften des Substrates ein idealer Durchmesser, bei dessen Verringerung die Gefahr von Verstopfungen zunimmt und bei dessen Erhöhung die Dosiergenauigkeit wiederum reduziert wird, da der Dosierer nicht mehr langsam genug betrieben werden kann, um fein zu dosieren. Durch die Berechnung eines solchen Durchmessers könnte der Dosierer optimiert werden [Peters 2020]. Die Inhomogenität und stark schwankende Beschaffenheit der Maissilage erschwert jedoch ein solches Vorgehen.

4.2.2 Reaktor A

Am Reaktor A wurden verschiedene Fütterungsszenarien getestet. Die Messergebnisse dieser Experimente werden im Folgenden dargestellt und diskutiert.

4.2.2.1 Kontinuierliche Fütterung

Um den Betrieb des Laborfermenters zunächst unter kontinuierlichen Bedingungen zu untersuchen, wurde der Reaktor einmal täglich mit 180 g Maissilage (3 $\frac{g_{oTS}}{l \cdot d}$) versorgt. In **Abbildung 4.14** ist die Biogasproduktionsrate und in **Abbildung 4.15** die Methanproduktionsrate jeweils zusammen mit der Fütterung der Maissilage abgebildet.



Abbildung 4.14: Biogasproduktion und Fütterung der Maissilage im kontinuierlichen Betrieb des Laborfermenters A mit einer Fütterung pro Tag

Der Verlauf der Biogasproduktion zeichnet sich durch einen unmittelbar nach der Fütterung erzeugten Peak aus. Eine signifikante Erhöhung der Produktionsrate tritt bereits innerhalb der ersten Stunde nach der Fütterung auf. Die täglich höchste Produktionsrate wird innerhalb von drei bis vier Stunden nach der Fütterung erreicht. Nach weiteren drei bis sechs Stunden folgt ein weiteres, aber weniger stark ausgeprägtes Maximum. Daraufhin sinkt die Produktionsrate wieder stark ab. Das zweite Maximum lässt sich durch die unterschiedlichen Abbauraten der Substratbestandteile erklären. Die leicht abbaubaren Stoffe führen zur Bildung des ersten Maximums, schwer abbaubare Stoffe führen hingegen zu einem späteren Produktionsanstieg. Unregelmäßiges und ruckartiges Absinken der Produktionsrate, welches z. B. am 27.12. zwischen beiden Maxima zu sehen ist, ist auf ein längerfristiges Öffnen des Reaktors zurückzuführen. Gründe hierfür sind beispielsweise das Abpumpen von Inokulum oder der Austausch von Adsorptionsmittel. Des Weiteren fällt die deutlich niedrigere Produktionsrate am 23.12. auf. Möglicherweise wurde dem Reaktor aufgrund der Ungenauigkeit des Feststoffdosierers an diesem Tag eine niedrigere Substratmenge zugeführt. Eine gewisse Ungenauigkeit der Fütterung war nicht vermeidbar, da mithilfe der Zellenradschleuse dosiert wurde (siehe Abschnitt 4.2.1). Vermutlich wurden die Zellen bei den Fütterungen zuvor mit mehr Substrat gefüllt als üblich, sodass an dem 23.12. eine signifikant geringere Substratmenge in dem Feststoffdosierer vorlag. Die pro Fütterung erzeugte Peakhöhe beträgt zwischen 287,80 und 850,31 $\frac{ml}{h}$. Dies entspricht einer Erhöhung der Produktionsrate am Tag um 71 bzw. 625 %. Insgesamt wurde eine durchschnittliche Biogasproduktion von 689,48 $\frac{ml}{h}$ erzielt. Somit zeigen die Messergebnisse, dass eine solche Art der Fütterung den Biogasprozess bereits teilweise flexibel gestalten kann.

Auch Lv et al. 2014 führten kontinuierliche Fermentationen mit Maissilage im Labormaßstab mit einer Fütterung pro Tag durch. Dabei erhöhte sich die Biogasproduktion nach etwa 1,5 Stunden auf 261 bis 405 % der Produktionsrate vor der Fütterung. Die dort gemessene durchschnittliche Biogasproduktion weist eine ähnliche Größenordnung wie die hier gemessene Produktion auf. Das Ziel dieser Arbeit war jedoch nicht, die Flexibilität des Biogasprozesses, sondern den Einfluss der Fütterungsfrequenz pro Tag zu untersuchen. Trotzdem wird bereits darauf hingewiesen, dass eine Anderung der Fütterungsfrequenz dafür genutzt werden kann, um Biogasanlagen flexibler zu betreiben [Lv et al. 2014]. In der Literatur werden weitere vergleichbare Versuche beschrieben, bei denen jedoch mit anderen Substraten gefüttert wurde und somit kein quantitativer Vergleich mit den hier erzielten Werten möglich ist [Mauky et al. 2015; Mulat et al. 2016]. Diese Versuche hatten ebenfalls die Flexibilisierung der Biogasproduktion zum Ziel. Es wurde gezeigt, dass eine tägliche Fütterung zwar mehr Dynamik aufweist als ein Betrieb mit mehreren täglichen Fütterungen. Beispiele hierfür sind eine stärkere Säureakkumulation nach der Fütterung und demzufolge auch ein Absinken des pH-Wertes. Trotzdem hatte dies keine langfristigen Folgen für die Prozessstabilität, da sich nach kurzer Zeit wieder Normalwerte einstellten. Auch wurden durch die geringere Fütterungsfrequenz bei gleicher organischer Raumbelastung keine Verluste in der Gesamtbiogasproduktion festgestellt. Die Literatur kommt zu demselben Ergebnis, dass durch eine tägliche Fütterung hohe Biogasproduktionsraten während einiger Stunden nach der Fütterung und niedrige Produktionsraten während der Nicht-Fütterungszeiten erzielt werden und damit eine flexible Biogasproduktion ermöglicht wird. Längere Fütterungsausfälle über zwei Tage zeigten auch, dass so bei einem

niedrigen Bedarf beispielsweise über ein Wochenende längerfristig eine niedrige Biogasproduktion umgesetzt werden kann [Mulat et al. 2016].



Abbildung 4.15: Methanproduktion und Fütterung der Maissilage im kontinuierlichen Betrieb des Laborfermenters A mit einer Fütterung pro Tag

Die Methanproduktionsrate in **Abbildung 4.15** zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die Biogasproduktionsrate. Lediglich am 03.01. zeigt die Methanproduktion im Vergleich zur Biogasproduktion einen auffällig niedrigeren Methananteil. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Prozess am 03.01. durch das Abpumpen von Inokulum gestört wurde. Zum einen führte dies dazu, dass der Reaktor für ca. 30 Minuten geöffnet war und in dieser Zeit Sauerstoff in den Reaktor gelangte, der die anschließende Biogasproduktion zunächst störte und so auch zu einer Veränderung des Methananteils führte. Zum anderen nahm das erneute Füllen der Gasleitungen mit Biogas einige Zeit in Anspruch, bis die übliche Methankonzentration wieder gemessen werden konnte.

Abbildung 4.16 zeigt die Gaskonzentrationen für Methan, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff, die während dieses Szenarios gemessen wurden.


Abbildung 4.16: Gaskonzentrationen im kontinuierlichen Betrieb des Laborfermenters A mit einer Fütterung pro Tag

Die Methan- und Kohlenstoffdioxidkonzentrationen zeigen ein umgekehrt proportionales Verhalten zueinander. Während der Methananteil ansteigt, sinkt zugleich der Anteil an Kohlenstoffdioxid und umgekehrt. Innerhalb von 45 Minuten nach der Fütterung sinkt abrupt die Methankonzentration und die Kohlenstoffdioxidkonzentration steigt unmittelbar an, bis beide nach etwa zwei Stunden nach der Fütterung ein Minimum bzw. Maximum erreichen und anschließend wieder gleichmäßig steigen bzw. sinken. Die durchschnittlichen Konzentrationen an Methan und Kohlenstoffdioxid betragen 52,40 % und 53,48 %. Bei der Monofermentation von Maissilage sind dies typische Konzentrationsbereiche [Deublein und Steinhauser 2011; Martens 2019]. Es sollte jedoch berücksichtigt werden, dass die Summe der Gaskonzentrationen zeitweise über 100 % ergab, was auf die Messungenauigkeit der Gassensoren zurückzuführen ist. Die Methan- und Kohlenstoffdioxidsensoren wurden während der Projektlaufzeit mit einem Prüfgas mit 70 % Methan und 30 % Kohlenstoffdioxid auf ihre Messgenauigkeit überprüft. Der Methansensor wies eine Abweichung von -1,54 % sowie der Kohlenstoffdioxid eine Abweichung von -4,09 % auf. Diese Messungenauigkeit sollte bei der Bewertung der Ergebnisse berücksichtigt werden.

Der Wasserstoffgehalt steigt unmittelbar nach der Fütterung an und erreicht nach et-

wa drei bis vier Stunden nach der Fütterung seinen Höchstwert. Die durchschnittliche Wasserstoffkonzentration beträgt 0,0513 %. Auch diese lässt sich den Angaben aus der Literatur zuordnen, die eine übliche Konzentration zwischen 0 und 1 % nennt [Deublein und Steinhauser 2011; Kranert et al. 2012].

Bei allen drei Konzentrationsverläufen sind zum Teil zusätzlich zu der Fütterung weitere Phasen mit einem abrupten Anstieg oder einem Absinken vorhanden. Diese sind zum Beispiel am 25.12. zu sehen. Solche Ausreißer-Messwerte lassen sich auf verschiedene Ursachen zurückführen. Zum einen entstanden diese signifikanten Peaks prozessbedingt durch die zuvor getätigte Fütterung und den dadurch verstärkten Abbauprozess. Zum anderen hat sich gezeigt, dass die Empfindlichkeit der Gassensoren und der Austausch der Adsorptionsmittel diesen Effekt verstärkten. Darüber hinaus bewirkte das Öffnen des Reaktors zum Abpumpen von Inokulum am 03.01. ein starkes Absinken aller Gaskonzentrationen.

In **Abbildung 4.17** sind der pH-Wert aus der On- und Offline-Messung sowie das Redox-Potential dargestellt.



Abbildung 4.17: pH-Wert (On- und Offline-Messung) und Redox-Potential im kontinuierlichen Betrieb des Laborfermenters A mit einer Fütterung pro Tag

Die Online-Messung zeigt einen sehr hohen pH-Wert über pH 9 an, da sich das Diaphragma der pH-Elektrode durch den hohen Feststoffanteil des Inokulums zugesetzt hatte und die Messung durch die Elektrode dadurch irreversibel beeinträchtigt wurde. Obwohl die Messung nicht mehr für quantitative Messwerte verwendet werden konnte, diente die Online-Messung als Indikator für Trends des pH-Wertes. Die Ergebnisse zeigen einen nahezu konstanten pH-Wert und keinen Trend in Richtung Zu- oder Abnahme des pH-Wertes. Lediglich eine Stunde nach der Fütterung sinkt der pH-Wert aufgrund der Säurebildung geringfügig ab. Nach einer weiteren Stunde erreicht dieser wieder seinen üblichen Wert. Der Verlauf deutet somit auf einen stabilen Prozess hin. Die geringen Schwankungen des pH-Wertes spiegeln die hohe Pufferwirkung des Systems wider [Wiese und König 2007]. Daher ist der pH-Wert bei einer hohen Pufferkapazität als Indiz für Prozessstörungen weniger geeignet als das Redox-Potential, welches eine Veränderung bereits vor dem pH-Wert bzw. dem Säuregehalt anzeigt [Deublein und Steinhauser 2011; Martens 2019]. Zusätzlich zu der Online-Messung wurde der pH-Wert zum Ende der Messreihe an einem Tag mithilfe einer Offline-Messung bestimmt, der im Mittel bei 7,99 lag. Auch dieser Wert lässt nicht auf eine Hemmung des Prozesses schließen. In der Literatur werden für die an den Abbauprozessen beteiligten Bakterien verschiedene pH-Wert-Bereiche als Wachstumsoptimum angegeben. Das pH-Optimum der hydrolysierenden und acidogenen Bakterien liegt bei pH 5,2 bis 6,3. Auch bei höheren pH-Werten können sie die Substrate noch abbauen, dies geschieht allerdings mit einer geringeren Aktivität. Dahingegen benötigen die acetogenen und methanogenen Bakterien zwingend einen möglichst neutralen pH-Wert zwischen 6,5 und 8,0 [Deublein und Steinhauser 2011; FNR 2012; Martens 2019; Wiese und König 2007]. Demnach liegen die in diesem Laborversuch ermittelten pH-Werte der Offline-Messung innerhalb der pH-Wert-Grenzen für einen stabilen Prozess. Da bei der Offline-Messung eine Zeitspanne von ca. einer Stunde zwischen der Probenahme und der Analyse lag, ist davon auszugehen, dass aufgrund der möglichen Verflüchtigung der organischen Säuren der reale pH-Wert noch etwas niedriger war als der gemessene pH-Wert. Ähnlich hohe pH-Werte nahe pH 8 wurden auch in Martens 2019 bestimmt.

Das Redox-Potential ist ein Indikator für die Oxidier- bzw. Reduktionsfähigkeit der Inhaltsstoffe im Reaktor und damit auch indirekt ein Maß für die Sauerstoffkonzentration [Martens 2019; Wiese und König 2007]. Die Messwerte zeigen stärkere Schwankungen als der pH-Wert. Etwa eine Stunde nach der Fütterung fiel das Redox-Potential abrupt ab, erreichte nach einer weiteren Stunde ein Minimum und nahm bis zur nächsten Fütterung wieder stetig zu. Das Redox-Potential sank nach jeder Fütterung ab, da die im Abbauprozess gebildeten Reduktionsmittel, wie z. B. Wasserstoff, die Reduktionsfähigkeit erhöhen. Da über den Feststoffdosierer automatisch gefüttert wurde, ohne dass Sauerstoff eingetragen wurde, stieg das Redox-Potential nicht unmittelbar während der Fütterung um 11:00 Uhr an. Lediglich zum Befüllen des Dosierers wurde eine geringe Menge an Sauerstoff eingetragen. Dies geschah jedoch zu unregelmäßigen Zeiten und in Abständen einiger Tage. Ähnlich wie bei den Gassensoren zeigt sich auch hier an manchen Tagen ein Peak mit einem stark erhöhten Redox-Potential, was ebenfalls auf prozess- und sensorbedingte Ursachen zurückzuführen ist. Abgesehen von diesen Ausreißer-Messwerten wurde ein durchgehend niedriges Redox-Potential zwischen -540 und -520 mV gemessen. Der Durchschnittswert liegt bei etwa -527 mV. Die Biogasproduktion benötigt eine anaerobe Umgebung mit einem Redox-Potential kleiner als -330 mV [Deublein und Steinhauser 2011; Martens 2019; Wiese und König 2007]. Demnach lag während der Messreihe ein durchgehend anaerobes Milieu vor. In der Literatur werden ähnliche Messwerte nahe -500 mV aufgeführt [Nghiem et al. 2014].

Bei allen Messwerten sollte beachtet werden, dass der Reaktorinhalt automatisiert und intervallweise jede Stunde zwischen der 30. und 45. Minute gerührt wurde. Eine Substratzugabe um 11:00 Uhr wurde demnach erst eine halbe Stunde später effektiv zugemischt.

Zusammenfassend sind in **Tabelle 4.7** die durchschnittlichen Werte der verschiedenen Parameter aufgeführt, die während des Szenarios gemessen wurden.

Parameter	Einheit	Mittelwert
Biogas	$ml \ h^{-1}$	689,48
CH_4	%	$52,\!40$
CO_2	%	53,48
H ₂	%	$0,\!0513$
Redox-Potential	mV	-526,98
pH-Wert (offline)	-	7,99
FOS/TAC-Wert	-	0,281

Tabelle 4.7: Übersicht der durchschnittlichen Prozessparameter im kontinuierlichen Be-
trieb des Laborfermenters A mit einer Fütterung pro Tag

Darin ist auch der gemessene FOS/TAC-Wert aufgeführt, der bei durchschnittlich 0,281 lag. Die Literatur beschreibt verschiedene Faustregeln zur Beurteilung des FOS/TAC-

Wertes. Deublein und Steinhauser 2011 sowie Martens 2019 geben als Voraussetzung für einen stabilen Betrieb einer Biogasanlage einen FOS/TAC-Wert unter 0,3 vor. Lossie und Putz 2008 stufen hingegen einen Wert von 0,3 bis 0,4 als optimal ein. Höhere Werte bedeuten, dass die Fütterungsmenge reduziert werden sollte. Bei niedrigeren Werten sollte die Fütterungsmenge erhöht werden. Entsprechend dieser Faustregeln beschreibt der hier gemessene FOS/TAC-Wert einen stabilen Betrieb, wobei die Fütterungsmenge für eine maximale Biogasproduktion noch geringfügig erhöht werden könnte.

4.2.2.2 Erhöhung der organischen Raumbelastung

Der Einfluss der organischen Raumbelastung und zugleich auch die maximal mögliche organische Raumbelastung wurde für den Laborfermenter A analysiert. Dafür wurde der Reaktor zweimal täglich an den Arbeitstagen mit Maissilage versorgt. Etwa im wöchentlichen Rhythmus wurde die organische Raumbelastung bis zum Umkippen des Fermenters schrittweise erhöht (siehe **Abbildung 4.18**).



Abbildung 4.18: Fütterungsszenario während der Erhöhung der organischen Raumbelastung des Laborfermenters A



In **Abbildung 4.19** ist die dabei gemessene Biogasproduktionsrate und die Fütterung der Maissilage dargestellt.

Abbildung 4.19: Biogasproduktion und Fütterung der Maissilage während der Erhöhung der organischen Raumbelastung des Laborfermenters A

Für eine bessere Veranschaulichung des Einflusses der organischen Raumbelastung werden im Folgenden zusätzlich die mittleren Werte pro Parameter gegen die organische Raumbelastung grafisch aufgetragen. So zeigt **Abbildung 4.20** den Einfluss der organischen Raumbelastung auf die Biogasproduktionsrate.

Die Biogasproduktionsrate zeigt bei allen Wochenszenarien einen ähnlichen Verlauf, bei dem in etwa pro Fütterung ein Peak erzeugt wird. Die Höhe der durchschnittlichen Biogasproduktion pro Woche steigt zunächst mit zunehmender organischer Raumbelastung an, wobei für diese Berechnung nur die Tage mit Fütterungen berücksichtigt wurden. Abgesehen von den organischen Raumbelastungen 5,75 und 6,00 $\frac{g_{oTS}}{l\cdot d}$ setzt sich dieser Trend bis zu einer organischen Raumbelastung von 7,0 $\frac{g_{oTS}}{l\cdot d}$ fort. Bei 7,50 $\frac{g_{oTS}}{l\cdot d}$ sinkt die Biogasproduktion wieder. Bei den Messreihen mit 5,75 und 6,00 $\frac{g_{oTS}}{l\cdot d}$ wurde nur an vier Tagen in Folge gefüttert, da diese von Feiertagen betroffen waren und die Fütterung des Reaktors noch nicht automatisiert war. Diese kürzere Fütterungsdauer führte voraussichtlich zu einer geringeren durchschnittlichen Biogasbildung. Dem
zufolge trat ein Rückgang der Biogasproduktion in Folge der erhöhten organischen Raumbelastung vermutlich erst ab 7,50 $\frac{g_{oTS}}{l \cdot d}$ ein.



Abbildung 4.20: Einfluss der organischen Raumbelastung auf die durchschnittliche Biogasproduktion

Fehlende Messwerte, wie z. B. am 14. und 15.03., sind auf einen Ausfall der Sensorsoftware zurückzuführen. Messwerte, die kurzfristig nahe Null liegen, wie z. B. am 07.03., sind durch ein Öffnen des Reaktors oder den zeitweisen Abbau der Sensorik zu begründen. Insgesamt ist die Biogasproduktion bei allen Wochenszenarien höher als die bei dem zuvor vorgestellten kontinuierlichen Szenario mit 3,00 $\frac{g_{oTS}}{l \cdot d}$. Dies erscheint sinnvoll, da die hier gezeigten Wochenszenarien bei einer organischen Raumbelastung von bereits 4,41 $\frac{g_{oTS}}{l \cdot d}$ beginnen.

Abbildung 4.21 zeigt zudem die Methanproduktionsrate zusammen mit der Fütterung der Maissilage. Diese lässt einen sehr ähnlichen Verlauf wie die Biogasproduktionsrate und keine signifikanten Abweichungen erkennen.

Zusätzlich stellt **Abbildung 4.22** die Gaskonzentrationen für Methan, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff, die während dieser Szenarien gemessen wurden, dar.



Abbildung 4.21: Methanproduktion und Fütterung der Maissilage während der Erhöhung der organischen Raumbelastung des Laborfermenters A



Abbildung 4.22: Gaskonzentrationen während der Erhöhung der organischen Raumbelastung des Laborfermenters A



In **Abbildung 4.23** sind zudem die Durchschnittswerte der Gaskonzentrationen gegen die organische Raumbelastung dargestellt.

Abbildung 4.23: Einfluss der organischen Raumbelastung auf die durchschnittlichen Gaskonzentrationen

Da die Gassensoren für Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff zeitversetzt zum Methansensor an dem Reaktor installiert wurden, stehen für diese Gaskomponenten erst seit dem 13.03. Messwerte zur Verfügung.

Der Verlauf der mittleren Methankonzentrationen zeigt, dass bei einer organischen Raumbelastung von 5,38 bis 6,00 $\frac{g_{oTS}}{l\cdot d}$ der höchste Methangehalt erzielt wurde. Dahingegen weist die höchste organische Raumbelastung von 7,50 $\frac{g_{oTS}}{l\cdot d}$ den niedrigsten Methangehalt mit 41,24 % auf und deutet somit auf eine Störung des Biogasprozesses hin. Umgekehrt verhält es sich bei der Kohlenstoffdioxidkonzentration. Bei einer organischen Raumbelastung von 5,38 $\frac{g_{oTS}}{l\cdot d}$ ist der Kohlenstoffdioxidgehalt am geringsten, der höchste Gehalt liegt bei 7,50 $\frac{g_{oTS}}{l\cdot d}$ vor. Insgesamt stimmen die erzielten Methan- und Kohlenstoffdioxidkonzentrationen mit den Literaturangaben sehr gut überein [Deublein und Steinhauser 2011; Martens 2019]. Lediglich die Methangehalte unterhalb von 45 % liegen nicht im Bereich der Literaturwerte.

Die Wasserstoffkonzentration korreliert sehr gut mit der Biogasproduktionsrate. Am 28.03. ist ein Peak mit einem sehr hohen Wasserstoffgehalt zu erkennen. Auch in der Biogasproduktionsrate (siehe **Abbildung 4.19**) liegt hier eine hohe Produktionsrate vor. Da das Methan zum Teil aus Wasserstoff gebildet wird, besteht zwischen diesen Parametern ein starker Zusammenhang. Das Fütterungsszenario in der Woche des 28.03. mit einer organischen Raumbelastung von 5,75 $\frac{g_{oTS}}{l \cdot d}$ besitzt die insgesamt höchste Wasserstoffkonzentration von 0,1 %. Ein deutliches Absinken auf 0,03 % ist bei einer organischen Raumbelastung von 7,50 $\frac{g_{oTS}}{l \cdot d}$ zu sehen. Dies hat eine geringere Biogasbildung zur Folge und stellt ein weiteres Indiz für eine vorliegende Prozessinstabilität dar. Auch die Literaturangaben bestätigen, dass die hier gemessenen Wasserstoffgehalte innerhalb des typischen Bereiches liegen [Kranert et al. 2012].

In **Abbildung 4.24** sind der pH-Wert aus der Online-Messung sowie das Redox-Potential dargestellt.



Abbildung 4.24: pH-Wert (Online-Messung) und Redox-Potential während der Erhöhung der organischen Raumbelastung des Laborfermenters A



Abbildung 4.25 zeigt den Einfluss der organischen Raumbelastung auf den pH-Wert (Online-Messung) sowie auf das Redox-Potential.

Abbildung 4.25: Einfluss der organischen Raumbelastung auf den durchschnittlichen pH-Wert (Online-Messung) und das durchschnittliche Redox-Potential

Der pH-Wert wurde während dieser Messreihen durchgehend über die Online-Messung bestimmt, da die pH-Elektrode zu dieser Zeit noch voll funktionstüchtig war. Lediglich während der Szenarien mit einer organischen Raumbelastung von 5,38 bis 6,50 $\frac{g_{oTS}}{l.d}$ war die Messwertaufzeichnung fehlerhaft, sodass nur die schriftlich notierten Messwerte verwendet werden konnten. Über den gesamten Messbereich schwankt der pH-Wert nur geringfügig zwischen 7,64 bis 7,97. Dabei steigt oder stagniert der durchschnittliche pH-Wert bis zu einer organischen Raumbelastung von 7,00 $\frac{g_{oTS}}{l.d}$. Erst bei 7,50 $\frac{g_{oTS}}{l.d}$ sinkt dieser wieder. Die analysierten pH-Werte liegen alle innerhalb des Optimalbereiches zwischen 6,5 und 8,0 [Deublein und Steinhauser 2011; FNR 2012; Martens 2019; Wiese und König 2007]. Trotzdem sollte beachtet werden, dass ein pH-Wert-Verlauf, der einen abfallenden Trend aufzeigt, womöglich auf eine Säureakkumulation und damit auf die Gefahr einer Versäuerung hindeutet.

Das Redox-Potential zeigt größere Schwankungen als der pH-Wert. Es sind Werte zwischen -572 bis -461 mV zu beobachten. Dabei sind vor allem zwei Bereiche mit erhöhten Werten auffällig. Zwischen dem 20. und 24.03. sowie zwischen dem 07. und 11.04. nimmt das Redox-Potential signifikant erhöhte Werte an. Der erste Bereich lässt sich durch die Steigerung der Fütterungsmenge erklären, die zu einer erhöhten Bildung von oxidierenden Abbauprodukten (z. B. organische Säuren) führte. Der zweite Messbereich zeichnet sich durch eine hohe Biogasproduktionsrate aus. Daher wird auch hier angenommen, dass die überdurchschnittlich hohe Biogasproduktion eine zeitweise erhöhte Bildung von oxidierenden Stoffen bewirkte. Abgesehen von diesen beiden Messbereichen steigt tendenziell das Redox-Potential geringfügig mit zunehmender organischer Raumbelastung. Alle Messwerte liegen jedoch noch weit unter dem Grenzwert von -330 mV, wodurch ein stabiler Prozess gewährleistet wurde [Deublein und Steinhauser 2011; Martens 2019; Wiese und König 2007].

Schließlich ist in **Abbildung 4.26** der FOS/TAC-Wert gegen die organische Raumbelastung aufgetragen.



Abbildung 4.26: Einfluss der organischen Raumbelastung auf den durchschnittlichen FOS/TAC-Wert

Die FOS/TAC-Werte zeigen über den gesamten Zeitraum betrachtet einen tendenziellen Anstieg mit zunehmender organischer Raumbelastung. Bis zu einer organischen Raumbelastung von 7,00 $\frac{g_{oTS}}{l \cdot d}$ liegt ein FOS/TAC-Wert unter einem Wert von 0,4 vor, der noch einen stabilen Betrieb beschreibt [Deublein und Steinhauser 2011; Lossie und Putz 2008]. Nach einer weiteren Erhöhung der Fütterung steigt der FOS/TAC-Wert auf 0,947 an. Dieser stark erhöhte Wert weist ausdrücklich auf ein bevorstehendes Umkippen der Prozessbiologie bedingt durch eine Versäuerung hin, die wiederum auf die Überfütterung zurückzuführen ist [Lossie und Putz 2008].

Eine Übersicht der durchschnittlichen Werte der verschiedenen Parameter, die während des Szenarios gemessen wurden, befindet sich in **Tabelle 4.8**.

	Org. Raumbelastung $[g_{oTS} l^{-1} d^{-1}]$							
Parameter	4,41	4,65	5,38	5,75	6,00	6,50	7,00	7,50
Biogas $[ml \ h^{-1}]$	762,03	849,16	985,05	859,15	801,38	960,30	1049,39	940,62
CH ₄ [%]	41,34	44,31	47,40	47,15	47,34	44,88	46,62	41,24
CO ₂ [%]	n/a	46,51	46,31	47,04	47,37	47,18	51,26	51,97
H ₂ [%]	n/a	0,0612	0,0618	0,1036	0,0783	0,0602	0,0636	0,0296
Redox-Potential $[mV]$	-527,97	-529,61	-507,29	-528,84	-519,81	-494,66	-515,22	-511,45
pH-Wert (online) [-]	7,68	7,73	7,76	7,80	7,85	7,85	7,85	7,79
FOS/TAC-Wert [-]	0,251	0,242	0,282	0,266	0,252	0,351	0,380	0,947

 Tabelle 4.8: Übersicht der durchschnittlichen Prozessparameter während der Erhöhung der organischen Raumbelastung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bis zu einer organischen Raumbelastung von 7,00 $\frac{g_{oTS}}{l \cdot d}$ ein stabiler Betrieb vorlag, bei dem keiner der Parameter unmittelbar auf eine bevorstehende Prozessinstabilität hindeutete. Bei 7,50 $\frac{g_{oTS}}{l \cdot d}$ hingegen kündigten mehrere Parameter ein Umkippen der Prozessbiologie im Reaktor an. Folgende Beobachtungen wurden gemacht:

- Absinken der Biogasproduktion
- Deutliches Absinken der Methankonzentration
- Deutlicher Anstieg der Kohlenstoffdioxidkonzentration
- Deutliches Absinken der Wasserstoffkonzentration

- Geringfügiger Anstieg des Redox-Potentials
- Geringfügiges Absinken des pH-Wertes
- Deutlicher Anstieg des FOS/TAC-Wertes

Vor allem der signifikante Anstieg des FOS/TAC-Wertes deutete ausdrücklich auf einen instabilen Betrieb hin. Die darauffolgenden Messungen bestätigten dies. Obwohl die Fütterung im Anschluss an diese Messreihen drastisch reduziert wurde, kam die Biogasproduktion wenige Tage später am 05.05. zum Erliegen. Der FOS/TAC-Wert ist dabei weiter stark angestiegen auf einen Wert über zwei. Dies war während dieser Untersuchungen der Parameter, der am signifikantesten auf die Prozessinstabilität hinwies.

Da die verschiedenen organischen Raumbelastungen jeweils für eine Woche getestet wurden, können anhand dieser Versuche keine Aussagen über die Langzeitstabilität getroffen werden. In dieser Arbeit dienten die Analysen dazu, zu untersuchen, inwieweit die organische Raumbelastung für kurze Zeiträume erhöht werden kann, um die Grenzen der Fütterung für die Flexibilisierung zu bestimmen.

In der Literatur wird häufig die Langzeitstabilität bei der Erhöhung der organischen Raumbelastung überprüft. Dabei wurde ein vergleichbares Verhalten der Parameter beobachtet. Die organische Raumbelastung, bei der eine Instabilität des Prozesses eintritt, hängt jedoch stark von den verwendeten Substraten und Anlagen ab [Comino et al. 2010; Cornell et al. 2012; Hutnân et al. 2010; Lindorfer et al. 2008; Nagao et al. 2012; Wall et al. 2014; Zealand et al. 2017]. Kampmann et al. 2014 analysierten den Einfluss der organischen Raumbelastung ebenfalls mit Maissilage und für geringere Zeiträume mit zum Teil einer Dauer von nur einem Tag pro organischer Raumbelastung. Dafür wurden jedoch extrem hohe Raumbelastungen bis 16,8 $\frac{g_{\sigma TS}}{l\cdot d}$ angewandt. Die Messungen dienten zur Untersuchung des Effektes auf die Bakterienkultur. Trotzdem wurde bei den übrigen Parametern, wie der Biogasproduktion, dem pH-Wert oder dem Säureanteil, ein ähnliches Verhalten wie in dieser Arbeit aufgezeigt. Aufgrund der kürzeren Zeitabstände wurde der Prozess allerdings erst bei etwa 13 $\frac{g_{oTS}}{l\cdot d}$ instabil. Es wurde gezeigt, dass dies anhand der Bakterienkultur frühzeitig erkannt werden kann, da eine signifikante Änderung in der Bakterienpopulation bereits vor einer Veränderung des pH-Wertes auftritt. Den Einfluss des verwendeten Substrates auf die höchste stabile Raumbelastung zeigt der Vergleich mit Nagao et al. 2012 und Wall et al. 2014. Der Versuch mit Lebensmittelabfällen wies dabei bis 9,2 $\frac{g_{oTS}}{l\cdot d}$ stabile Bedingungen auf [Nagao et al. 2012], während die Monofermentation von Grassilage eine abnehmende Biogasproduktion bereits bei 4,0 $\frac{g_{oTS}}{l \cdot d}$ zeigte [Wall et al. 2014].

4.2.2.3 Einfluss der Fütterungsfrequenzen

Auch der Einfluss der Fütterungsfrequenzen auf die Biogasbildung und Prozessstabilität wurde mithilfe des Laborfermenters A analysiert. Hierfür wurde die Anzahl der Fütterungen mit Maissilage pro Tag (0,5/d, 1/d und 2/d) bei zwei verschiedenen organischen Raumbelastungen (1,5 und 3,0 $\frac{g_{oTS}}{l\cdot d}$) variiert.

Für einen besseren Vergleich sind in **Tabelle 4.9** die durchschnittlichen Werte der verschiedenen Parameter aufgeführt, die während der Szenarien gemessen wurden.

		Fütterungsmengen und -frequenzen						
Parameter	Einheit	1,5 g_{oTS} l^{-1} d^{-1}						
		0,5/d	1/d	$1/d^a$	$1/d^a$	$1/d^a$	2/d	
Biogas	$ml \ h^{-1}$	479,79	399,73	760,48	1122,28	689,48	762,03	
CH_4	%	48,63	42,69	46,79	38,60	52,40	41,34	
CO_2	%	46,82	44,53	46,05	51,12	53,48	n/a	
H ₂	%	0,0509	0,0803	0,0108	0,0517	0,0513	n/a	
Redox-Potential	mV	-532,56	-528,48	-548,15	-459,67	-526,98	-527,97	
pH-Wert (offline)	-	8,14	8,09	8,28	7,96	7,99	$7,\!68^{b}$	
FOS/TAC-Wert	-	0,306	0,279	0,312	0,285	0,281	0,251	

 Tabelle 4.9: Übersicht der durchschnittlichen Prozessparameter bei Änderung der Fütterungsfrequenz

^aMehrfache Durchführung des Szenarios zu unterschiedlichen Zeitpunkten

^bOnline-Messung

Begründung für Summen der Gasanteile >100~%siehe S. 117

Die Ergebnisse bei einer organischen Raumbelastung von 1,5 $\frac{g_{oTS}}{l \cdot d}$ zeigen, dass eine Verdopplung der Zeitabstände zwischen den Fütterungen eine Erhöhung der Biogasproduktion um 20 % bewirkte. Auch der Methananteil stieg um etwa 14 %. Des Weiteren hatte dies einen höheren Kohlenstoffdioxid- sowie einen geringeren Wasserstoffanteil zur Folge, wobei die jeweiligen Anteile noch innerhalb der typischen Konzentrationsbereiche liegen [Deublein und Steinhauser 2011; Kranert et al. 2012]. Das Redox-Potential weist einen geringfügig niedrigeren Wert und der pH-Wert einen etwas höheren Wert auf. Für den FOS/TAC-Wert wurde vermutlich aufgrund der höheren Fütterungsmenge und der damit stärkeren Akkumulation von Säuren ein höherer Wert bestimmt, der jedoch in keinster Weise auf einen instabilen Betrieb hinweist [Lossie und Putz 2008]. Da diese beiden Fütterungsszenarien unmittelbar hintereinander in dem Laborfermenter A unter Verwendung derselben Substratcharge durchgeführt wurden, lassen sich die beiden Messreihen sehr gut miteinander vergleichen.

Die Ergebnisse bei einer organischen Raumbelastung von 3,0 $\frac{g_{eTS}}{l\cdot d}$ zeigen dahingegen keinen eindeutigen Trend der Parameter bei der Erhöhung der Fütterungsfrequenz. Anders als bei 1,5 $\frac{g_{eTS}}{l\cdot d}$ liegen jedoch auch drei Messreihen mit einer Fütterung pro Tag vor, die zu sehr unterschiedlichen Zeitpunkten und daher auch mit verschiedenen Substratchargen und verschiedener Inokulumbeschaffenheit umgesetzt wurden und eine geringe Reproduzierbarkeit aufweisen. Die Ergebnisse der Dreifachbestimmung zeigen, dass diese Faktoren einen großen Einfluss auf den Biogasprozess ausüben. Beispielsweise weisen zwei der Messreihen eine geringere Biogasproduktion im Vergleich zu dem 2/d-Szenario auf, wohingegen bei der dritten Messreihe deutlich mehr Biogas produziert wurde. Demnach ist eine Auswertung des Einflusses der Fütterungsfrequenz anhand dieser Messreihen nicht möglich. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Messreihen sollte ein solcher Versuch zukünftig parallel mit mehreren identischen Reaktoren durchgeführt werden, welche die gleiche Inokulumbeschaffenheit aufweisen und mit derselben Substratcharge gefüttert werden.

Die unterschiedlichen Zeitpunkte der Messreihen haben auch zur Folge, dass sich einige Parameter nicht vergleichen lassen, da die Sensorik zum Teil noch nicht angeschlossen oder defekt war. Beispielsweise war bei dem zweiten 1/d-Szenario der Methansensor nicht mehr korrekt kalibriert. Auch die Ergebnisse der Redox-Elektrode waren vermutlich fehlerhaft, da kurze Zeit später die Messwerte der Elektrode stark anstiegen und die Elektrode schließlich defekt war. Für das 2/d-Szenario liegen keine Werte für Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff vor, da zu diesem Zeitpunkt die Sensoren noch nicht installiert waren. Der pH-Wert wurde zudem nur mithilfe der Online-Messung ermittelt, da die pH-Elektrode im Reaktor zu dieser Zeit noch zuverlässige Werte lieferte.

Auch Lv et al. 2014 untersuchten den Einfluss der Fütterungsfrequenz bei einer gleichbleibenden organischen Raumbelastung von 4,0 $\frac{g_{oTS}}{l\cdot d}$ mittels zweier Szenarien: eine Fütterung sowie zwei Fütterungen pro Tag. Die tägliche Gesamtbiogasproduktion ist in beiden Fällen ähnlich. Allerdings zeigen die Biogasproduktion, die Säurebildung sowie der pH-Wert dynamischere Verläufe bei nur einer Fütterung pro Tag. Conklin et al. 2006 und de Vrieze et al. 2013 beschreiben ebenfalls, dass die untersuchten Fütterungsfrequenzen die durchschnittliche Biogasproduktion nicht wesentlich beeinflusst haben. Dahingegen stellten Svensson et al. 2018 fest, dass eine geringere Fütterungsfrequenz zu einer geringeren Methanproduktion führt. Trotz gleicher Betriebsweisen treten auch in der Literatur starke Differenzen zwischen den verschiedenen Reaktoren auf [Lv et al. 2014]. Dies bestätigt, dass ein Versuch mit einer Einfachbestimmung - wie in dieser Arbeit bei einer organischen Raumbelastung von 1,5 $\frac{g_{oTS}}{l\cdot d}$ - das Risiko einer Überinterpretation birgt. Da der Einfluss von Substrat, Inokulum und Anlagenbeschaffenheit sehr groß ist, sind mehrfache Durchführungen dieser Versuche mit möglichst identischen Bedingungen erforderlich, um eine sichere Aussage treffen zu können. Dies zeigen auch die große Diversität und die konträren Ergebnisse solcher Versuche in der Literatur [Conklin et al. 2006; Lv et al. 2014; Manser et al. 2015; Mulat et al. 2016; Piao et al. 2018; Saracevic et al. 2019; Svensson et al. 2018; de Vrieze et al. 2013; Zealand et al. 2017]. Im Vergleich zu Lv et al. 2014 stellten Mulat et al. 2016 eine höhere Biogas- und Methanausbeute bei größeren Fütterungsabständen fest. Darüber hinaus wurde in der Literatur neben einer Veränderung der Bakterienpopulation auch eine verbesserte Prozessstabilität beobachtet [Conklin et al. 2006; Manser et al. 2015; Mulat et al. 2016; Piao et al. 2018; Svensson et al. 2018; de Vrieze et al. 2013]. Dies zeigte sich beispielsweise in der höheren Toleranz gegenüber hohen organischen Raumbelastungen und hohen Ammoniumgehalten [de Vrieze et al. 2013]. Demnach eignet sich die Reduktion der Fütterungsfrequenz für eine Erhöhung der Flexibilität der Biogasproduktion [Mulat et al. 2016]. Allen gleich sind die höheren Schwankungen, die durch eine weniger häufigere Fütterung entstehen und somit für eine höhere Flexibilität der Biogasproduktion sorgen [Conklin et al. 2006; Lv et al. 2014; Mulat et al. 2016; Saracevic et al. 2019; de Vrieze et al. 2013]. Dies wurde auch bei den Messreihen in dieser Arbeit beobachtet. Hierbei sollte jedoch stets die Säurebildung kontrolliert werden, da Fütterungen mit zu hohen Abständen und Substratmengen zu einer Säureakkumulation führen können [Svensson et al. 2018; Zealand et al. 2017].

4.2.2.4 Flexible Fütterung mit Maissilage

Szenario 1: Flex-MS-1

In dem ersten flexiblen Szenario *Flex-MS-1* wurde an fünf Tagen in der Woche zu unterschiedlichen Zeitpunkten mit Maissilage gefüttert. Die durchschnittliche organische Raumbelastung pro Woche betrug 3,0 $\frac{g_{oTS}}{l \cdot d}$.

In Abbildung 4.27 ist die Biogasproduktionsrate und in Abbildung 4.28 die Methanproduktionsrate sowie die angewandte Fütterung der Maissilage dargestellt.



Abbildung 4.27: Biogasproduktion und Fütterung der Maissilage im flexiblen Betrieb des Laborfermenters A mit dem Fütterungsszenario *Flex-MS-1*

Grundsätzlich lässt sich sagen, dass ein solches Fütterungsszenario eine tägliche signifikante Erhöhung der Biogasproduktion bewirkt. In der Nacht sowie am Wochenende (11. bis 12.01. und 18. bis 19.01.) nimmt die Produktionsrate aufgrund der fehlenden Fütterung deutlich ab. Über den gesamten Zeitraum werden Produktionsraten zwischen 119 und 1462 $\frac{ml}{h}$ erreicht. Die Spannweite zwischen der niedrigsten und höchsten Produktionsrate pro Arbeitstag beträgt zwischen 486 und 802 $\frac{ml}{h}$. Die durchschnittliche Produktionsrate liegt bei 719 $\frac{ml}{h}$. Eine signifikante Erhöhung der Produktion durch die erste tägliche Fütterung ist nach etwa einer Stunde zu beobachten. Des Weiteren führte jede Fütterung auch in etwa zu einem lokalen Maximum der Produktionsrate. Bei dicht aneinanderliegenden Fütterungen ist dies jedoch schwer zu interpretieren, da es zu Überlagerungen der einzelnen Fütterungseffekte kam. Die längere tägliche Fütterungspause zwischen 10 und 14 Uhr machte sich in der Produktion bemerkbar, da in dieser Zeit ein lokales Minimum vorliegt. Die darauffolgende Fütterung bewirkte innerhalb von 30 Minuten erneut einen signifikanten Anstieg der Produktionsrate.

Beide Messreihen über eine Woche zeigen eine gute Übereinstimmung der Biogasproduktionsverläufe. Geringe Abweichungen, wie z. B. zwischen den Verläufen am 06. und 13.01., sind auf eine Anpassung der Bakterienpopulation an das Fütterungsszenario oder auf äußere Eingriffe, welche die Biogasproduktion künstlich stoppten, wie z. B. das Wechseln der Adsorptionsmittel, zurückzuführen. Da vor dem 06.01. ein anderes Fütterungsszenario durchgeführt wurde, fand innerhalb der ersten Woche vermutlich noch eine Adaption der Bakterien statt, sodass der Substratabbau in der zweiten Woche effektiver war. Diese Hypothese bekräftigen auch die mittleren Messwerte beider Wochen, da die Produktionsrate in der zweiten Woche um 11,8 % anstieg.

Die Methanproduktionsrate in **Abbildung 4.28** zeigt einen ähnlichen Verlauf entsprechend der Biogasproduktionsrate. Lediglich am 10. und 17.01. führte das wöchentliche Abpumpen des Inokulums und damit das Öffnen des Reaktors zu einem starken Rückgang der Methankonzentration und demnach auch zu einer reduzierten Methanmenge.



Abbildung 4.28: Methanproduktion und Fütterung der Maissilage im flexiblen Betrieb des Laborfermenters A mit dem Fütterungsszenario *Flex-MS-1*

Abbildung 4.29 zeigt die Gaskonzentrationen für Methan, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff, die während dieses Szenarios gemessen wurden.



Abbildung 4.29: Gaskonzentrationen im flexiblen Betrieb des Laborfermenters A mit dem Fütterungsszenario *Flex-MS-1*

Die Methan- und Kohlenstoffdioxidkonzentrationen zeigen einen typischen Verlauf. Auch stimmen die Verläufe beider Wochen sehr gut überein. Die Wasserstoffkonzentration weist zunächst einen höheren Wert nahe 0,06 % auf, der auf das zuvor angewandte Fütterungsszenario zurückzuführen ist. Der Gehalt nimmt im Laufe der ersten Woche ab und stellt sich schließlich auf ein Niveau im Bereich von 0,02 % ein. Alle Gaskomponenten besitzen eine mittlere Konzentration in den üblichen Bereichen für Biogasanlagen [Deublein und Steinhauser 2011; Kranert et al. 2012]. Es sollte jedoch berücksichtigt werden, dass die Summe der Gaskonzentrationen über 100 % ergibt, was auf die Messungenauigkeit der Gassensoren zurückzuführen ist. Die schlagartigen Zu- und Abnahmen der Gaskonzentrationen an allen zwei Tagen in der Woche entstanden durch das Auswechseln der Adsorptionsmittel. Am 10. und 17.01. führte das wöchentliche Abpumpen des Inokulums und damit das Öffnen des Reaktors zu einem starken Rückgang der Gaskonzentrationen.

In **Abbildung 4.30** sind der pH-Wert aus der On- und Offline-Messung sowie das Redox-Potential dargestellt.



Abbildung 4.30: pH-Wert (On- und Offline-Messung) und Redox-Potential im flexiblen Betrieb des Laborfermenters A mit dem Fütterungsszenario *Flex-MS-1*

Der Online-pH-Wert diente aufgrund des fehlerhaften absoluten Wertes nur als Indikator für eine Zu- oder Abnahme des pH-Wertes. Während dieses Szenarios war jedoch kein Trend zu erkennen. Der durch Offline-Messung bestimmte pH-Wert zeigt ebenfalls, dass der pH-Wert beider Wochen in einem stabilen Bereich zwischen 6,5 und 8,0 liegt [FNR 2012]. Im Vergleich zur ersten Woche ist allerdings ein geringer Anstieg des pH-Wertes zu vermerken.

Auch das Redox-Potential besaß durchgehend einen Wert unterhalb von -330 mV [Wiese und König 2007]. Somit lag ein notwendiges anaerobes Milieu vor. Das Redox-Potential besaß eine höhere Dynamik als der pH-Wert. Der Wert stieg jeweils nach der ersten Fütterung kurzfristig an, da durch die hier getätigte manuelle Substratzugabe Sauerstoff in den Reaktor eingetragen wurde. Für eine genauere Dosierung wurde bei diesem Szenario auf den automatisierten Feststoffdosierer verzichtet. Anschließend reduzierte sich das Redox-Potential tagsüber durch die Bildung von oxidierenden Stoffen während des Abbauprozesses. Nachts sowie am Wochenende stieg es hingegen wieder leicht an. Im Vergleich zur ersten Woche erfolgten die Schwankungen in der zweiten Woche weniger dynamisch. Voraussichtlich fiel hier der Sauerstoffeintrag während der manuellen Fütterung geringer aus.

Der Übersichtlichkeit halber sind in **Tabelle 4.10** die durchschnittlichen Werte der verschiedenen Parameter aufgeführt, die während des Szenarios gemessen wurden.

Parameter	Einheit	Woche 1	Woche 2	Mittelwert
Biogas	$ml h^{-1}$	679,23	759,34	719,28
CH_4	%	$50,\!37$	50,74	$50,\!55$
CO_2	%	55,48	55,24	55,36
H_2	%	0,0303	0,0210	0,0257
Redox-Potential	mV	-525,72	-526,66	-526,19
pH-Wert (offline)	-	7,84	8,01	7,92
FOS/TAC-Wert	-	0,297	0,280	0,288

Tabelle 4.10: Übersicht der durchschnittlichen Prozessparameter im flexiblen Betriebdes Laborfermenters A mit dem Fütterungsszenario Flex-MS-1

Die ermittelten FOS/TAC-Werte liegen unterhalb von 0,3. Demnach stand die zugeführte Fütterungsmenge in einem guten Verhältnis zum Reaktorvolumen und führte nicht zu einer Akkumulation der organischen Säuren [Lossie und Putz 2008]. In Übereinstimmung mit der pH-Wert-Erhöhung ist der FOS/TAC-Wert in der zweiten Woche geringfügig gesunken.

Die Messergebnisse belegen, dass ein vollflexibler Betrieb über ein Fütterungsmanagement möglich ist. Mithilfe der verschiedenen Fütterungen konnte eine flexible Biogasproduktion erreicht werden. Zudem blieb der Prozess während der zwei Wochen stabil. Insgesamt zeigt keiner der Parameter Auffälligkeiten, die auf eine bevorstehende Prozessinstabilität hindeuten. Der Vergleich der beiden Wochen hat zudem gezeigt, dass die längere Durchführung des Szenarios zu einem optimierten Betrieb führte. Dies ist vermutlich durch die Adaption der Bakterienpopulation an das Fütterungsszenario zu begründen [Borchert et al. 2016; Tada et al. 2017]. Um auch die Langzeitstabilität und Effekte im Industriebetrieb zu überprüfen, sollten zukünftig längerfristige Versuche an einer Industrieanlage vorgenommen werden. Aufgrund der identischen organischen Raumbelastung lässt sich dieses Szenario zudem mit den Messwerten der kontinuierlichen Fermentation vergleichen. Dabei besitzt das flexible Szenario eine um 4 % höhere durchschnittliche Biogasproduktion. Der Methangehalt ist dahingegen geringfügig niedriger. Die übrigen Parameter, wie z. B. der pH-Wert, das Redox-Potential oder der FOS/TAC-Wert, weisen nahezu identische Werte auf. Demnach ist kein negativer Effekt durch die flexible Fütterung auf die Prozessstabilität zu vermerken. Linke et al. 2015 stellten hingegen eine Zunahme des Säuregehaltes fest, der allerdings auch keine kritischen Werte erreichte. Ob eine flexible Betriebsweise die Biogasbildung sogar positiv beeinflussen könnte, muss in weiteren Studien untersucht werden [Mauky et al. 2015].

Szenario 2: Flex-MS-2

Da das zweite flexible Szenario mit einer veränderten Fütterungsstrategie mit Maissilage und einer organischen Raumbelastung von 1,4 $\frac{g_{oTS}}{l\cdot d}$ im Vergleich zum Szenario *Flex-MS-1* keine zusätzlichen Erkenntnisse lieferte, wird im Folgenden nur die zugehörige Biogasproduktionsrate in **Abbildung 4.31** dargestellt und auf eine detaillierte Diskussion der Messergebnisse verzichtet. Längere Zeiträume mit einer Fütterungspause sind darauf zurückzuführen, dass einige der geplanten Fütterungen aufgrund einer Verstopfung des Feststoffdosierers ausgefallen sind. Die durchschnittlichen Werte der verschiedenen Messparameter sind in **Tabelle 4.11** zu sehen. Die graphische Darstellung der übrigen Parameter erfolgt im Anhang A.2.

Aufgrund der geringeren organischen Raumbelastung fällt die Biogasausbeute in diesem Szenario entsprechend niedriger aus. Die durchschnittliche Methankonzentration sollte nicht berücksichtigt werden, da diese aufgrund eines nicht mehr korrekt kalibrierten Sensors zu gering bestimmt wurde. Daneben zeigen alle Parameter unkritische Werte, sodass auch dieses Szenario den Nachweis liefert, dass eine flexible Fütterung möglich ist und die Prozessstabilität nicht beeinträchtigt wird.



Abbildung 4.31: Biogasproduktion und Fütterung der Maissilage im flexiblen Betrieb des Laborfermenters A mit dem Fütterungsszenario *Flex-MS-2*

Tabelle 4.11:	Übersicht de	r durchschnittlicher	n Prozessparameter	im flexiblen	Betrieb
	des Laborfern	nenters A mit dem	Fütterungsszenario	Flex-MS-2	

Parameter	Einheit	Mittelwert
Biogas	$ml \ h^{-1}$	346,39
CH ₄	%	$38,40^{a}$
CO_2	%	46,10
H ₂	%	0,0854
Redox-Potential	mV	-491,68
pH-Wert (offline)	-	8,04
FOS/TAC-Wert	-	0,289

 $^a{\rm Fehlerhaft}$ aufgrund nicht korrekter Kalibrierung

4.2.2.5 Kombination von Grundlastfütterung und flexibler Fütterung

In dem teilflexiblen Szenario *Flex-MS-ZR* wurde an fünf Tagen in der Woche zu unterschiedlichen Zeitpunkten mit Zuckerrüben sowie an sieben Tagen kontinuierlich alle zwei Stunden mit Maissilage gefüttert. Die durchschnittliche organische Raumbelastung pro Woche betrug 3,75 $\frac{g_{oTS}}{Ld}$.

In Abbildung 4.32 ist die Biogasproduktionsrate und in Abbildung 4.33 die Methanproduktionsrate sowie die angewandte Fütterung der Maissilage zu sehen.



Abbildung 4.32: Biogasproduktion und Fütterung der Maissilage im flexiblen Betrieb des Laborfermenters A mit dem Fütterungsszenario *Flex-MS-ZR*

Im Allgemeinen führte auch dieses flexible Szenario zu einer täglichen signifikanten Erhöhung der Biogasproduktionsrate durch die Zugabe der Zuckerrüben, die jedoch aufgrund der kontinuierlichen Fütterung mit Maissilage geringer ausfiel als beim Szenario *Flex-MS-1*. In der Nacht sowie am Wochenende (25. bis 26.01. und 01. bis 02.02.) nahm die Produktionsrate aufgrund der fehlenden Fütterung ab. Auch hier stellte sich aufgrund der kontinuierlichen Fütterung ein höheres Grundniveau ein. Über den gesamten Zeitraum wurden Produktionsraten zwischen 285 und 1316 $\frac{ml}{h}$ erreicht. Die Spannweite zwischen der niedrigsten und höchsten Produktionsrate pro Arbeitstag beträgt zwischen 292 und 685 $\frac{ml}{h}$ und liegt demnach auch deutlich unter der des Szenarios *Flex-MS-1*. Die durchschnittliche Produktionsrate liegt bei 856 $\frac{ml}{h}$. Da die organische Raumbelastung in diesem Fall um ca. 24 % höher war, wurde in diesem Szenario eine höhere Gesamtproduktionsrate (+19 %) erzielt. Eine signifikante Erhöhung der Produktion durch die erste tägliche Fütterung ist ebenfalls nach etwa einer Stunde zu beobachten. Des Weiteren führte jede Fütterung zu einem weiteren Anstieg der Produktion. Lokale Maxima sind pro Fütterung nicht eindeutig zu identifizieren, da sich aufgrund der zusätzlichen kontinuierlichen Fütterung die einzelnen Effekte auf den Abbauprozess noch stärker überlagerten. Eine längere Fütterungspause während der Mittagszeit wurde in diesem Szenario nicht täglich umgesetzt. Daher ist ein solches Mittagstief in der Produktion nicht täglich zu erkennen. Des Weiteren ist dieses aufgrund der insgesamt geringeren Schwankungen schwieriger festzustellen.

Beide wöchentlichen Messreihen zeigen einen ähnlichen Verlauf der Biogasproduktion. Im Vergleich zu Szenario *Flex-MS-1* sind allerdings größere Abweichungen zu erkennen. Auch hier sind diese Abweichungen zunächst auf eine Anpassung der Bakterienpopulation an das neue Fütterungsszenario in der ersten Woche zurückzuführen [Borchert et al. 2016; Tada et al. 2017]. Darüber hinaus wurde die Maissilage nicht manuell, sondern über den automatisierten Feststoffdosierer hinzugegeben. Dieser könnte aufgrund des Prinzips der Zellenradschleuse und des unterschiedlichen Rutschverhaltens der Maissilage in dem Vorratsbehälter eine ungenaue Dosierung verursacht haben (siehe Abschnitt 4.2.1). Vergleichbar mit dem Szenario *Flex-MS-1* unterscheiden sich vor allem jeweils die ersten Tage beider Wochen (20. und 27.01.), da vor dem 20.01. ein anderes Fütterungsszenario umgesetzt wurde. Die Adaption der Bakterien an das neue Fütterungsszenario wird an der um 17,8 % erhöhten Produktionsrate in der zweiten Woche deutlich.

Die Methanproduktionsrate in **Abbildung 4.33** zeigt einen ähnlichen Verlauf entsprechend der Biogasproduktionsrate. Lediglich am 24. und 31.01. führte das wöchentliche Abpumpen des Inokulums zu einem starken Rückgang der Methankonzentration und demnach auch zu einer reduzierten Methanmenge.



Abbildung 4.33: Methanproduktion und Fütterung der Maissilage im flexiblen Betrieb des Laborfermenters A mit dem Fütterungsszenario *Flex-MS-ZR*

Abbildung 4.34 zeigt die Gaskonzentrationen für Methan, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff, die während dieses Szenarios gemessen wurden.

Die Methan- und Kohlenstoffdioxidkonzentrationen zeigen einen typischen Verlauf. Auch stimmen die Verläufe beider Wochen sehr gut überein. Die mittleren Konzentrationen beider Gaskomponenten liegen in etwa in dem typischen Konzentrationsbereich von Biogasanlagen [Deublein und Steinhauser 2011]. Zudem wurden in dem vorherigen Szenario *Flex-MS-1* sehr ähnliche Konzentrationen gemessen. Die Wasserstoffkonzentration weist zunächst einen niedrigen Wert nahe 0,02 % auf, der auf das zuvor angewandte Fütterungsszenario zurückzuführen ist. Der Gehalt steigt im Laufe der beiden Wochen stetig bis auf 0,08 % an. Trotzdem liegt dieser Wert noch in dem üblichen Konzentrationsbereich zwischen 0 und 1 % [Kranert et al. 2012]. Der Anstieg kann durch das neue Fütterungsszenario sowie die dabei zugeführten Zuckerrüben begründet werden. Da der Reaktor zuvor nicht mit Zuckerrüben betrieben wurde, musste sich die Bakterienpopulation zunächst an das neue Substrat anpassen. Des Weiteren führte die höhere organische Raumbelastung im Vergleich zu dem vorherigen Szenario sowie der Einsatz der sehr schnell abbaubaren Zuckerrüben zu einer höheren Wasserstoffbildung, die im Durchschnitt doppelt so hoch war wie im Szenario *Flex-MS-1*. Die abrupten Zu- und Abnahmen der Gaskonzentrationen alle zwei Tage in der Woche entstanden durch das Auswechseln der Adsorptionsmittel. Am 24. und 30.01. führte das wöchentliche Abpumpen des Inokulums zu einem starken Rückgang der Gaskonzentrationen.



Abbildung 4.34: Gaskonzentrationen im flexiblen Betrieb des Laborfermenters A mit dem Fütterungsszenario *Flex-MS-ZR*

In **Abbildung 4.35** sind der pH-Wert aus der On- und Offline-Messung sowie das Redox-Potential dargestellt.

Der Online-pH-Wert diente aufgrund des fehlerhaften absoluten Wertes nur als Indikator für eine Zu- oder Abnahme des pH-Wertes. Während des Szenarios ist jedoch kein Trend zu erkennen. Abgesehen von teilweise kurzfristigen Absenkungen unmittelbar nach einer Fütterung blieb dieser stabil. Der durch Offline-Messung ermittelte pH-Wert zeigt ebenfalls, dass der pH-Wert beider Wochen in einem stabilen Bereich zwischen 6,5 und etwa 8,0 liegt [FNR 2012]. In der ersten Woche betrug der pH-Wert knapp über 8,0. Aufgrund von Verflüchtigungen, z. B. von organischen Säuren, fand allerdings in dem Zeitraum zwischen Probenahme und Analytik voraussichtlich bereits eine geringe pH-Wert-Erhöhung statt. Im Vergleich zur ersten Woche ist eine geringe Abnahme des pH-Wertes zu beobachten. Dahingegen liegt der durchschnittliche pH-Wert im Vergleich zu dem flexiblen Szenario nur mit Maissilage geringfügig höher.

Auch das Redox-Potential besitzt einen durchgehend stabilen Wert unterhalb von $-330 \ mV$, der auf ein anaerobes Milieu hindeutet [Wiese und König 2007]. Im Vergleich zu dem Szenario *Flex-MS-1* weist es geringere, aber dafür häufigere Schwankungen auf. Letzteres ist durch die kontinuierliche Zugabe der Maissilage zu begründen. Die Schwankungsbreiten fallen geringer aus, weil bei der Fütterung mit den Zuckerrüben weniger Sauerstoff eingetragen wurde. Aufgrund der besseren Handhabung der Zuckerrübenstücke und der geringeren Mengen konnte deren manuelle Fütterung schneller erfolgen als die der Maissilage. Das durchschnittliche Redox-Potential dieser beiden Szenarien ist jedoch sehr ähnlich. Der Vergleich der beiden Wochen in diesem Szenario zeigt zudem einen sehr ähnlichen Verlauf des Redox-Potentials.



Abbildung 4.35: pH-Wert (On- und Offline-Messung) und Redox-Potential im flexiblen Betrieb des Laborfermenters A mit dem Fütterungsszenario Flex-MS-ZR

Der Übersichtlichkeit halber sind in **Tabelle 4.12** die durchschnittlichen Werte der verschiedenen Parameter aufgeführt, die während des Szenarios gemessen wurden.

Parameter	Einheit	Woche 1	Woche 2	Mittelwert
Biogas	$ml \ h^{-1}$	785,55	925,48	855,52
CH_4	%	50,80	50,74	50,77
CO_2	%	56,11	57,45	56,78
H_2	%	0,0478	0,0605	0,0542
Redox-Potential	mV	-527,73	-528,27	-528,00
pH-Wert (offline)	-	8,12	$7,\!97$	8,04
FOS/TAC-Wert	-	0,278	0,332	0,305

Tabelle 4.12: Übersicht der durchschnittlichen Prozessparameter im flexiblen Betriebdes Laborfermenters A mit dem Fütterungsszenario Flex-MS-ZR

Die ermittelten FOS/TAC-Werte liegen unterhalb von 0,3 oder zumindest nahe 0,3. Laut der Literatur liegt somit ein stabiler Betrieb vor [Lossie und Putz 2008]. In Übereinstimmung mit der pH-Wert-Absenkung ist der FOS/TAC-Wert in der zweiten Woche angestiegen. Dies ist durch den Einsatz von Zuckerrüben, die eine schnelle Säurebildung verursachen, und die höhere organische Raumbelastung zu begründen. Auch der Anstieg des FOS/TAC-Wertes im Vergleich zu dem Szenario *Flex-MS-1* lässt sich dadurch erklären.

Die Messergebnisse zeigen, dass durch die Kombination einer Grundlastfütterung mit Maissilage und einer flexiblen Fütterung mit Zuckerrüben ein teilflexibler Betrieb möglich ist. Insgesamt weist keiner der Parameter kritische Werte auf, die auf einen bevorstehenden instabilen Prozess hindeuten. Der Vergleich der beiden Wochen hat zudem gezeigt, dass auch bei diesem Szenario die längere Umsetzung zu einem optimierten Betrieb führte. Dies ist voraussichtlich durch die Adaption der Bakterien an das Fütterungsszenario und das neu eingesetzte Substrat zu begründen. Die Kombination der kontinuierlichen und flexiblen Fütterungen versprach eine höhere Prozessstabilität bei gleichzeitigem Erhalt einer Flexibilität. Dies konnte während der Messungen in dieser Arbeit nicht festgestellt werden. Das Szenario zeigt keine höhere Prozessstabilität als das Szenario *Flex-MS-1*. Hierfür wären voraussichtlich längerfristige Messreihen erforderlich, um die Langzeitstabilität beider Szenarien zu untersuchen. Für die weitergehende Auswertung der zuvor vorgestellten flexiblen Szenarien werden im Folgenden zum Vergleich einige Publikationen herangezogen. Da eine überschaubare Anzahl an Literatur vorliegt, in der Messreihen zu einer flexiblen Fütterung im Labor- oder Industriemaßstab veröffentlicht wurden, wird jede einzelne kurz vorgestellt.

In Laperrière et al. 2017 wurde im Labormaßstab (15-*l*-Reaktor) eine kontinuierliche Fütterung mit einem Gemisch aus Gras und Karotten (eine Fütterung pro Tag) mit einer zusätzlichen flexiblen Fütterung mit schnell abbaubaren Substraten (eine Fütterung pro Woche) kombiniert. Dabei wurde wöchentlich die Substratmenge bzw. der Substrattyp der flexiblen Fütterung variiert. Die Versuche wurden mit zwei verschiedenen organischen Raumbelastungen der Grundlastfütterung durchgeführt. Dieser Versuch ähnelt dem hier untersuchten Szenario *Flex-MS-ZR* in der Weise, dass ebenfalls eine Grundlastfütterung mit einer flexiblen Fütterung kombiniert wurde, wobei hierfür Maissilage und Zuckerrüben sowie häufigere Fütterungen pro Tag verwendet wurden.

Linke et al. 2015 untersuchten im Labormaßstab (35-*l*-Reaktor) sechs verschiedene Fütterungsszenarien jeweils über die Dauer von einer Woche mit einer flexiblen Fütterung von Maissilage (eine Fütterung pro Tag). Die durchschnittliche organische Raumbelastung blieb dabei konstant, lediglich die Substratmenge der täglichen Fütterung variierte. Dieser Versuch ähnelt dem hier untersuchten Szenario *Flex-MS-1*, wobei in dieser Arbeit die Maissilage mehrmals pro Tag zugeführt wurde.

Mauky et al. 2015 führten an drei Laborreaktoren $(2 \ge 15 l \text{ und } 1 \ge 40 l)$ mehrere verschiedene Szenarien mit einer flexiblen Fütterung durch. Neben der Änderung der Fütterung wurden zusätzlich verschiedene organische Raumbelastungen, Kombinationen verschiedener Substrate sowie Varianten mit und ohne Nachgärer verwendet. Beispielsweise wurde ebenfalls ein Szenario mit Maissilage (eine Fütterung pro Tag) und Zuckerrüben (vier Fütterungen pro Tag) untersucht. In einer weiterführenden Publikation analysierten Mauky et al. 2017 vergleichbare Fütterungsszenarien an zwei Anlagen im Industriemaßstab. Details können der daraus entstandenen Dissertation entnommen werden [Mauky 2018].

Die Ergebnisse dieser Literatur werden nun zusammenfassend dargestellt und mit den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen verglichen.

In allen Veröffentlichungen wird ein schneller Abbau nach der Fütterung beschrieben. Bei Laperrière et al. 2017 wird sogar ein unmittelbarer Anstieg der Gasproduktion ohne Lag-Phase beschrieben. Mauky et al. 2017 beobachten hingegen - in Übereinstimmung mit dieser Arbeit - eine signifikante Erhöhung der Produktionsrate nach einer Stunde.

Insgesamt wird bei allen Publikationen eine hohe Flexibilität nachgewiesen. Im Vergleich

zur Grundlastfütterung erreichten Laperrière et al. 2017 eine tägliche Erhöhung der Biogasproduktionsrate um +25 bis +140 %. Mauky et al. 2015 nennen eine maximale Reduktion bzw. Erhöhung der Produktionsrate um -38 bis +119% bezogen auf die durchschnittliche Produktionsrate für die Kombination von Maissilage und Zuckerrüben. Nur mit Zuckerrüben liegt eine noch höhere Flexibilität von -39 bis +203 % vor. Mindestens 70 % der täglichen Biogasmenge wurden innerhalb der ersten zwölf Stunden nach der ersten Fütterung produziert [Mauky et al. 2015; Mauky 2018]. Bei den in Mauky et al. 2017 untersuchten Industrieanlagen wurde eine geringere Flexibilität festgestellt. Diese lag nur bei maximal ± 50 %. Zudem wurden längere Reaktionszeiten beobachtet. Beides ist voraussichtlich auf die veränderte Rheologie sowie die geringere Durchmischung und Ausgasung aufgrund der Fermenterdimensionen zurückzuführen [Mauky et al. 2017]. Während der Fütterungspausen konnte ein schnelles Absinken der Produktion innerhalb einiger Stunden und am Wochenende eine Reduktion um mehr als 70 % erzielt werden [Mauky et al. 2015; Mauky et al. 2017]. Die in dieser Arbeit erzielte Flexibilität von -83 bis +103 % (Flex-MS-1) bzw. -67 bis +54 % (Flex-MS-ZR) zeigt eine ähnliche Größenordnung. Die Literatur weist ein höheres Potential in der Erhöhung der Produktionsrate auf, zugleich aber auch ein niedrigeres Potential zur Reduktion. Je nach Substrat, Fütterungsszenario und Anlagentyp können solche Unterschiede in der Flexibilitätsrate zustande kommen. Innerhalb der ersten zwölf Stunden nach der ersten Fütterung wurden bei dem Szenario Flex-MS-1 bis zu 60 % der täglichen Biogasmenge produziert, bei dem Szenario Flex-MS-ZR waren es nur maximal 55 %. Auch dieser Wert zeugt von einer geringeren Flexibilität bei den hier untersuchten Szenarien. Dies bestätigt die am Wochenende um nur 58 % (Flex-MS-1) bzw. 15 % (Flex-MS-ZR) reduzierte Produktion.

Darüber hinaus untersuchten Mauky et al. 2017 den Einfluss längerer Fütterungspausen. Bis zu zwei Tage ohne Fütterung zeigten keinen negativen Einfluss auf die Biogasproduktion. Ab einer Fütterungspause von drei Tagen trat der Anstieg der Biogasproduktion nach einer darauffolgenden Fütterung jedoch um fünf bis sieben Stunden verzögert ein. Möglicherweise wurde der Prozess durch eine Säureakkumulation leicht gehemmt. Bereits am darauffolgenden Tag wurde keine Verzögerung mehr beobachtet [Mauky et al. 2017]. In dieser Arbeit wurde lediglich eine Fütterungspause von zwei Tagen untersucht. In Übereinstimmung mit der Literatur traten keine negativen Effekte auf.

Laperrière et al. 2017 zeigten zudem, dass eine geringere Grundlastfütterung eine höhere Flexibilität durch die flexible Fütterung ermöglicht. Dies wird auch an den hier durchgeführten Szenarien deutlich, da die Spannweite der Produktionsraten bei dem Szenario ohne Grundlastfütterung deutlich höher liegt als bei dem Szenario mit Maissilage und Zuckerrüben.

Je höher die Substratmenge der flexiblen Fütterung ist, desto höher ist die maximale tägliche Produktionsrate. Allerdings erfolgt ab einer bestimmten Substratmenge keine weitere Erhöhung mehr, sondern nur ein längeres Plateau mit einer hohen Produktionsrate. Dies deutet daraufhin, dass die maximale Aktivität der Bakterien erreicht wurde [Laperrière et al. 2017]. Dieses Verhalten kann anhand der eigenen Messungen nicht eindeutig festgestellt werden, da sich die Effekte der einzelnen Fütterungen zu sehr überlagern.

Die Literatur sowie die Messungen dieser Arbeit zeigen neben der Biogasproduktion für die weiteren Parameter ein sehr ähnliches Verhalten. Unmittelbar nach der Fütterung sanken der Methangehalt und der pH-Wert. Der Kohlenstoffdioxid-, Wasserstoff- und Säuregehalt sowie der FOS/TAC-Wert zeigten hingegen ein dazu inverses Verhalten und stiegen an. Kurz darauf stellten sich jedoch alle Parameter wieder auf ein Normalniveau ein. Somit wurde keine dauerhafte Akkumulation der Säuren festgestellt, obwohl dies häufig bei flexiblen Fütterungen erwartet wird. Selbst bei einem Langzeit-Experiment mit einer hohen organischen Raumbelastung von 6 $\frac{g_{oTS}}{l \cdot d}$ zeigt keiner dieser Parameter kritische Werte, die auf eine Prozessinstabilität hindeuten [Laperrière et al. 2017; Linke et al. 2015; Mauky et al. 2017].

Der einzig vermeintliche Nachteil der flexiblen Fütterung besteht in dem niedrigeren Methangehalt nach der Fütterung. Dies hat eine geringere Biogasqualität zur Folge, die unter Umständen nicht in einem BHKW verwertet werden kann. Da das Gas jedoch meist mit zuvor produziertem Gas vermischt wird, erhöht sich wiederum der Gesamtmethangehalt. Zudem sind moderne BHKW mittlerweile in der Lage, auch Biogas mit 45 % Methan zu verstromen. Trotzdem ist unter diesen Umständen eine höhere Gasmenge erforderlich, um dieselbe Strommenge zu produzieren [Laperrière et al. 2017; Mauky et al. 2015; Mauky et al. 2017].

Schließlich belegen diese Arbeit sowie alle Literaturstellen, dass eine hohe Innertages- und Langzeitdynamik der Biogasproduktion durch eine flexible Fütterung möglich ist und die Biozönose eine hohe Anpassungsfähigkeit besitzt. Durch eine Kombination verschiedener Substrate mit unterschiedlicher Abbaukinetik lässt sich die Flexibilität zusätzlich erhöhen. Fütterungspausen über mehrere Tage führten zudem zu einer starken Reduktion der Produktion ohne eine langfristige Beeinträchtigung der Biogasbildung. Demnach konnte die technische Umsetzbarkeit einer flexiblen Fütterung sowohl im Labor- als auch im Industriemaßstab ohne negative Effekte auf die Prozessstabilität nachgewiesen werden. Darüber hinaus bietet diese Betriebsart ökonomische Vorteile, da Gasspeicherkapazitäten zwischen 30 und 65 % eingespart und die Einnahmen beispielsweise über eine Direktvermarktung verdoppelt werden können [Barchmann et al. 2016; Mauky et al. 2017; Mauky 2018; Raeyatdoost et al. 2020].

4.2.3 Reaktor B

An dem Reaktor B wurde für den gesamten Zeitraum des Projektes durchgängig eine kontinuierliche Fütterung mit Maissilage mit einer organischen Raumbelastung von 3 $\frac{g_{oTS}}{l\cdot d}$ durchgeführt. Da diese Betriebsweise keine neuen Erkenntnisse lieferte und lediglich dazu diente, ein gleichbleibendes Inokulum für die Batch-Experimente sicherzustellen, werden an dieser Stelle keine detaillierten Messwerte des Reaktors aufgeführt. Die durchschnittliche Biogasproduktion lag bei 208 $\frac{ml}{h}$. Während des Betriebes wurden durchgehend unkritische Werte für den pH- und FOS/TAC-Wert bestimmt.

5 Ergebnisse der Modellierung

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Modellierung des Biogasprozesses mittels des ADM1xp-Modells dargestellt und diskutiert.

Zunächst werden die ermittelten substratspezifischen Modellparameter aufgeführt. Anschließend werden die Simulationsergebnisse durch kontinuierliche und flexible Messwerte validiert und bewertet. Anhand der Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse der kinetischen Konstanten folgt eine Bewertung der Konstanten. Das Residuallastprofil der SWE wird dargestellt. Nach einer Sensitivitätsanalyse und Einstellung der Reglerparameter werden die Ergebnisse der Regelung verschiedener Betriebsszenarien zur Deckung dieses Profils aufgeführt. Zum Schluss erfolgt eine Beurteilung des Fütterungsalgorithmus und der Betriebsszenarien.

5.1 Inputdaten für das Modell

Im Folgenden werden die Ergebnisse der substratspezifischen Modellparameter vorgestellt. Hierzu gehören die aus der Weender-Futtermittelanalyse und der Erweiterung nach van Soest berechneten Parameter sowie die kalibrierten kinetischen Konstanten.

5.1.1 Substratfraktionierung

Nachfolgend werden die aus der Weender-Futtermittelanalyse und der Erweiterung nach van Soest ermittelten Modellparameter zur Charakterisierung der Substrate in dem ADM1xp-Modell aufgeführt.

Tabelle 5.1 zeigt die berechneten Modellparameter für alle untersuchten Substrate. Da bei den Laboranalysen der Garnelen und Miesmuscheln festgestellt wurde, dass die Analysemethode nach van Soest und die Rohfaser-Bestimmung der Weender-Analyse für diese Substrate nicht geeignet sind und somit fehlerhafte Werte ergaben, wurde bei der Berechnung der Modellparameter der Anteil der Rohfasern sowie von NDF, ADF und ADL jeweils als 0 % angenommen. Diese Annahme erscheint berechtigt, da beide Substrate laut Literatur keine Ballaststoffe enthalten [Poplutz 2020].

		Parameter						
		X_C	$f_{ch,xc}$	$f_{pr,xc}$	$f_{li,xc}$	$f_{xi,xc}$	$f_{xp,xc}$ a	f _{si,xc} ^b
	Einheit	$kg_{CSB} m^{-3}$	-	-	-	-	-	-
	Garnelen	$229,\!65$	0,046	0,877	0,027	0,000	0,050	0,000
	Kartoffelschalen	135,55	0,635	0,146	0,004	0,165	0,050	0,000
	Kartoffelstücke	243,09	0,697	0,079	0,000	0,174	0,050	0,000
	Maissilage	$258,\!53$	0,735	0,055	0,031	0,129	0,050	0,000
rat	$Maissilage^{c}$	192,67	-	-	-	-	-	-
ıbst	$Maissilage^d$	235,77	-	-	-	-	-	-
$\vec{\mathbf{s}}$	Miesmuscheln	320,67	0,185	0,688	0,077	0,000	0,050	0,000
	Roggen	243,88	0,753	0,075	0,008	0,114	0,050	0,000
	Triticale	255,56	0,715	0,087	0,004	0,144	0,050	0,000
	Zuckerrüben	131,62	0,838	0,046	0,008	0,058	0,050	0,000
	Zuckerrüben ^e	93,40	-	-	-	-	-	-

Tabelle 5.1: Modellparameter der Substrate resultierend aus der Weender-
Futtermittelanalyse mit der Erweiterung nach van Soest

 a Defaultwert (Begründung siehe S. 72)

 b Annahme (Begründung siehe S. 72)

^cFür die Szenarien: Kontinuierliche Fermentation, Flex-MS-1 Woche 1, Flex-MS-2

^dFür die Szenarien: *Flex-MS-1 Woche 2, Flex-MS-ZR*

 $^e\mathrm{F\ddot{u}r}$ das Szenario: Flex-MS-ZR

Der Vergleich der im Batch-Experiment bestimmten Biogaserträge (siehe **Tabelle 4.1**) mit den berechneten Modellparametern ist ein Maß dafür, inwieweit die Modellparameter die Realität wiedergeben.

In den Batch-Experimenten zeigten Roggen und Maissilage die höchsten Biogaserträge. Der X_C -Wert beider Substrate wird jedoch durch den Wert der Miesmuscheln deutlich überschritten. Die Garnelen wiesen eine sehr niedrige Biogasproduktion auf, obwohl der
X_C -Wert ähnlich hoch wie der von Maissilage und Roggen ist. Möglicherweise ist dies darauf zurückzuführen, dass bei den Meeresfrüchten aufgrund der fehlerhaften Laboranalysen stark vereinfachte Annahmen getroffen wurden, um die Modellparameter berechnen zu können. So wurde beispielsweise angenommen, dass diese keine inerten Stoffe enthalten. Hinzu kommt, dass die für das Batch-Experiment im Inokulum enthaltenen Bakterien mit Maissilage kultiviert wurden und nicht an Meeresfrüchte angepasst waren. Die Miesmuscheln besitzen sowohl einen hohen Biogasertrag als auch einen hohen X_{C} -Wert. Zuckerrüben und Kartoffelstücke weisen einen ähnlich hohen Biogasertrag auf, wobei die Zuckerrüben deutlich schneller abgebaut wurden. Die Modellparameter der Kartoffelstücke zeigen im Vergleich zu den Zuckerrüben einen höheren X_C -Wert, aber auch den höchsten Anteil an inerten Stoffen. Letztere tragen somit nicht zur Biogasbildung bei. Die Zuckerrüben besitzen zwar den niedrigsten X_C -Wert, jedoch zugleich den höchsten Anteil an Kohlenhydraten und kaum inerte Stoffe. Die Kartoffelschalen produzierten während des Batch-Experimentes die niedrigste Biogasmenge. Auch der X_C -Wert ist nur geringfügig höher als der Wert der Zuckerrüben. Zusätzlich besitzen sie einen hohen Anteil an inerten Stoffen.

Somit sind die Ergebnisse der Batch-Experimente mit den Modellparametern überwiegend vereinbar. Die Abweichungen bei den Meeresfrüchten konnten entsprechend begründet werden. Letztere zeigen jedoch, dass Modell und Realität nicht vollständig übereinstimmen. Dies muss bei den folgenden Simulationen in dieser Arbeit berücksichtigt werden.

Die Größenordnung der Modellparameter für Maissilage wird durch die Literatur bestätigt [Biernacki et al. 2013a; Wichern et al. 2008b; Zhou et al. 2011]. Auch für die Zuckerrüben stehen Literaturwerte zur Verfügung. In Grim et al. 2015 wurde mithilfe der Berechnung nach Koch et al. 2010 jedoch ein deutlich höherer X_C -Wert von 231,35 $\frac{kg_{CSB}}{m^3}$ ermittelt. Die Ausbeute-Faktoren zeigen ebenfalls einen hohen Anteil an Kohlenhydraten, allerdings liegt dieser dort nur bei 71,3 %. Die Anteile der Proteine, Lipide und inerten Stoffen sind hingegen höher ($f_{pr,xc} = 0,090$, $f_{li,xc} = 0,071$, $f_{xi,xc} = 0,125$). Für die übrigen Substrate konnten keine Literaturangaben ausfindig gemacht werden.

Da bei den Messreihen an dem Laborfermenter A verschiedene Chargen an Maissilage und Zuckerrüben eingesetzt wurden, wurden die TS- und oTS-Werte mehrfach analysiert. Entsprechend wurde der X_C -Wert jeweils neu berechnet. Die Ergebnisse sind ebenfalls der **Tabelle 5.1** zu entnehmen. Darin ist auch ersichtlich, welcher Modellparameter zur Simulation welchen Szenarios eingesetzt wurde. Die weiteren analysierten Chargen zeigen, dass der X_C -Wert umso höher ist, je höher die TS- und oTS-Werte der Substrate sind. Da vor allem der TS-Gehalt bei der zweiten bzw. dritten Charge von Maissilage und Zuckerrüben deutlich niedriger war als bei den zuvor untersuchten Chargen, besitzen diese dementsprechend einen geringeren X_C -Wert.

5.1.2 Kalibrierung der kinetischen Konstanten

Mithilfe des ADM1xp-Modells wurden die Batch-Langzeit-Experimente simuliert und zugleich die kinetischen Konstanten kalibriert (KK-Batch). Nachfolgend werden diese zusammen mit dem erzielten Pearsonschen Korrelationskoeffizienten aufgeführt (siehe **Tabelle 5.2**).

Tabelle 5.2: Kinetische Konstanten nach der Kalibrierung anhand der Batch-Langzeit-

	Experimente (KK	-Batch) s	owie der	erzielte l	Pearsonso	che Korrel	ationskoef
	fizient						
Г							1
		Parameter					
		1.	1.	1.	1.		

			I			
		k_{dis}	$k_{hyd,ch}$	$k_{hyd,pr}$	$k_{hyd,li}$	$r_{Pearson}$
Einheit		d^{-1}	d^{-1}	d^{-1}	d^{-1}	_
Substrat	Garnelen	0,0460	5,2305	9,9284	5,0252	$0,\!8356$
	Kartoffelschalen	0,1507	9,9755	2,2827	0,0012	0,9889
	Kartoffelstücke	0,2276	0,5660	0,0010	1,0288	0,9964
	Maissilage	0,1854	9,9882	0,0019	0,0012	0,9902
	Miesmuscheln	0,0456	7,4011	8,8004	5,9874	0,8596
	Roggen	0,2830	4,8437	0,9685	1,0055	$0,\!9988$
	Zuckerrüben	1,6615	1,4174	1,3892	0,7000	0,9828

Die Ergebnisse der Biogasproduktion aus der Simulation werden in den Abbildungen 5.1 bis 5.7 grafisch mit den Messwerten verglichen.



Abbildung 5.1: Simulierte Biogasproduktion mit KK-Batch und Messwerte des Batch-Experimentes mit 10 % Garnelen

Die Kalibrierung der kinetischen Konstanten bei den Garnelen zeigt eine geringe Desintegrationskonstante und hohe Hydrolysekonstanten. Dementsprechend stehen in der Simulation die Hauptbestandteile des Substrates nicht sehr schnell für den Abbau zur Verfügung. Der Abbau an sich, beginnend mit der Hydrolyse, erfolgt hingegen sehr schnell (siehe Abbildung 5.1). Der Vergleich zeigt jedoch keine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Messwerten. Insgesamt ist die Gesamtbiogasproduktion von Simulation und Messwerten sehr ähnlich, die Kinetik jedoch nicht. Die Messwerte zeigen in den ersten zwölf Stunden eine sehr geringe Produktion, die Simulation zeigt hingegen keine Lag-Phase. Nach zwölf Stunden übersteigt die Produktionsrate der Messwerte die der Simulation, bis nach etwa acht Tagen bereits nahezu die gesamte Biogasmenge produziert wurde. In der Simulation nimmt die Biogasmenge während der gesamten 21 Tage stetig zu. Der Pearsonsche Korrelationskoeffizient beschreibt mit einem Wert größer als 0,70 zwar eine gute Korrelation, aber die Abbaukinetik wird nicht zufriedenstellend nachgebildet.



Abbildung 5.2: Simulierte Biogasproduktion mit KK-Batch und Messwerte des Batch-Experimentes mit 10 % Kartoffelschalen

Die Kartoffelschalen weisen eine hohe Hydrolysekonstante der Kohlenhydrate auf. Dies bedeutet einen schnellen Abbau von Kohlenhydraten, aus denen - auch nach den Ergebnissen der Weender-Futtermittelanalyse - die Kartoffelschalen überwiegend bestehen. Der Korrelationskoeffizient deutet auf eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Messwerten hin. Beide Kurven zeigen durchaus deutlich weniger Abweichungen als bei den Garnelen (siehe **Abbildung 5.2**). Jedoch wird auch bei den Kartoffelschalen die Abbaukinetik nicht vollständig abgebildet. In der Simulation findet der Abbau zu Beginn langsamer statt und ab etwa acht Tagen ist die Produktionsrate höher als bei den Messwerten. Dementsprechend wird auch eine höhere Gesamtbiogasausbeute simuliert.



Abbildung 5.3: Simulierte Biogasproduktion mit KK-Batch und Messwerte des Batch-Experimentes mit 10 % Kartoffelstücke

Die Kartoffelstücke besitzen keine auffällig hohen kinetischen Konstanten. Der Abbau der Kohlenhydrate erfolgt deutlich langsamer als bei den Kartoffelschalen. Dies stimmt mit der Abbaurate in den ersten zwölf Stunden überein (siehe **Abbildung 5.3**). Bereits bei der Auswertung der Batch-Experimente wurde zu Beginn eine deutlich höhere Abbaurate bei den Kartoffelschalen festgestellt. Die Biogasproduktion der Simulation entspricht in etwa den Messwerten. Dies bestätigt ebenfalls der hohe Pearsonsche Korrelationskoeffizient. Auch der Verlauf der Abbaukinetik wird ähnlich simuliert. Lediglich zu Beginn zeigt die Simulation eine geringere Produktionsrate auf und die abflachende Produktion zwischen neun und zwölf Tagen wird weniger scharf abgebildet als in der Realität.



Abbildung 5.4: Simulierte Biogasproduktion mit KK-Batch und Messwerte des Batch-Experimentes mit 10 % Maissilage

Die Maissilage zeichnet sich durch eine sehr hohe Abbaurate der Kohlenhydrate aus. Dies ist vorteilhaft für eine schnelle Biogasproduktion, da sie nach den Laborergebnissen einen hohen Anteil an Kohlenhydraten enthält. Zudem zeigt sich insgesamt eine sehr gute Übereinstimmung von Simulation und Messwerten (hoher Korrelationskoeffizient). Allerdings werden die verschiedenen Stufen der Abbaubarkeit, die auf unterschiedlich schnell abbaubare Stoffe hindeuten, in der Simulation nicht dargestellt (siehe **Abbildung 5.4**). Die Simulation weist ein ideales begrenztes exponentielles Wachstum auf. In der Realität sind jedoch mehrere Plateaus im Verlauf der Biogasproduktion ersichtlich.



Abbildung 5.5: Simulierte Biogasproduktion mit KK-Batch und Messwerte des Batch-Experimentes mit 10 % Miesmuscheln

Ähnlich wie bei den Garnelen besitzen die Miesmuscheln eine geringe Desintegrationskonstante und hohe Hydrolysekonstanten. Die Gesamtbiogasproduktion ist zwar in der Simulation nahezu identisch, allerdings unterscheidet sich die Abbaukinetik der Simulation sehr stark von den Messwerten (siehe **Abbildung 5.5**). Zu Beginn wird in der Simulation mehr Biogas produziert. Ab zwölf Stunden übersteigt jedoch die Produktion der Messwerte die der Simulation. Ab dem neunten Tag wurde bereits nahezu die Gesamtbiogasmenge produziert. In der Simulation nimmt die Biogasmenge hingegen über den gesamten Verlauf stetig zu.



Abbildung 5.6: Simulierte Biogasproduktion mit KK-Batch und Messwerte des Batch-Experimentes mit 10 % Roggen

Ähnlich wie bei der Maissilage werden die in Roggen reichlich enthaltenen Kohlenhydrate schnell abgebaut. Der Vergleich von Simulation und Messwerten zeigt eine nahezu optimale Übereinstimmung der Kurvenverläufe (siehe **Abbildung 5.6**). Dies wird durch den Korrelationskoeffizienten bestätigt, der bei Roggen seinen höchsten Wert erreicht. Die Messwerte zeigen allerdings auch ein nahezu ideales exponentielles Wachstum, das aufgrund der Verwendung mathematischer Gleichungen (z. B. Potenzfunktionen) durch das Modell besser simuliert werden kann.



Abbildung 5.7: Simulierte Biogasproduktion mit KK-Batch und Messwerte des Batch-Experimentes mit 10 % Zuckerrüben

Die Zuckerrüben besitzen die höchste Desintegrationskonstante und ermöglichen somit eine schnelle Aufspaltung des Substrates in seine Hauptbestandteile. Dies stimmt mit der Literatur und den Ergebnissen der Batch-Experimente überein, da Zuckerrüben für ihre schnelle Abbaubarkeit bekannt sind [Terboven et al. 2017]. Ähnlich wie bei der Maissilage wird der grundsätzliche Verlauf der Biogasproduktion durch die Simulation gut abgebildet (siehe **Abbildung 5.7**). Vor allem die hohe Produktionsrate innerhalb der ersten drei Tage wird sehr gut dargestellt. Aufgrund dieser Ähnlichkeit weist auch der Korrelationskoeffizient auf eine gute Übereinstimmung der Kurvenverläufe hin. Ab dem dritten Tag fällt jedoch die Produktionsrate der Messwerte nicht so stark ab wie die in der Simulation. Daher ist die Gesamtbiogasproduktion in der Simulation deutlich geringer als bei den Messwerten, sodass es durch das Modell zu einer Unterschätzung der Biogasproduktion aus Zuckerrüben kommt. Zudem werden die einzelnen Plateaus der unterschiedlich schnell abbaubaren Stoffe nicht simuliert. Da die kinetischen Konstanten nicht über eine direkte Messung ermittelbar sind und stattdessen anhand einer numerischen Optimierung (Kalibrierung) angepasst wurden (*Reverse Engineering* bzw. *inverses Problem*), sollten die ermittelten Werte der Konstanten hinsichtlich ihrer Bedeutung nicht überinterpretiert werden [Kremling et al. 2004; Tarantola 2005]. Diese Anpassung entspricht im Grunde einer rein mathematischen Lösung, die nicht zwangsläufig der Realität entsprechen muss [Borchert et al. 2016].

Aufgrund mehrerer lokaler Extrema sind zudem verschiedene Kombinationen von optimierten Konstanten möglich. Es existiert somit nicht nur eine geeignete Lösung. Das Ergebnis der Optimierung hängt daher auch sehr stark von den eingesetzten Initialwerten der zu optimierenden Parameter ab, da der Optimierungsalgorithmus ausgehend von diesen Werten das nächste lokale Minimum berechnet. Zur Überprüfung der Richtigkeit der ermittelten Werte wurde daher die Fehlerfunktion des Optimierers dreidimensional in Abhängigkeit der Parameter k_{dis} und $k_{hyd,ch}$ dargestellt. Diese wurde jeweils für die Batch-Fermentation von Maissilage und Zuckerrüben mit konstanten Werten für $k_{hyd,pr}$ und $k_{hyd,li}$ berechnet, da diese als weniger sensitive Parameter ermittelt wurden (siehe auch Abschnitt 5.4). Der geringste Fehler repräsentiert dabei die beste Korrelation zwischen simulierter und experimenteller Batch-Biogasproduktion. Die Abbildungen sind im Anhang A.6 aufgeführt. Sie bestätigen, dass die Optimierungen zu den bestmöglichen Anpassungen geführt haben, obwohl es sich bei diesen um sehr flach verlaufende Täler handelt. Zudem ist auch erkennbar, dass es mehrere lokale Extrema gibt, die zum Teil nicht erheblich höhere Fehlerwerte besitzen.

Auch ein Literaturvergleich wird durch die oben genannten Eigenschaften der numerischen Optimierung erschwert. Literaturangaben zu den kinetische Konstanten können Batstone et al. 2002, Biernacki et al. 2013a, Satpathy et al. 2016 und Wichern et al. 2008b entnommen werden. Darin sind jedoch überwiegend Werte für Maissilage oder Substratgruppen und Betriebsarten zu finden. Für k_{dis} und $k_{hyd,ch}$ stimmen die Größenordnungen mit den Angaben von Batstone et al. 2002 für Feststoffe gut überein. Für $k_{hyd,pr}$ und $k_{hyd,li}$ wurden deutlich kleinere Werte ermittelt. Letztere Parameter beeinflussen die Simulationsergebnisse jedoch nur sehr gering (siehe Abschnitt 5.4). Für die anderen Substrate stehen keine Literaturangaben zur Verfügung.

Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass das Modell auf mathematischen Funktionen (z. B. Potenzfunktionen erster Ordnung) beruht und dementsprechend darin beschränkt ist, nur solche Verläufe simulieren zu können.

Des Weiteren wurden für die Berechnung der Modellparameter der Garnelen und Miesmuscheln viele Annahmen getroffen, die es erschweren, reale Bedingungen zu simulieren. Dies begründet die starken Abweichungen von Simulation und Messwerten bezüglich der Abbaukinetik der beiden Substrate. Demnach ist die Kalibrierung der Konstanten für diese Substrate nicht zufriedenstellend. Daher sollte der Pearsonsche Korrelationskoeffizient nicht nach den üblichen Kriterien ausgewertet werden [Schober et al. 2018]. Denn erst sehr geringe Abweichungen von Eins ($r_{Pearson} > 0.98$) beschreiben eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Messwerten, anstatt der in Schober et al. 2018 genannten Grenze von 0.90. Die Kalibrierung für die übrigen Substrate ist insgesamt positiv zu bewerten. Lediglich bei den Zuckerrüben sollte die geringere Biogasproduktion durch das Modell berücksichtigt werden.

Da sich bei der Validierung zeigte, dass die Simulation der kontinuierlichen Fermentation im Labormaßstab unter Verwendung der durch die Batch-Experimente kalibrierten kinetischen Konstanten keine gute Übereinstimmung mit den Messwerten ergab (siehe Abschnitt 5.2 für Ergebnisse und Diskussion), wurde zusätzlich für Maissilage eine Kalibrierung anhand der Messreihe mit der kontinuierlichen Fütterung mit 180 g pro Tag durchgeführt (siehe Abschnitt 4.2.2.1). Die Ergebnisse sind in **Tabelle 5.3** dargestellt.

Tabelle 5.3: Kinetische Konstanten für Maissilage nach der Kalibrierung anhand der
kontinuierlichen Fermentation am Laborfermenter A (KK-Konti)

$k_{dis} \ [d^{-1}]$	$k_{hyd,ch} \ [d^{-1}]$	$k_{hyd,pr} \ [d^{-1}]$	$k_{hyd,li} \ [d^{-1}]$
0,0241	3,0025	2,3237	0,7660

Im Vergleich zu den kinetischen Konstanten KK-Batch aus **Tabelle 5.2** liegen starke Abweichungen vor. Die Desintegrationskonstante k_{dis} ist um nahezu Faktor 8 kleiner. Die Hydrolysekonstanten weisen zwar die gleiche Reihenfolge in der Werthöhe auf $(k_{hyd,ch} > k_{hyd,pr} > k_{hyd,li})$, die einzelnen Werte haben sich dennoch stark verändert. $k_{hyd,ch}$ hat sich um den Faktor 3 reduziert. Die Werte für $k_{hyd,pr}$ und $k_{hyd,li}$ sind um den Faktor 1223 bzw. 638 angestiegen. Das bedeutet, dass die Desintegration, also der Zerfall des Substrates in seine Hauptbestandteile Kohlenhydrate, Proteine, Lipide und inerte Stoffe, langsamer erfolgt. Auch die Kohlenhydrate werden etwas langsamer abgebaut. Proteine und Lipide reagieren hingegen wesentlich schneller, wobei diese im Vergleich zu den Kohlenhydraten in der Maissilage nur geringfügig enthalten sind (siehe **Tabelle 4.4**). Insgesamt führen daher diese veränderten kinetischen Konstanten zu einer reduzierten Biogasproduktionsrate (siehe Abschnitt 5.2).

5.2 Simulation einer kontinuierlichen Fermentation

5.2.1 Laborfermenter

Unter Verwendung der durch die Batch-Experimente kalibrierten kinetischen Konstanten (KK-Batch) für Maissilage (siehe **Tabelle 5.2**) wurde die Biogasproduktion des Szenarios *Kontinuierliche Fermentation* für den Zeitraum eines Jahres simuliert (siehe **Abbildung 5.8**). Zum Vergleich ist die durchschnittliche Biogasproduktion der Messwerte über den gesamten Zeitraum aufgetragen.



Abbildung 5.8: Simulierte Biogasproduktion mit KK-Batch und die durchschnittliche Biogasproduktion der kontinuierlichen Fermentation am Laborfermenter A

Nach dem Erreichen eines stationären Zustandes weicht die durchschnittlich simulierte Biogasproduktion in der letzten Woche des Jahres (Tag 358 bis Tag 365) um +34,30 % von der durchschnittlichen Biogasproduktion der Messwerte ab. Somit zeigt sich eine deutliche Überproduktion in der Simulation. Darüber hinaus bricht die Biogasproduktion aufgrund eines erhöhten pH-Wertes zeitweise ein und zeigt keine gleichmäßige Produktion. Die Ergebnisse zeigen, dass der Übergang von den Batch-Experimenten zu den kontinuierlichen Versuchen an dem Laborfermenter nicht ausreichend gelingt. Da die Labormesswerte eine geringere Biogasproduktion zeigen, scheinen die Fermentationsbedingungen während der Batch-Experimente günstiger gewesen zu sein. Dies kann zum einen den Grund haben, dass das bei den kontinuierlichen Versuchen des Laborfermenters verwendete Substrat einen geringeren Energieinhalt, also eine veränderte Zusammensetzung mit geringerer Qualität, besaß. Zum anderen unterscheiden sich beide Experimente in ihrer Durchmischungsart. Die Batch-Experimente wurden lediglich zweimal pro Tag per Hand durchmischt. Der Laborfermenter wurde hingegen jede Stunde für fünfzehn Minuten mithilfe eines KPG-Rührers homogenisiert. Eventuell war diese Durchmischung zu stark, sodass die Gemeinschaften der in Symbiose lebenden Bakterien zerstört wurden und so die Biogasproduktion gehemmt wurde [FNR 2016; Weiland 2010; siehe auch Abschnitt 2.1.2].

Aufgrund der starken Abweichung wurden die kinetischen Konstanten mithilfe der Messreihen des Szenarios *Kontinuierliche Fermentation* erneut kalibriert (KK-Konti). Unter Verwendung dieser Konstanten (siehe **Tabelle 5.3**) ergibt sich die in **Abbildung 5.9** dargestellte simulierte Biogasproduktion für den Zeitraum eines Jahres. Zum Vergleich ist erneut die durchschnittliche Biogasproduktion der Messwerte aufgetragen.

Nach dem Erreichen eines stationären Zustandes weicht die durchschnittliche simulierte Biogasproduktion in der letzten Woche des Jahres $(0,01747 \ \frac{m^3}{d})$ um +0,46 % von der durchschnittlichen Biogasproduktion der Messwerte $(0,01739 \ \frac{m^3}{d})$ ab. In der Abbildung 5.9 erscheint die durchschnittliche simulierte Biogasproduktion zwar optisch höher, allerdings handelt es sich bei den Simulationswerten nahe 0,020 $\frac{m^3}{d}$ nur um vereinzelte Spitzen, die Mehrheit der Werte liegt unterhalb dieser Spitzenwerte. Somit zeigt sich bei der Verwendung von KK-Konti eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Messwerten. Auch die übrigen Parameter, wie die Gaskonzentrationen oder der pH-Wert, weisen keine kritischen Werte auf.



Abbildung 5.9: Simulierte Biogasproduktion mit KK-Konti und die durchschnittliche Biogasproduktion der kontinuierlichen Fermentation am Laborfermenter A

5.2.2 Industrieanlage

Des Weiteren wurde das Modell anhand von Messwerten einer Industrieanlage validiert. Dafür wurde die kontinuierliche Fermentation jeweils mit beiden Parametersätzen an kinetischen Konstanten simuliert. **Abbildung 5.10** zeigt die simulierte Biogasproduktion mit KK-Batch. Die **Abbildung 5.11** zeigt hingegen die Ergebnisse bei Verwendung von KK-Konti. Zum Vergleich wurde die durchschnittliche Biogasproduktion der Industrieanlage aufgetragen. Die Daten stammen von einem kooperierenden Biogasanlagenbetreiber. Die durchschnittliche simulierte Biogasproduktion in der letzten Woche des Jahres weicht um +0,77 % von der durchschnittlichen Biogasproduktion der Messwerte ab. Somit zeigt sich bei der Verwendung von KK-Batch eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Messwerten im Industriemaßstab. Auch die übrigen Parameter, wie die Gaskonzentrationen oder der pH-Wert, weisen keine kritischen Werte auf.



Abbildung 5.10: Simulierte Biogasproduktion mit KK-Batch und die durchschnittliche Biogasproduktion der kontinuierlichen Fermentation der Industrieanlage

Bei der Verwendung von KK-Konti weicht die durchschnittlich simulierte Biogasproduktion in der letzten Woche des Jahres um -20,83 % von der durchschnittlichen Biogasproduktion der Messwerte ab. Somit sagt die Simulation eine deutlich zu niedrige Biogasproduktion vorher.

Der Vergleich beider Ergebnisse zeigt, dass im Industriemaßstab die kinetischen Konstanten des Batch-Experimentes eine wesentlich bessere Übereinstimmung mit den realen Messwerten liefern als die kinetischen Konstanten der kontinuierlichen Fermentation im Labormaßstab. Dies widerspricht der Literatur, in der die Kalibrierung mit Batch-Experimenten für die Simulation von kontinuierlichen Fermentationen deutlich höhere Abweichungen zu realen Messwerten ergab und diese Methodik somit als nicht geeignet eingestuft wurde [Batstone et al. 2009]. Begründet werden kann dies durch die zwei Punkte, die bereits bei der Validierung anhand des Laborfermenters angesprochen wurden (siehe Abschnitt 5.2.1). Einerseits besteht die Möglichkeit, dass in dem Fall der Industriemesswerte ein vergleichbares Substrat wie bei den Batch-Experimenten eingesetzt wurde, das eine ähnliche Zusammensetzung besaß. Andererseits könnte die Industrieanlage bedingt durch andere Mischungsverhältnisse, Totzonen und inhomogene Bereiche eher den Batch-Experimenten ähneln als dem Laborfermenter, welcher häufiger als die Batch-Experimente und vermutlich intensiver als die Industrieanlage durchmischt wurde.





Es zeigt, dass sämtliche Rahmenbedingungen, wie Substrateigenschaften und Durchmischung, einen Einfluss auf die Qualität der Kalibrierung ausüben. Somit muss für eine optimale Kalibrierung möglichst eine konstante Qualität des Substrates und eine gleichbleibende Durchmischung gewährleistet werden.

Die Problematik der großen Schwankungen des zugeführten Substrates bei Klär- und Biogasanlagen wird auch in der Literatur beschrieben [Borchert et al. 2016]. Dies könnte mit einer verlässlichen Online-Analytik gelöst werden. Allerdings stehen bislang für die dort eingesetzten Substrate, die in der Regel Feststoffe oder zumindest trübe, partikelhaltige Stoffe darstellen, keine geeigneten Online-Analysatoren zur Verfügung. Darüber hinaus bestünde die Gefahr der Biofilmbildung, welche die Messungen beeinträchtigen würde [Borchert et al. 2016; Martens und Reinhart 2019]. Hier besteht somit noch weiterer Forschungsbedarf. Ferner könnte die Beschreibung des Durchmischungsverhaltens in dem Modell ergänzt werden, um der Annahme eines volldurchmischten Reaktors entgegenzuwirken. Dafür bieten sich Zwei-Zonen-Modelle an, mit denen Bereiche unterschiedlicher Eigenschaften, z. B. hinsichtlich der Partikeldynamik, abgebildet werden können [Börner et al. 2014]. Solche Ansätze liegen auch bereits für aerobe Bioreaktoren vor [Casciatori et al. 2016; Tada et al. 2017]. Tsotsas 1992 erläutert ein Zwei-Zonen-Modell mit einer Kern- und einer Randzone, wobei sich dieses auf die Porosität in einem Schüttungsrohr bezieht. Auf den Biogasfermenter übertragen könnte ein solches Modell beispielsweise eine geringe Durchmischung an den Behälterwänden und dem Behälterboden sowie eine hohe Durchmischung in der Behältermitte beschreiben.

Im Vergleich zu katalytischen chemischen Reaktionen, bei denen der Zulauf sowie der verwendete Katalysator konstant und gut definiert werden können, liegt bei Fermentationen eine sehr komplexe Mikroorganismenpopulation vor, deren Zusammensetzung für jede Anlagenkonfiguration spezifisch ist. Dies gilt für sämtliche biologische Systeme, auch für aerobe Prozesse [Borchert et al. 2016; Russell 2007]. Zudem ist eine Populationsdynamik gegeben, die zu einer signifikanten Veränderung der Prozessbedingungen führen und derzeit ebenfalls nicht online überwacht werden kann [Borchert et al. 2016; Tada et al. 2017]. Diese Dynamik ist bei den aeroben Bakterien stärker ausgeprägt, da sie aufgrund der höheren ATP-Produktion während der aeroben Zellatmung schneller wachsen. Zudem ist an aeroben Reaktionen meist nur ein einzelner Mikroorganismus beteiligt. Dies bedeutet, dass anaerobe Prozesse träger sind und sich erst verzögert an neue Prozessbedingungen anpassen [Baron 1996; Gao et al. 2016; Kristensen et al. 1995]. Für den flexiblen Betrieb von Biogasanlagen ist dies nachteilig. Die Parameter zur Zusammensetzung der Biomasse sind im Modell zwar vorhanden, werden aber als konstant angenommen [Borchert et al. 2016; Tada et al. 2017. Auch hier besteht somit noch Forschungsbedarf, um mithilfe einer Online-Analytik eine stetige direkte Anpassung der Parameter zu ermöglichen. Solange nur die Biogasproduktion online zuverlässig gemessen werden kann, bleibt alternativ nur die Möglichkeit einer kontinuierlichen Kalibrierung in Form eines inversen Problems [Borchert et al. 2016; Martens 2019].

5.3 Simulation einer flexiblen Fermentation

Die am Laborfermenter A durchgeführten flexiblen Fütterungsszenarien wurden mithilfe des Modells simuliert. Im Folgenden werden die Ergebnisse für jedes Szenario dargestellt und beschrieben.

5.3.1 Flex-MS-1

Abbildung 5.12 zeigt für die erste Woche des Szenarios *Flex-MS-1* die simulierte Biogasproduktion bei der Verwendung der kinetischen Konstanten KK-Batch und KK-Konti im Vergleich zu den Messwerten.



Abbildung 5.12: Simulierte Biogasproduktion während einer flexiblen Fermentation nach dem Szenario *Flex-MS-1 Woche 1* mit KK-Batch und KK-Konti im Vergleich zu den Messwerten (auf der x-Achse ist die Simulationszeit aufgetragen)

Der Vergleich der simulierten Biogasproduktion mit den Messwerten zeigt insgesamt bei beiden Parametersätzen an kinetischen Konstanten keine gute Übereinstimmung.

Die Simulation mit KK-Batch ergibt zwar eine signifikante Erhöhung der Biogasproduktionsrate pro Tag sowie auch weitere lokale Peaks pro Fütterung, allerdings erfolgen diese Schwankungen nicht in dem Ausmaß wie bei den Messwerten. Auch nachts und am Wochenende, also zu den Zeiten ohne Fütterung, sinkt die Produktion nicht so deutlich ab wie bei den Messwerten. Die durchschnittliche Biogasproduktion ist etwa 45 % höher als die der Messwerte. Der durchschnittliche Methangehalt liegt mit 54,38 % etwa 4 % höher. Die Simulation mit KK-Konti zeigt kaum eine Flexibilität der Biogasproduktion. Sie ähnelt eher einer kontinuierlichen Fermentation. Nur geringfügige Erhöhungen ergeben sich pro Fütterung. Selbst am Wochenende sinkt die Produktionsrate kaum ab. Die durchschnittliche Biogasproduktion ist jedoch nur geringfügig höher als die der Messwerte. Der durchschnittliche Methangehalt ist hingegen mit 55,29 % noch etwas höher als der Gehalt bei KK-Batch.

Insgesamt stimmt die durchschnittliche Biogasproduktion der Simulation mit KK-Konti besser mit den Messwerten überein, wobei der flexible Verlauf der Produktionsrate durch KK-Batch eher abgebildet wird. KK-Konti besitzt sogar eine nahezu kontinuierliche Produktion. Dies lässt sich auf die deutlich niedrigere Desintegrations- und Hydrolysegeschwindigkeit der Kohlenhydrate im Vergleich zu KK-Batch zurückführen. Dadurch werden die Substrate wesentlich langsamer aufgespalten und abgebaut. Es entstehen keine starken Produktionsspitzen, da sich die Biogasproduktion zeitlich weiter verteilt. Beide Simulationen zeigen nicht ansatzweise die hohe Flexibilität der Messwerte. Obwohl bei den Simulationen sowie bei den Messwerten dieselbe Auflösung von 30 Minuten verwendet wurde, treten bei den Simulationen die durchgehenden Schwankungen der Produktionsrate, wie sie bei den Messwerten ersichtlich sind, nicht auf. Demnach beschreibt das Modell den Biogasprozess wesentlich träger, als er in der Realität vorliegt. Die durchgehenden Schwankungen werden durch das Modell vermutlich nicht simuliert, da dieses von einer idealen Durchmischung ausgeht. Insgesamt ist die Simulation der ersten Woche des flexiblen Szenarios Flex-MS-1 nicht zufriedenstellend. Die simulierten Kurvenverläufe weisen deutliche Abweichungen von den Messwerten auf, sodass das Modell zur Simulation von flexiblen Fütterungen als nicht geeignet erscheint. Auch ein Scale-Up auf Industriemaßstäbe (d. h. die Erhöhung aller volumenbasierten Modellparameter von Labor- auf Industriemaßstab) sowie die Verwendung von Initialwerten der Stoffgruppen im flexiblen Betrieb ergab keine höhere Übereinstimmung mit den Messwerten.

In **Abbildung 5.13** sind die Ergebnisse der Simulationen für die zweite Woche des Szenarios *Flex-MS-1* im Vergleich zu den Messwerten dargestellt. Diese zeigen ein vergleichbares Ergebnis wie in der ersten Woche. Daher wird an dieser Stelle auf eine Beschreibung und Diskussion dieser Abbildung verzichtet.



Abbildung 5.13: Simulierte Biogasproduktion während einer flexiblen Fermentation nach dem Szenario *Flex-MS-1 Woche 2* mit KK-Batch und KK-Konti im Vergleich zu den Messwerten (auf der x-Achse ist die Simulationszeit aufgetragen)

5.3.2 Flex-MS-2

Abbildung 5.14 zeigt für das Szenario *Flex-MS-2* die simulierte Biogasproduktion bei Verwendung der kinetischen Konstanten KK-Batch und KK-Konti im Vergleich zu den Messwerten.

Die Simulation dieses Szenarios zeigt bei KK-Konti, ähnlich wie das Szenario *Flex-MS-1*, eine nahezu kontinuierliche Produktion. Lediglich geringe langfristige Schwankungen sind zu erkennen. Die durchschnittliche Biogasproduktion übersteigt die der Messwerte um 70 %.

Die Simulation mit KK-Batch weist hingegen in diesem Szenario eine höhere Dynamik auf. Hinsichtlich der langfristigen Schwankungen zeigt sich ein ähnlicher Verlauf der Biogasproduktionsrate von Simulation und Messwerten. Da bei den Szenarien *Flex-MS-1 Woche 2* und *Flex-MS-2* identische Eingangsparameter für die Substratfraktionierung verwendet wurden, ist dieser Unterschied nur auf die unterschiedlichen Fütterungszeiten und -mengen zurückzuführen. Bei *Flex-MS-2* wurde häufiger mit geringeren Substratmengen gefüttert. Eventuell traten bei *Flex-MS-1* Hemmeffekte durch die höheren Substratmengen auf, welche die Biogasproduktion störten (z. B. durch Versäuerung). Die kurzzeitigen Schwankungen werden jedoch auch bei dem Szenario *Flex-MS-2* nicht simuliert. Zudem liegt hier das Grundniveau der Produktionsrate deutlich über dem der Messwerte. Insgesamt ist die durchschnittliche simulierte Biogasproduktion um 80 % höher. Der Methangehalt wird in diesem Szenario nicht verglichen, da der Gassensor des Laborfermenters zu dieser Zeit defekt war.



Abbildung 5.14: Simulierte Biogasproduktion während einer flexiblen Fermentation nach dem Szenario *Flex-MS-2* mit KK-Batch und KK-Konti im Vergleich zu den Messwerten (auf der x-Achse ist die Simulationszeit aufgetragen)

Insgesamt stimmt auch in diesem Szenario der Verlauf der Biogasproduktionsrate bei der Simulation mit KK-Batch besser mit den Messwerten überein. Die Simulation mit KK-Konti zeigt erneut eine nahezu kontinuierliche Produktion. Beide Simulationen sagen ein deutlich zu hohes Grundniveau der Produktionsrate vorher. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass in diesem Szenario im Labor der Feststoffdosierer eingesetzt wurde. Da die Regressionskurve zur Einstellung des Feststoffdosierers durch Versuche außerhalb des Laborfermenters erstellt wurde, könnte es sein, dass bei dessen Verwendung am Laborfermenter die tatsächlich zudosierte Menge von der zuvor geplanten Fütterungsmenge abwich. Durch die erhöhten Temperaturen und die hohe Feuchtigkeit im Reaktor könnte sich das Rutschverhalten der Maissilage im Dosierer verändert haben, sodass tatsächlich etwas weniger Maissilage gefüttert wurde als geplant. Die Aufnahme einer Regressionskurve während des Betriebes des Dosierers an dem Laborfermenter war aus technischen Gründen nicht möglich. Des Weiteren könnte der in dem Modell eingesetzte X_C -Wert und TS-Gehalt geringfügig von den realen Werten der eingesetzten Charge der Maissilage abweichen, da die verwendeten Werte bei einer anderen Charge ermittelt wurden. Möglicherweise war die hier eingesetzte Charge weniger energiereich, sodass es in dem Modell zu einer Überbestimmung der Produktion kommt. Der zeitliche Aufwand für jede neue Charge an Substrat eine vollständige Weender-Futtermittelanalyse mit der van-Soest-Erweiterung durchzuführen, um die zugehörigen Modellparameter bestimmen zu können, wurde als zu hoch eingestuft. Lediglich eine Online-Analytik der Substrateigenschaften könnte an dieser Stelle Abhilfe schaffen und so den Aufwand einer kontinuierlichen Parameteranpassung verhältnismäßig und wirtschaftlich gestalten. Eine solche Online-Analytik steht derzeit noch nicht auf dem Markt zur Verfügung. Hier besteht noch ein großer Bedarf an Forschung (siehe auch Abschnitt 5.2.2).

5.3.3 Flex-MS-ZR

In Abbildung 5.15 ist für die erste Woche des Szenarios *Flex-MS-ZR* die simulierte Biogasproduktion bei Verwendung der kinetischen Konstanten KK-Batch und KK-Konti im Vergleich zu den Messwerten dargestellt.



Abbildung 5.15: Simulierte Biogasproduktion während einer flexiblen Fermentation nach dem Szenario *Flex-MS-ZR Woche 1* mit KK-Batch und KK-Konti im Vergleich zu den Messwerten (auf der x-Achse ist die Simulationszeit aufgetragen)

Im Vergleich zu den anderen Szenarien zeigen an dieser Stelle beide Simulationen eine höhere Flexibilität in der Biogasproduktion. Bei beiden Simulationen werden wie bei den Messwerten ein Peak pro Tag sowie weitere lokale Peaks während eines Tages erzeugt. Nachts und am Wochenende sinkt die Produktionsrate aufgrund der fehlenden flexiblen Fütterung von Zuckerrüben auf ein Grundniveau. Dieser Unterschied im Vergleich zu den bisherigen Szenarien kommt dadurch zustande, dass in diesem Szenario zusätzlich zu den kinetischen Konstanten und der Substratfraktionierung der Maissilage auch die Parameter der Zuckerrüben angewandt wurden. Hierfür wurde aus den eingesetzten Fütterungsraten beider Substrate ein Mischungsverhältnis berechnet, da in dem Modell das abgebaute Substrat nur anhand eines Parametersatzes beschrieben wird. Gemäß Abschnitt 5.1 weisen die Parameter der Zuckerrüben eine deutlich schnellere Abbaubarkeit als die der Maissilage auf, sodass die zusätzliche Fütterung von Zuckerrüben bei beiden Simulationen zu einer höheren Flexibilität führt. Im Gegensatz zu den bisherigen Szenarien weist somit die Simulation mit KK-Konti ebenfalls einen flexiblen Verlauf auf, der dem der Messwerte auch ähnelt. Allerdings unterscheiden sich die pro Tag erzielten Peakhöhen.

Bei der Verwendung von KK-Batch liegt die durchschnittliche Produktionsrate um 70 % höher als die der Messwerte, bei KK-Konti ist diese lediglich um 6 % höher. Die durchschnittlichen Methangehalte beider Simulationen übersteigen den Gehalt der Messwerte um etwa 4 %. Generell weisen alle Simulationen mit KK-Batch eine durchschnittlich höhere Produktionsrate auf als die Simulationen mit KK-Konti. Dies ist durch die höhere Desintegrationskonstante und die höhere Hydrolysekonstante der Kohlenhydrate zu begründen und wurde bereits in den Abschnitten 5.1.2 und 5.2 näher diskutiert. Dieser Effekt wird durch den Einsatz der Zuckerrüben zum Teil kompensiert, da die Simulation der Batch-Fermentation bereits gezeigt hat, dass durch die kalibrierten kinetischen Konstanten der Zuckerrüben eine Unterschätzung der Produktionsrate erfolgt (siehe Abschnitt 5.1.2).

Schlussfolgernd weist bei diesem Szenario KK-Konti eine höhere Übereinstimmung mit den Messwerten auf, da sich die Größenordnung der Gasproduktion sehr ähnelt. Der gesamte Produktionsverlauf wird jedoch auch hier nicht exakt nachgebildet. Ein möglicher Grund könnte hierfür die Annahme sein, dass die Parameter der Zuckerrüben nur zu deren Fütterungszeitpunkt in das Modell einfließen. Dabei handelt es sich um eine Vereinfachung, da auch zu einem späteren Zeitpunkt noch Bestandteile der Zuckerrüben vorliegen. Diese Annahme kann somit zu Abweichungen zwischen den Simulationsergebnissen und den Messwerten führen.

In Abbildung 5.16 sind dieselben Ergebnisse der Simulationen für das Szenario *Flex-MS-ZR* aufgeführt, jedoch im Vergleich zu den Messwerten der zweiten Woche am Laborfermenter. Diese zeigen ein zur ersten Woche vergleichbares Ergebnis. Daher wird an dieser Stelle auf eine detaillierte Beschreibung und Diskussion dieser Abbildung verzichtet. Bei den Messwerten haben sich die Peakhöhen der einzelnen Tage leicht verändert, sodass die Simulationsergebnisse am ersten Wochentag zwar stärker von den Messwerten abweichen, an den Tagen darauf jedoch geringer.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei den Szenarien, bei denen nur mit Maissilage gefüttert wurde, eine bessere Übereinstimmung zwischen Simulation und Messwerten bei KK-Batch erzielt wurde. Bei dem Szenario mit Maissilage und Zuckerrüben ergab die Simulation mit KK-Konti eine höhere Übereinstimmung. Allerdings sind bei allen Szenarien die Simulationsergebnisse nicht vollständig zufriedenstellend. Demnach scheint das Modell oder die Parameterauswahl für die Simulation von flexiblen Fütterungen nicht geeignet zu sein. Zumindest gilt diese Aussage für den verwendeten Laborfermenter. Um den Einfluss der einzelnen kinetischen Konstanten auf die Simulationsergebnisse darzustellen, erscheint daher eine Sensitivitätsanalyse vielversprechend. Deren Ergebnisse werden in dem Abschnitt 5.4 aufgeführt. Wider Erwarten zeigte das Modell bei der Übertragung der kinetischen Konstanten des Batch-Experimentes auf den kontinuierlichen Betrieb einer Industrieanlage sehr gute Übereinstimmungen mit den Messdaten, obwohl in einer Industrieanlage andere Prozessbedingungen vorliegen, wie beispielsweise andere Mischungsverhältnisse, Totzonen und inhomogene Bereiche, die aufgrund der Annahme eines volldurchmischten Rührkesselreaktors eher in der Laboranlage abgebildet werden sollten. Eventuell würde das Modell daher auch die Messwerte eines flexiblen Betriebes einer Industrieanlage besser vorhersagen. Messdaten einer industriellen, flexiblen Fütterung standen im Rahmen des Projektes nicht zur Verfügung. Die Aufnahme solcher Messreihen war zwar geplant, jedoch konnte die geplante Forschungsanlage aus baurechtlichen Gründen nicht errichtet werden. Eine solche Validierung sollte jedoch zukünftig noch erfolgen.



Abbildung 5.16: Simulierte Biogasproduktion während einer flexiblen Fermentation nach dem Szenario *Flex-MS-ZR Woche 2* mit KK-Batch und KK-Konti im Vergleich zu den Messwerten (auf der x-Achse ist die Simulationszeit aufgetragen)

Vor allem im flexiblen Betrieb stellt die Parameteridentifikation für das Modell eine große Herausforderung dar, da sich die Parameter zeitlich ständig ändern und keinen stationären Zustand erreichen. Somit wären für jeden Zeitschritt neue Parametersätze erforderlich, um den Prozess realitätsgetreu beschreiben zu können. Diese Problematik wurde bereits des Ofteren in der Literatur beschrieben [Arzate 2019; Borchert et al. 2016; Dewil et al. 2011; Martens 2019]. Martens 2019 konnte die Vorhersagegenauigkeit steigern, indem er dem Modell eine kontinuierliche, adaptive Kalibrierung ausgewählter Parameter hinzufügte. Dabei werden kontinuierlich Messdaten der Biogasanlage eingelesen und mit der simulierten Biogasproduktion verglichen. Bei zu großen Abweichungen führt das Modell automatisch eine Anpassung der Parameter durch, bis Simulation und Messwerte schließlich wieder übereinstimmen. Für diesen Ansatz ist somit eine kontinuierliche Online-Messung bestimmter Parameter an der Anlage erforderlich. Die notwendige Sensorik fehlt jedoch derzeit bei den meisten Biogasanlagen. Des Weiteren könnten die wechselnden Fütterungen einen Einfluss auf die Biozönose ausüben, sodass es zu einer Veränderung der Bakterienkultur, des Stoffwechsels der Bakterien oder der Abbaukinetik (Adaptation) kommt. Eine solche Verschiebung der Bakterienkultur wurde bereits festgestellt [Manser et al. 2015; Piao et al. 2018; Svensson et al. 2018; de Vrieze et al. 2013]. Dabei bestätigt de Vrieze et al. 2013, dass eine veränderte Fütterungsfrequenz bereits innerhalb von sieben Tagen die Diversität und Dynamik der Bakterienpopulation stark beeinflusst. Beispielsweise wurde eine Verschiebung der dominierenden Speziesarten (Dynamik) um bis zu 97 % beobachtet. Es besteht jedoch noch weiterer Forschungsbedarf. Eine weitere Ursache für die Abweichungen zwischen Simulation und Messwerten stellt die Inhomogenität des Reaktorinhaltes dar. Das Modell beschreibt den Prozess unter der Annahme einer idealen Homogenisierung von Inokulum und Substrat. Derzeit werden Ansätze zur Verknüpfung des ADM1-Modells mit Computational Fluid Dynamics (CFD) zur Beschreibung der Rühreffekte erforscht [Lindmark et al. 2014; Mauky et al. 2016; Tobo et al. 2020; Xie et al. 2016]. CFD ist eine Methode zur Untersuchung von Strömungsfeldern, Turbulenzen und Mischungsintensitäten. Sie bietet somit die Möglichkeit, den Einfluss der Durchmischung auf den anaeroben Prozess besser zu verstehen und die Vorhersagekraft der Modelle zu erhöhen. Allerdings müssen diese Ansätze noch weiter entwickelt werden [Lindmark et al. 2014]. Zudem sind diese Modelle sehr komplex. Um die Durchmischung in einem bereits komplexen Reglermodell zu integrieren, könnten vereinfacht Faktoren für die Inhomogenität implementiert werden, die den dadurch verzögerten Zugriff der Bakterien auf die Substrate berücksichtigen. Daneben bieten sich Zwei-Zonen-Modelle an, um beispielsweise eine geringe Durchmischung an den Behälterwänden und dem Behälterboden sowie eine hohe Durchmischung in der Behältermitte zu beschreiben [Tsotsas 1992; siehe auch Abschnitt 5.2.2].

In der Literatur erfolgt die Modellvalidierung häufig nur über Messreihen, die eher einem kontinuierlichen Betrieb ähneln [Arzate et al. 2015; Arzate et al. 2017; Martens 2019; Raeyatdoost et al. 2020]. Dies ist voraussichtlich auch der Tatsache geschuldet, dass es bislang noch schwierig ist, Messdaten zu einer flexiblen Fütterung im Industriemaßstab zu erhalten. Denn der Umstieg auf eine flexible Fahrweise stellt für viele Biogasanlagenbetreiber noch ein wirtschaftliches Risiko dar, sollte der Prozess instabil werden. Lediglich Mauky et al. 2016 führten einen Vergleich der Simulationsergebnisse mit Messwerten aus einem vollflexiblen Betrieb durch. Da hierbei allerdings ein angepasstes Modell und eine modellprädiktive Regelung (MPC, Model Predictive Control) verwendet wurden, wurde im Gegensatz zu dieser Arbeit eine sehr gute Übereinstimmung beobachtet. Die Vorteile des Einsatzes eines MPC-Reglers werden in dem Abschnitt 5.5 näher diskutiert.

5.4 Sensitivitätsanalyse der kinetischen Konstanten

Infolge der Ergebnisse der vorherigen Abschnitte wurde der Einfluss der einzelnen kinetischen Konstanten auf die Simulationsergebnisse anhand einer Sensitivitätsanalyse untersucht. Das Ziel war dabei, die jeweiligen Konstanten zu identifizieren, auf die das Modell am sensitivsten reagiert, sodass bei der Kalibrierung eine Priorisierung vorgenommen werden kann.

In Abbildung 5.17 ist der Einfluss der Desintegrationskonstante k_{dis} auf die simulierte Biogasproduktion während einer flexiblen Fermentation nach dem Szenario *Flex-MS-1* im Vergleich zu den Messwerten zu sehen. Zusätzlich wurden bei den Untersuchungen auch der Methangehalt und der pH-Wert betrachtet. Deren Ergebnisse werden jedoch nicht grafisch aufgetragen, sondern nur beschrieben.



Abbildung 5.17: Sensitivitätsanalyse bezüglich k_{dis} . Simulierte Biogasproduktion in Abhängigkeit der eingesetzten k_{dis} -Werte während einer flexiblen Fermentation nach dem Szenario *Flex-MS-1 Woche 1* im Vergleich zu den Messwerten

Je höher k_{dis} ist, desto ungleichmäßiger ist die Biogasproduktion bzw. desto höher sind die langfristigen Schwankungen in der Produktionsrate. Die kurzfristigen Schwankungen verursacht durch die einzelnen Fütterungen nehmen jedoch ab. Des Weiteren steigt die durchschnittliche Produktionsrate mit einem höheren k_{dis} . Die Ergebnisse zeigen, dass ein höherer k_{dis} -Wert zu einer schnelleren Spaltung des Substrates führt, die wiederum höhere Produktionsspitzen pro Tag bewirkt. Ein sehr geringer k_{dis} -Wert führt somit zu einer eher kontinuierlichen Fermentation, da sich der Abbau des Substrates über einen längeren Zeitraum verteilt. Zudem nimmt mit steigendem k_{dis} der Methangehalt zu. Dies zeigt, dass die schnellere Substratspaltung Auswirkungen auf die anschließende Prozessbiologie ausübt. Ein Einfluss auf Schwankungen des Methangehaltes ist nicht zu erkennen. Je höher k_{dis} ist, desto höher ist auch der pH-Wert und desto häufiger treten kurze pH-Wert-Spitzen auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass eine schnellere Substratspaltung zu einer höheren kurzfristigen Akkumulation von pH-Wert-beeinflussenden Stoffen führt. Der pH-Wert stellt sich jedoch bei allen Simulationen in kürzester Zeit wieder auf einen stabilen Wert ein.

In Betracht der Messwerte sagt die Simulation mit einem k_{dis} von 1,0 den Verlauf der Biogasproduktionsrate am besten voraus. Die durchschnittliche Produktionsrate wird dabei jedoch deutlich zu hoch bestimmt.

In **Abbildung 5.18** ist der Einfluss der Hydrolysekonstante für die Kohlenhydrate $k_{hyd,ch}$ auf die simulierte Biogasproduktion dargestellt.



Abbildung 5.18: Sensitivitätsanalyse bezüglich $k_{hyd,ch}$. Simulierte Biogasproduktion in Abhängigkeit der eingesetzten $k_{hyd,ch}$ -Werte während einer flexiblen Fermentation nach dem Szenario *Flex-MS-1 Woche 1* im Vergleich zu den Messwerten

Je höher $k_{hyd,ch}$ ist, desto höher sind die langfristigen Schwankungen in der Biogasproduktion und die durchschnittliche Produktionsrate. Die Erhöhung der Produktionsrate durch die einzelnen Fütterungen ist bei allen $k_{hyd,ch}$ -Werten vergleichbar. Die bei höheren $k_{hyd,ch}$ -Werten erhöhte Abbaugeschwindigkeit der Kohlenhydrate, die vor allem in der Maissilage reichlich enthalten sind, führt zu einer schnelleren Gasbildung und damit auch zu einer höheren täglichen Produktionsrate während der Fütterungszeiten. Im Gegensatz zu k_{dis} sinkt der Methangehalt bei einem höheren $k_{hyd,ch}$. Dies liegt an dem im Vergleich zu Proteinen und Lipiden geringen Methananteil von 50 %, der sich bei dem Abbau von Kohlenhydraten ergibt [Morales-Polo et al. 2018]. Ein Einfluss auf Schwankungen des Methangehaltes ist aber ebenfalls nicht zu erkennen. Je höher $k_{hyd,ch}$ ist, desto geringer ist der pH-Wert. Der schnellere Abbau von Kohlenhydraten führt womöglich zu einer höheren Akkumulation von organischen Säuren, die den pH-Wert leicht herabsetzen. Es werden jedoch keine kritischen Werte erreicht. Der pH-Wert liegt bei allen Simulationen in einem optimalen Bereich zwischen 7,25 und 7,50 [Deublein und Steinhauser 2011; FNR 2012; Martens 2019; Wiese und König 2007]. Ein Einfluss auf den Kurvenverlauf ist nicht zu erkennen.

Insgesamt stimmt der Verlauf der Produktionsrate bei der Simulation mit einem Wert von 5,0 für $k_{hyd,ch}$ am besten mit dem der Messwerte überein. Allerdings weist auch diese Simulation nicht den hohen Grad an Flexibilität auf. Zudem wird die durchschnittliche Produktionsrate signifikant zu hoch bestimmt.

Abbildung 5.19 zeigt darüber hinaus den Einfluss der Hydrolysekonstante für die Proteine $k_{hyd,pr}$ auf die simulierte Biogasproduktion.

Der Wert von $k_{hyd,pr}$ übt nur einen sehr geringen Einfluss auf die Biogasproduktionsrate, den Methangehalt und den pH-Wert aus. Bei der Biogasproduktion nehmen von 0,01 bis 1,0 die Schwankungen geringfügig ab. Bei einem Wert von 5,0 sind die Peaks in der Produktion allerdings etwas höher und entsprechen etwa der Größenordnung wie bei 0,01. Je höher $k_{hyd,pr}$ ist, desto höher ist auch die durchschnittliche Produktionsrate. Der schnellere Abbau der Proteine beeinflusst somit die anschließende komplexe Prozessbiologie. Mit ansteigendem $k_{hyd,pr}$ nimmt der Methangehalt zu. Dies ist auf den hohen Methananteil von 60 % zurückzuführen, der sich bei dem Abbau von Proteinen ergibt [Morales-Polo et al. 2018]. Signifikante Schwankungen des Methangehalts sind bei keiner der Simulationen festzustellen. Je höher $k_{hyd,pr}$ ist, desto höher ist auch der pH-Wert. Der schnellere Abbau der Proteine führt womöglich zu einer geringen Erhöhung der Pufferkapazität. Ein Einfluss auf den Kurvenverlauf ist nicht zu erkennen.

Aufgrund der geringeren durchschnittlichen Produktionsrate zeigt die Simulation mit dem niedrigsten $k_{hyd,pr}$ -Wert eine höhere Übereinstimmung mit den Messwerten. Allerdings ist die Sensitivität auf $k_{hyd,pr}$ so gering, dass auf eine Optimierung des Parameters verzichtet werden kann.



Abbildung 5.19: Sensitivitätsanalyse bezüglich $k_{hyd,pr}$. Simulierte Biogasproduktion in Abhängigkeit der eingesetzten $k_{hyd,pr}$ -Werte während einer flexiblen Fermentation nach dem Szenario *Flex-MS-1 Woche 1* im Vergleich zu den Messwerten

Abbildung 5.20 zeigt den Einfluss der Hydrolysekonstante für die Lipide $k_{hyd,li}$ auf die simulierte Biogasproduktion.

Åhnlich wie $k_{hyd,pr}$ besitzt auch $k_{hyd,li}$ kaum einen Einfluss auf die Biogasproduktionsrate, den Methangehalt und den pH-Wert. Die Schwankungen in der Produktion sowie die Höhe der durchschnittlichen Produktionsrate werden durch einen schnelleren Abbau der Lipide nur geringfügig beeinflusst. Es lässt sich jedoch kein allgemeingültiger Trend erkennen, da die stetige Erhöhung von $k_{hyd,li}$ nicht zu einer gleichbleibenden Veränderung führt. Je höher $k_{hyd,li}$ ist, desto höher ist auch der Methangehalt. Dies ist auf den sehr hohen Methananteil von 72 % zurückzuführen, der sich bei dem Abbau von Lipiden ergibt [Morales-Polo et al. 2018]. Signifikante Schwankungen des Methangehalts sind bei keiner der Simulationen zu erkennen. Der Wert von $k_{hyd,li}$ besitzt einen vernachlässigbar geringen Einfluss auf den pH-Wert. Die Höhe des pH-Wertes wird durch $k_{hyd,li}$ geringfügig beeinflusst, allerdings lässt sich auch hier kein allgemeingültiger Trend erkennen. Ein Einfluss auf den Kurvenverlauf ist nicht zu erkennen. Die Schlussfolgerung ähnelt der bei $k_{hyd,pr}$. Aufgrund der geringeren durchschnittlichen Produktionsrate zeigt die Simulation mit dem niedrigsten $k_{hyd,li}$ -Wert eine höhere Übereinstimmung mit den Messwerten. Allerdings ist die Sensitivität von $k_{hyd,li}$ so gering, dass auf eine Optimierung des Parameters verzichtet werden kann.



Abbildung 5.20: Sensitivitätsanalyse bezüglich $k_{hyd,li}$. Simulierte Biogasproduktion in Abhängigkeit der eingesetzten $k_{hyd,li}$ -Werte während einer flexiblen Fermentation nach dem Szenario *Flex-MS-1 Woche 1* im Vergleich zu den Messwerten

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass $k_{hyd,pr}$ und $k_{hyd,li}$ kaum einen Einfluss auf die Gasproduktionsrate, den Methananteil und den pH-Wert ausüben. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die mittels der Weender-Futtermittelanalyse berechnete Substratfraktionierung der Maissilage nur einen geringen Anteil an Proteinen und Lipiden aufweist. Dahingegen sind k_{dis} und $k_{hyd,ch}$ sehr einflussreiche Modellparameter, die für eine hohe Vorhersagekraft der Simulation optimiert werden sollten. Bei dem Vergleich beider Parameter besitzt die Desintegrationskonstante einen etwas stärkeren Einfluss auf alle drei betrachteten Größen. Da die Desintegration durch die Substratspaltung erst den Abbau von Kohlenhydraten, Proteinen und Lipiden ermöglicht, besitzt deren Geschwindigkeit den bedeutendsten Einfluss. Martens 2019 führte eine vergleichbare Sensitivitätsanalyse durch, bei der ebenfalls k_{dis} und $k_{hyd,ch}$ als zwei der einflussreichsten Parameter des ADM1-Modells ermittelt worden sind. $k_{hyd,pr}$ und $k_{hyd,li}$ wurden darin auch als Parameter festgelegt, auf die das Modell weniger sensitiv reagiert.

Basierend auf diesen Ergebnissen sollte für eine möglichst hohe Vorhersagekraft der Simulation in diesem flexiblen Szenario eine Desintegrationskonstante k_{dis} nahe 1,0 sowie eine hohe Hydrolysekonstante für die Kohlenhydrate $k_{hyd,ch}$ von 5,0 oder sogar höher eingesetzt werden. Auf die Optimierung der beiden übrigen Hydrolysekonstanten kann verzichtet werden, sodass der Einsatz von Initialwerten hier sinnvoll erscheint. Vor diesem Hintergrund ist es auch nachvollziehbar, dass der kalibrierte Parametersatz KK-Batch (siehe **Tabelle 5.2**) eine höhere Übereinstimmung mit den Messwerten ergab als KK-Konti (siehe **Tabelle 5.3**). Die Simulationsergebnisse mit den oben genannten optimierten kinetischen Konstanten sind in **Abbildung 5.21** zu sehen.



Abbildung 5.21: Simulierte Biogasproduktion für das flexible Szenario *Flex-MS-1 Woche 1* mit den nach der Sensitivitätsanalyse optimierten kinetischen Konstanten im Vergleich zu den Messwerten der ersten Woche

Die Simulationsergebnisse zeigen eine ähnliche Flexibilität und einen ähnlichen Kurvenverlauf der Biogasproduktionsrate wie die Messwerte. Am Anfang und Ende der Woche stimmt die Höhe der simulierten Produktionsrate sehr gut mit den Messwerten überein, allerdings liegt diese innerhalb der Woche weit über den Messwerten und führt somit zu einer starken Überbestimmung der Biogasproduktion. Zudem werden die Intraday-Schwankungen in der Simulation nicht dargestellt.

Für eine gute Übereinstimmung müsste das Produktionsniveau verringert werden. Hierzu könnten zwar die Werte der kinetischen Konstanten k_{dis} und $k_{hyd,ch}$ reduziert werden. Dies hätte jedoch Auswirkungen auf die Abbaukinetik und würde wieder zu einer stark verringerten Flexibilität führen. Alternativ könnten die Parameter der Substratfraktionierung fehlerhaft sein. Ein geringerer TS-Gehalt oder X_C -Gehalt würde eine geringere Biogasproduktion bewirken, wobei die Abbaukinetik identisch bleiben sollte. Weitere Parameter, die zuvor als Defaultwerte festgesetzt wurden, könnten die Abweichungen bewirken. Beispielsweise besitzen die Parameter der Biomasse einen großen Einfluss auf die Simulationsergebnisse. Diese können bislang nur über komplexe Verfahren mit einem großen zeitlichen Aufwand, z. B. über ein quantitatives PCR-Verfahren (engl. Polymerase Chain Reaction), ermittelt werden [Junicke et al. 2014]. Hinzu kommt, dass die Biomasse - vor allem im flexiblen Betrieb - eine hohe Populationsdynamik aufweist (siehe auch Abschnitt 5.2). Darüber hinaus werden bislang nicht alle Effekte realitätsgetreu im Modell abgebildet. Dazu gehört beispielsweise die Annahme eines volldurchmischten Reaktors. In dem Modell setzt unmittelbar der Abbauprozess des gesamten Substrates ein. In der Realität steht den Bakterien aber ein Teil des Substrates nicht sofort zur Verfügung, entweder da aufgrund fehlender Durchmischung kein Kontakt besteht oder weil das Substrat erst aufgeschlossen werden muss. Die zuvor genannten Punkte wurden bereits im Abschnitt 5.2 näher diskutiert. Darüber hinaus gibt es Effekte, wie beispielsweise der begünstigende oder hemmende Einfluss von Spurenelementen, die bislang nicht in dem ADM1xp-Modell berücksichtigt werden. Hierzu gibt es bereits Ansätze, in denen solche Effekte in das ADM1-Modell implementiert wurden [Maharaj et al. 2018; Nguyen 2014; Zhang et al. 2015]. Die zuvor genannten Punkte stellen mögliche Gründe dar, weshalb die Produktion in der Simulation zu hoch bestimmt wird, und verweisen parallel auf weitere Optimierungsmöglichkeiten für das Modell.

5.5 Fütterungsalgorithmus

Im Folgenden werden die Ergebnisse zur Entwicklung und Anwendung des Fütterungsalgorithmus vorgestellt. Dazu gehören zum einen die Prüfung des Modells auf Linearität und die Darstellung der Residuallast der SWE. Zum anderen werden die Reglerparameter des Fütterungsalgorithmus auf ihre Sensitivität analysiert und eingestellt. Mithilfe der optimierten Reglerparameter wird eine Regelung verschiedener Betriebsszenarien simuliert, um die Residuallast abzudecken.

5.5.1 Linearitätsanalyse

Um die Anwendbarkeit eines linearen Reglers auf den Prozess der Biogasbildung zu untersuchen, wurde mithilfe des Modells die Biogasproduktion in Abhängigkeit der eingesetzten Substratmenge berechnet.

In den Abbildungen 5.22 und 5.23 sind die Ergebnisse dieser Analyse zum einen für eine Batch-Fermentation und zum anderen für eine kontinuierliche Fermentation dargestellt.



Abbildung 5.22: Simulierte Biogasproduktion in Abhängigkeit der eingesetzten Substratmenge während einer Batch-Fermentation

Beide Diagramme zeigen, dass bis zu einer bestimmten Substratmenge ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen Gasproduktion und eingesetzter Substratmenge vorliegt. Wird diese Menge überschritten, bricht die Biogasproduktion abrupt ein und steigt dann langsam wieder an. Allerdings zeigt die Methanproduktion, dass das Biogas daraufhin nur noch zu einem sehr geringen Anteil aus Methan und stattdessen zunehmend aus Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff besteht, da die Methanproduktion nahezu vollständig zum Erliegen kommt. Demnach zeigen beide Simulationsergebnisse, dass der Prozess bei einer zu hohen Substratmenge umkippt. Der lineare Bereich reicht bei den Batch-Experimenten bis zu einem Anteil von etwa 14 % Maissilage bezogen auf die Inokulummenge. Bei der kontinuierlichen Fermentation ist bis zu einer organischen Raumbelastung von 12,4 $\frac{g_{oTS}}{Id}$ ein annähernd linearer Zusammenhang zu erkennen. Da üblicherweise weitaus niedrigere Raumbelastungen angewandt werden (1 % Maissilage bzw. 3 $\frac{g_{oTS}}{l \cdot d}$), kann für den Bereich, in dem das Modell in dieser Arbeit eingesetzt wird, ein lineares Verhalten des Modells angenommen werden. Daher erscheint auch der Einsatz eines linearen Reglers, wie der PID-Regler, für die Regelung der Biogasproduktion als legitim. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde der PID-Regler zur Entwicklung eines Fütterungsalgorithmus ausgewählt.



Abbildung 5.23: Simulierte Biogasproduktion in Abhängigkeit der eingesetzten Substratmenge während einer kontinuierlichen Fermentation
5.5.2 Residuallastprofil

Abbildung 5.24 enthält für das gesamte Jahr 2016 das berechnete Residuallastprofil der SWE als Methanbedarfskurve, die auf die maximale Produktionsleistung einer 795-kW-Biogasanlage skaliert wurde, und bildet die langfristigen Schwankungen des Energiebedarfes ab. Der Verlauf der Residuallast zeigt, dass der Bedarf in den Wintermonaten größer und in den Sommermonaten niedriger ist, da während der Sommermonate deutlich mehr Strom aus Solarenergie gewonnen und eingespeist wird.



Abbildung 5.24: Residuallast als Methanmenge für ein Jahr (basierend auf dem Lastprofil der SWE im Jahr 2016 und skaliert auf eine 795-kW-Anlage)

In Abbildung 5.25 ist die Residuallast zusätzlich für eine Woche aufgetragen, um auch die kurzfristigen Schwankungen darzustellen. Pro Tag liegen etwa ein Peak sowie weitere lokale Maxima in der Methanbedarfskurve vor. Zudem sinkt der Bedarf am Wochenende, da viele Betriebe ihre Arbeit einstellen und damit auch ihren Stromverbrauch drosseln. Das Ziel der folgenden Simulationen ist es, mithilfe der Biogasproduktion einer industriellen Biogasanlage das oben dargestellte Methanbedarfsprofil zu decken. Eine Anlage alleine wird zwar zukünftig nicht in der Lage sein, die gesamte Residuallast zu decken, dennoch soll dieser Ansatz eine mögliche Variante darstellen, die Teil eines größeren Systems oder

einer dezentralen Energieversorgung sein könnte. Nur durch die Kombination mehrerer Energiequellen und Flexibilisierungskonzepte wird es zukünftig möglich sein, die fossilen Energien vollständig durch regenerative Energien zu ersetzen.



Abbildung 5.25: Residuallast als Methanmenge für eine Woche (basierend auf dem Lastprofil der SWE im Jahr 2016 und skaliert auf eine 795-kW-Anlage)

5.5.3 Regelung verschiedener Betriebsszenarien

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Simulationen inklusive der Regelung vorgestellt, welche die möglichen Betriebsweisen einer Biogasanlage beschreiben, um die zuvor gezeigte Methanbedarfskurve bestmöglich zu decken.

Anhand des ersten Szenarios *Flexible Fütterung mit Maissilage ohne Nachgärer* wurde unter Verwendung der kinetischen Konstanten KK-Batch und KK-Konti jeweils eine ausführliche Anpassung der Reglerparameter vorgenommen. Aufgrund der vorherigen Ergebnisse und der Tatsache, dass KK-Batch durchweg zu einem besseren Regelergebnis führte, werden im Folgenden nur die Ergebnisse mit KK-Batch gezeigt.

Nach der Vorstellung der Ergebnisse der Regleranpassung werden die Ergebnisse der Simulationen aller Betriebsszenarien aufgeführt. Eine ausführliche Beschreibung und Diskussion dieser Ergebnisse folgen im Anschluss.

5.5.3.1 Flexible Fütterung mit Maissilage ohne Nachgärer

Vor der Anpassung der Reglerparameter werden zunächst die Simulationsergebnisse für die Initialwerte der Reglerparameter aufgeführt. Darauf folgt die Darstellung der Ergebnisse zur Einstellung der Parameter anhand der empirischen Einstellregeln nach Ziegler-Nichols, Chien-Hrones-Reswick und Oppelt sowie anhand der beiden Optimierungstools von Simulink[®] Frequency-Response-Based-Tuner und PID-Tuner-App. Anschließend werden die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse beider Reglerparameter vorgestellt und ausgewertet. Schließlich folgen die Ergebnisse der manuellen Einstellung sowie der anschließenden numerischen Optimierung.

Initialwerte der Reglerparameter

Abbildung 5.26 zeigt die simulierte Methanproduktion und den zugehörigen Fütterungsplan bei Verwendung der Reglerparameter $K_P = 1,0$ und $K_I = 0,1$ im Vergleich zum Methanbedarf.



Abbildung 5.26: Vergleich der simulierten Methanproduktion bei einer flexiblen Fütterung von Maissilage ohne Nachgärer sowie mit Initialwerten für die Reglerparameter und dem aus der Residuallast berechneten Methanbedarf

Die simulierte Methanproduktion lässt bereits bei den Initialwerten den Trend der Methanbedarfskurve erkennen. Allerdings zeigen die Ergebnisse nicht die hohe Flexibilität der Bedarfskurve. Zudem wird der Bedarf oft nicht gedeckt, da die durchschnittliche Produktionsrate zeitweise geringer ist. Dies deutet auf eine zu geringe Verstärkung des Reglers hin. Trotzdem ist bereits bei diesen Reglerparametern ersichtlich, dass der Regler funktioniert. Zu den Zeiten, in denen der Bedarf die simulierte Produktion übersteigt, erfolgt eine Fütterung. Sobald die Produktion größer als der Bedarf ist, wird die Fütterung eingestellt.

Empirische Einstellregeln für die Reglerparameter

Die Sprungantwort des ADM1xp-Modells bei einem Sprung nach 100 Tagen sowie die Anwendung der Wendetangenten-Methode zur Bestimmung der empirischen Einstellregeln nach Ziegler-Nichols, Chien-Hrones-Reswick und Oppelt sind in **Abbildung 5.27** ersichtlich.



Abbildung 5.27: Sprungantwort des Modells. Simulierte Biogasproduktion bei einer Erhöhung der Fütterungsrate nach 100 Tagen sowie Anwendung der Methode der Wendetangenten

Die daraus berechneten Reglerparameter können Tabelle 5.4 entnommen werden.

Chi	en-Hrones-Resw	rick und	Oppelt		

Tabelle 5.4: Reglerparameter nach den empirischen Einstellregeln nach Ziegler-Nichols,

Einstellregel nach	K_P [-]	T_n [d]	$K_I \left[d^{-1} \right]$
Ziegler-Nichols	0,0030	1,3824	0,0022
Chien-Hrones-Reswick	0,0012	0,5027	0,0023
Oppelt	0,0027	1,2568	0,0021

Die simulierte Methanproduktion mithilfe der Reglerparameter aus **Tabelle 5.4** sowie die zugehörigen Fütterungspläne werden in den **Abbildungen 5.28** und **5.29** dargestellt.



Abbildung 5.28: Vergleich der simulierten Methanproduktion bei einer flexiblen Fütterung von Maissilage ohne Nachgärer sowie mit den Einstellregeln nach Ziegler-Nichols, Chien-Hrones-Reswick und Oppelt für die Reglerparameter und dem aus der Residuallast berechneten Methanbedarf

Die Ergebnisse zeigen, dass die aus den empirischen Einstellregeln berechneten Reglerparameter das Regelergebnis nicht optimieren, sondern im Vergleich zu den Initialwerten zu einer deutlich geringeren Flexibilität der Methanproduktion führen. Die simulierte Produktion aller drei Parametersätze zeigt einen Produktionsverlauf, der über die 30 Tage nur geringfügig kontinuierlich ansteigt. Somit wird der Trend der Methanbedarfskurve nicht annähernd nachgestellt. Da die Einstellregeln nach Ziegler-Nichols, Chien-Hrones-Reswick und Oppelt Parameter in einer ähnlichen Größenordnung ergaben, wurden vergleichbare Simulationsergebnisse erzielt.



Abbildung 5.29: Fütterungsplan für Maissilage bei einer flexiblen Fütterung von Maissilage ohne Nachgärer sowie mit den Einstellregeln nach Ziegler-Nichols, Chien-Hrones-Reswick und Oppelt für die Reglerparameter

Aufgrund des größeren K_P -Wertes bei Ziegler-Nichols und Oppelt weist deren Fütterungsplan stärkere Schwankungen auf als der von Chien-Hrones-Reswick. Die Fütterung erfolgt zwar bei allen Simulationen flexibel, aber die Fütterungsraten schwanken insgesamt sehr gering. Da die gesamte Bandbreite an erlaubten Fütterungsraten (0 bis 288 $\frac{m^3}{d}$) nicht ausgenutzt wird und stattdessen durchgehend, ohne Fütterungspausen, gefüttert wird, ergibt sich somit auch eine Methanproduktion, die dem kontinuierlichen Betrieb sehr ähnelt. Dies deutet darauf hin, dass die beiden Reglerparameter K_P und K_I zu niedrig sind, um die Stellgröße, die Fütterungsrate Q, ausreichend zu erhöhen.

Optimierungstools von Simulink $^{\ensuremath{\mathbb{R}}}$ zur Optimierung der Reglerparameter

Mithilfe des Frequency-Response-Based-Tuner wurden aufgrund zwei verschiedener Startwerte auch zwei Parametersätze für die Reglerparameter berechnet. Die Ergebnisse zur Methanproduktion und Fütterung der beiden Simulationen sind in den **Abbildungen 5.30** und **5.31** zu sehen.



Abbildung 5.30: Vergleich der simulierten Methanproduktion bei einer flexiblen Fütterung von Maissilage ohne Nachgärer sowie mit den durch den Frequency-Response-Based-Tuner eingestellten Reglerparametern und dem aus der Residuallast berechneten Methanbedarf

Beide Parametersätze zeigen, ähnlich wie die empirischen Einstellregeln, nicht den Verlauf der Methanbedarfskurve. Die Simulation mit einem K_I -Wert von Null (siehe hellblaue Linie) lässt den Trend des Methanbedarfes zwar marginal erkennen, aber bei beiden Simulationen liegt zusätzlich die durchschnittliche Produktionsrate weit unter der des Bedarfes. Somit weisen auch diese Reglerparameter eine zu geringe Verstärkung auf.



Abbildung 5.31: Fütterungsplan für Maissilage bei einer flexiblen Fütterung von Maissilage ohne Nachgärer sowie mit den durch den Frequency-Response-Based-Tuner eingestellten Reglerparametern

Dies bestätigen auch die Fütterungspläne, da erneut nicht die gesamte Bandbreite an erlaubten Fütterungsraten ausgenutzt wird. Der Vergleich beider Fütterungspläne zeigt, dass der höhere P-Anteil zu einer flexibleren Fütterung führt. Bei einem reinen I-Regler liegt hingegen eine Fütterung vor, die einer kontinuierlichen Betriebsweise ähnelt.

Darüber hinaus wurden mithilfe der PID-Tuner-App verschiedene Parametersätze für die Reglerparameter berechnet. Hierfür wurden das Ansprechverhalten (Response Time) und das Einschwingverhalten (Transient Behavior) variiert. Daraus ergaben sich die folgenden drei Parametersätze:

- Schnell/robust: $K_P = 0,2904; K_I = 0,0143$
- Medium/medium: $K_P = 0.0326; K_I = 0.0002$
- Langsam/aggressiv: $K_P = 0.0184; K_I = 9 \cdot 10^{-6}$

Die Ergebnisse zur Methanproduktion und Fütterung der Simulationen sind in den Abbildungen 5.32 und 5.33 aufgeführt.



Abbildung 5.32: Vergleich der simulierten Methanproduktion bei einer flexiblen Fütterung von Maissilage ohne Nachgärer sowie mit den durch den PID-Tuner eingestellten Reglerparametern und dem aus der Residuallast berechneten Methanbedarf

Alle Simulationen zeigen eine Methanproduktion, die den groben Verlauf der Bedarfskurve nachstellt. Jedoch sind bei allen die Produktionsraten zu gering, um die Produktionsspitzen des Bedarfes zu decken. Die schnelle und robuste Simulation weist im Vergleich zu den anderen beiden Simulationen eine signifikant höhere Übereinstimmung mit dem Verlauf des Methanbedarfes und zudem eine generell höhere Produktion auf. Auch hier bestätigen sich die vorherigen Schlussfolgerungen, dass ein höherer K_P -Wert eine höhere und flexiblere Produktion bewirkt.



Abbildung 5.33: Fütterungsplan für Maissilage bei einer flexiblen Fütterung von Maissilage ohne Nachgärer sowie mit den durch den PID-Tuner eingestellten Reglerparametern

Der Einfluss des K_P -Wertes zeigt sich auch in der berechneten Fütterung, die bei der schnellen und robusten Regelung deutlich höher ausfällt und dementsprechend eine höhere Produktion zur Folge hat. Zudem ist ersichtlich, dass der Fütterungsplan der Bedarfskurve ähnelt, sofern die obere maximale Begrenzung der Fütterungsrate nicht erreicht wird. Dies ist auf das lineare Verhalten des Reglers zurückzuführen.

Im Vergleich zu dem Frequency-Response-Based-Tuner erzielte die PID-Tuner-App Reglerparameter mit einem besseren Regelergebnis. Dies stimmt mit den Angaben der Simulink[®]-Hilfe überein, da dort eine Verwendung der PID-Tuner-App empfohlen wird, sofern eine Linearisierung der Anlage möglich ist. Dennoch ergaben die Initialwerte aufgrund des größeren K_P -Wertes eine bessere Deckung des Methanbedarfes. Womöglich erzielt auch die PID-Tuner-App keine vollständig zufriedenstellenden Ergebnisse, da diese eine Linearisierung des Systems in einem bestimmten Betriebszustand durchführt und darauf basierend die Reglerparameter bestimmt. Im flexiblen Betrieb liegt jedoch kein stationärer Zustand vor, sodass die sich ständig ändernden Prozesszustände einen Einfluss auf das Regelergebnis ausüben.

Sensitivitätsanalyse der Reglerparameter

Aufgrund der nicht zufriedenstellenden Ergebnisse der zuvor gezeigten Parameteranpassungen wurde eine Sensitivitätsanalyse der beiden Reglerparameter durchgeführt. Die Abbildungen 5.34 und 5.36 zeigen die simulierte Methanproduktion im Vergleich zu dem Methanbedarf bei variierenden K_{P} - bzw. K_{I} -Werten. Die zugehörigen Fütterungspläne sind den Abbildungen 5.35 und 5.37 zu entnehmen.



Abbildung 5.34: Sensitivitätsanalyse bezüglich K_P . Simulierte Methanproduktion in Abhängigkeit der eingesetzten K_P -Werte bei Verwendung von KK-Batch im Vergleich zu dem aus der Residuallast berechneten Methanbedarf

Der P-Anteil reagiert proportional zur Regelabweichung. Die Ergebnisse zeigen, dass ein höherer K_P -Wert aufgrund häufigerer Schwankungen in der Produktion eine größere Übereinstimmung mit der Methanbedarfskurve bewirkt. Auch die durchschnittliche Produktionsrate nimmt mit einem steigenden K_P -Wert zu. Ab einem Wert von 10 beeinflusst die weitere Erhöhung des Parameters kaum noch die simulierte Methanproduktion.



Abbildung 5.35: Sensitivitätsanalyse bezüglich K_P . Fütterungsplan für Maissilage in Abhängigkeit der eingesetzten K_P -Werte bei Verwendung von KK-Batch

Durch die Erhöhung von K_P stellt der Regler häufigere Fütterungen sowie höhere Fütterungsraten ein. So wird auch die obere Begrenzung der Fütterungsrate öfter erreicht. Dies ist nachvollziehbar, da ein großer P-Anteil bereits bei geringen Regelabweichungen zu einer starken Anpassung der Stellgröße führt.

Der I-Anteil beschreibt die Reaktion auf die integrierte Regelabweichung. Der Einfluss des K_I -Wertes verhält sich umgekehrt zu dem von K_P . Eine Erhöhung von K_I führt zu weniger Peaks in der Produktion und somit zu einer geringeren Übereinstimmung mit der Methanbedarfskurve. Auch die durchschnittliche Produktionsrate nimmt ab. Ab einem K_I -Wert von 0,01 beeinflusst eine weitere Reduktion nicht mehr signifikant die simulierte Methanproduktion.



Abbildung 5.36: Sensitivitätsanalyse bezüglich K_I . Simulierte Methanproduktion in Abhängigkeit der eingesetzten K_I -Werte bei Verwendung von KK-Batch im Vergleich zu dem aus der Residuallast berechneten Methanbedarf

Eine Erhöhung von K_I hat zudem zur Folge, dass seltener, aber dafür länger und mit einer höheren Fütterungsrate, gefüttert wird. Bei einem K_I -Wert von 1,0 und kleiner wird des Öfteren auch mit einer geringeren als der maximalen Fütterungsrate Substrat zugeführt. Ein größerer K_I -Wert führt somit zu einer höheren Fütterung, zugleich aber auch zu einer starken Überproduktion, sodass anschließend längere Zeit nicht gefüttert wird.

Die Sensitivitätsanalyse zeigt, dass bei den Simulationen für eine hohe Übereinstimmung mit der Methanbedarfskurve ein großer K_P -Wert von 1000 sowie ein sehr kleiner K_I -Wert von 0,01 verwendet werden sollte.



Abbildung 5.37: Sensitivitätsanalyse bezüglich K_I . Fütterungsplan für Maissilage in Abhängigkeit der eingesetzten K_I -Werte bei Verwendung von KK-Batch

Manuelle Einstellung der Reglerparameter

Basierend auf den Ergebnissen der Sensitivitätsanalyse wurden die Parameter manuell auf $K_P = 1000$ und $K_I = 0,01$ eingestellt. Die damit simulierte Methanproduktion und berechnete Fütterung für 30 Tage sind in **Abbildung 5.38** im Vergleich zu dem Methanbedarf dargestellt. **Abbildung 5.39** zeigt die Ergebnisse zusätzlich für ein gesamtes Jahr.

Die Ergebnisse bestätigen die Auswertung der Sensitivitätsanalyse. Die simulierte Methanproduktion zeigt eine deutlich bessere Übereinstimmung mit dem Verlauf und der Produktionshöhe der Methanbedarfskurve im Vergleich zu den bisherigen Ergebnissen. Somit wird ein größerer Anteil des Bedarfes gedeckt.



Abbildung 5.38: Vergleich der simulierten Methanproduktion bei einer flexiblen Fütterung von Maissilage ohne Nachgärer sowie mit den manuell eingestellten Reglerparametern und dem aus der Residuallast berechneten Methanbedarf für 30 Tage

Auch über den Zeitraum eines Jahres konnte ein stabiler Prozess und eine stabile Regelung erreicht werden. Da bei der Sensitivitätsanalyse nur diskrete Werte verwendet wurden, ist gegebenenfalls noch eine weitere Optimierung der Reglerparameter möglich. Daher werden diese im Folgenden numerisch optimiert, bevor die Simulationsergebnisse bereits an dieser Stelle diskutiert werden.



Abbildung 5.39: Vergleich der simulierten Methanproduktion bei einer flexiblen Fütterung von Maissilage ohne Nachgärer sowie mit den manuell eingestellten Reglerparametern und dem aus der Residuallast berechneten Methanbedarf für ein Jahr

Numerische Optimierung der Reglerparameter

Die zuvor manuell eingestellten Reglerparameter wurden numerisch, ebenfalls wie die kinetischen Konstanten über die Downhill-Simplex-Methode nach Nelder und Mead 1965, auf die Werte $K_P = 1069,9$ und $K_I = 3,4315 \cdot 10^{-5}$ optimiert. Die damit simulierte Methanproduktion und berechnete Fütterung für 30 Tage sind **Abbildung 5.40** zu entnehmen. **Abbildung 5.41** zeigt die Ergebnisse zusätzlich für ein Jahr.

Die numerische Optimierung der Reglerparameter führte nur zu einer geringfügigen Optimierung des Regelergebnisses. Die optimierten Werte besitzen einen etwas höheren K_P -Wert sowie einen geringeren K_I -Wert und geben somit auch den Trend der Sensitivitätsanalyse wieder. Die simulierte Methanproduktion zeigt einen vergleichbaren Verlauf wie bei den manuell eingestellten Parametern, wobei die Produktionsraten geringfügig höher sind.



Abbildung 5.40: Vergleich der simulierten Methanproduktion bei einer flexiblen Fütterung von Maissilage ohne Nachgärer sowie mit den numerisch optimierten Reglerparametern und dem aus der Residuallast berechneten Methanbedarf für 30 Tage

Auch über den Zeitraum eines Jahres bleiben der Prozess und die Regelung stabil. Die übrigen Prozessparameter, wie die Gaskonzentrationen oder der pH-Wert, zeigen ebenfalls unkritische Werte.

Schließlich erwiesen sich die manuelle Einstellung der Reglerparameter basierend auf den Ergebnissen der Sensitivitätsanalyse und die anschließende numerische Optimierung als am effektivsten. Auch eine Literaturrecherche zeigte, dass für biologische Systeme, speziell für flexible Fermentationen, keine explizit dafür angepassten Methoden zur Reglerauslegung existieren. Roeva und Slavov 2012 bestätigen, dass sich metaheuristische Methoden, wie die numerische Optimierung in dieser Arbeit, sehr gut eignen. Neben der bereits im Abschnitt 5.1.2 diskutierten Abhängigkeit der Optimierungsergebnisse von den Initialwerten der zu optimierenden Parameter, besteht jedoch ein weiterer Nachteil dieser Optimierungsart darin, dass sie einen sehr hohen Rechenaufwand erfordert und somit zeitaufwendig (Dauer von einigen Stunden bis zu mehreren Tagen) ist. Dabei wurden die gesamten Simulationen mithilfe eines Dell-Computers mit einem Intel[®]-CoreTM-Prozessor i5-8250U CPU @ 1,60 GHz / 1,80 GHz, einem Arbeitsspeicher von 8 GB und dem 64-Bit-Betriebssystem Windows 10 Home berechnet.



Abbildung 5.41: Vergleich der simulierten Methanproduktion bei einer flexiblen Fütterung von Maissilage ohne Nachgärer sowie mit den numerisch optimierten Reglerparametern und dem aus der Residuallast berechneten Methanbedarf für ein Jahr

5.5.3.2 Flexible Fütterung mit Maissilage und einem Nachgärer

Die zuvor manuell und numerisch optimierten Reglerparameter wurden auch für eine flexible Fütterung mit Maissilage und einem Nachgärer angewandt. Die damit simulierte Methanproduktion und berechnete Fütterung sind für 30 Tage **Abbildung 5.42** sowie für ein Jahr **Abbildung 5.43** zu entnehmen. Die weitere numerische Anpassung der Reglerparameter an das Szenario mit Nachgärer ergab kein besseres Regelergebnis. Daher werden diese Ergebnisse nicht gezeigt.



Abbildung 5.42: Vergleich der simulierten Methanproduktion bei einer flexiblen Fütterung von Maissilage mit Nachgärer sowie mit den numerisch optimierten Reglerparametern und dem aus der Residuallast berechneten Methanbedarf für 30 Tage



Abbildung 5.43: Vergleich der simulierten Methanproduktion bei einer flexiblen Fütterung von Maissilage mit Nachgärer sowie mit den numerisch optimierten Reglerparametern und dem aus der Residuallast berechneten Methanbedarf für ein Jahr

5.5.3.3 Grundlastfütterung mit Maissilage und flexible Fütterung mit Zuckerrüben ohne Nachgärer

Die Reglerparameter für eine flexible Fütterung mit Maissilage führten in diesem Szenario zu einer zu hohen Fütterung und damit zum Umkippen des Prozesses. Bei einer bereits vorliegenden Grundlastfütterung darf der Verstärkungsfaktor des P-Anteils für die Regelung der zusätzlichen Fütterung nicht so hoch gewählt werden. Aus diesem Grund wurde für diese Betriebsweise eine eigene numerische Optimierung durchgeführt, die zu den Parametern $K_P = 0,1192$ und $K_I = 0,0048$ führte. Aufgrund der stetigen Grundlastfütterung mit Maissilage (unabhängig von der Regelung) und der schnelleren Abbaukinetik der Zuckerrüben war in diesem Fall ein deutlich geringerer P-Anteil für die Regelung der Zuckerrüben-Fütterung ausreichend. Die damit simulierte Methanproduktion und berechnete Fütterung sind für 30 Tage in **Abbildung 5.44** sowie für ein Jahr in **Abbildung 5.45** abgebildet.



Abbildung 5.44: Vergleich der simulierten Methanproduktion bei einer Grundlastfütterung mit Maissilage und flexiblen Fütterung mit Zuckerrüben ohne Nachgärer sowie mit den numerisch optimierten Reglerparametern und dem aus der Residuallast berechneten Methanbedarf für 30 Tage



Abbildung 5.45: Vergleich der simulierten Methanproduktion bei einer Grundlastfütterung mit Maissilage und flexiblen Fütterung mit Zuckerrüben ohne Nachgärer sowie mit den numerisch optimierten Reglerparametern und dem aus der Residuallast berechneten Methanbedarf für ein Jahr

Da diese Reglerparameter zu einer fehlenden Abdeckung des Bedarfes führen, aber eine höhere Produktion durch eine weitere Verstärkung des P-Anteils möglich ist, wurde die Verstärkung manuell schrittweise auf einen Wert von $K_P = 0.2384$ (verdoppelter K_P -Wert) erhöht, um so in etwa die gesamte Deckung des Bedarfes sicherzustellen. Der K_I -Wert blieb unverändert. Die damit simulierte Methanproduktion und Fütterung sind in den **Abbildungen 5.46** bzw. **5.47** aufgeführt.



Abbildung 5.46: Vergleich der simulierten Methanproduktion bei einer Grundlastfütterung mit Maissilage und flexiblen Fütterung mit Zuckerrüben ohne Nachgärer sowie mit den manuell eingestellten Reglerparametern und dem aus der Residuallast berechneten Methanbedarf für 30 Tage



Abbildung 5.47: Vergleich der simulierten Methanproduktion bei einer Grundlastfütterung mit Maissilage und flexiblen Fütterung mit Zuckerrüben ohne Nachgärer sowie mit den manuell eingestellten Reglerparametern und dem aus der Residuallast berechneten Methanbedarf für ein Jahr

5.5.3.4 Grundlastfütterung mit Maissilage und flexible Fütterung mit Zuckerrüben und einem Nachgärer

Die zuvor numerisch optimierten Reglerparameter des Szenarios ohne Nachgärer wurden auch für dieses Szenario mit einem Nachgärer angewandt. Die simulierte Methanproduktion und Fütterung sind den **Abbildungen 5.48** und **5.49** zu entnehmen. Die weitere numerische Anpassung der Reglerparameter ergab keine signifikante Verbesserung des Regelergebnisses. Daher werden diese Ergebnisse nicht gezeigt. Eine Erhöhung von K_P kann auch hier zu einer höheren Deckung des Methanbedarfes führen. Dies hat jedoch auch häufigere Überproduktionen zur Folge.



Abbildung 5.48: Vergleich der simulierten Methanproduktion bei einer Grundlastfütterung mit Maissilage und flexiblen Fütterung mit Zuckerrüben mit Nachgärer sowie mit den numerisch optimierten Reglerparametern und dem aus der Residuallast berechneten Methanbedarf für 30 Tage



Abbildung 5.49: Vergleich der simulierten Methanproduktion bei einer Grundlastfütterung mit Maissilage und flexiblen Fütterung mit Zuckerrüben mit Nachgärer sowie mit den numerisch optimierten Reglerparametern und dem aus der Residuallast berechneten Methanbedarf für ein Jahr

5.5.3.5 Vergleich der Betriebsszenarien

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der zuvor beschriebenen Betriebsszenarien anhand ausgewählter Parameter gegenübergestellt und diskutiert.

Die **Tabellen 5.5** und **5.6** zeigen einen Vergleich der untersuchten Betriebsszenarien. Erstere enthält die mengen- und zeitbasierten Unter- und Überproduktionen der einzelnen Szenarien. Dabei bezieht sich der Begriff *mengenbasiert* auf die Methanmenge der Über- bzw. Unterproduktionen und der Begriff *zeitbasiert* auf die zeitliche Dauer der Über- bzw. Unterproduktionen. Eine Überproduktion (bzw. Unterproduktion) liegt vor, wenn die simulierte Methanproduktion den Methanbedarf übersteigt (bzw. unterschreitet). Die Differenz beider Mengen zeigt, ob die Unterproduktionen durch die Überproduktionen beispielsweise durch einen Zwischenspeicher ausgeglichen werden können. Die Summe gibt hingegen Aufschluss darüber, inwieweit sich die beiden Kurvenverläufe von Simulation und Methanbedarf decken. Je geringer die Summe ist, desto genauer decken sich beide Kurvenverläufe. In der zweiten Tabelle sind zusätzlich der durchschnittlich erzielte Methangehalt, der pH-Wert und die organische Raumbelastung über den Zeitraum eines Jahres aufgeführt.

Samania	Regler-	Mengenbasiert ^a $[m^3]$ Ze					${f Zeitbasiert}^b \ [\%]$	
Szenario	parameter	UP	ÜP	Differenz	Summe	UP	ÜP	
				=ÜP-UP	=ÜP $+$ UP			
Flexible Fütterung mit Maissilage ohne Nachgärer	Numerisch optimiert	1209963	16102600	14892637	17312562	17,41	82,58	
Flexible Fütterung mit Maissilage mit Nachgärer	Werte des Szenarios ohne Nachgärer	954089	16458806	15504717	17412896	15,23	84,76	
Grundlast- fütterung mit Maissilage und flexible Fütterung mit Zuckerrüben ohne Nachgärer	Numerisch optimiert	3705525	3673567	-31958	7379092	53,98	46,01	
	Numerisch optimiert mit verdop- peltem K_P	3676581	4261529	584949	7938110	49,65	50,34	
Grundlast- fütterung mit Maissilage und flexible Fütterung mit Zuckerrüben mit Nachgärer	Werte des Szenarios ohne Nachgärer	3748571	4049237	300666	7797809	56,80	43,19	

Tabelle 5.5: Deckung des Methanbedarfes durch die verschiedenen Betriebsszenarien

 $^a\mathrm{Bezogen}$ auf die Methanmenge

 $^b\mathrm{Bezogen}$ auf die zeitliche Dauer, zu der eine Über- bzw. Unterproduktion vorliegt

UP: Unterproduktion (Simulierte Methanproduktion < Methanbedarf)

ÜP: Überproduktion (Simulierte Methanproduktion > Methanbedarf)

Szenario	Regler- parameter	\mathbf{CH}_4 [%]	pH-Wert des Hauptfermenters [-]	Org. Raum- belastung $[kg_{oTS} m^{-3} d^{-1}]$
Flexible Fütterung mit Maissilage ohne Nachgärer	Numerisch optimiert	54,37	7,35	4,79
Flexible Fütterung mit Maissilage mit Nachgärer	Werte des Szenarios ohne Nachgärer	57,36	7,35	4,18
Grundlast- fütterung mit	Numerisch optimiert	54,67	7,24	2,75
Maissilage und flexible Fütterung mit Zuckerrüben ohne Nachgärer	Numerisch optimiert mit verdop- peltem K_P	54,64	7,23	2,83
Grundlast- fütterung mit Maissilage und flexible Fütterung mit Zuckerrüben mit Nachgärer	Werte des Szenarios ohne Nachgärer	61,28	7,29	2,06

Tabelle 5.6: Durchschnittliche Prozessparameter der verschiedenen Betriebsszenarien

Die Simulation einer flexiblen Fütterung mit Maissilage ohne Nachgärer zeigt, dass der langfristige Trend der Methanbedarfskurve nachgestellt werden kann. Die kurzfristigen Schwankungen, wie z. B. Intraday-Schwankungen oder die starke Abnahme über Nacht, können nicht erzeugt werden. Dies spiegelt die große Trägheit des Biogasprozesses wider, die vor allem bei einem alleinigen Einsatz von Maissilage ohne zusätzliche schnell abbaubare Substrate vorliegt. Die Produktionsmengen weisen im Vergleich zum Bedarf geringe Unterproduktionen auf, die sich durch die Überproduktionen ausgleichen lassen. Eine Zwischenspeicherung des Biogases mithilfe von Gasspeichern erscheint somit sinnvoll, um die Zeiten, in denen der Bedarf nicht gedeckt werden kann, durch vorherige Überproduktionen zu überbrücken. Denn zu 82,58 % der Zeit wird mehr Methan produziert, als benötigt wird. Bei sehr hohen Überproduktionen lassen sich diese jedoch nicht mehr zwischenspeichern und müssen über eine Fackel verbrannt werden [Martens 2019]. Das führt zu Verlusten für den Biogasanlagenbetreiber. Dies könnte in diesem Szenario der Fall sein, da nach dem Ausgleich der Unterproduktionen immer noch ein Überschuss an Methangas von 86,02 % (bezogen auf die Summe der mengenbasierten Abweichungen: $\ddot{U}P + UP$) vorliegt.

Die Implementierung einer Füllstandsberechnung für einen Gasspeicher könnte zukünftig darüber Aufschluss geben, ob und wie viel Gas verbrannt werden müsste. Mauky et al. 2016 und Raeyatdoost et al. 2020 führten bereits eine modellbasierte Füllstandsberechnung durch und zeigten damit, dass die Gasspeicherkapazitäten durch eine flexible Fütterung im Vergleich zu einer kontinuierlichen Fermentation um mindestens 30 % gesenkt werden können. Der durchschnittliche Methananteil über ein Jahr bei der flexiblen Fütterung mit Maissilage ohne Nachgärer beträgt 54,37 %. Der pH-Wert liegt bei durchschnittlich 7,35. Beide Parameter spiegeln somit einen stabilen Prozess wider. Die durch den Regler berechnete Fütterungsmenge beträgt durchschnittlich 4,79 $\frac{kg_{oTS}}{m^3 \cdot d}$ und liegt somit weit unter der maximal eingesetzten organischen Raumbelastung der industriellen Anlage des Kooperationspartners von 7,64 $\frac{kg_{oTS}}{m^3 \cdot d}$. Der Fütterungsplan ähnelt jedoch dem Regelergebnis eines unstetigen On-/Off- bzw. Zweipunktreglers [Zacher 2000], da entweder kein Substrat oder die maximal mögliche Fütterungsmenge zugeführt wird. Zum einen wird dies durch den sehr hohen K_P -Wert verursacht. Zum anderen deutet es darauf hin, dass die Leistung der Anlage nicht ausreicht, um den Bedarf zu decken. Eine Reduktion von K_P oder eine weitere skalierte Reduktion der Bedarfskurve würde somit wieder zu einem stetigen Verhalten des Reglers führen.

Das Szenario mit einer flexiblen Fütterung mit Maissilage und einem Nachgärer weist einen ähnlichen Verlauf der Methanproduktion auf wie das Szenario ohne Nachgärer. Lediglich die Höhe der Produktionsraten wird beeinflusst, da durch den Nachgärer das Restgaspotential des Gärrestes weiter ausgeschöpft wird. Daher besitzt dieses Szenario die geringste Menge an Unterproduktionen, bei denen der Bedarf die simulierte Produktion übersteigt. Auch der zeitliche Anteil, in dem Unterproduktionen vorliegen, ist mit 15,23 % am geringsten. Nach einem Ausgleich von Unter- und Überproduktionen verbleibt ein Überschuss von +89,04 % Methangas (bezogen auf die Summe der mengenbasierten Abweichungen: ÜP + UP). Dementsprechend ist auch die mengenbasierte Summe der Abweichungen von der Bedarfskurve am größten. Der Kurvenverlauf der Produktion stimmt daher nicht gut mit der Bedarfskurve überein. Der Fütterungsplan ähnelt dem des Szenarios ohne Nachgärer. Aufgrund der zusätzlichen Gasproduktion aus dem Nachgärer ist jedoch für die gleiche Gasproduktion ein geringerer Substrateinsatz erforderlich. Die organische Raumbelastung beträgt 4,18 $\frac{kg_{eTS}}{m^3 \cdot d}$. Auch die Methankonzentration ist mit 57,36 % angestiegen, da das Ausgasen im Nachgärer ohne zusätzliche Fütterung zu einer höheren Methankonzentration führt. Der durchschnittliche pH-Wert blieb unverändert.

Die Ergebnisse der Grundlastfütterung mit Maissilage und einer flexiblen Fütterung mit Zuckerrüben ohne Nachgärer sowie mit den numerisch optimierten Reglerparametern zeigen eine deutlich höhere Flexibilität der Methanproduktion als die Szenarien ohne Zuckerrüben. Der Verlauf der Bedarfskurve wird sehr gut nachgestellt. Auch die kurzfristigen täglichen Schwankungen werden simuliert. Die Ergebnisse veranschaulichen die Vorteile der schnell abbaubaren Zuckerrüben. Des Weiteren ist der Effekt der Grundlastfütterung zu erkennen, da ein minimales Grundniveau der Produktionsrate erzielt und somit auch das kurzfristige Erreichen von Produktionsspitzen erleichtert wird. In den ersten Tagen der Simulation deckt die Produktion jedoch noch nicht den Bedarf. Dies liegt daran, dass zu Beginn in dem Fermenter keine zuvor gefütterten Substrate mit einem Restgaspotential vorliegen. Die Simulation wird zwar mit Initialwerten für die Stoffgruppen des Inokulums gestartet, eventuell enthalten diese aber kein solch hohes Restgaspotential wie während der Simulation. Bezüglich der Produktionsmengen besitzt dieses Szenario die geringsten summierten Abweichungen von der Bedarfskurve. Ein Nachteil ist, dass sich 0,43 % der Unterproduktionen nicht durch die Überproduktionen decken lassen. Zeitlich betrachtet liegen auch nur zu 46,01 % Überproduktionen vor. Dafür zeigt die Stellgröße nun an, dass der Regler nicht mehr nur als ein On-/Off-Regler fungiert, sondern als ein stetiger Regler einen sehr flexiblen Fütterungsplan berechnet. Insgesamt ist die organische Raumbelastung mit 2,75 $\frac{kg_{oTS}}{m^{3}\cdot d}$ im Vergleich zu dem Szenario ohne Zuckerrüben stark gesunken. Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit dem Grundlastbetrieb und den sehr schnell abbaubaren Zuckerrüben weniger Substrat notwendig ist, um die Produktionsspitzen zu decken. Der Methangehalt ist mit 54,67 % sehr ähnlich. Der pH-Wert ist aufgrund der höheren Säureproduktion durch die Zuckerrüben minimal auf 7,24 gesunken.

Da zu Beginn der Simulation der Bedarf nicht vollständig gedeckt werden konnte, wurde das letzte Szenario zusätzlich mit einem verdoppelten K_P -Wert simuliert. Diese Einstellung führt dazu, dass auch die Peaks zu Beginn erreicht werden können. Es hat den weiteren Vorteil, dass die Unterproduktionen durch die Überproduktionen ausgeglichen werden können und ein zusätzlicher Überschuss von +7,37 % (bezogen auf die Summe der mengenbasierten Abweichungen: ÜP + UP) vorliegt. Zeitlich betrachtet liegen zu etwa jeweils 50 % Über- und Unterproduktionen vor. Die flexible Fütterung der Zuckerrüben hat entsprechend zugenommen (2,83 $\frac{kg_{oTS}}{m^3 \cdot d}$). Der Methangehalt (54,64 %) und der pH-Wert (pH 7,23) sind nahezu unverändert. Die Simulation einer Grundlastfütterung mit Maissilage, einer flexiblen Fütterung mit Zuckerrüben sowie einem Nachgärer bestätigt die zuvor gemachten Beobachtungen. Der Verlauf der Produktionsrate ähnelt dem des Szenarios ohne Nachgärer. Aufgrund des Nachgärers fällt die durchschnittliche Produktionsrate etwas höher aus, daher wird der Bedarf auch zu Beginn besser gedeckt. Insgesamt ergibt sich jedoch die größte Menge an Unterproduktionen. Trotzdem lässt sich diese über eine mögliche Zwischenspeicherung mit den Überproduktionen ausgleichen, sodass ein Überschuss von +3,86 % verbleibt. Der Fütterungsplan zeigt eine sehr flexible und stetige Regelung der Zugabe von Zuckerrüben. Durch die Zuschaltung des Nachgärers sinkt die organische Raumbelastung auf 2,06 $\frac{kg_{oTS}}{m^3 \cdot d}$. Der pH-Wert liegt mit 7,29 zwischen denen der anderen Szenarien. Darüber hinaus weist der Methangehalt mit 61,28 % die höchste Konzentration auf.

Bei allen Szenarien lässt zudem die Simulation über einen Zeitraum von einem Jahr eine stabile Biogasproduktion, unkritische Prozessparameter und eine stabile Regelung erkennen.

Abschließend zeigt das Szenario mit einer Grundlastfütterung mit Maissilage, einer flexiblen Fütterung mit Zuckerrüben und einem Nachgärer ein gutes Regelergebnis, bei dem die Abweichungen von der Bedarfskurve niedrig sind und zugleich die Unterproduktionen über eine Zwischenspeicherung der Überproduktionen ausgeglichen werden können. Die alleinige flexible Fütterung von Maissilage weist eine deutlich niedrigere Flexibilität der Methanproduktion auf, mit der nur die langfristigen Trends des Bedarfes, wie wöchentliche und saisonale Schwankungen, abgebildet werden können. Erst die Kombination einer Grundlastfütterung mit einer flexiblen Fütterung eines schnell abbaubaren Substrates wie Zuckerrüben ermöglicht es, auch kurzfristige Trends, wie Tages- und Intraday-Schwankungen, abzudecken. Maurus et al. 2020 bestätigen, dass durch die Zugabe von Zuckerrüben eine flexible, bedarfsgerechte Biogasproduktion ermöglicht wird. Die Zuschaltung eines Nachgärers dient außerdem dazu, auch das Restgaspotential des Gärrestes auszuschöpfen und so zusätzlich den erforderlichen Substrateinsatz zu senken. Die Ergebnisse zeigen, dass der PI-Regler zwar funktioniert, allerdings ergibt sich keine ideale Regelung, da immer noch größere Abweichungen zwischen Methanbedarf und simulierter Produktion vorliegen. Voraussichtlich könnte die Wahl eines anderen Reglers ein besseres Regelergebnis erzielen:

 Bei dem PI-Regler handelt es sich um einen linearen Regler. Es wird also die Annahme getroffen, dass eine Erhöhung der Fütterungsrate auch zu einer proportionalen Erhöhung der Methanproduktion führt. Der anaerobe Vergärungsprozess stellt jedoch ein nicht-lineares System dar, bei dem eine höhere Fütterung nicht zwangsläufig zu einer höheren Methanproduktion führt. In Extremfällen kann es zu einer Überfütterung kommen, die eine Versäuerung und damit ein Umkippen des Prozesses bewirkt, sodass trotz höherer Fütterung kein oder kaum Biogas gebildet wird. Ein ebenfalls nicht-linearer Regler, wie beispielsweise ein MPC-Regler, würde solche Nicht-Linearitäten miteinbeziehen [Mauky et al. 2016]. Aus diesem Grund wurde die Linearität des Systems bzw. des Modells zuvor überprüft. In der Höhe der in den Simulationen angewandten Fütterungsmengen liegt ein lineares Verhalten des Systems vor, sodass diese Begründung ausgeschlossen werden kann. Zudem wurde die Fütterungsrate nach oben hin limitiert, um das Eintreten einer Überfütterung zu vermeiden. Dies führte jedoch dazu, dass der Regler zum Teil auf einen On-/Off-Regler reduziert wurde. Des Weiteren kann dies darauf hindeuten, dass die Leistung der simulierten Anlage nicht ausreicht, um den vorgegebenen Bedarf optimal zu decken.

2. Die starke Trägheit des Prozesses führt zu einer verzögerten Reaktion auf die Stellgrößenänderung. Diese Verzögerung wird auch an den Simulationsergebnissen deutlich. Die Verläufe zwischen dem Bedarf und der simulierten Produktion weisen, abhängig von dem eingesetzten Substrat und Betriebsszenario, einen Versatz von mindestens einer Stunde auf. Daher kann ein kurzfristig ansteigender Bedarf innerhalb weniger Minuten oder Stunden nicht unmittelbar gedeckt werden. Erfahrungsgemäß werden solche Regler bei Ansprechzeiten in einem Bereich von Mikro- oder Millisekunden eingesetzt, maximal aber in einem Minuten-Bereich. Ein PI-Regler ist von Natur aus reaktiv und wirkt auf eine Regelabweichung. Dies ist für einen schnellen Prozess akzeptabel, bei dem die Regelabweichung schnell korrigiert werden kann. In einem langsamen System, wie der anaeroben Vergärung, führt dies jedoch zu großen, anhaltenden Abweichungen vom Sollwert. Ein intelligenterer Regelalgorithmus würde proaktiv handeln, eine Prognose der zukünftigen Residuallast erstellen und entsprechend frühzeitig handeln. Diese Vorhersagen könnten mit einem MPC-Regler oder künstlichen neuronalen Netzwerk (ANN, Artificial Neural Network) unter Berücksichtigung einer Vielzahl von Daten (z. B. Wettervorhersagen mit Sonneneinstrahlung und Windgeschwindigkeiten) und zeitlichen Trends (z. B. Tages- und Wochentrends) erstellt werden und würden eine proaktive Regelung der Biogasanlage ermöglichen. Alternativ könnten für den PI-Regler Maßnahmen entwickelt werden, die der Trägheit entgegenwirken. Hierzu kommen beispielsweise eine Störgrößenaufschaltung (auch bezeichnet als Vorsteuerung oder Feedforward Control), Anti-Windup-Strategien oder Softsensoren in Frage [Raeyatdoost et al. 2020; Zacher 2000].

Die Literatur enthält nur wenige Veröffentlichungen, die sich mit der Regelung des Substrateinsatzes für eine flexible, bedarfsorientierte Biogasproduktion befassen. Gaida et al. 2017 beschreiben, dass sich die Regelung von Kläranlagen bereits durchgesetzt hat, aber für Biogasanlagen besteht noch weiterer Forschungsbedarf. Obwohl einige Arbeiten die Regelung von Biogasanlagen betrachten, nutzen sie die Reglerfunktion nur zur Ermittlung der optimalen Betriebsparameter für eine kontinuierliche Produktion. Die Regelung wird beispielsweise verwendet, um eine maximale Gasproduktion oder den niedrigsten Energieverbrauch zu erreichen. Daher gibt es keinen flexiblen, sondern einen konstanten Sollwert, wie beispielsweise eine bestimmte Gasproduktion oder einen bestimmten Energiebedarf. Alvarez-Ramirez et al. 2002 und Haugen et al. 2013 verwendeten dafür zwar einen PI-Regler, aber auch einfachere Modelle als das ADM1, wie z. B. das Hill-Modell. Wolf et al. 2009 führten ähnliche Untersuchungen durch, wandten aber bereits das komplexe ADM1 mit genetischen Algorithmen (GA) und Partikelschwarmoptimierung (PSO) an. Andere Autoren beschreiben den Einsatz eines P- bzw. PID-Reglers zur Optimierung der Wasserstoffkonzentration [Franke et al. 2008] oder der Temperatur des zugeführten Substrates [Antonelli et al. 2003; Martens 2019]. Daneben wurde auch die Fuzzy-Logik mehrfach zur Optimierung der Prozessstabilität eingesetzt [Argyropoulos 2013; Gehring et al. 2009]. Abu Qdais et al. 2010 maximierten den Methangehalt mithilfe eines künstlichen neuronalen Netzes (ANN). Auch ein MPC-Regler wurde bereits zur Optimierung der Wirtschaftlichkeit verwendet [Gaida 2014]. Simulationen zur nachfrageorientierten Stromproduktion sind ebenfalls in der Literatur verfügbar. Dabei handelt es sich jedoch nur um eine flexible Stromproduktion über verschiedene Betriebsszenarien von mehreren BHKW ohne Reglerfunktion, und nicht um eine flexible Biogasproduktion [Grim et al. 2015]. Martens 2019 passt zwar die Fütterung modellunterstützt an eine bedarfsgerechte Biogasproduktion an, jedoch kommt dabei keine Regelung zum Einsatz. Stattdessen wird bei einer Änderung der gewünschten Gasproduktion das zuvor kalibrierte Modell genutzt, um verschiedene hinterlegte Fütterungsstrategien zu simulieren und die am besten passende Strategie auszuwählen. Derzeit gibt es nur drei Ansätze, die die Regelung einer flexiblen Biogasproduktion über ein Fütterungsmanagement beschreiben. Wahmkow und Knape 2013 haben ein künstliches neuronales Netz (ANN) zur Regelung des Substrateinsatzes entwickelt. ANN sowie auch die Fuzzy-Logik erfordern aber im Vorfeld eine große Menge an Messdaten von der Biogasanlage mit hoher Genauigkeit, müssen aufwendig eingelernt werden und sind nicht allgemeingültig [Martens 2019; Wahmkow und Knape 2013]. Raevatdoost et al. 2020 verwenden dafür einen PI-Regler inklusive einer Füllstandsberechnung des Gasspeichers. Die Führungsgröße stellt dabei einen festgelegten Füllstand des Gasspeichers dar. Durch ein vorgegebenes Bedarfsprofil wird der Gasspeicher entleert und durch die Biogasproduktion zugleich wieder gefüllt. Im Gegensatz zu dieser Arbeit modifizierten Raeyatdoost et al. 2020 den PI-Regler. Ein Primary-Gain-Scheduling wurde eingesetzt, um die Nicht-Linearitäten des Prozesses miteinzubeziehen. Des Weiteren wurden ein Secondary-Gain-Scheduling sowie ein Softsensor verwendet, um die Prozessstabilität zu berechnen und die Stellgröße bei bestehenden Prozessinstabilitäten zu reduzieren. Eine Anti-Windup-Strategie wurde außerdem implementiert, um den durch die begrenzte Stellgröße auftretenden Windup-Effekt zu vermeiden. Der Windup-Effekt tritt auf, wenn die Stellgröße limitiert ist. Bei einer großen Regelabweichung wird der integrierte Fehler immer höher, obwohl die Stellgröße nicht weiter angepasst werden kann. Dies verursacht eine verzögerte Reaktion des Reglers. Durch diese Modifikationen konnte ein schnelleres Regelverhalten erzielt werden [Raevatdoost et al. 2020]. Der dritte Ansatz ist die Anwendung eines MPC-Reglers und eines modifizierten ADM1 [Mauky et al. 2016]. Im Vergleich zu dieser Arbeit wurde das ADM1 vereinfacht. Ein MPC-Regler ist hingegen wesentlich komplexer als ein PI-Regler und erfordert lange Rechenzeiten. Er besitzt aber den Vorteil, dass die Nicht-Linearitäten des Biogasprozesses berücksichtigt werden. Zusätzlich wirkt der MPC-Regler der Trägheit des Prozesses entgegen, da dieser bereits vor der Regelabweichung reagiert. Dementsprechend wurde so ein sehr gutes Regelergebnis erzielt. Auch die Validierung mit Messwerten einer flexiblen Fermentation zeigte eine sehr gute Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen [Mauky et al. 2016; Mauky 2018].

Für zukünftige Forschungen wäre es daher vielversprechend, das vollständige ADM1 mit einem MPC-Regler zu kombinieren, um zu überprüfen, ob damit ein noch besseres Regelergebnis und eine höhere Übereinstimmung mit den Messwerten erzielt werden kann oder ob das vereinfachte Modell ausreicht. Insgesamt bestätigen die Publikationen die Ergebnisse dieser Arbeit, dass eine Biogasanlage flexibel betrieben werden kann und dass ein Fütterungsmanagement über eine modellbasierte Regelung möglich ist. Wenn der Bedarf einige Stunden zuvor bekannt ist, sodass der Anlagenbetreiber frühzeitig in den Betrieb eingreifen kann, erscheint eine Steuerung einer Biogasanlage vielversprechend. Bei der Verwendung eines einfachen PI-Reglers stellt es eine große Herausforderung dar, regelungstechnisch den gesamten Bedarf zu decken, da der Blick in die Zukunft fehlt und der Prozess zu träge ist, um innerhalb kürzester Zeit eine geringe Regelabweichung zu erzielen. Unter diesen Umständen ist eine Kombination mit anderen Flexibilisierungskonzepten, wie Gasspeicherkonzepte und die Zugabe von sehr schnell abbaubaren Substraten ohne Lag-Phase, erforderlich. Dies sollte in den meisten Fällen möglich sein, da in der Regel bei allen Anlagen ein Gasspeicher vorhanden ist.

Bei der anschließenden Erzeugung von Strom aus Biogas können je nach Bedarf mehrere BHKW im Start-Stop-Betrieb oder eine flexible Einheit pro Anlage eingesetzt werden. Zurzeit wird an der flexiblen Stromerzeugung mittels BHKW geforscht. Da der Teillastbetrieb zu Effizienzverlusten führt, wird dieses Konzept oft kontrovers diskutiert [Fragaki et al. 2008]. Inzwischen gibt es aber Konzepte zur Erhöhung der Flexibilität von BHKW mit geringeren Wirkungsgradverlusten [Ivanova et al. 2016]. Es sollte berücksichtigt werden, dass auch andere zukünftige Konzepte zur bedarfsorientierten Produktion und Energiespeicherung zu erheblichen Effizienzverlusten führen. Ein Beispiel hierfür ist die Wasserstofferzeugung durch Elektrolyse, Zwischenspeicherung und einer anschließenden Rückverstromung von Wasserstoff [Hosseini und Wahid 2016; Kroniger und Madlener 2014]. Um die Eignung aller derzeit untersuchten Zukunftstechnologien zu prüfen, müsste eine umfassende Effizienzanalyse der Gesamtkonzepte durchgeführt werden. Neben der Verstromung von Biogas können flexible Biogasanlagen auch zur bedarfsgerechten Erzeugung von Biomethan, z. B. für die Biomethanmobilität, eingesetzt werden. Ein entsprechendes Szenario zur Deckung der diskontinuierlichen Betankungsvorgänge an einer Hoftankstelle zur dezentralen Kraftstoffversorgung wurde mit dem Modell dieser Arbeit ebenfalls simuliert und ergab vergleichbare Ergebnisse wie bei der Deckung der Residuallast [Peters 2019]. Dies stellt somit ein weiteres vielversprechendes Anwendungsfeld für bedarfsgerechte Biogasanlagen dar.

6 Schlussfolgerung

6.1 Zusammenfassung

Der vollständige Umstieg von fossilen auf erneuerbare Energien birgt große Herausforderungen. Durch den überwiegenden Anteil der fluktuierenden Energiequellen, Wind- und Solarkraft, werden Versorgungsengpässe auftreten. Um Strombedarf und -produktion auszugleichen und die Netzstabilität aufrechtzuerhalten, sind Energiespeichersysteme oder steuerbare erneuerbare Energien erforderlich. Flexible Biogasanlagen könnten hierbei als Schlüsseltechnologie fungieren.

Zur Flexibilisierung von Biogasanlagen bestehen zurzeit verschiedene Ansätze. Eine Möglichkeit stellt die bedarfsgerechte Biogasproduktion durch eine flexible Fütterung dar.

Das Ziel dieser Arbeit war es,

- A) Substrate, die eine hohe Abbaukinetik innerhalb der ersten Stunden der Fermentation besitzen, zu identifizieren,
- B) die Biogasproduktion und Prozessstabilität während verschiedener flexibler Fütterungsszenarien an einem Laborfermenter zu untersuchen,
- C) die flexiblen Fütterungsszenarien an einem Laborfermenter zu simulieren und mithilfe der Messwerte das Modell zu validieren,
- D) ein modellbasiertes Regelungskonzept für ein Fütterungsmanagement einer Biogasanlage zu entwickeln und verschiedene Betriebsszenarien im Industriemaßstab zur Abdeckung eines Residuallastprofils zu simulieren, um eine geeignete Betriebsweise identifizieren zu können.

Zu diesem Zweck wurden verschiedene Substrate auf ihre Biogasproduktion, Abbaukinetik und Zusammensetzung untersucht (Ziel A). Bei den Batch-Langzeit-Experimenten zeigten die Energiepflanzen Roggen und Maissilage die signifikant höchste Biogasausbeute. Die Zuckerrüben und Kartoffelschalen fielen durch ihre schnelle Abbaubarkeit innerhalb der ersten Tage auf. Des Weiteren wurden bei Mehrfachuntersuchungen ein großer Einfluss von Substratquelle und -aufbereitung sowie ein Hemmeffekt bei zu hohen Substratmengen (nicht-lineares Verhalten) festgestellt. Es zeigte sich, dass alle Substrate eine kurze Lag-Phase besitzen. Je nach Vorlaufzeit, innerhalb der die Biogasanlagenbetreiber Stromreserven zum Ausgleich von Schwankungen im Stromnetz bereitstellen können, kommen verschiedene Substrate für eine flexible Fütterung in Betracht. Anhand der durchgeführten Batch-Experimente wurde festgestellt, dass sich vor allem Kartoffelschalen, Roggen und ein Gemisch aus Sonnenblumenkernschalen und Putenmist eignen, um möglichst schnell innerhalb weniger Stunden Biogas zu produzieren. Die Reaktionszeit der untersuchten Substrate reicht jedoch nicht aus, um allein durch die flexible Fütterung eine kurzfristige Regelenergie innerhalb von einigen Minuten bereitzustellen. Sie kann nur durch die Nutzung von Biogasspeichern angeboten werden. Mithilfe der flexiblen Fütterung lässt sich jedoch im Intraday-Handel und Spotmarkt auf längerfristige Bedarfe reagieren.

Die flexiblen Fütterungsszenarien am Laborfermenter A (Ziel B) haben gezeigt, dass eine flexible Fütterung eine hohe Innertages- und Langzeitdynamik der Biogasproduktion ermöglicht, ohne dass sich diese negativ auf die Prozessstabilität auswirkt. Fütterungsphasen mit einer organischen Raumbelastung bis zu 7,00 $\frac{g_{oTS}}{l\cdot d}$ blieben stabil. Fütterungspausen über mehrere Tage führten zudem zu einem signifikanten Rückgang der Produktion ohne eine langfristige Beeinträchtigung der Biogasbildung. Im Vergleich zur kontinuierlichen Fermentation besaß das flexible Szenario eine um 4 % höhere durchschnittliche Biogasproduktion. Durch eine Kombination verschiedener Substrate mit unterschiedlichen Abbaukinetiken lässt sich die Flexibilität zusätzlich erhöhen. Alternativ kann durch die Verknüpfung einer Grundlastfütterung mit einer flexiblen Fütterung ein teilflexibler Betrieb ermöglicht werden. Darüber hinaus ließen die Fütterungsszenarien erkennen, dass die Biozönose eine hohe Anpassungsfähigkeit besitzt.

Mithilfe des ADM1xp-Modells wurden die durchgeführten Laborversuche simuliert (Ziel C). Die Kalibrierung der kinetischen Konstanten mithilfe der Batch-Experimente zeigte eine gute Übereinstimmung mit den Simulationen. Auch die Validierung über kontinuierliche Messwerte einer Industrieanlage war erfolgreich. Eine vergleichbare Validierung über kontinuierliche Messwerte der Laboranlage ergab jedoch keine gute Übereinstimmung, sodass die Konstanten anhand dieser Messwerte erneut kalibriert werden mussten. Dies zeigt, dass sämtliche Rahmenbedingungen, wie Substrateigenschaften und Durchmi-
schung, einen Einfluss auf die Qualität der Kalibrierung ausüben. Die Validierung des Modells mit den Labormesswerten der flexiblen Fütterungsszenarien ergab mit keinem der beiden Parametersätze eine sehr gute Übereinstimmung. Der Verlauf der Biogasproduktion wurde zwar oft ähnlich simuliert. Abgesehen von dem Szenario mit Maissilage und Zuckerrüben (Flex-MS-ZR) wurde die Biogasproduktion jedoch immer deutlich zu hoch berechnet. Demnach scheint das Modell unter Verwendung der ermittelten Parameter für die Simulation von flexiblen Fütterungen mit Maissilage im Labormaßstab nicht geeignet zu sein. Vor allem im flexiblen Betrieb stellt die Parameteridentifikation für das Modell eine große Herausforderung dar, da sich die Parameter zeitlich ständig ändern und keinen stationären Zustand erreichen. Hierbei erwiesen sich vor allem die Desintegrationskonstante k_{dis} und die Hydrolysekonstante der Kohlenhydrate $k_{hyd,ch}$ als sensitive Modellparameter.

Basierend auf dem ADM1xp-Modell und einem PI-Regler wurde ein Regelungskonzept für den Substrateinsatz in Biogasanlagen entworfen, das eine bedarfsgerechte Biogasproduktion erlaubt (Ziel D). Als Methanbedarf wurde ein Residuallastprofil der SWE verwendet, welches die typischen täglichen, wöchentlichen und saisonalen Trends aufweist. Mithilfe verschiedener Betriebsszenarien und einer Regelung der Fütterung wurde eine Abdeckung der Residuallast simuliert. Anhand verschiedener Optimierungsmethoden wurden die Reglerparameter eingestellt. Die numerische Optimierung erwies sich dabei nach einer Voreinstellung der Initialwerte der zu optimierenden Parameter als am besten geeignet. Für alle Szenarien konnte eine gute Übereinstimmung mit der Methanbedarfskurve erzielt werden. Das beste Regelergebnis wurde bei einer Grundlastfütterung mit Maissilage, einer flexiblen Fütterung mit Zuckerrüben und einem Nachgärer erreicht. Trotzdem wird auch dort der Methanbedarf nicht ideal gedeckt, da die starke Trägheit des Prozesses zu einer verzögerten Reaktion auf die Stellgrößenänderung führt. Durch eine Zwischenspeicherung der Überproduktionen könnten fehlende Produktionsmengen ausgeglichen werden. Neben dem Ausgleich von Strombedarf und -produktion bietet diese Betriebsart ökonomische Vorteile, da Substratmengen und Gasspeicherkapazitäten eingespart und die Einnahmen über eine Direktvermarktung erhöht werden können.

6.2 Ausblick

Die vorliegende Arbeit lieferte wesentliche Erkenntnisse im Rahmen der zu Beginn dargelegten Fragestellung. Allerdings führten die Ergebnisse zu weiteren Forschungsfragen, die zum Ende der Arbeit nicht ausreichend beantwortet werden konnten. Dieser Abschnitt beschreibt daher Themen, denen sich zukünftige Untersuchungen widmen sollten.

Um die Langzeitstabilität und Effekte im Industriebetrieb zu überprüfen, sollten zukünftig längerfristige Versuche an einer Industrieanlage durchgeführt werden. Messdaten einer industriellen, flexiblen Fütterung standen im Rahmen des Projektes nicht zur Verfügung. Eine solche Validierung sollte zukünftig erfolgen.

Weitere Untersuchungen sollten sich auch mit der Parameteridentifikation beschäftigen. Die Kalibrierung der Parameter für den flexiblen Betrieb erwies sich als äußerst schwierig. Für eine genauere Vorhersage bedarf es daher im ersten Schritt einer Verknüpfung des modellbasierten Regelungskonzeptes an einer Anlage mit Ansätzen einer adaptiven, kontinuierlichen Kalibrierung über Online-Messungen. Langfristig sollten die Online-Messungen so ausgeweitet und optimiert werden, dass ausgewählte Parameter kontinuierlich und sogar direkt (ohne Kalibrierung) ermittelt werden können. Eine solche Sensorik ist aber am Markt bislang nicht oder zumindest noch nicht vollständig ausgereift und an die Prozessbedingungen angepasst verfügbar, sodass hier weiterer Forschungsbedarf besteht.

Durch die Einbindung von zusätzlichen Modellerweiterungen, wie z. B. der Implementierung von weiteren Gaskomponenten wie Ammoniak, der Implementierung von Spurenelementen oder der Unterteilung des Substrates in schnell und langsam abbaubaren Bestandteilen, könnte die Vorhersagegenauigkeit weiter gesteigert werden.

Neben dem PI-Regler kommen viele weitere Regler in Betracht. Zur Einbeziehung der Nicht-Linearitäten und der Trägheit des anaeroben Prozesses sollte das Modell mit einem prädiktiven, nicht-linearen Regler, wie beispielsweise einem MPC-Regler, verbunden werden. Alternativ könnten für den PI-Regler Maßnahmen entwickelt werden, die der Trägheit entgegenwirken.

Mithilfe eines vorgeschalteten Vorhersagemodells für die Residuallast ließe sich zudem unter Berücksichtigung von Wetterdaten und zeitlichen Trends des Strombedarfes der aktuelle Methanbedarf berechnen und mit dem Fütterungsalgorithmus verknüpfen. Das verwendete Modell beschreibt den Prozess derzeit unter der Annahme einer idealen Homogenisierung von Inokulum und Substrat. Häufig kommt es jedoch zur Ausbildung von heterogenen Schichten. Zonen-Modelle zur Beschreibung voll durchmischter und nicht durchmischter Fermenterbereiche könnten in das vorhandene Modell integriert werden.

Des Weiteren könnte die Implementierung einer Füllstandsberechnung für einen Gasspeicher darüber Aufschluss geben, ob überschüssiges Gas zwischengespeichert werden kann oder verbrannt werden müsste.

Auch die Biozönose ist immer noch Gegenstand intensiver Forschungen. So ist das Verhalten der Bakterien bei flexiblen Fütterungen noch nicht in Gänze bekannt.

Für eine ganzheitliche Betrachtung sollten alle vor- und nachgelagerten Schritte, wie Substrat- und Gasaufbereitung sowie Verstromung, berücksichtigt werden. So wird eine gesamtökonomische und -ökologische Betrachtung möglich, um auch einen Vergleich mit anderen Konzepten der erneuerbaren Energien realisieren zu können.

Eine Anlage alleine wird zwar zukünftig nicht in der Lage sein, die gesamte Residuallast zu decken, dennoch stellt dieser Ansatz eine mögliche Variante dar, die Teil eines größeren Systems oder einer dezentralen Energieversorgung sein könnte. Nur durch die Kombination mehrerer Energiequellen und Flexibilisierungskonzepte wird es zukünftig möglich sein, die fossilen Energien vollständig durch regenerative Energien zu ersetzen. Derartige Kombinationsmöglichkeiten sollten an Industrieanlagen untersucht werden. Die Biogasanlage als Teil einer dezentralen Energieversorgung sollte zukünftig innerhalb von Testregionen erprobt werden und könnte somit auch gesellschaftlich eine höhere Akzeptanz erlangen. Letzteres wird auch durch den derzeit starken Wandel im Substrateinsatz von Energiepflanzen hin zu Rest- und Abfallstoffen gefördert.

Neben der Verstromung von Biogas sollte der Einsatz von flexiblen Biogasanlagen auch in weiteren Energiesektoren überprüft werden. Ein vielversprechendes Anwendungsfeld stellt die bedarfsgerechte Erzeugung von Biomethan, z. B. für die Biomethanmobilität, dar.

Literaturverzeichnis

- Abu Qdais, H., K. Bani Hani und N. Shatnawi (2010). "Modeling and optimization of biogas production from a waste digester using artificial neural network and genetic algorithm". In: *Resources, Conservation and Recycling* 54.6, S. 359–363. ISSN: 09213449. DOI: 10.1016/j.resconrec.2009.08.012.
- Adler, P., E. Billig, A. Brosowski, J. Daniel-Gromke, I. Falke, E. Fischer, J. Grope, U. Holzhammer, J. Postel, J. Schmutenhaus, K. Stecher, G. Szomszed, M. Trommler und W. Urban (2014). Leitfaden Biogasaufbereitung und -einspeisung. Hrsg. von Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. Gülzow-Prüzen, Deutschland. DOI: 10.2314/GBV: 868893196.
- AGEE-Stat (2019). Erneuerbare Energien in Deutschland Daten zur Entwicklung im Jahr 2018. Hrsg. von Arbeitsgruppe Erneuerbare Energien-Statistik am Umweltbundesamt. Dessau-Roßlau, Deutschland. URL: https://www.umweltbundesamt.de/sites/ default/files/medien/1410/publikationen/uba_hgp_eeinzahlen_2019_bf.pdf (besucht am 10.11.2019).
- Agentur für Erneuerbare Energien (2020). Wie funktioniert eine Biogasanlage? Grafik. Berlin, Deutschland. URL: www.unendlich-viel-energie.de/mediathek/grafiken/ wie-funktioniert-eine-biogasanlage (besucht am 27.03.2020).
- Alvarez-Ramirez, J., M. Meraz, O. Monroy und A. Velasco (2002). "Feedback control design for an anaerobic digestion process". In: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77.6, S. 725–734. DOI: 10.1002/jctb.609.
- Ammenberg, J. und R. Feiz (2017). "Assessment of feedstocks for biogas production, part II - Results for strategic decision making". In: *Resources, Conservation and Recycling* 122, S. 388–404. ISSN: 09213449. DOI: 10.1016/j.resconrec.2017.01.020.
- Amon, T., B. Amon, V. Kryvoruchko, W. Zollitsch, K. Mayer und L. Gruber (2007). "Biogas production from maize and dairy cattle manure - Influence of biomass composition on the methane yield". In: Agriculture, Ecosystems and Environment 118.1-4, S. 173–182. DOI: 10.1016/j.agee.2006.05.007.

- Amon, T., V. Kryvoruchko, A. Machmüller, V. Bodiroza, D. Milovanovic und B. Amon (2006). Optimierung der Methanausbeute aus Zuckerrüben, Silomais, Körnermais, Sonnenblumen, Ackerfutter, Getreide, Wirtschaftsdünger und Rohglyzerin unter den Standortbedingungen der Steiermark, Zwischenbericht. Hrsg. von Universität für Bodenkultur Wien. Wien, Österreich. URL: http://www.noest.or.at/intern/dokumente/098_ZB_Optimierung_Biogaserzeugung.pdf (besucht am 20.11.2019).
- Andrews, J. F. (1969). "Dynamic model of the anaerobic digestion model". In: Journal of the Sanitary Engineering Division, Proceedings of the American Society of Civil Engineers 95.1, S. 95–116.
- Andrews, J. F. und S. P. Graef (1971). "Dynamic modeling and simulation of the anaerobic digestion process". In: Anaerobic biological treatment processes. Hrsg. von F. G. Pohland. Bd. 105. Advances in chemistry series. Washington, D.C., USA: American Chemical Society, S. 126–162. ISBN: 0841201315. DOI: 10.1021/ba-1971-0105.ch008.
- ANDRITZ MeWa GmbH (2016). Mehr Gasertrag durch richtige Substrataufbereitung. Gechingen, Deutschland. URL: http://www.bio-qz.de/bioqz_neu.php (besucht am 23.11.2019).
- Angelidaki, I., L. Ellegaard und B. K. Ahring (1993). "A mathematical model for dynamic simulation of anaerobic digestion of complex substrates: focusing on ammonia inhibition". In: *Biotechnology and Bioengineering* 42.2, S. 159–166. ISSN: 0006-3592. DOI: 10.1002/bit.260420203.
- Angelidaki, I., L. Ellegaard und B. K. Ahring (1999). "A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas". In: *Biotechnology and Bioengineering* 63.3, S. 363–372. ISSN: 0006-3592. DOI: 10.1002/(SICI)1097-0290(19990505)63: 3<363::AID-BIT13>3.0.CO;2-Z.
- ANKOM[®] Technology (2020). ANKOM[®] RF Gas Production System. Macedon, New York, USA. URL: https://www.ankom.com/product-catalog/ankom-rf-gas-production-system (besucht am 11.02.2020).
- Antonelli, R., J. Harmand, J.-P. Steyer und A. Astolfi (2003). "Set-point regulation of an anaerobic digestion process with bounded output feedback". In: *IEEE Transactions on Control Systems Technology* 11.4, S. 495–504. ISSN: 1063-6536. DOI: 10.1109/TCST. 2003.813376.
- Appels, L., J. Baeyens, J. Degrève und R. Dewil (2008). "Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge". In: *Progress in Energy and Combustion Science* 34.6, S. 755–781. ISSN: 03601285. DOI: 10.1016/j.pecs.2008.06.002.

- Argyropoulos, A. (2013). "Soft sensor development and process control of anaerobic digestion". Dissertation. Exeter, England: Universität Exeter.
- Arzate, J. A. (2019). "Modeling and simulation of biogas production based on anaerobic digestion of energy crops and manure". Dissertation. Berlin, Deutschland: Technische Universität Berlin. DOI: 10.14279/DEPOSITONCE-8221.
- Arzate, J. A., M. Bournazou, M. Kirstein, P. Neubauer, S. Junne und B. Habermann (2015). "Modeling and parameter estimation of a biogas plant using maize silage in a two step model". In: *Engineering optimization IV*. Hrsg. von H. C. Rodrigues, J. Herskovits, C. M. Mota Soares, J. M. Guedes, A. L. Araújo, J. O. Folgado, F. Moleiro und J. A. Madeira. Bd. 1. London, England: CRC Press, S. 415–420. ISBN: 9781138027251. DOI: 10.1201/b17488-73.
- Arzate, J. A., M. Kirstein, F. C. Ertem, E. Kielhorn, H. Ramirez Malule, P. Neubauer, M. N. Cruz-Bournazou und S. Junne (2017). "Anaerobic digestion model (AM2) for the description of biogas processes at dynamic feedstock loading rates". In: *Chemie Ingenieur Technik* 89.5, S. 686–695. DOI: 10.1002/cite.201600176.
- Austinat, S. (2017). Hochleistungsdächer und "Traubenzucker für die Mikroben" Neue Konzepte zur flexiblen Biogasbereitstellung in der Erforschung. Hrsg. von Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. Gülzow-Prüzen, Deutschland. URL: https://www. fnr. de / presse / pressemitteilungen / archiv / archiv - nachricht / tx _ news / hochleistungsdaecher-und-traubenzucker-fuer-die-mikroben-neue-konzeptezur-flexiblen-biogasbereits/?tx_news_pi1%5Bcontroller%5D=News&tx_news_ pi1%5Baction%5D=detail&cHash=8ba1034c244abda16b0ff8e355052c18 (besucht am 23.11.2019).
- Barchmann, T., E. Mauky, M. Dotzauer, M. Stur, S. Weinrich, H. F. Jacobi, J. Liebetrau und M. Nelles (2016). "Expanding the flexibility of biogas plants - substrate management, schedule synthesis and economic assessment". In: *Landtechnik* 71.6, S. 233–251. DOI: 10.15150/lt.2016.3146.
- Baron, S. (1996). *Medical microbiology: General concepts study guide*. 4. Auflage. Galveston, Texas, USA: University of Texas Medical Branch at Galveston. ISBN: 9780963117229.
- Batstone, D. J., J. Keller, I. Angelidaki, S. V. Kalyuzhnyi, S. G. Pavlostathis, A. Rozzi, W. T. M. Sanders, H. Siegrist und V. A. Vavilin (2002). Anaerobic Digestion Model No. 1 - IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes. Scientific and Technical Report No. 13. London, England: IWA Publishing. ISBN: 9781900222785.

- Batstone, D. J., S. Tait und D. Starrenburg (2009). "Estimation of hydrolysis parameters in full-scale anerobic digesters". In: *Biotechnology and Bioengineering* 102.5, S. 1513– 1520. ISSN: 0006-3592. DOI: 10.1002/bit.22163.
- Beckschulte Verfahrenstechnik GmbH (2001). *Schüttguttabelle*. Köln, Deutschland. URL: http://www.bv-net.de/deutsch/080_service/08600_schuettguttabelle.htm (besucht am 11.02.2020).
- Besgen, S. (2006). "Energie- und Stoffumsetzung in Biogasanlagen Ergebnisse messtechnischer Untersuchungen an landwirtschaftlichen Biogasanlagen im Rheinland". Dissertation. Bonn, Deutschland: Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.
- Biernacki, P. (2014). "Model based sustainable production of biomethane". Dissertation. Oldenburg, Deutschland: Universität Oldenburg.
- Biernacki, P., S. Steinigeweg, A. Borchert und F. Uhlenhut (2013a). "Application of Anaerobic Digestion Model No. 1 for describing anaerobic digestion of grass, maize, green weed silage, and industrial glycerine". In: *Bioresource Technology* 127, S. 188–194. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.09.128.
- Biernacki, P., S. Steinigeweg, A. Borchert, F. Uhlenhut und A. Brehm (2013b). "Application of Anaerobic Digestion Model No. 1 for describing an existing biogas power plant".
 In: *Biomass and Bioenergy* 59, S. 441–447. ISSN: 09619534. DOI: 10.1016/j.biombioe. 2013.08.034.
- Borchert, A., M. Grottker, S. Steinigeweg, W. Lindenthal, F. Uhlenhut, M. von Grafenstein und K. Wellbrock (2016). Implementierung einer modellgestützten Prozessführung zur Minimierung des Fremdenergieanteils von kommunalen Abwasserreinigungsanlagen, Abschlussbericht. DBU-Projekt AZ 27122/01 bis 04. Hrsg. von Hochschule Emden/Leer und Fachhochschule Lübeck. Emden/Lübeck, Deutschland.
- Börner, M., T. Hagemeier, G. Ganzer, M. Peglow und E. Tsotsas (2014). "Experimental spray zone characterization in top-spray fluidized bed granulation". In: *Chemical Engi*neering Science 116, S. 317–330. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/j.ces.2014.05.007.
- Boyle, W. C. (1977). "Energy recovery from sanitary landfills A review". In: *Microbial energy conversion*. Hrsg. von H. G. Schlegel und J. Barnea. Oxford, England: Pergamon, S. 119–138. ISBN: 9780080217918. DOI: 10.1016/B978-0-08-021791-8.50019-6.
- Buswell, A. M. und W. D. Hatfield (1936). Anaerobic fermentations. Urbana, Illinois, USA: State of Illinois Department of Registration and Education, Division of the State Water Survey.
- Casciatori, F. P., A. Bück, J. C. Thoméo und E. Tsotsas (2016). "Two-phase and twodimensional model describing heat and water transfer during solid-state fermentation

within a packed-bed bioreactor". In: *Chemical Engineering Journal* 287, S. 103–116. ISSN: 13858947. DOI: 10.1016/j.cej.2015.10.108.

- Cohen, J. (1988). *Statistical power analysis for the behavioral sciences.* 2. Auflage. Hillsdale, New Jersey, USA: Lawrence Erlbaum Associates. ISBN: 1134742770.
- Comino, E., M. Rosso und V. Riggio (2010). "Investigation of increasing organic loading rate in the co-digestion of energy crops and cow manure mix". In: *Bioresource Technology* 101.9, S. 3013–3019. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.12.025.
- Conklin, A., H. D. Stensel und J. Ferguson (2006). "Growth kinetics and competition between Methanosarcina and Methanosaeta in mesophilic anaerobic digestion". In: Water Environment Research: Journal of the Water Environment Federation 78.5, S. 486–496. DOI: 10.2175/106143006x95393.
- Cornell, M., C. J. Banks und S. Heaven (2012). "Effect of increasing the organic loading rate on the co-digestion and mono-digestion of cattle slurry and maize". In: *Water Science and Technology* 66.11, S. 2336–2342. ISSN: 0273-1223. DOI: 10.2166/wst. 2012.459.
- Costello, D. J., P. F. Greenfield und P. L. Lee (1991). "Dynamic modelling of a single-stage high-rate anaerobic reactor I. Model derivation". In: *Water Research* 25.7, S. 847–858. DOI: 10.1016/0043-1354(91)90166-N.
- Dahlhoff, A. (2007). "Auswirkungen einer erhöhten Faulraumbelastung auf die Prozessbiologie bei der Vergärung nachwachsender Rohstoffe in landwirtschaftlichen Biogasanlagen: Untersuchung unter besonderer Berücksichtigung der aktuellen Situation der Biogasproduktion in Nordrhein Westfalen". Dissertation. Göttingen, Deutschland: Georg-August-Universität Göttingen.
- Dany, C. (2015). "Je kurzfristiger, desto besser". In: Sonne Wind und Wärme 11+12, S. 77-79. URL: http://www.biopower2gas.de/fileadmin/redaktion/biopower2gas/ Mediathek/SWW_11-1215_077-079_Bioenergie_Flexibilisierung.pdf (besucht am 23.11.2019).
- DBFZ (2019a). ACidestion Modifizierte VFA (Fettsäure)-Silierung zur Steuerung einer bedarfsorientierten Biogasproduktion: FKZ-Nr. 03KB084. Hrsg. von Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH. Leipzig, Deutschland. URL: https://www. energetische-biomassenutzung.de/projekte-partner/details/project/show/ Project/acidestion-436/ (besucht am 23.11.2019).
- DBFZ (2019b). FlexFeed Flexibilisierte Fütterung in Biogasprozessen mit Modell-basierter Prozesserkennung im Praxismaßstab: FKZ-Nr. 03KB101. Hrsg. von Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH. Leipzig, Deutschland. URL: https://www.

energetische-biomassenutzung.de/projekte-partner/details/project/show/ Project/flexfeed-456/ (besucht am 23.11.2019).

- de Vrieze, J., W. Verstraete und N. Boon (2013). "Repeated pulse feeding induces functional stability in anaerobic digestion". In: *Microbial Biotechnology* 6.4, S. 414–424. DOI: 10.1111/1751-7915.12025.
- Demirel, B., N. Pinar Göl und T. Tüzün Onay (2013). "Evaluation of heavy metal content in digestate from batch anaerobic co-digestion of sunflower hulls and poultry manure". In: Journal of Material Cycles and Waste Management 15.2, S. 242–246. ISSN: 1438-4957. DOI: 10.1007/s10163-012-0107-4.
- Deublein, D. und A. Steinhauser (2011). *Biogas from waste and renewable resources: An introduction.* 2. Auflage. Weinheim, Deutschland: Wiley-VCH. ISBN: 9783527327980.
- Dewil, R., J. Lauwers, L. Appels, G. Gins, J. Degrève und J. van Impe (2011). "Anaerobic digestion of biomass and waste: current trends in mathematical modeling". In: *IFAC Proceedings Volumes* 44.1, S. 5024–5033. ISSN: 14746670. DOI: 10.3182/20110828-6-IT-1002.03208.
- DIN 1343 (1990). Reference conditions, normal conditions, normal volume; concepts and values. Berlin, Deutschland: Beuth Verlag GmbH. DOI: 10.31030/2333155.
- DIN 38414-S8 (1985). German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; sludge and sediments (group S); determination of the amenability to anaerobic digestion (S 8). Berlin, Deutschland: Beuth Verlag GmbH. DOI: 10.31030/1210251.
- DIN 51850 (1980). Gross and net calorific value of pure gaseous fuels. Berlin, Deutschland: Beuth Verlag GmbH.
- Dochain, D. (2008). Bioprocess control. Control systems, robotics and manufacturing series. London, England und Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons. ISBN: 9781848210257. DOI: 10.1002/9780470611128.
- Dotzauer, M. und M. Lauer (2015). Modellbeispiele zur Flexibilisierung von Bestandsanlagen: Vortrag. Biogas-Fachtagung Thüringen. Schützhaus, Stadtroda, Deutschland. 11.06.2015. URL: https://www.openagrar.de/receive/dimport_mods_00000608 (besucht am 17.05.2020).
- Ehrhardt, G. (2015). Flexibilität durch Biogas: Präsentation. Hrsg. von Fachverband Biogas e. V. URL: http://www.bee-ev.de/fileadmin/Presse/Mitteilungen/ HM2015_Fachverband_Biogas_Flexibilit%C3%A4t_durch_Biogas.pdf (besucht am 20.11.2019).

- Fachverband Biogas e.V. (2019). Branchenzahlen 2018 und Prognose der Branchenentwicklung 2019. Freising, Deutschland. URL: https://www.biogas.org/edcom/webfvb. nsf/id/de_branchenzahlen (besucht am 26.03.2020).
- FNR (2012). Guide to Biogas: From production to use. Hrsg. von Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. Gülzow-Prüzen, Deutschland. URL: https://mediathek.fnr. de/media/downloadable/files/samples/g/u/guide_biogas_engl_2012.pdf (besucht am 23.11.2019).
- FNR (2016). Leitfaden Biogas: Von der Gewinnung zur Nutzung. 7. Auflage. Bioenergie. Gülzow-Prüzen, Deutschland. ISBN: 3000143335.
- FNR (2018). Flexibilisierung von Biogasanlagen. Hrsg. von Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. Gülzow-Prüzen, Deutschland. URL: https://fnr.de/fileadmin/ allge-mein/pdf/broschueren/Broschuere_Flexibilisierung_Biogas_Web.pdf (besucht am 20.11.2019).
- Fragaki, A., A. N. Andersen und D. Toke (2008). "Exploration of economical sizing of gas engine and thermal store for combined heat and power plants in the UK". In: *Energy* 33.11, S. 1659–1670. ISSN: 03605442. DOI: 10.1016/j.energy.2008.05.011.
- Franke, M., A. Weger und M. Faulstich (2008). "Prozessregelung von Vergärungsanlagen mit Hilfe des Parameters Wasserstoff". In: Gülzower Fachgespräche "Messen-Steuern-Regeln in der Biogaserzeugung". Hrsg. von Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. Bd. 27, S. 121–145.
- Fritz, T. (2008). "Entwicklung, Implementierung und Validierung eines praxisnahen Verfahrens zur Bestimmung von Biogas- bzw. Methanerträgen". Dissertation. Rostock, Deutschland: Universität Rostock.
- Funke, S. (2016). Biogasanlagen optimal flexibilisieren. Hrsg. von VDE Verlag GmbH und Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH. URL: https://www. sonnewindwaerme.de/bioenergie/biogasanlagen-optimal-flexibilisieren (besucht am 23.11.2019).
- FuttMProbV (2000). Verordnung über Probenahmeverfahren und Analysemethoden für die amtliche Futtermittelüberwachung (Futtermittel-Probenahme- und -Analyse-Verordnung). Neugefasst durch B. v. 15.03.2000 BGBl. I S. 226; aufgehoben durch Artikel 3 V. v. 16.07.2012 BGBl. I S. 1535.
- Gaida, D. (2014). Dynamic real-time substrate feed optimization of anaerobic co-digestion plants. Dissertation. Leiden, Niederlande: Universität Leiden. ISBN: 9462592888.

- Gaida, D., C. Wolf und M. Bongards (2017). "Feed control of anaerobic digestion processes for renewable energy production: A review". In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 68, S. 869–875. ISSN: 13640321. DOI: 10.1016/j.rser.2016.06.096.
- Gao, H., X. Chen, J. Wei, Y. Zhang, L. Zhang, J. Chang und M. L. Thompson (2016). "Decomposition dynamics and changes in chemical composition of wheat straw residue under anaerobic and aerobic conditions". In: *PLOS ONE* 11.7, S. 1–17. DOI: 10.1371/ journal.pone.0158172.
- Gehring, T., M. Lübken und M. Wichern (2009). Einsatz von mathematischen Prozessmodellen zur Optimierung, Stabilisierung und Regelung des anaeroben Abbauprozesses von pflanzlicher Biomasse: Verbundprojekt: Grundlagen der Biogasgewinnung aus pflanzlicher Biomasse: Schlussbericht. Hrsg. von Technische Universität München. München, Deutschland. DOI: 10.2314/GBV:613204417.
- Gossett, J. M. und R. L. Belser (1982). "Anaerobic digestion of waste activated sludge".In: Journal of the Environmental Engineering Division 108.6, S. 1101–1120.
- Graef, S. P. und J. F. Andrews (1974). "Stability and control of anaerobic digestion". In: Journal of the Water Pollution Control Federation 46.4, S. 666–683.
- Grim, J., D. Nilsson, P.-A. Hansson und A. Nordberg (2015). "Demand-orientated power production from biogas: modeling and simulations under Swedish conditions". In: *Ener*gy and Fuels 29.7, S. 4066–4075. DOI: 10.1021/ef502778u.
- Hahn, H. (2015). Schlussbericht zum Verbundvorhaben: Regelung der Gasproduktion von Biogasanlagen (ReBi); Teilvorhaben 1: Verfahrenstechnische und energiewirtschaftliche Analyse und Bewertung. Hrsg. von Fraunhofer-Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik. URL: http://www.fnr-server.de/ftp/pdf/berichte/22400611.pdf (besucht am 20.11.2019).
- Hahn, H., B. Krautkremer, K. Hartmann und M. Wachendorf (2014). "Review of concepts for a demand-driven biogas supply for flexible power generation". In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 29, S. 383–393. ISSN: 13640321. DOI: 10.1016/j.rser. 2013.08.085.
- Hahn, H. und A. Möhring (2016). Konzepte der bedarfsorientierten Biogasbereitstellung für einen flexiblen Verstromungsbetrieb Gasspeicherung vs. alternativer Verfahren: Präsentation. Hrsg. von Fraunhofer Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik. ALB Biogastagung "Voraussetzung und Chancen eines flexiblen Biogasbetriebs". Bad Hersfeld, Deutschland. 10.02.2016. URL: http://www.alb-hessen.de/downloads/Hahn.pdf (besucht am 23.11.2019).

- Hahn, H., F. Schünemeyer und L. Vogel (2019). UBEDB: Upgrading von Bestandsbiogasanlagen hin zu flexiblen Energieerzeugern durch eine bedarfsorientierte Dynamisierung der Biogasproduktion. Hrsg. von Fraunhofer Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik. URL: https://www.iee.fraunhofer.de/de/projekte/suche/laufende/ ubedb.html (besucht am 23.11.2019).
- Hammer, G., T. Lübcke, R. Kettner, M. R. Pillarella, H. Recknagel, A. Commichau, H.-J. Neumann und B. Paczynska-Lahme (2000). "Natural Gas". In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Weinheim, Deutschland: Wiley-VCH. ISBN: 3527306730. DOI: 10.1002/14356007.a17_073.pub2.
- Haugen, F., R. Bakke und B. Lie (2013). "On-off and PI control of methane gas production of a pilot anaerobic digestion reactor". In: *Modeling, Identification and Control* 34.3, S. 139–156. DOI: 10.4173/mic.2013.3.4.
- Heidrich, T. (2015). BioPower2Gas Demonstration und Vergleich von optimal leistungsregelbaren Biogastechnologien. Hrsg. von IdE Institut dezentrale Energietechnologien gGmbH. URL: http://www.biopower2gas.de/fileadmin/redaktion/biopower2gas/ Mediathek/BioPower2Gas_Kurzflyer.pdf (besucht am 05.06.2019).
- Heidrich, T., D. Filzek, P. Ritter, T. Heller, J. Klückers und S. Fries (2017). BioPower2Gas
 Vergleichende Simulation, Demonstration und Evaluation von optimal leistungsregelbaren Biogastechnologien. Hrsg. von IdE Institut dezentrale Energietechnologien gGmbH. DOI: 10.2314/GBV:890937737.
- Heiermann, M., M. Plöchl, B. Linke, H. Schelle und C. Herrmann (2009). "Biogas crops
 Part I: Specifications and suitability of field crops for anaerobic digestion". In: Agricultural Engineering International: the CIGR Ejournal 11, S. 1–17.
- Henze, M., W. Gujer, T. Mino und M. van Loosdrecht (2002). Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3. 2. Auflage. Bd. 9. Scientific and technical report. London, England: IWA Publishing. ISBN: 1900222248.
- Hill, D. T. (1982). "A comprehensive dynamic model for animal waste methanogenesis". In: *Transactions of the ASAE* 25.5, S. 1374–1380. DOI: 10.13031/2013.33730.
- Hill, D. T. und C. L. Barth (1977). "A dynamic model for simulation of animal waste digestion". In: *Journal of the Water Pollution Control Federation* 49.10, S. 2129–2143.
- Holzhammer, U., N. Gerhardt, M. Stelzer, E. Hauser und H. Guss (2017). SymBioSe. Beiträge zur Systemtransformation durch Erbringung von Systemdienstleistungen von biogen betriebenen Stromerzeugungsanlagen: Projektendbericht. Hrsg. von Fraunhofer Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik. URL: http://publica.fraunhofer. de/eprints/urn_nbn_de_0011-n-4424968.pdf (besucht am 22.05.2020).

- Holzhammer, U., B. Krautkremer, M. Jentsch und J. Kasten (2016). Beitrag von Biogas zu einer verlässlichen erneuerbaren Stromversorgung. Hrsg. von Fraunhofer-Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik und Fachverband Biogas e.V. URL: https:// www.iee.fraunhofer.de/content/dam/iee/energiesystemtechnik/de/Dokumente/ Studien-Reports/IWES_Gutachten_Beitrag_Biogas_zu_verlaesslicher_EE_ Stromversorgung_April2016.pdf (besucht am 20.11.2019).
- Holzhammer, U., B. Krautkremer, M. Stelzer und S. Schäfer-Stradowsky (2014). Optimale Konzepte für eine steuerbare und bedarfsorientierte Stromerzeugung aus Biogas und Biomethan: OptiKoBi2: "Erarbeitung optimierter Konzepte für die steuerbare und bedarfsorientierte Stromproduktion aus Biogas und Biomethan in Abhängigkeit der technischen und der rechtlichen Möglichkeiten unter Berücksichtigung der Kosten und der bereitstehenden Strommengen": Forschungsbericht: Bearbeitungszeitraum: 01.08.2011-30.06.2014. Hrsg. von Fraunhofer Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik. DOI: 10.2314/GBV:848324072.
- Holzhammer, U., D. Lavall und T. Krause (2013). "Gasspeicher bedarfsgerecht dimensionieren". In: Biogas Journal 3, S. 72–75.
- Hosseini, S. E. und M. A. Wahid (2016). "Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development". In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 57, S. 850–866. ISSN: 13640321. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.112.
- Hudde, J. und M. Orth (2015). Hydrolysecontainer flexible Anlagenkomponente zur Steigerung der Substratausnutzung in Biogasanlagen (HydroCon): Schlussbericht zum Verbundvorhaben. Hrsg. von STEROS GmbH, Innovations- und Bildungszentrum Hohen Luckow e.V. und Universität Rostock. DOI: 10.2314/GBV:871994399.
- Hutnân, M. (2016). "Maize silage as substrate for biogas production". In: Advances in silage production and utilization. Hrsg. von T. Da Silva und E. M. Santos. Rijeka, Kroatien: InTech, S. 173–196. ISBN: 9789535127772. DOI: 10.5772/64378.
- Hutnân, M., V. Špalková, I. Bodík, N. Kolesárová und M. Lazor (2010). "Biogas production from maize grains and maize silage". In: *Polish Journal of Environmental Studies* 19.2, S. 323–329. ISSN: 1230-1485.
- ifak e. V. Magdeburg (2013). SIMBA®: Version 6.6. Magdeburg, Deutschland.
- IKTS (2015). Prozesse, Komponenten und Systeme für den flexibilisierten Betrieb von Biogasanlagen unter Nutzung biogener Rest- und Abfallstoffe (PROKOSYS): Schlussbericht. Hrsg. von Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme, LMEn-

gineering GmbH, DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH und Weber Entec GmbH & Co. KG. DOI: 10.2314/GBV:866466789.

- Ivanova, P., A. Sauhats, O. Linkevics und M. Balodis (2016). "Combined heat and power plants towards efficient and flexible operation". In: Conference Proceedings of 16th International Conference on Environment and Electrical Engineering (EEEIC). Piscataway, New Jersey, USA: IEEE, S. 1–6. ISBN: 9781509023202. DOI: 10.1109/EEEIC. 2016.7555874.
- Jacobi, H. F. und M. Trommler (2014). Technische Möglichkeiten und Potenziale der flexiblen Strombereitstellung aus Biogas: Präsentation. Hrsg. von Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH. Tagung "Dezentrale flexible Strombereitstellung aus Biogas: Entwicklung, Möglichkeiten und Perspektiven". Berlin, Deutschland. 03.04.2014. URL: https://www.energetische-biomassenutzung.de/fileadmin/ user_upload/Downloads/Tagungen/Flex_2014/2_Jacobi_DBFZ_FlexBiogas_web. pdf (besucht am 22.05.2020).
- Jeroch, H., W. Drochner, O. Simon und S. Dänicke (2008). Ernährung landwirtschaftlicher Nutztiere: Ernährungsphysiologie, Futtermittelkunde, Fütterung; 198 Tabellen. 2. Auflage. Bd. 8180. UTB Agrarwissenschaften, Veterinärmedizin. Stuttgart, Deutschland: Ulmer. ISBN: 9783825281809.
- Junicke, H., B. Abbas, J. Oentoro, M. van Loosdrecht und R. Kleerebezem (2014). "Absolute quantification of individual biomass concentrations in a methanogenic coculture".
 In: AMB Express 4.35, S. 1–8. ISSN: 2191-0855. DOI: 10.1186/s13568-014-0035-x.
- Kampmann, K., S. Ratering, R. Geißler-Plaum, M. Schmidt, W. Zerr und S. Schnell (2014). "Changes of the microbial population structure in an overloaded fed-batch biogas reactor digesting maize silage". In: *Bioresource Technology* 174, S. 108–117. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.09.150.
- Klobasa, M., B. Lux, B. Pfluger, M. von Bonin, N. Gerhardt, V. Lerm, D. Nill, S. Schäfer-Stradowsky und U. Holzhammer (2016). *Monitoring der Direktvermarktung von Strom aus Erneuerbaren Energien. Quartalsbericht (06/2017).* Hrsg. von Fraunhofer Institut für System und Innovationsforschung, Fraunhofer Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik und Institut für Klimaschutz, Energie und Mobilität. URL: https: //www.erneuerbare-energien.de/EE/Redaktion/DE/Downloads/Berichte/ monitoring-direktvermarktung-strom-ee-quartalsbericht-06-2017.pdf?__ blob=publicationFile&v=3 (besucht am 22.05.2020).

- Koch, K., M. Lübken, T. Gehring, M. Wichern und H. Horn (2010). "Biogas from grass silage Measurements and modeling with ADM1". In: *Bioresource Technology* 101.21, S. 8158–8165. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.06.009.
- Kranert, M., S. Kusch, J. Huang und K. Fischer (2012). "Anaerobic digestion of waste". In: Waste to energy: Opportunities and challenges for developing and transition economies. Hrsg. von A. Karagiannidis. Green Energy and Technology. London, England: Springer Verlag London Limited, S. 107–135. ISBN: 9781447123057.
- Kremling, A., S. Fischer, K. Gadkar, F. J. Doyle, T. Sauter, E. Bullinger, F. Allgöwer und E. D. Gilles (2004). "A benchmark for methods in reverse engineering and model discrimination: problem formulation and solutions". In: *Genome research* 14.9, S. 1773– 1785. ISSN: 1088-9051. DOI: 10.1101/gr.1226004.
- Kristensen, E., S. I. Ahmed und A. H. Devol (1995). "Aerobic and anaerobic decomposition of organic matter in marine sediment: Which is fastest?" In: *Limnology and Oceanography* 40.8, S. 1430–1437. ISSN: 00243590. DOI: 10.4319/L0.1995.40.8.1430.
- Kroniger, D. und R. Madlener (2014). "Hydrogen storage for wind parks: A real options evaluation for an optimal investment in more flexibility". In: *Applied Energy* 136, S. 931–946. ISSN: 03062619. DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.04.041.
- KTBL (2017). Online Anwendung Wirtschaftlichkeitsrechner Biogas. Hrsg. von Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. Darmstadt, Deutschland. URL: https://daten.ktbl.de/biogas/substrate.do (besucht am 05.11.2018).
- Kurt, O., T. Götze und J. A. Schönrock (2014). "Das e-gas-Projekt am Biogasanlagenstandort in Werlte - Auswirkungen für die Strom- und Gasnetze der EWE NETZ GmbH". In: Das Gas- und Wasserfach. Ausgabe Gas, Erdgas 155.5, S. 304–309.
- Küster, F. W., A. Thiel, A. Ruland und U. Ruland (2011). Rechentafeln für die Chemische Analytik: Basiswissen für die Analytische Chemie. 107. Auflage. Berlin, Deutschland: De Gruyter. ISBN: 9783110229622. DOI: 10.1515/9783110229639.
- Laperrière, W., B. Barry, M. Torrijos, B. Pechiné, N. Bernet und J. P. Steyer (2017). "Optimal conditions for flexible methane production in a demand-based operation of biogas plants". In: *Bioresource Technology* 245, S. 698–705. DOI: 10.1016/j.biortech. 2017.09.013.
- Lauer, M., M. Dotzauer, C. Hennig, M. Lehmann, E. Nebel, J. Postel, N. Szarka und D. Thrän (2017). "Flexible power generation scenarios for biogas plants operated in Germany: Impacts on economic viability and GHG emissions". In: *International Journal* of Energy Research 41.1, S. 63–80. DOI: 10.1002/er.3592.

- Lindmark, J., E. Thorin, R. Bel Fdhila und E. Dahlquist (2014). "Effects of mixing on the result of anaerobic digestion: Review". In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 40, S. 1030–1047. ISSN: 13640321. DOI: 10.1016/j.rser.2014.07.182.
- Lindorfer, H., A. Corcoba, V. Vasilieva, R. Braun und R. Kirchmayr (2008). "Doubling the organic loading rate in the co-digestion of energy crops and manure - A full scale case study". In: *Bioresource Technology* 99.5, S. 1148–1156. DOI: 10.1016/j.biortech. 2007.02.033.
- Linke, B. und P. Mähnert (2008). "Kinetik der Biogasgewinnung". In: Gülzower Fachgespräche "Messen-Steuern-Regeln in der Biogaserzeugung". Hrsg. von Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. Bd. 27, S. 100–120.
- Linke, B., A. Rodríguez-Abalde, C. Jost und A. Krieg (2015). "Performance of a novel two-phase continuously fed leach bed reactor for demand-based biogas production from maize silage". In: *Bioresource Technology* 177, S. 34–40. DOI: 10.1016/j.biortech. 2014.11.070.
- Lossie, U. und P. Putz (2008). "Targeted control of biogas plants with the help of FOS/ TAC". In: Practice Report Laboratory Analysis Titration FOS/TAC, Hach Lange, S. 1– 4. URL: https://tr.hach.com/asset-get.download.jsa?id=25593611361 (besucht am 17.02.2020).
- Lübken, M., T. Gehring und M. Wichern (2010). "Microbiological fermentation of lignocellulosic biomass: current state and prospects of mathematical modeling". In: *Applied Microbiology and Biotechnology* 85.6, S. 1643–1652. DOI: 10.1007/s00253-009-2365-1.
- Lv, Z., A. F. Leite, H. Harms, H. H. Richnow, J. Liebetrau und M. Nikolausz (2014). "Influences of the substrate feeding regime on methanogenic activity in biogas reactors approached by molecular and stable isotope methods". In: *Anaerobe* 29, S. 91–99. ISSN: 1095-8274. DOI: 10.1016/j.anaerobe.2013.11.005.
- LWK (2005). *Futter und Fütterung Rinder: Handbuch*. Hrsg. von Landwirtschaftskammer Niedersachsen.
- Maharaj, B. C., M. R. Mattei, L. Frunzo, E. D. van Hullebusch und G. Esposito (2018). "ADM1 based mathematical model of trace element precipitation/dissolution in anaerobic digestion processes". In: *Bioresource technology* 267, S. 666–676. ISSN: 1873-2976. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.06.099.
- Manser, N. D., J. R. Mihelcic und S. J. Ergas (2015). "Semi-continuous mesophilic anaerobic digester performance under variations in solids retention time and feeding frequen-

cy". In: *Bioresource Technology* 190, S. 359-366. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.04. 111.

- Martens, T. (2019). Bedarfsgerechte Rohbiogasproduktion durch eine modellunterstützte Anpassung der Fütterungsstrategie. Dissertation. Technische Universität München. Bd. 349. Forschungsberichte IWB. München: utzverlag. ISBN: 9783831648153.
- Martens, T. und G. Reinhart (2019). Optimierte Biogasproduktion durch Mustererkennung. Hrsg. von Fraunhofer-Institut f
 ür Werkzeugmaschinen und Umformtechnik. URL: https://www.ibbnetzwerk-gmbh.com/fileadmin/Content/Foerderprogramme% 20und%20pdfs/Biogas_OptiMus_Flyer.pdf (besucht am 23.11.2019).
- Mauky, E. (2018). A model-based control concept for a demand-driven biogas production. Dissertation. Rostock, Deutschland: Universität Rostock. DOI: 10.18453/rosdok_ id00002443.
- Mauky, E., H. F. Jacobi, J. Liebetrau und M. Nelles (2015). "Flexible biogas production for demand-driven energy supply: feeding strategies and types of substrates". In: *Bioresource Technology* 178, S. 262–269. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.08.123.
- Mauky, E., S. Weinrich, H. F. Jacobi, H.-J. Nägele, J. Liebetrau und M. Nelles (2017). "Demand-driven biogas production by flexible feeding in full-scale: Process stability and flexibility potentials". In: *Anaerobe* 46, S. 86–95. ISSN: 1095-8274. DOI: 10.1016/ j.anaerobe.2017.03.010.
- Mauky, E., S. Weinrich, H.-J. Nägele, H. F. Jacobi, J. Liebetrau und M. Nelles (2016). "Model predictive control for demand-driven biogas production in full scale". In: *Chemical Engineering and Technology* 39.4, S. 652–664. DOI: 10.1002/ceat.201500412.
- Maurus, K., S. Ahmed und M. Kazda (2020). "Beneficial effects of intermittent feedstock management on biogas and methane production". In: *Bioresource Technology* 304, S. 123004. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.123004.
- McGrath, R. E. und G. J. Meyer (2006). "When effect sizes disagree: the case of r and d". In: *Psychological Methods* 11.4, S. 386–401. DOI: 10.1037/1082-989X.11.4.386.
- Morales-Polo, C., M. del Mar Cledera-Castro und B. Y. Moratilla Soria (2018). "Reviewing the anaerobic digestion of food waste: From waste generation and anaerobic process to its perspectives". In: *Applied Sciences* 8.10, S. 1804. DOI: 10.3390/app8101804.
- Mosey, F. E. (1983). "Mathematical modelling of the anaerobic digestion process: Regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose". In: *Water Science and Technology* 15.8-9, S. 209–232. ISSN: 0273-1223. DOI: 10.2166/wst. 1983.0168.

- Mulat, D. G., H. F. Jacobi, A. Feilberg, A. P. S. Adamsen, H. H. Richnow und M. Nikolausz (2016). "Changing feeding regimes to demonstrate flexible biogas production: Effects on process performance, microbial community structure, and methanogenesis pathways". In: *Applied and Environmental Microbiology* 82.2, S. 438–449. DOI: 10. 1128/AEM.02320-15.
- Nagao, N., N. Tajima, M. Kawai, C. Niwa, N. Kurosawa, T. Matsuyama, F. M. Yusoff und T. Toda (2012). "Maximum organic loading rate for the single-stage wet anaerobic digestion of food waste". In: *Bioresource Technology* 118, S. 210–218. DOI: 10.1016/ j.biortech.2012.05.045.
- natGAS (2017). "Flexibilisierung für Biogasanlagen: Nicht kleckern, klotzen!" In: natGAS Positionen 2, S. 1-6. URL: https://www.natgas.de/getmedia/ec535a05-7974-424d-8252-8f7be5be1da6/Ertragspotenziale-natGAS.PDF (besucht am 10.11.2019).
- Naumann, C. und R. Bassler (1993). Die chemische Untersuchung von Futtermitteln. Bd. 3. Methodenbuch. Darmstadt, Deutschland: VDLUFA-Verlag. ISBN: 9783941273146.
- Nelder, J. A. und R. Mead (1965). "A simplex method for function minimization". In: *The Computer Journal* 7.4, S. 308–313. ISSN: 0010-4620. DOI: 10.1093/comjnl/7.4.308.
- Neumann, L., M. Stubbe und N. Rilling (2014). "Biologische Methanisierung von flukturierendem Wind- und Solarstrom". In: Das Gas- und Wasserfach. Ausgabe Gas, Erdgas 155.3, S. 156–160.
- Nghiem, L. D., P. Manassa, M. Dawson und S. K. Fitzgerald (2014). "Oxidation reduction potential as a parameter to regulate micro-oxygen injection into anaerobic digester for reducing hydrogen sulphide concentration in biogas". In: *Bioresource Technology* 173, S. 443–447. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.09.052.
- Nguyen, H. H. (2014). "Modelling of food waste digestion using ADM1 integrated with Aspen Plus". Dissertation. Southampton, England: Universität Southampton.
- Nkemka, V. N. und M. Murto (2013). "Two-stage anaerobic dry digestion of blue mussel and reed". In: *Renewable Energy* 50, S. 359–364. ISSN: 09601481. DOI: 10.1016/j.renene.2012.06.041.
- Ohl, S. (2011). "Ermittlung der Biogas- und Methanausbeute ausgewählter Nawaro". Dissertation. Kiel, Deutschland: Christian-Albrechts-Universität Kiel.
- Ortwein, A., A. Krautz und N. Szarka (2014). *Einsatz von Biomasse zur bedarfsgerechten Energieerzeugung: Endbericht.* Bd. 32. Schriftenreihe nachwachsende Rohstoffe. Gülzow-Prüzen, Deutschland: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. ISBN: 9783942147163.
- Paul, N. (2013). Neues Power-to-Gas-Verfahren: Elektrolyse direkt in der Biogasanlage. Hrsg. von Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. Gülzow-Prüzen, Deutsch-

land. URL: https://www.fnr.de/presse/pressemitteilungen/archiv/archivnachricht/tx_news/neues-power-to-gas-verfahren-elektrolyse-direktin-der-biogasanlage/?tx_news_pi1%5Bcontroller%5D=News&tx_news_pi1% 5Baction%5D=detail&cHash=1c735bf29e7aeb9e84e67e1b1fbeebef (besucht am 23.11.2019).

- Paul, N. (2015). "Flexibel wärmegeführt in die Zukunft". In: Biogas Journal 6, S. 86-87.
- Pavlostathis, S. G. und J. M. Gossett (1986). "A kinetic model for anaerobic digestion of biological sludge". In: *Biotechnology and Bioengineering* 28.10, S. 1519–1530. ISSN: 0006-3592. DOI: 10.1002/bit.260281010.
- Pearson, K. (1896). "VII. Mathematical contributions to the theory of evolution. III. Regression, heredity, and panmixia". In: *Philosophical Transactions of the Royal Society* of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character 187, S. 253–318. ISSN: 0264-3952. DOI: 10.1098/rsta.1896.0007.
- Peters, H. (2020). Optimierung des Feststoffdosierers: mündliche Mitteilung, Schrage Rohrkettensystem GmbH.
- Peters, L. (2019). Modellbasierte Steuerung für eine bedarfsgerechte Biogasproduktion zur nachfrageorientierten Produktion von Biomethan im Kraftstoffsektor: Vortrag. Konferenz der IBBK Fachgruppe Biogas GmbH "Fortschritt bei der Biomethanmobilität". Neubausaal, Schwäbisch Hall, Deutschland. 16.10.2019. URL: https://www.ibbk-biogas.de/termine/konf-okt-2019/ (besucht am 23.05.2020).
- Petersen, E. E. (1965). Chemical reaction analysis. Prentice-Hall international series in the physical and chemical engineering sciences. Englewood Cliffs, New Jersey, USA: Prentice-Hall. ISBN: 9780131287280.
- Piao, Z. H., J. Lee und J. Y. Kim (2018). "Effect of substrate feeding frequencies on the methane production and microbial communities of laboratory-scale anaerobic digestion reactors". In: *Journal of Material Cycles and Waste Management* 20.1, S. 147–154. ISSN: 1438-4957. DOI: 10.1007/s10163-016-0556-2.
- Poplutz, S. C. (2020). *Nährwertrechner*. Quelle der Nährstoffangaben: Max Rubner-Institut (MRI) Bundesforschungsinstitut für Ernährung und Lebensmittel (BMEL). Stuttgart, Deutschland. URL: https://www.naehrwertrechner.de/ (besucht am 12.02.2020).
- Power-to-Flex (2019). *Power-to-Flex-Projekt*. Hrsg. von Provinz Groningen. URL: https://www.powertoflex.eu/de/ (besucht am 05.06.2019).
- Prestel, M. (2017). Biogasspeicher im Flexbetrieb. Hrsg. von Baur Folien GmbH. Informationstag von KWK kommt "Biogas - Für die Zukunft gerüstet: Konsequente Flexibilisierung von Biogasanlagen und Wärmenutzung". Dorfmark, Deutschland. 01.06.2017.

- Rabe, P. (2017). Die Turbo-Maische: Die biologische Substrataufbereitung als Beitrag zur saisonal flexibilisierten Biogaserzeugung. Hrsg. von Bionova Biogas GmbH. Informationstag von KWK kommt "Biogas - Für die Zukunft gerüstet: Konsequente Flexibilisierung von Biogasanlagen und Wärmenutzung". Dorfmark, Deutschland. 01.06.2017.
- Raeyatdoost, N., R. Eccleston und C. Wolf (2020). "Flexible methane production using a proportional integral controller with simulation-based soft sensor". In: *Chemical Engineering and Technology* 43.1, S. 75–83. DOI: 10.1002/ceat.201900401.
- Rauh, S., G. Friedl, R. Walter und A. Huber (2013). "Direktvermarktung I Teilnahme am Marktprämienmodell". In: *Biogas Forum Bayern Nr. V – 17/2013*. Hrsg. von ALB Bayern e.V. URL: https://www.biogas-forum-bayern.de/media/files/0002/ Direktvermarktung-I-Marktpraemienmodell.pdf (besucht am 20.11.2019).
- Rittiron, T. und A. Wannakomol (2016). "The biogas production from shrimp farming waste". In: Suranaree Journal of Science and Technology 23.2, S. 85–90.
- Roeva, O. und T. Slavov (2012). "PID controller tuning based on metaheuristic algorithms for bioprocess control". In: *Biotechnology and Biotechnological Equipment* 26.5, S. 3267– 3277. DOI: 10.5504/BBEQ.2012.0065.
- Rohrig, K., P. Hochloff, U. Holzhammer, F. Schlögl, W. Lehnert, K. Rehfeldt, J. Dieckmann und L. Hofmann (2011). *Flexible Stromproduktion aus Biogas und Biomethan: Die Einführung einer Kapazitätskomponente als Förderinstrument*. Hrsg. von Fraunhofer Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik. URL: http://publica.fraunhofer. de/eprints/urn nbn de 0011-n-4107274.pdf (besucht am 23.05.2020).
- Rojas, C., F. Uhlenhut, M. Schlaak, A. Borchert und S. Steinigeweg (2011). "Simulation des anaeroben Prozesses bei der Biogaserzeugung". In: *Chemie Ingenieur Technik* 83.3, S. 306–321. DOI: 10.1002/cite.201000100.
- Rozzi, A., S. Merlini und R. Passino (1985). "Development of a four population model of the anaerobic degradation of carbohydrates". In: *Environmental Technology Letters* 6.12, S. 610–619. ISSN: 0143-2060. DOI: 10.1080/09593338509384382.
- Ruiz, M. E. und S. E. Ruiz (1992). Ruminant nutrition research: Methodological guidelines.
 San Jose, Costa Rica: Inter-American Institute for Cooperation on Agriculture. Latin
 American Network for Animal Production Systems Research. ISBN: 9290392061.
- Russell, J. B. (2007). "The energy spilling reactions of bacteria and other organisms". In: Journal of molecular microbiology and biotechnology 13.1-3, S. 1–11. ISSN: 1464-1801. DOI: 10.1159/000103591.
- Saracevic, E., S. Frühauf, A. Miltner, K. Karnpakdee, B. Munk, M. Lebuhn, B. Wlcek, J. Leber, J. Lizasoain, A. Friedl, A. Gronauer und A. Bauer (2019). "Utilization of

food and agricultural residues for a flexible biogas production: Process stability and effects on needed biogas storage capacities". In: *Energies* 12.14, S. 2678. DOI: 10.3390/en12142678.

- Satpathy, P., P. Biernacki, H. Cypionka und S. Steinigeweg (2016). "Modelling anaerobic digestion in an industrial biogas digester: Application of lactate-including ADM1 model (Part II)". In: Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering 51.14, S. 1226–1232. DOI: 10.1080/ 10934529.2016.1212559.
- Satpathy, P., S. Steinigeweg, E. Siefert und H. Cypionka (2017). "Effect of lactate and starter inoculum on biogas production from fresh maize and maize silage". In: Advances in Microbiology 7.5, S. 358–376. ISSN: 2165-3402. DOI: 10.4236/aim.2017.75030.
- Schäfer-Stradowsky, S., N. Gerhardt, U. Holzhammer, C. Richts, M. Stelzer, M. Klobasa, M. Ragwitz, F. Sensfuß und W. Lehnert (2015). Laufende Evaluierung der Direktvermarktung von Strom aus Erneuerbaren Energien. Hrsg. von Fraunhofer Institut für System und Innovationsforschung. URL: https://www.erneuerbare-energien.de/EE/ Redaktion/DE/Downloads/Berichte/direktvermarktung-quartalsbericht-12. pdf;jsessionid=4CACA3BADD73486CB841C9D0B21D102F?__blob=publicationFile& v=2 (besucht am 23.05.2020).
- Scherer, P. und L. Neumann (2013). "Methano-compost, a booster and restoring agent for thermophilic anaerobic digestion of energy crops". In: *Biomass and Bioenergy* 56, S. 471–478. ISSN: 09619534. DOI: 10.1016/j.biombioe.2013.05.021.
- Schiffer, H.-W. (2019). *Energiemarkt Deutschland*. Wiesbaden, Deutschland: Springer Vieweg. ISBN: 9783658230234. DOI: 10.1007/978-3-658-23024-1.
- Schober, P., C. Boer und L. A. Schwarte (2018). "Correlation coefficients: Appropriate use and interpretation". In: Anesthesia and Analgesia 126.5, S. 1763–1768. DOI: 10. 1213/ANE.00000000002864.
- Schön, M. (2009). "Numerical modelling of anaerobic digestion processes in agricultural biogas plants". Dissertation. Innsbruck, Österreich: Leopold-Franzens-Universität Innsbruck.
- Schröer, R., F. Schünemeyer, B. Krautkremer, L. Vogel, D. Hau und F. Bonnet (2019). Direktmethanisierung von Biogas im Technikumsmaßstab: 50 kWel Power-to-Gas-Anlage. Hrsg. von Fraunhofer Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik. URL: https://www.iee.fraunhofer.de/de/projekte/suche/laufende/direktmethanisierung_ptg.html (besucht am 23. 11. 2019).

- Schulze, D. (2019). Pulver und Schüttgüter: Fließeigenschaften und Handhabung. 4. Auflage. VDI-Buch. Berlin, Deutschland: Springer Vieweg. ISBN: 9783662587751. DOI: 10. 1007/978-3-662-58776-8.
- Siegrist, H., D. Renggli und W. Gujer (1993). "Mathematical modelling of anaerobic mesophilic sewage sludge treatment". In: *Water Science and Technology* 27.2, S. 25–36. ISSN: 0273-1223. DOI: 10.2166/wst.1993.0070.
- Siegrist, H., D. Vogt, J. L. Garcia-Heras und W. Gujer (2002). "Mathematical model for meso- and thermophilic anaerobic sewage sludge digestion". In: *Environmental Science* and Technology 36.5, S. 1113–1123. DOI: 10.1021/es010139p.
- Skiadas, I. V. und G. Lyberatos (1999). "Modeling of anaerobic digestion A Review".
 In: *Global NEST Journal* 1.2, S. 63–76. DOI: 10.30955/gnj.000112.
- Speckmaier, M., M. Schlattmann, T. Metzner und A. Gronauer (2005). "Bestimmung des Biogasertrags aus Co-Substraten im diskontinuierlichen Durchflussverfahren". In: *Landtechnik* 6, S. 340–341. DOI: 10.15150/lt.2005.1261.
- Stadtwerke Emden GmbH (2020). Startseite des Internetauftritts der Stadtwerke Emden GmbH. URL: https://stadtwerke-emden.de/ (besucht am 11.03.2020).
- Sterner, M., Y.-M. Saint-Drenan, N. Gerhardt, M. Specht, B. Stürmer und U. Zuberbühler (2010). "Erneuerbares Methan: Ein innovatives Konzept zur Speicherung und Integration Erneuerbarer Energien sowie zur regenerativen Vollversorgung". In: *LIFIS ONLINE*, S. 1–10. URL: https://www.leibniz-institut.de/archiv/sterner_09_07_10.pdf (besucht am 23.05.2020).
- Sterner, M. und I. Stadler (2014). Energiespeicher: Bedarf, Technologien, Integration. Berlin, Deutschland: Springer Vieweg. ISBN: 9783642373800.
- Sun, M.-T., X.-L. Fan, X.-X. Zhao, S.-F. Fu, S. He, M. R. K. Manasa und R.-B. Guo (2017). "Effects of organic loading rate on biogas production from macroalgae: Performance and microbial community structure". In: *Bioresource Technology* 235, S. 292– 300. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.03.075.
- Svensson, K., L. Paruch, J. C. Gaby und R. Linjordet (2018). "Feeding frequency influences process performance and microbial community composition in anaerobic digesters treating steam exploded food waste". In: *Bioresource Technology* 269, S. 276–284. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.08.096.
- Tada, É. F. R., A. Bück, F. P. Casciatori, E. Tsotsas und J. C. Thoméo (2017). "Investigation of heat transfer in partially filled horizontal drums". In: *Chemical Engineering Journal* 316, S. 988–1003. ISSN: 13858947. DOI: 10.1016/j.cej.2017.01.120.

- Tarantola, A. (2005). Inverse problem theory and methods for model parameter estimation. Philadelphia, Pennsylvania, USA: SIAM - Society for Industrial and Applied Mathematics. ISBN: 9780898717921.
- Tejado, I., B. M. Vinagre, J. E. Traver, J. Prieto-Arranz und C. Nuevo-Gallardo (2019). "Back to basics: Meaning of the parameters of fractional order PID controllers". In: *Mathematics* 7.6, S. 530. DOI: 10.3390/math7060530.
- Terboven, C., P. Ramm und C. Herrmann (2017). "Demand-driven biogas production from sugar beet silage in a novel fixed bed disc reactor under mesophilic and thermophilic conditions". In: *Bioresource Technology* 241, S. 582–592. DOI: 10.1016/j.biortech. 2017.05.150.
- The MathWorks Inc. (2019). *Matlab/Simulink*[®] R2019a, Update 3 (9.6.0.1135713), 64-bit (win64). Natick, Massachusetts, USA. URL: https://de.mathworks.com/ (besucht am 23.05.2020).
- Tobo, Y. M., U. Rehman, J. Bartacek und I. Nopens (2020). "Partial integration of ADM1 into CFD: understanding the impact of diffusion on anaerobic digestion mixing". In: Water Science and Technology 45.1, S. 65. ISSN: 0273-1223. DOI: 10.2166/wst.2020.076.
- Tomei, M. C., C. M. Braguglia, G. Cento und G. Mininni (2009). "Modeling of anaerobic digestion of sludge". In: *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 39.12, S. 1003–1051. ISSN: 1064-3389. DOI: 10.1080/10643380801977818.
- Trommler, M., M. Dotzauer, T. Barchmann, S. Matthischke, A. Brosowski, A. Keil, U. Gerigk, C. Lange und K. Kretschmer (2016). RegioBalance Bioenergie-Flexibilisierung als regionale Ausgleichsoption in deutschen Stromverteilernetzen: Endbericht. Hrsg. von Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH und e2m Energy2market GmbH. URL: https://www.dbfz.de/fileadmin/user_upload/Projektdatenbank/PB_RegioBalance.pdf (besucht am 23.05.2020).
- Trost, T. und M. Jentsch (2016). Power-to-Gas als erneuerbarer Kraftstoff im Verkehrssektor: Teilabschlussbericht: WOMBAT - Wirkungsgrad-Optimierung von Methanisierungsund Biogasanlagen-Technologie im Rahmen eines EE-Speicherungs-Pilotprojekts. Hrsg. von Fraunhofer Institut für Windenergie und Energiesystemtechnik. URL: http:// publica.fraunhofer.de/eprints/urn_nbn_de_0011-n-4290067.pdf (besucht am 23.05.2020).
- Tsotsas, E. (1992). "On mass transfer, dispersion, and macroscopical flow maldistribution in packed tubes". In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 31.3, S. 181–190. ISSN: 02552701. DOI: 10.1016/0255-2701(92)80014-T.

- Uhlenhut, F. (2014). Modellierung biologischer Prozesse in Abwasserbehandlungsanlagen und Biogasanlagen. Habilitationsschrift. Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg. Barleben, Deutschland: Docupoint Wissenschaft. ISBN: 9783869120942.
- van Loosdrecht, M. C. M., C. M. Lopez-Vazquez, S. C. F. Meijer, C. M. Hooijmans und D. Brdjanovic (2015). "Twenty-five years of ASM1: past, present and future of wastewater treatment modelling". In: *Journal of Hydroinformatics* 17.5, S. 697–718. ISSN: 1464-7141. DOI: 10.2166/hydro.2015.006.
- van Soest, P. J. (1994). Nutritional ecology of the ruminant. 2. Auflage. Ithaca, New York, USA: Cornell University Press. ISBN: 9780801427725.
- van Soest, P. J., J. B. Robertson und B. A. Lewis (1991). "Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and nonstarch polysaccharides in relation to animal nutrition". In: *Journal of Dairy Science* 74.10, S. 3583–3597. ISSN: 00220302. DOI: 10.3168/jds. S0022-0302(91)78551-2.
- van Soest, P. J. und R. H. Wine (1967). "Use of detergents in the analysis of fibrous feeds.
 IV. Determination of plant cell-wall constituents". In: Journal of Association of Official Analytical Chemists 50.1, S. 50–59. DOI: 10.1093/jaoac/50.1.50.
- VDI (2006). "VDI 4630: Fermentation of organic material. Characterization of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests". In: VDI-Handbuch Energietechnik. Berlin, Deutschland: Beuth Verlag GmbH, S. 44–59.
- Vita, A., C. Italiano, D. Previtali, C. Fabiano, A. Palella, F. Freni, G. Bozzano, L. Pino und F. Manenti (2018). "Methanol synthesis from biogas: A thermodynamic analysis". In: *Renewable Energy* 118, S. 673–684. ISSN: 09601481. DOI: 10.1016/j.renene.2017. 11.029.
- Vogelsang GmbH & Co. KG (2012). BioCrack Das elektrokinetische Desintegrationsverfahren zur Effizienzsteigerung in Biogasanlagen. URL: www.engineered-to-work.com/ web/infomaterialien/biocrack_de_09207710_i.pdf (besucht am 23.11.2019).
- Vollprecht, J., S. Reichelt, C. Rühr, U. Holzhammer, M. Stelzer und H. Hahn (2015). Fördervorschläge für Biogas-Bestandsanlagen im EEG: Status-quo-Analyse, Reformmodellanalyse und Fördervorschlag. Hrsg. von Umweltbundesamt. URL: https://www. umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/texte_ 89_2015_foerdervorschlaege_fuer_biogas-bestandsanlagen_im_eeg.pdf (besucht am 23.11.2019).
- Wahmkow, C. und M. Knape (2013). "Biogas intelligence operate biogas plants using neural network and fuzzy logic". In: *Conference Proceedings of Joint IFSA World Con*-

gress and NAFIPS Annual Meeting (IFSA/NAFIPS 2013). Red Hook, New York, USA: Curran Associates, S. 1483–1488. ISBN: 9781479903467.

- Wall, D. M., E. Allen, B. Straccialini, P. O'Kiely und J. D. Murphy (2014). "Optimisation of digester performance with increasing organic loading rate for mono- and co-digestion of grass silage and dairy slurry". In: *Bioresource Technology* 173, S. 422–428. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.09.126.
- Weiland, P. (2010). "Biogas production: current state and perspectives". In: Applied Microbiology and Biotechnology 85.4, S. 849–860. DOI: 10.1007/s00253-009-2246-7.
- Weinrich, S. (2017). "Praxisnahe Modellierung von Biogasanlagen: systematische Vereinfachung des Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1)". Dissertation. Rostock, Deutschland: Universität Rostock.
- Weissbach, F. (2009). "Gas production potential of fresh and ensiled sugar beets in biogas production". In: *Landtechnik* 64.6, S. 394–397. DOI: 10.15150/LT.2009.701.
- Welteke-Fabricius, U. (2015). "Flexibilitätsprämie: Und sie lohnt sich doch!" In: *Biogas Journal* Sonderheft März, S. 16–20.
- Wendorf, R., M. Bladt, K. Rethmeier und C. Rahn (2016). Forschungsbericht der Fachhochschule Stralsund - Berichtszeitraum: 2010 - 2014. Hrsg. von Fachhochschule Stralsund. URL: https://www.hochschule-stralsund.de/storages/hs-stralsund/ Forschung und Transfer/Forschungsbericht HOST.pdf (besucht am 23.11.2019).
- Wett, B., A. Eladawy und M. Ogurek (2006). "Description of nitrogen incorporation and release in ADM1". In: Water Science and Technology 54.4, S. 67–76. ISSN: 0273-1223. DOI: 10.2166/wst.2006.527.
- Wichern, M., T. Gehring, K. Fischer, D. Andrade, M. Lübken, K. Koch, A. Gronauer und H. Horn (2009). "Monofermentation of grass silage under mesophilic conditions: measurements and mathematical modeling with ADM1". In: *Bioresource Technology* 100.4, S. 1675–1681. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.09.030.
- Wichern, M., M. Lübken, H. Horn, M. Schlattmann und A. Gronauer (2008a). "Investigations and mathematical simulation on decentralized anaerobic treatment of agricultural substrate from livestock farming". In: Water Science and Technology 58.1, S. 67–72. ISSN: 0273-1223. DOI: 10.2166/wst.2008.332.
- Wichern, M., M. Lübken, K. Koch, T. Gehring, K. Fischer, M. Schlattmann, A. Gronauer und H. Horn (2008b). "Eignung des Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) zur Prozesssteuerung landwirtschaftlicher Biogasanlagen". In: *Gülzower Fachgespräche "Messen-Steuern-Regeln in der Biogaserzeugung"*. Hrsg. von Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. Bd. 27, S. 172–194.

- Wiese, J. und R. König (2007). "Monitoring of digesters in biogas plants". In: Application Report Laboratory Analysis and Process Analysis Biogas Plant Monitoring, Hach Lange, S. 1-12. URL: https://uk.hach.com/asset-get.download.jsa?id=25593611187 (besucht am 20.02.2020).
- Wolf, C., S. McLoone und M. Bongards (2009). "Biogas plant control and optimization using computational intelligence methods". In: at - Automatisierungstechnik 57.12, S. 2059. ISSN: 0178-2312. DOI: 10.1524/auto.2009.0809.
- Xie, S., F. I. Hai, X. Zhan, W. Guo, H. H. Ngo, W. E. Price und L. D. Nghiem (2016). "Anaerobic co-digestion: A critical review of mathematical modelling for performance optimization". In: *Bioresource Technology* 222, S. 498–512. DOI: 10.1016/j.biortech. 2016.10.015.
- Zacher, S. (2000). Automatisierungstechnik kompakt: Theoretische Grundlagen, Entwurfsmethoden, Anwendungen. Studium und Praxis. Braunschweig, Deutschland: Vieweg. ISBN: 9783528038977.
- Zealand, A. M., A. P. Roskilly und D. W. Graham (2017). "Effect of feeding frequency and organic loading rate on biomethane production in the anaerobic digestion of rice straw". In: *Applied Energy* 207, S. 156–165. ISSN: 03062619. DOI: 10.1016/j.apenergy. 2017.05.170.
- Zhang, Y., S. Piccard und W. Zhou (2015). "Improved ADM1 model for anaerobic digestion process considering physico-chemical reactions". In: *Bioresource Technology* 196, S. 279–289. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.07.065.
- Zhou, H., D. Löffler und M. Kranert (2011). "Model-based predictions of anaerobic digestion of agricultural substrates for biogas production". In: *Bioresource Technology* 102.23, S. 10819–10828. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.09.014.

Anhang

A.1 ANKOM[®]-System

Im Folgenden wird die Produktinformation des Gas Pressure Systems von ANKOM[®], das für die Durchführung der Batch-Experimente genutzt wurde, gezeigt. Anschließend wird ein Auszug der Bedienungsanleitung aufgeführt, in dem die Umrechnung des Druckes in die zugehörige Gasmenge erläutert wird [ANKOM[®] Technology 2020].



Wireless Gas Production Measurement

- · Measure and Monitor Changes in Gas Pressure from Microbial Activity
- Real-Time Graphing of Pressure and Temperature Curves

TECHNOLOGY

- Automatic Vent Release Control
- Gas and Liquid/Sludge Sampling Capability
- Modular and Expandable (up to 50 Modules Per System)
- Multiple Applications:
 - Ruminant Nutrition
- Biodegradability of Waste
- Bio-energy/Bio-fuel Hur
- Yeast Activity/Dough Rising
- Human Digestion
- Soil Analysis

The ANKOM^{RF} Gas Production Measurement System provides an easy-to-use method for monitoring and measuring gases produced during anaerobic or aerobic digestion. The system consists of sample bottles in 100ml, 250ml, 500ml and 1000ml sizes. All sample bottles can be fitted with an optional septa port which can be used for sampling liquid during operation or as an alternative method for sampling gas from the head space. The RF Base Kit (RFS) includes five wireless digestion modules (RF1) capable of measuring pressure and temperature, a reference module which records ambient pressure, a wireless base coordinator, operational software (Windows XP™ or later required), rechargeable battery packs, a ten battery pack charging station and additional fittings. The pressure (or vacuum) created in each bottle and the temperature of the module's environment are monitored and recorded at user selected intervals. As individual pressure and temperature data points are generated they are recorded on standard Microsoft Excel spreadsheets for easy analysis and graphing. Real-time graphing is also provided during operation for instantaneous feedback on the process. The user can select temperature in °C or °F and pressure in psi or mbar. The system can be used for any application requiring measurement of gas production, vacuum, and/or temperature.

Helping To Feed The World!



Productio

ANKOM Technology can support your needs for water baths and laptop/PC's as needed. Ask for details.



RF

Specifications



RF sensors communicate with a computer (not included) to capture data based on user selected parameters. The software allows individual control for each module to include: frequency of sensor readings, pressure release points, measurement units (psi or mbar), and temperature sensor calibration. The software provides auto graphing capability for observing real-time results.

GAS PRODUCTION SYSTEM

Product Specifications:

Measuring Principle: Manometric

Cumulative Pressure Range: -10.0 to 500.0 psi (bar equivalent included)

Accuracy: ± 1% of measured value

Resolution:	± 0.04
Module Height:	
w/250ml bottle	20.3 cm
w/500ml bottle	24.1 cm
w/1000ml bottle	29.1 cm
Diameter (without bottle):	7.2 cm
Jar Capacity: 100ml, 250ml, 500ml and 1000ml available	
Temperature Sensor:	±2°C

Helping To Feed The World!

ANKOM Technology is the developer of Filter Bag Technology (FBT) used around the world for fiber and fat analysis. With customers in over 97 countries, ANKOM has a reputation for quality and innovation. Constantly seeking to develop better methods for time-consuming analytical methods, ANKOM Technology focuses on customers' needs. We offer instruments, chemicals and other ancillary products to support fiber studies, crude fat extraction, total fat extraction, in vitro and in situ research and more. We work hard to keep costs low with quality and service high.



ANKOM Technology 2052 O'Neil Rd. Macedon, NY 14502

Phone: (315) 986 - 8090 Fax: (315) 986 - 8091 E-mail: RFsystem@ankom.com

Operator's Manual



Appendix D – Conversion of Pressure to Gas Production

Calculation of Gas Produced in ml at 39°C with pressure measured in psi

The ANKOM^{*RF*} Gas Production System is configurable to allow for gas pressure measurements in either psi or mbar units. For the purposes of this discussion, we will refer to gas pressure measurements in psi.

The gas pressure measured during your study can be converted to moles of gas produced using the 'ideal' gas law, and then converted to milliliters (ml) of gas produced using Avogadro's law.

'Ideal' gas law

 $\begin{array}{ll} n = p \left(V / RT \right) \\ \\ Where: & n & = gas \ produced \ in \ moles \ (mol) \\ & p & = pressure \ in \ kilopascal \ (kPa) \\ & V & = \ head\ space \ volume \ in \ the \ Glass \ Bottle \ in \ Liters \ (L) \\ & T & = \ temperature \ in \ Kelvin \ (K) \\ & R & = \ gas \ constant \ (8.314472 \ L^{\cdot}kPa^{\cdot}K^{-1}\cdotmol^{-1}) \end{array}$

Avogadro's law

Using Avogadro's Law, at atmospheric pressure measured in psi (1 psi = 6.894757293 kilopascal) 1 mole will occupy 22.4 L at 273.15°K and 101.325 kPa (standard conditions). Therefore, gas measured in moles can be converted to gas measured in ml as follows:

gas produced in ml = $n \times 22.4 \times 1000$

ANKOM^{RF} Gas Production System – Glass Bottle Volume Capacity

The actual volume capacity of each glass bottle is greater than its rated volume capacity. Therefore, use the following Actual Volume Capacity for the specific bottle used in your study.

Rated Volume Capacity (ml)	Actual Volume Capacity (ml)
250	310
500	620
1000	1140
1800	1870

Example

The Cumulative Pressure measured by the ANKOM^{*RF*} Gas Production System is 10 psi at 39°C. The Glass Bottle in the study is rated at 250 ml (actual volume capacity is 310 ml). The sample/solution/buffer uses 150 ml of the Glass Bottle.

The head-space volume in the Glass Bottle is 310 ml - 150 ml = 160 ml = 0.16 L.

p = 10 psi x 6.894757293 kPa = 68.94757293 kPa

```
V = 0.16 L
```

R = 8.314472 L'kPa'K⁻¹'mol⁻¹

T = 273°K + 39°C = 312°K

n = p(V/RT)

n = 68.94757293 kPa x [0.16 L / (8.314472 L'kPa'K⁻¹·mol⁻¹ x 312°K)]

n = 0.004252553 mol

```
gas produced in ml = 0.004252553 mol x 22.4 L/mol x 1000 ml/L
```

```
gas produced in ml = 95.25717874 ml
```

pg. 44

A.2 Messergebnisse des Szenarios Flex-MS-2

In **Abbildung A.1** ist die Methanproduktion sowie die angewandte Fütterung mit Maissilage im Fütterungsszenario *Flex-MS-2* des Reaktors A zu sehen.



Abbildung A.1: Methanproduktion und Fütterung der Maissilage im flexiblen Betrieb des Laborfermenters A mit dem Fütterungsszenario *Flex-MS-2*



Die Abbildung A.2 zeigt die Gaskonzentrationen für Methan, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff, die während dieses Szenarios gemessen wurden.

Abbildung A.2: Gaskonzentrationen im flexiblen Betrieb des Laborfermenters A mit dem Fütterungsszenario *Flex-MS-2*



In **Abbildung A.3** sind der pH-Wert aus der On- und Offline-Messung sowie das Redox-Potential dargestellt.

Abbildung A.3: pH-Wert (On- und Offline-Messung) und Redox-Potential im flexiblen Betrieb des Laborfermenters A mit dem Fütterungsszenario *Flex-MS-2*



Abbildung A.4 zeigt die FOS/TAC-Werte während des Szenarios.

Abbildung A.4: FOS/TAC-Werte im flexiblen Betrieb des Laborfermenters A mit dem Fütterungsszenario *Flex-MS-2*
A.3 Arduino-Programmierung

Im Folgenden wird der Code des Arduino-Mikrocontrollers, über den der automatisierte Feststoffdosierer gesteuert wurde, aufgeführt.

```
#include <SPI.h>
#include <SD.h>
#include <stdlib.h>
#include <Wire.h>
#include "RTClib.h"
RTC_PCF8523 rtc;
// Variablen deklarieren
int zeile = 0, jahr[400], monat[400], tag[400], stunde[400], minuten[400], sekunde[400], millisekunde[400], befeh1[400];
int RelaisPin = 31;
void setup()
  pinMode(RelaisPin, OUTPUT);
digitalWrite(RelaisPin, LOW);
   // Open serial communications
   Serial.begin(115200);
   // Uhr einstellen
   rtc.begin();
   rtc.adjust(DateTime(F(__DATE__), F(__TIME__)));
   // Einrichten des SD-Card Readers
   SD.begin();
  // Variablen deklarieren
int i = 0, k = 0, y = 0, temp_int_wert;
File data, logdata;
char temp_wert[10];
   // Datei öffnen
   data = SD.open("feeding.txt");
   // Datei bis zum Ende lesen
  i =
       -1:
  while (data.available())
   ł
     // Ein Zeichen lesen
    i++;
    temp_wert[i] = data.read();
     // Prüfen ob das gelesene Zeichen ein ; ist
if (temp_wert[i] == ';' || temp_wert[i] == '\n')
       // Wenn das aktuelle Zeichen ein ; ist, wird die bisherige Zeichenkette in eine Zahl umgewandelt
// aber vorher muss das ; noch aus der Zeichenkette entfernt werden
temp_wert[i] = ' ';
       temp_int_wert = atoi(temp_wert);
        switch (k)
        {
          case 0:
            tag[zeile] = temp_int_wert;
break;
          case 1:
            monat[zeile] = temp_int_wert;
            break;
          case 2:
  jahr[zeile] = temp_int_wert;
  break;
          case 3:
            stunde[zeile] = temp_int_wert;
break;
          case 4:
            minuten[zeile] = temp_int_wert;
          break;
case 5:
            sekunde[zeile] = temp_int_wert;
            break;
          case 6:
            millisekunde[zeile] = temp_int_wert;
            break;
          case 7:
            befehl[zeile] = temp_int_wert;
            break;
          default:
          break;
        }
```

```
// Wenn eine Zahl "erkannt" wurde, wird z.B. von tag auf monat gewechselt
        k++;
        // Am Ende einer zeile (k = 8) wird k zurückgesetzt damit wir wieder bei "tag" starten und "zeile" einen hochgesetzt
if (k == 8 || temp_wert[i] == '\n')
       {
k = 0;
        к = .,
zeile++;
        }
        // Temporäre Zeichenkette wird gelöscht, um nächste Zahl einzulesen
        for (y = 0; y < 9; y++)
        {
          temp_wert[y] = ' ';
        i = 0;
  }
     // Prüfen ob zuviele Daten vorhanden sind
     if (zeile > 399)
     {
        break;
     }
   }
   for (int i = 0; i < zeile; i++)</pre>
     Serial.print(tag[i]);
     Serial.print(cag[1]);
Serial.print(monat[i]);
Serial.print(jahr[i]);
Serial.print(stunde[i]);
     Serial.print(minuten[i]);
     Serial.print(sekunde[i]);
Serial.print(millisekunde[i]);
     Serial.println(befehl[i]);
  ĥ
}
// Variablen deklarieren
DateTime zeit;
int SekAlt;
unsigned long milliSek, milliSekAlt;
bool RelaisAn = false:
void loop()
   // Uhrzeit lesen
   zeit = rtc.now();
   // Millis zurücksetzen, wenn Sekundenwechsel erfolgt
if (zeit.second() > SekAlt)
   {
     milliSek = 0;
     milliSekAlt = millis();
     Serial.print(zeit.day());
     Serial.print(zeit.month());
Serial.print(zeit.year());
     Serial.print(zeit.hour());
      Serial.print(zeit.minute());
     Serial.print(zeit.second());
     Serial.println(milliSek);
   // Vorherige Sekunde merken (für obigen Vergleich)
   SekAlt = zeit.second();
  // Differenz der Millisekunden berechnen
milliSek = millis() - milliSekAlt;
   // Serial.println(milliSek);
   // Alle Datensätze mit der aktuellen Zeit vergleichen
   for (int i = 0; i < zeile; i++)</pre>
     // Relais einschalten
if (zeit.year() == jahr[i] && zeit.month() == monat[i] && zeit.day() == tag[i] && zeit.hour() == stunde[i] && zeit.minute()
= minuten[i] && zeit.second() == sekunde[i] && millisek > millisekunde[i] && befehl[i] == 1 && RelaisAn == false)

     {
       Serial.println("Schalte Relais ein!");
digitalWrite(RelaisPin, HIGH);
RelaisAn = true;
     }
     // Relais ausschalten
     if (zeit.year() == jahr[i] && zeit.month() == monat[i] && zeit.day() == tag[i] && zeit.hour() == stunde[i] && zeit.minute()
== minuten[i] && zeit.second() == sekunde[i] && milliSek > milliSekunde[i] && befehl[i] == 0 && RelaisAn == true)
     {
        Serial.println("Schalte Relais aus!");
        digitalWrite(RelaisPin, LOW);
RelaisAn = false;
     3
  ĥ
}
```

A.4 ADM1xp-Modell

Die folgenden **Tabellen A.1** bis **A.9** zeigen die Anlagendaten, die Petersen-Matrix für die biochemischen (jeweils für die gelösten und partikulären Stoffgruppen) und physikochemischen Reaktionen des ADM1xp-Modells sowie weitere verwendete Modellparameter und algebraische Gleichungen.

Parameter	Beschreibung	Wert	Einheit
Т	Temperatur im Fermenter	45	$^{\circ}C$
p_{ext}	Externer Gesamtdruck bzw. Umgebungsdruck	$1,\!01$	bar
V_{liq}	Volumen der Flüssigphase im Fermenter	2100	m^3
V_{gas}	Volumen der Gasphase im Fermenter	950	m^3
k_p	Rohrreibungskoeffizient	10000	$m^3 m^{-3} d^{-1}$
pH	pH-Wert der Flüssigphase im Fermenter	7,1	-
R	Gaskonstante	8,3145	$J mol^{-1} K^{-1}$

Tabelle A.1: A	Allgemeine	Anlagenparameter	des	ADM1xp-Modells
----------------	------------	------------------	----------------------	----------------

19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	œ	7	6	σī	4	3	2	1	\mathbf{Prc}	
Zerfall von X_{h2}	Zerfall von X_{ac}	Zerfall von X_{pro}	Zerfall von X_{c4}	Zerfall von X_{fa}	Zerfall von X_{aa}	Zerfall von X_{su}	Aufnahme von Wasserstoff	Aufnahme von Acetat	Aufnahme von Propionat	Aufnahme von Butyrat	Aufnahme von Valerat	Aufnahme von LCFA	Aufnahme von Aminosäuren	Aufnahme von Zuckern	Hydrolyse der Lipide	Hydrolyse der Proteine	Hydrolyse der Kohlenhydrate	Desintegration	zess j↓	${\bf Stoff} \; i \to$
														-1	$1 - f_{fa,li}$		1		S_{su}	-
													4			-			S_{aa}	12
												<u>-</u>			$f_{fa,li}$				S_{fa}	ω
											-1		$(1-Y_{aa})\cdot f_{va,aa}$						S_{va}	4
										-1			$(1 - Y_{aa}) \cdot f_{bu,aa}$	$(1 - Y_{su}) \cdot f_{bu,su}$					S_{bu}	J
									-1		$(1 - Y_{c4}) \cdot 0.54$		$(1 - Y_{aa}) \cdot f_{pro,aa}$	$(1 - Y_{su}) \cdot f_{pro,su}$					S_{pro}	6
								-1	$(1-Y_{pro}) \cdot 0,57$	$(1 - Y_{c4}) \cdot 0.8$	$(1 - Y_{c4}) \cdot 0,31$	$(1 - Y_{fa}) \cdot 0,7$	$(1 - Y_{aa}) \cdot f_{ac,aa}$	$(1-Y_{su})\cdot f_{ac,su}$					S_{ac}	7
							-1		$(1 - Y_{pro}) \cdot 0.43$	$(1 - Y_{c4}) \cdot 0,2$	$(1-Y_{\rm cl})\cdot0{,}15$	$(1-Y_{fa}) \cdot 0.3$	$(1-Y_{aa})\cdot f_{h2,aa}$	$(1-Y_{su})\cdot f_{h2,su}$					S_{h2}	8
							$(1 - Y_{h2})$	$(1 - Y_{ac})$											S_{dt4}	9
$f_{co2,xb}$	$f_{co2,xb}$	$f_{co2,xb}$	$f_{co2,xb}$	$f_{co2,xb}$	$f_{co2,xb}$	$f_{co2,xb}$	$f_{co2,h2}$	$f_{co2,ac}$	$f_{co2,pro}$	$f_{co2,bu}$	$f_{co2,va}$	$f_{co2,fa}$	$f_{co2,aa}$	$f_{co2,su}$	$f_{co2,xli}$			$f_{co2,xc}$	$S_{\varpi 2}$	10
$f_{sin,xb}$	$f_{sin,xb}$	$f_{sin,xb}$	$f_{sin,xb}$	$f_{sin,xb}$	$f_{sin,xb}$	$f_{sin,xb}$	$-Y_{h2} \cdot N_{XB}$	$-Y_{ac} \cdot N_{XB}$	$-Y_{pro} \cdot N_{XB}$	$-Y_{c4} \cdot N_{XB}$	$-Y_{c4} \cdot N_{XB}$	$-Y_{fa} \cdot N_{XB}$	$N_{Saa} - Y_{aa} \cdot N_{XB}$	$-Y_{su} \cdot N_{XB}$				$f_{sin,xc}$	S_{nh4}	11
																		$f_{si,xc}$	S_{I}	12
$k_{dec,Xh2} \cdot X_{h2}$	$k_{dec,Xac} \cdot X_{ac}$	$k_{dec,Xpro} \cdot X_{pro}$	$k_{dec,Xc4} \cdot X_{c4}$	$k_{dec,Xfa} \cdot X_{fa}$	$k_{dec,Xaa} \cdot X_{aa}$	$k_{dec,Xsu} \cdot X_{su}$	$k_{m,h2} \cdot \frac{S_{h2}}{K_{S,h2}+S_{h2}}X_{h2} \cdot I_1$	$k_{m,ac} \cdot \frac{S_{ac}}{K_{S,ac}+S_{ac}} \cdot X_{ac} \cdot I_3$	$k_{m,pr} \cdot \frac{S_{pro}}{K_{S,pro}+S_{pro}} \cdot X_{pro} \cdot I_2$	$k_{m,c4} \cdot \frac{S_{bu}}{K_{S,c4}+S_{bu}} \cdot X_{c4} \cdot \frac{1}{1+S_{va}/S_{bu}} \cdot I_2$	$k_{m,c4} \cdot \frac{S_{va}}{K_{S,c4}+S_{va}} \cdot X_{c4} \cdot \frac{1}{1+S_{bu}/S_{va}} \cdot I_2$	$k_{m,fa} \cdot \frac{S_{fa}}{K_{S,fa}+S_{fa}} \cdot X_{fa} \cdot I_2$	$k_{m,aa} \cdot \frac{S_{aa}}{K_{S,aa}+S_{aa}} \cdot X_{aa} \cdot I_1$	$k_{m,su} \cdot \frac{S_{su}}{K_{S,su}+S_{su}} \cdot X_{su} \cdot I_1$	$k_{hyd,li} \cdot X_{li}$	$k_{hyd,pr} \cdot X_{pr}$	$k_{hyd,ch} \cdot X_{ch}$	$k_{dis} \cdot X_C$	$(\rho_j, kg_{CSB} m^{-3} d^{-1})$	Prozessgeschwindigkeit

Tabelle A.2: Petersen-Matrix des ADM1xp-Modells für die gelösten Fraktionen [Batstone et al. 2002; ifak e. V. Magdeburg 2013]

 $\text{Hemmfunktionen:}\ l_1 = I_{pHj} \cdot I_{in,lim},\ I_2 = I_{pHj} \cdot I_{in,lim} \cdot I_{h2,i},\ I_3 = I_{pHj} \cdot I_{in,lim} \cdot I_{nb3}$

Tabelle A.3: Petersen-Matrix des ADM1xp-Modells für die partikulären Fraktionen [Batstone et al. 2002; ifak e. V. Magdeburg 2013]

	${\bf Stoff}\; {\bf i} \to$	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	Prozessgeschwindigkeit
$\mathbf{Pr}_{\mathbf{C}}$	jzess j ↓	X_C	X_{ch}	X_{pr}	X_{li}	X_{su}	X_{aa}	X_{fa}	X_{c4} Z	Ypro	X _{ac}	X_{h2}	X_I	X_P^*	$(\rho_j, kg_{CSB} m^{-3} d^{-1})$
-	Desintegration	-1	$f_{ch,xc}$	$f_{pr,xc}$	$f_{li,xc}$								fxi,xc	$f_{xp,xc}$	$k_{dis} \cdot X_C$
7	Hydrolyse der Kohlenhydrate														$k_{hyd,ch}\cdot X_{ch}$
e	Hydrolyse der Proteine			-											$k_{hyd,pr}\cdot X_{pr}$
4	Hydrolyse der Lipide				-1										$k_{hyd,li}\cdot X_{li}$
n	Aufnahme von Zuckern					Y_{su}									$k_{m,su} \cdot rac{S_{su}}{K_{S,su} + S_{su}} \cdot X_{su} \cdot I_1$
9	Aufnahme von Aminosäuren						Y_{aa}								$k_{m,aa} \cdot \frac{S_{aa}}{K_{S,aa} + S_{aa}} \cdot X_{aa} \cdot I_1$
4	Aufnahme von LCFA							Y_{fa}							$k_{m,fa} \cdot rac{S_{fa}}{K_{S,fa} + S_{fa}} \cdot X_{fa} \cdot I_2$
×	Aufnahme von Valerat								Y_{c4}						$k_{m,c4} \cdot \frac{S_{va}}{K_{S,c4} + S_{va}} \cdot X_{c4} \cdot \frac{1}{1 + S_{pu}/S_{va}} \cdot I_2$
6	Aufnahme von Butyerat								Y_{c4}						$k_{m,c4} \cdot \frac{S_{bu}}{K_{S,c4} + S_{bu}} \cdot X_{c4} \cdot \frac{1}{1 + S_{va}/S_{bu}} \cdot I_2$
10	Aufnahme von Propionat									(pro					$k_{m,pr} \cdot rac{S_{pro}}{K_{S,pro+S_{pro}}} \cdot X_{pro} \cdot I_2$
11	Aufnahme von Acetat										Y_{ac}				$k_{m,ac} \cdot rac{S_{ac}}{K_{S,ac+S_{ac}}} \cdot X_{ac} \cdot I_3$
12	Aufnahme von Wasserstoff											Y_{h2}			$k_{m,h2} \cdot rac{S_{h2}}{K_{S,h2}+S_{h2}} \cdot X_{h2} \cdot I_1$
13	Zerfall von X_{su}	-				-								f_P	$k_{dec,Xsu} \cdot X_{su}$
14	Zerfall von X_{aa}	-												f_P	$k_{dec,Xaa} \cdot X_{aa}$
15	Zerfall von X_{fa}													f_P	$k_{dec,Xfa}\cdot X_{fa}$
16	Zerfall von X_{c4}	Ц							-1					f_P	$k_{dec,Xc4}\cdot X_{c4}$
17	Zerfall von X_{pro}	1								-1				f_P	$k_{dec,Xpro}\cdot X_{pro}$
18	Zerfall von X_{ac}	1									-1			f_P	$k_{dec,Xac}\cdot X_{ac}$
19	Zerfall von X_{h2}	1										-1		f_P	$k_{dec,Xh2}\cdot X_{h2}$
Hen	nmfunktionen: $I_1 = I_{pH,i} \cdot I_{in,lim}$,	$, I_2 =$	$I_{nH,i} \cdot I_i$	$_{n.lim}\cdot I_l$	$I_{12.i}, I_3$	$= I_{nH,i}$	$\cdot I_{in\ lin}$	I_{nh3}							

*Quelle für X_P : Wett et al. 2006

32 33 34 Sbas3 Sh43 pi/sig	$\begin{array}{ c c c c c c c c }\hline 32 & 33 & 34 & 35 & 36\\ \hline S_{ha5} & S_{hA5} & pi_{5h2} & pi_{Sch4} & pi_{Sed2} \\\hline \end{array}$	$zess$ J \downarrow S_{h2} S_{h4} S_{acl} S_{nh} S_{acl} S_{ml} S_{m-} <t< th=""><th>5 Säure-Base-Gleichgewicht -1 der Buttersäure -1 16 Säure-Base-Gleichgewicht -1 der Propionsäure -1</th><th>A5 Såune-Base-Gleichgewicht -1 -1 -1 -1 der Buttersäure -1 -1 -1 -1 -1 A6 Säure-Base-Gleichgewicht -1 -1 -1 -1 -1 der Propionsäure Säure-Base-Gleichgewicht -1 -1 -1 -1 -1 A7 Säure-Base-Gleichgewicht -1 -1 -1 -1 -1</th><th>A5 Säure-Base-Gleichgewicht I<</th><th>A5 Säure-Base-Gleichgewicht der Buttersäure </th><th>A5 Säure-Base-Gleichgewicht der Buttersäure \sim \sim</th><th>A5Siture-Base-Gleichgewicht$-V_{gas}/V_{iq}$$-V_{gas}/V_{i}$$-$</th><th>A5 Siure-Base-Gleichgewicht </th></t<>	5 Säure-Base-Gleichgewicht -1 der Buttersäure -1 16 Säure-Base-Gleichgewicht -1 der Propionsäure -1	A5 Såune-Base-Gleichgewicht -1 -1 -1 -1 der Buttersäure -1 -1 -1 -1 -1 A6 Säure-Base-Gleichgewicht -1 -1 -1 -1 -1 der Propionsäure Säure-Base-Gleichgewicht -1 -1 -1 -1 -1 A7 Säure-Base-Gleichgewicht -1 -1 -1 -1 -1	A5 Säure-Base-Gleichgewicht I<	A5 Säure-Base-Gleichgewicht der Buttersäure	A5 Säure-Base-Gleichgewicht der Buttersäure \sim	A5Siture-Base-Gleichgewicht $-V_{gas}/V_{iq}$ $-V_{gas}/V_{i}$ $-$	A5 Siure-Base-Gleichgewicht
33 34 S _{nh3} pi _{Sh2}	$\begin{array}{ c c c c c c c c }\hline 33 & 34 & 35 & 36\\ \hline S_{hh3} & pi_{Sn2} & pi_{Sa44} & pi_{So2}\\ \hline \end{array}$	at Jan Sua- Shu- Spro- Sac- Shas -1			Image: Constraint of the sector of	・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	Image: state	Image: select	Image: state
	35 36 pischi pisco	3 3nh3 prsh2					-1 <i>RT</i> /(16/1000)	-1 <i>RT/(16/1000)</i> <i>R</i>	-1 -1 RT/(16/1000) R
37 PTotal		$\begin{aligned} & k_{A/B,m} \cdot (S_{m_} \cdot S_H - K_{a_km} \cdot (S_m - S_m_)) \\ & k_{A/B,m} \cdot (S_{hn_} \cdot S_H - K_{a_km} \cdot (S_m - S_{hn_})) \end{aligned}$	$k_{A/B,pro} \cdot (S_{pro_} \cdot S_H - K_{a,pro} \cdot (S_{pro_} - S_{pro_}))$	$egin{aligned} & k_{A/B\mu e} \cdot (S_{\mu e -} \cdot S_{H} - K_{a \mu e o} \cdot (S_{\mu r o} - S_{\mu r o})) \ & \\ & k_{A/B\mu e} \cdot (S_{e e -} \cdot S_{H} - K_{a \mu e} \cdot (S_{e e} - S_{a e -})) \end{aligned}$	$\begin{split} & k_{A/B_{a}m} \circ \cdot (S_{pro} \cdot S_{H} - K_{a_{b}m} \circ \cdot (S_{pro} - S_{pro})) \\ & k_{A/B_{a}m} \circ (S_{m_} \cdot S_{H} - K_{a_{a}m} \cdot (S_{m_} - S_{m_})) \\ & k_{A/B_{a}m} \circ (S_{heab} \cdot S_{H} - K_{a_{a}cd} \cdot S_{cod}) \end{split}$	$\begin{split} k_{A/B,av} & \cdot (S_{pro} \cdot S_H - K_{a,pro} \cdot (S_{pro} - S_{pro})) \\ \\ & k_{A/B,ac} \cdot (S_{ac} \cdot S_H - K_{a,ac} \cdot (S_{ac} - S_{ac})) \\ \\ & k_{A/B,ad} \cdot (S_{bca3} \cdot S_H - K_{a,ca2} \cdot S_{cd3}) \\ \\ & k_{A/B,ad} \cdot (S_{rb33} \cdot S_H - K_{a,in} \cdot S_{bb4}) \end{split}$	$\begin{split} k_{A/B, gro} & \cdot (S_{pro} \cdot S_{H} - K_{a, gro} \cdot (S_{pro} - S_{pro})) \\ \\ & k_{A/B, ac} \cdot (S_{wc} \cdot S_{H} - K_{a, ac} \cdot (S_{ac} - S_{qc})) \\ \\ & k_{A/B, ad} \cdot (S_{bc3} \cdot S_{H} - K_{a, cd} \cdot S_{cd}) \\ \\ & k_{A/B, ad} \cdot (S_{bh3} \cdot S_{H} - K_{a, in} \cdot S_{bh3}) \\ \\ & k_{A/B, ad} \cdot (S_{bh3} \cdot S_{H} - K_{a, in} \cdot S_{bh3}) \\ \\ & k_{L} a_{h2} \cdot (S_{h2} - pi_{Sh2} \cdot (16/1000)/RT/(K_{Hh2})) \cdot V_{iq}/V_{gas} \end{split}$	$\begin{split} k_{A/B_{R}m^{*}} \cdot (S_{\mu c_{-}} \cdot S_{H} - K_{a_{R}m^{*}} \cdot (S_{\mu c_{-}} - S_{\mu c_{-}})) \\ \\ k_{A/B_{R}m^{*}} \cdot (S_{m_{-}} \cdot S_{H} - K_{a_{R}m^{*}} \cdot (S_{m^{*}} - S_{n_{c}})) \\ \\ \\ k_{A/B_{R}m^{*}} \cdot (S_{hod} \cdot S_{H} - K_{a_{R}m^{*}} \cdot S_{cod}) \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\$	$\begin{split} k_{A/B_{BW}} & \cdot (S_{ywa} - S_{H} - K_{a,ywa} \cdot (S_{wa} - S_{ywa})) \\ \\ & k_{A/B_{BW}} \cdot (S_{wa} - S_{H} - K_{a,wa} \cdot (S_{wa} - S_{wa})) \\ \\ & k_{A/B_{BW}} \cdot (S_{ha3} \cdot S_{H} - K_{a,im} \cdot S_{wh}) \\ \\ & k_{A/B_{W}} \cdot (S_{ha3} - S_{H} - K_{a,im} \cdot S_{mh}) \\ \\ & k_{A/B_{W}} \cdot (S_{ha2} - pi_{Sm2} \cdot (16/1000)/RT/(K_{H,h2})) \cdot V_{iag}/V_{gas} \\ \\ \\ & k_{L}a_{wh} \cdot (S_{ch4} - pi_{Swh}^{*} \cdot (64/1000)/RT/(K_{H,oh4})) \cdot V_{iag}/V_{gas} \\ \\ \\ \\ & k_{L}a_{wd} \cdot (S_{wd2} - pi_{Swh}^{*} \cdot (1/1000)/RT/(K_{H,oh4})) \cdot V_{iag}/V_{gas} \\ \end{split}$

 Tabelle A.4:
 Petersen-Matrix des ADM1xp-Modells f
 Gli Compare Comp [ifak e. V. Magdeburg 2013; Schön 2009]

Hemmparameter	Algebraische Gleichungen
pH-Wert	$pfac_{h} = S_{cat} + S_{nh4} - S_{hco3} - \frac{S_{ac-}}{64} - \frac{S_{pro-}}{112} - \frac{S_{bu-}}{160} - \frac{S_{va-}}{208} - S_{an}$ $K_{w} = 10^{-14} \cdot e^{55900 \cdot (\frac{1}{273,15+25} - \frac{1}{273,15+T})}$ $S_{H} = -1 \cdot \frac{pfac_{h}}{2} + 0, 5 \cdot (pfac_{h} \cdot pfac_{h} + 4 \cdot K_{w})^{0,5}$ $I_{pH,a} = \frac{K_{I,H,a}{}^{na}}{K_{I,H,a}{}^{na} + S_{H}{}^{na}}$ $I_{pH,ac} = \frac{K_{I,H,ac}{}^{nac} + S_{H}{}^{nac}}{K_{I,H,ac}{}^{nac} + S_{H}{}^{nac}}$ $I_{pH,h2} = \frac{K_{I,H,h2}{}^{nh2} + S_{H}{}^{nh2}}{K_{I,H,h2}{}^{nh2} + S_{H}{}^{nh2}}$ $K_{I,H,a} = 10^{-1} \cdot \frac{pH_{UL,a} + pH_{LL,a}}{2}$ $K_{I,H,ac} = 10^{-1} \cdot \frac{pH_{UL,a} + pH_{LL,ac}}{2}$
	$K_{I,H,h2} = 10^{-1} \qquad 2$ $n_a = \frac{3}{pH_{UL,a} - pH_{LL,a}}$ $n_{ac} = \frac{3}{pH_{UL,ac} - pH_{LL,ac}}$ $n_{h2} = \frac{3}{pH_{UL,h2} - pH_{LL,h2}}$
Wasserstoff	$I_{h2,fa} = \frac{K_{I,h2,fa}}{K_{I,h2,fa} + S_{h2}}$ $I_{h2,c4} = \frac{K_{I,h2,c4}}{K_{I,h2,c4} + S_{h2}}$ $I_{h2,pro} = \frac{K_{I,h2,pro}}{K_{I,h2,pro} + S_{h2}}$
Ammoniak	$I_{nh3} = \frac{K_{I,nh3}}{K_{I,nh3} + S_{nh3}}$
Anorg. Stickstoff	$I_{in,lim} = \frac{S_{nh4} + S_{nh3}}{S_{nh4} + S_{nh3} + K_{S,in}}$

Tabelle A.5: Hemmfunktionen des ADM1xp-Modells [ifak e. V. Magdeburg 2013; Schön 2009]

Hemmparameter	Algebraische Gleichungen	Einheit
Henry-	$K_{H,co2} = \frac{1}{0,0271 \cdot 0,08314 \cdot (T+273,15)}$	$kmol m^{-3} bar^{-1}$
Konstante	$K_{H,ch4} = \frac{1}{0,00116 \cdot 0,08314 \cdot (T+273,15)}$	$kmol m^{-3} bar^{-1}$
	$K_{H,h2} = \frac{1}{7,38 \cdot 10^{-4} \cdot 0,08314 \cdot (T+273,15)}$	$kmol m^{-3} bar^{-1}$
Ausbeute	$f_{co2,xc} = C_{Xc} - f_{si,xc} \cdot C_{SI} - f_{ch,xc} \cdot C_{Xch} - f_{pr,xc} \cdot C_{Xpr} - f_{li,xc} \cdot C_{Xli} - f_{xi,xc} \cdot C_{XI} - f_{xp,xc} \cdot C_{Xp}$	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
	$f_{co2,xli} = C_{Xli} - f_{fa,xli} \cdot C_{Sfa} - (1 - f_{fa,xli} \cdot C_{Xch})$	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
	$f_{co2,su} = C_{Xch} - (f_{bu,su} \cdot C_{Sbu} + f_{pro,su} \cdot C_{Spro} + f_{ac,su} \cdot C_{Sac}) \cdot (1 - Y_{su}) - Y_{su} \cdot C_{XB}$	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
	$\int_{co2,aa} = C_{Xpr} - (f_{va,aa} \cdot C_{Sva} + f_{bu,aa} \cdot C_{Sbu} + f_{pro,aa} \cdot C_{Spro} + f_{ac,aa} \cdot C_{Sac}) \cdot (1 - Y_{aa}) - Y_{aa} \cdot C_{XB}$	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
	$f_{co2,fa} = C_{Sfa} - f_{ac,fa} \cdot C_{Sac} \cdot (1 - Y_{fa}) - Y_{fa} \cdot C_{XB}$	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
	$f_{co2,va} = C_{Sva} - (f_{pro,va} \cdot C_{Spro} + f_{ac,va} \cdot C_{Sac}) \cdot (1 - Y_{c4}) - Y_{c4} \cdot C_{XB}$	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
	$f_{co2,bu} = C_{Sbu} - f_{ac,bu} \cdot C_{Sac} \cdot (1 - Y_{c4}) - Y_{c4} \cdot C_{XB}$	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
	$f_{co2,pro} = C_{Spro} - f_{ac,pro} \cdot C_{Sac} \cdot (1 - Y_{pro}) - Y_{pro} \cdot C_{XB}$	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
	$f_{co2,ac} = C_{Sac} - (1 - Y_{ac}) \cdot C_{Sch4} - Y_{ac} \cdot C_{XB}$	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
	$f_{co2,h2} = -1 \cdot (1 - Y_{h2}) \cdot C_{Sch4} - Y_{h2} \cdot C_{XB}$	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
	$f_{co2,xb} = C_{XB} - f_P \cdot C_{Xp} - f_{ch,xb} \cdot C_{Xch} - f_{pr,xb} \cdot C_{Xpr} - f_{li,xb} \cdot C_{Xli}$	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
	$f_{sin,xb} = N_{XB} - f_P \cdot N_{Xp} - f_{pr,xb} \cdot N_{Saa}$	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
	$f_{sin,xc} = N_{Xc} - f_{si,xc} \cdot N_I - f_{pr,xc} \cdot N_{Saa} - f_{xi,xc} \cdot N_I - f_{xp,xc} \cdot N_{Xp}$	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
	$f_{ac,su} = 1 - f_{h2,su} - f_{bu,su} - f_{pro,su}$	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
	$f_{ac,aa} = 1 - f_{h2,aa} - f_{va,aa} - f_{bu,aa} - f_{pro,aa}$	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
	$f_{ac,fa} = 1 - f_{h2,fa}$	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
	$f_{ac,va} = 1 - f_{pro,va} - f_{h2,va}$	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
	$f_{ac,bu} = 1 - f_{h2,bu}$	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
	$f_{ac,pro} = 1 - f_{h2,pro}$	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
	$f_{ch,xb} = \frac{f_{ch,xc}}{f_{ch,xc} + f_{pr,xc} + f_{li_xc}} \cdot (1 - f_P)$	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
	$f_{pr,xb} = \frac{f_{pr,xc}}{f_{ch,xc} + f_{pr,xc} + f_{li,xc}} \cdot (1 - f_P)$	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
	$f_{li,xb} = \frac{f_{li,xc}}{f_{ch,xc} + f_{pr,xc} + f_{li_xc}} \cdot (1 - f_P)$	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
Gas- durchfluss	$Q_{gas} = k_p \cdot \frac{p_{Total} - p_{ext}}{RT \cdot NQ} \cdot V_{liq}$	$m^3 d^{-1}$

Tabelle A.6: Algebraische Gleichungen des ADM1xp-Modells [ifak e. V. Magdeburg2013; Schön 2009]

Parameter	Beschreibung	Wert	Einheit
C _{Ssu}	Kohlenstoffgehalt der Monosaccharide	0,313	$kmol_C kg_{CSB}$ -1
C_{Saa}	Kohlenstoffgehalt der Aminosäuren	0,03	$kmol_C kg_{CSB} ^{-1}$
C_{Sfa}	Kohlenstoffgehalt der LCFA	0,0217	$kmol_C kg_{CSB} ^{-1}$
C_{Sva}	Kohlenstoffgehalt der Valeriansäure	0,024	$kmol_C kg_{CSB} ^{-1}$
C_{Sbu}	Kohlenstoffgehalt der Buttersäure	0,025	$kmol_C kg_{CSB} ^{-1}$
C_{Spro}	Kohlenstoffgehalt der Propionsäure	0,0268	$kmol_C kg_{CSB}$ $^{-1}$
C_{Sac}	Kohlenstoffgehalt der Essigsäure	0,0313	$kmol_C kg_{CSB}$ $^{-1}$
C_{Sch4}	Kohlenstoffgehalt von Methan	0,0156	$kmol_C~kg_{CSB}$ $^{-1}$
C_{SI}	Kohlenstoffgehalt der inerten Stoffe	0,03	$kmol_C~kg_{CSB}$ $^{-1}$
C_{Xc}	Kohlenstoffgehalt der partikulären org. Stoffe	0,03	$kmol_C kg_{CSB}$ $^{-1}$
C_{Xch}	Kohlenstoffgehalt der Kohlenhydrate	0,0313	$kmol_C kg_{CSB}$ $^{-1}$
C_{Xpr}	Kohlenstoffgehalt der Proteine	0,03	$kmol_C kg_{CSB}$ $^{-1}$
C_{Xli}	Kohlenstoffgehalt der Lipide	0,022	$kmol_C kg_{CSB}$ $^{-1}$
C_{XI}	Kohlenstoffgehalt der inerten org. Stoffe	0,03	$kmol_C~kg_{CSB}$ $^{-1}$
C_{Xp}	Kohlenstoffgehalt der partikulären Zerfallsprodukte der Biomasse	0,03	$kmol_C~kg_{CSB}$ $^{-1}$
C_{XB}	Kohlenstoffgehalt der Biomasse	0,0313	$kmol_C~kg_{CSB}$ $^{-1}$
N _I	Stickstoffgehalt der inerten Stoffe	0,004286	$kmol_N kg_{CSB}$ ⁻¹
N _{Saa}	Stickstoffgehalt der Aminosäuren	0,007	$kmol_N kg_{CSB}$ $^{-1}$
N _{Xc}	Stickstoffgehalt der inerten Stoffe	0,002686	$kmol_N kg_{CSB}$ $^{-1}$
N_{Xp}	Stickstoffgehalt der partikulären Zerfallsprodukte der Biomasse	0,004286	$kmol_N kg_{CSB}$ $^{-1}$
N_{XB}	Stickstoffgehalt der Biomasse	0,005714	$kmol_N kg_{CSB}$ $^{-1}$
$f_{si,xc}$	Ausbeute an S_I durch X_C	0	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
$f_{xi,xc}$	Ausbeute an X_I durch X_C	0,129	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
$f_{ch,xc}$	Ausbeute an X_{ch} durch X_C	0,735	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
$f_{pr,xc}$	Ausbeute an X_{pr} durch X_C	0,055	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
$f_{li,xc}$	Ausbeute an X_{li} durch X_C	0,031	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
$f_{xp,xc}$	Ausbeute an X_P durch X_C	0,05	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
$f_{fa,xli}$	Ausbeute an S_{fa} durch X_{li}	0,95	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
$f_{h2,su}$	Ausbeute an S_{h2} durch X_{su}	$0,\!19$	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
$f_{bu,su}$	Ausbeute an S_{bu} durch X_{su}	0,13	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
$f_{pro,su}$	Ausbeute an S_{pro} durch X_{su}	0,27	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
$f_{h2,aa}$	Ausbeute an S_{h2} durch X_{aa}	0,06	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
$f_{va,aa}$	Ausbeute an S_{va} durch X_{aa}	0,23	$kg_{CSB}~kg_{CSB}$ ^ -1
$f_{bu,aa}$	Ausbeute an S_{bu} durch X_{aa}	0,26	$kg_{CSB}~kg_{CSB}$ ^ -1
$f_{pro,aa}$	Ausbeute an S_{pro} durch X_{aa}	0,05	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
$f_{h2,fa}$	Ausbeute an S_{h2} durch X_{fa}	0,3	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
$f_{h2,va}$	Ausbeute an S_{h2} durch X_{va}	0,15	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
$f_{pro,va}$	Ausbeute an S_{pro} durch X_{va}	0,54	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
$f_{h2,bu}$	Ausbeute an S_{h2} durch X_{bu}	0,2	$kg_{CSB}~kg_{CSB}$ ^ -1
$f_{h2,pro}$	Ausbeute an S_{h2} durch X_{pro}	0,43	$kg_{CSB}~kg_{CSB}$ ^ -1
f_P	Ausbeute an partikulären Produkten durch die Biomasse	0,08	kg_{CSB} kg_{CSB} ⁻¹

Tabelle A.7:	Stöchiometrische Koeffizienten	${\rm des} \; {\rm ADM1xp\text{-}Modells}$	[ifak e. V. Magdeburg
	2013]		

Tabelle A.8:	Gleichgewichtskoeffizienten und -konstanten des ADM1xp-Modells [ifak e
	V. Magdeburg 2013]

Parameter	Beschreibung	Wert	Einheit
K _{a,va}	Säure-Base-Gleichgewichtskoeffizient der Valeriansäure	$1,38\cdot 10^{-5}$	$kmol m^{-3}$
$K_{a,bu}$	Säure-Base-Gleichgewichtskoeffizient der Buttersäure	$1,51\cdot 10^{-5}$	$kmol \ m^{-3}$
$K_{a,pro}$	Säure-Base-Gleichgewichtskoeffizient der Propionsäure	$1,32\cdot 10^{-5}$	$kmol \ m^{-3}$
$K_{a,ac}$	Säure-Base-Gleichgewichtskoeffizient der Essigsäure	$1,74\cdot10^{-5}$	$kmol \ m^{-3}$
$K_{a,co2}$	Säure-Base-Gleichgewichtskoeffizient des Kohlenstoffdioxids	$4,94\cdot10^{-7}$	$kmol \ m^{-3}$
$K_{a,in}$	Säure-Base-Gleichgewichtskoeffizient des anorg. Stickstoffes	$1,11\cdot 10^{-9}$	$kmol \ m^{-3}$

Parameter	Beschreibung	Wert	Einheit
k _{dis}	Desintegrationsrate	0,5	d^{-1}
$k_{hyd,ch}$	Hydrolyserate der Kohlenhydrate	10	d^{-1}
$k_{hyd,li}$	Hydrolyserate der Lipide	10	d^{-1}
$k_{hyd,pr}$	Hydrolyserate der Proteine	10	d^{-1}
$k_{A/B,va}$	Kinetischer Säure-Base-Parameter	$1 \cdot 10^8$	$kmol \ d^{-1}$
	der Valeriansäure		
$k_{A/B,bu}$	Kinetischer Säure-Base-Parameter der Buttersäure	$1 \cdot 10^{8}$	$kmol \ d^{-1}$
$k_{A/B,pro}$	Kinetischer Säure-Base-Parameter	$1 \cdot 10^8$	$kmol \ d^{-1}$
,	der Propionsäure		
$k_{A/B,ac}$	Kinetischer Säure-Base-Parameter	$1 \cdot 10^8$	$kmol \ d^{-1}$
	der Essigsäure		
$k_{A/B,co2}$	Kinetischer Säure-Base-Parameter	$1 \cdot 10^{8}$	$kmol \ d^{-1}$
7	von Kohlenstoffdioxid	1 108	1 1 1-1
$k_{A/B,in}$	Kinetischer Saure-Base-Parameter	$1 \cdot 10^{3}$	kmol d
k la va	Zerfallsrate 1. Ordnung von X.	0.02	d^{-1}
kidaa Yaa	Zerfallsrate 1. Ordnung von X_{aa}	0.02	d^{-1}
kidag X fa	Zerfallsrate 1. Ordnung von X_{fa}	0.02	d^{-1}
kdec Xc4	Zerfallsrate 1. Ordnung von X_{c4}	0.02	d^{-1}
kdec Xpro	Zerfallsrate 1. Ordnung von X_{max}	0,02	d^{-1}
k _{dec.Xac}	Zerfallsrate 1. Ordnung von X_{ac}	0,02	d^{-1}
$k_{dec,Xh2}$	Zerfallsrate 1. Ordnung von X_{h2}	0,02	d^{-1}
$k_L a_{ch4}$	Koeffizient des Gas-Flüssig-Transfers	200	d^{-1}
	für Methan		
$k_L a_{co2}$	Koeffizient des Gas-Flüssig-Transfers	200	d^{-1}
	für Kohlenstoffdioxid		
$k_L a_{h2}$	Koeffizient des Gas-Flüssig-Transfers	200	d^{-1}
	für Wasserstoff	0	2
$K_{I,h2,fa}$	Halbsättigungskoeffizient der H_2 -Inhibition für die LCFA	$5 \cdot 10^{-6}$	$kg_{CSB} m^{-3}$
$K_{I,h2,c4}$	Halbsättigungskoeffizient der H_2 -Inhibition für Butter-/Valeriansäure	$1 \cdot 10^{-5}$	$kg_{CSB} m^{-3}$
$K_{I,h2,pro}$	Halbsättigungskoeffizient der H_2 -Inhibition für Propionsäure	$3, 5 \cdot 10^{-6}$	$kg_{CSB} m^{-3}$
$K_{I,nh3}$	Halbsättigungskoeffizient der NH_3 -Inhibition	0,0018	$kmol_N m^{-3}$

Tabelle A.9:Kinetische Pa	rameter des ADM1xp-Mod	tells (Teil 1 von 2)	[ifak e. V. Mag-
deburg 2013]			

Parameter	Beschreibung	Wert	Einheit
$k_{m,su}$	Maximale Aufnahmerate der Monosaccharide	30	kg_{CSB} kg_{CSB} ⁻¹ d^{-1}
$k_{m,aa}$	Maximale Aufnahmerate der Aminosäuren	50	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$ d^{-1}
$k_{m,fa}$	Maximale Aufnahmerate der LCFA	6	kg_{CSB} kg_{CSB} ⁻¹ d^{-1}
$k_{m,c4}$	Maximale Aufnahmerate der Butter- und Valeriansäure	20	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$ d^{-1}
$k_{m,pro}$	Maximale Aufnahmerate der Propionsäure	13	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$ d^{-1}
$k_{m,ac}$	Maximale Aufnahmerate der Essigsäure	8	kg_{CSB} kg_{CSB} ⁻¹ d^{-1}
$k_{m,h2}$	Maximale Aufnahmerate von Wasserstoff	35	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$ d^{-1}
$K_{S,su}$	Halbsättigungskoeffizient der Monosaccharide	0,5	$kg_{CSB} m^{-3}$
$K_{S,aa}$	Halbsättigungskoeffizient der Aminosäuren	0,3	$kg_{CSB} m^{-3}$
$K_{S,fa}$	Halbsättigungskoeffizient der LCFA	0,4	$kg_{CSB} m^{-3}$
$K_{S,c4}$	Halbsättigungskoeffizient der Butter- und Valeriansäure	0,2	$kg_{CSB} m^{-3}$
$K_{S,pro}$	Halbsättigungskoeffizient der Propionsäure	0,1	$kg_{CSB} m^{-3}$
$K_{S,ac}$	Halbsättigungskoeffizient der Essigsäure	0,15	$kg_{CSB} m^{-3}$
$K_{S,h2}$	Halbsättigungskoeffizient von Wasserstoff	$7 \cdot 10^{-6}$	$kg_{CSB} m^{-3}$
$K_{S,in}$	Halbsättigungskoeffizient des anorg. Stickstoffes	$1 \cdot 10^{-4}$	$kmol_N m^{-3}$
Y_{su}	Ertragskoeffizient der Monosaccharide	0,1	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
Y_{aa}	Ertragskoeffizient der Aminosäuren	0,08	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
Y_{fa}	Ertragskoeffizient der LCFA	0,06	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
Y_{c4}	Ertragskoeffizient der Butter-/Valeriansäure	0,06	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
Y_{pro}	Ertragskoeffizient der Propionsäure	0,04	kg_{CSB} kg_{CSB} $^{-1}$
Y_{ac}	Ertragskoeffizient der Essigsäure	0,05	$kg_{CSB}~kg_{CSB}$ $^{-1}$
Y_{h2}	Ertragskoeffizient des Wasserstoffes	0,06	$kg_{CSB}~kg_{CSB}$ $^{-1}$
$pH_{UL,a}$	pH-Obergrenze (keine Inhibition) für Versäuerungsprozesse	5,5	-
$pH_{LL,a}$	pH-Untergrenze (volle Inhibition) für Versäuerungsprozesse	4,0	-
$pH_{UL,ac}$	pH-Obergrenze (keine Inhibition) für die acetotrophe Methanogenese	7,0	-
$pH_{LL,ac}$	pH-Untergrenze (volle Inhibition) für die acetotrophe Methanogenese	6,0	-
$pH_{UL,h2}$	pH-Obergrenze (keine Inhibition) für die hydrogenotrophe Methanogenese	6,0	-
$pH_{LL,h2}$	pH-Untergrenze (volle Inhibition) für die hydrogenotrophe Methanogenese	5,0	-

Tabelle A.9: Kinetische	Parameter des .	ADM1xp-Modells	(Teil 2 von	a 2) [ifak e.	V. Mag-
deburg 201	[3]				

A.5 Matlab[®]-Codes

Die folgenden Abschnitte zeigen beispielhaft anhand ausgewählter Szenarien die eingesetzten Codes in Matlab[®].

A.5.1 Simulation einer Batch-Fermentation

am Beispiel von Maissilage

m-file $call_adm$

```
clear all;
 clc;
 %Read measurements
 global ZeitSpanne;
 reader = xlsread('expdata MS 45g.xls');
 ZeitSpanne = reader(:,1)';
 CumData = reader(:,2);
 %days = 21; %modify here
 %ZeitSpanne = [0:1/96:days];
 %Read kinetic constants
 KK(1) = 0.1854;
 KK(2) = 9.9882;
 KK(3) = 0.0019;
 KK(4) = 0.0012;
%Run the simulation
[cumgas comp frac] = init_myadm(KK);
%Calculate production rate
for i = 2:length(cumgas)
    cumgas(i,3) = (cumgas(i,2)-cumgas(i-1,2))/(cumgas(i,1)-cumgas(i-1,1));
end
%Plot figures
figure(1)
plot(cumgas(1:end,1), cumgas(1:end,2))
hold on
plot(reader(:,1),reader(:,2))
xlim([0,21])
legend('daily biogas sum fermenter[m3]','setpoint')
figure(2)
subplot(121)
hold on
plot(comp(:,1),comp(:,2))
plot(comp(:,1),comp(:,3))
plot(comp(:,1),comp(:,4))
legend('ch4 fermenter', 'co2 fermenter', 'h2 fermenter')
gasexcel = xlswrite('cumgas', cumgas);
```

m-file init_myadm

```
function [cumgas comp frac] = init myadm(KinKonstanten)
    clear t;
    clear Xo;
    clear X;
    clear qgas;
    global qgas;
    global kdis;
                                  %disintegration rate
                                                             1/d
    global khyd ch;
                                 %Hydrolysis rate carbohydrates 1/d
                                  Shydrolysis rate propionate 1/d
    global khyd_pr;
    global khyd_li;
                                 %hydrolysis rate lipids 1/d
    global ZeitSpanne;
    global CumData;
    % General Datat (global)
    global T;
    global pext;
    global V;
    global Vgas;
    global kp;
    global RT;
    global NQ;
    global pH;
    global Kw;
    % Kinetic constants
     kdis = KinKonstanten(1);
khyd_ch = KinKonstanten(2);
                                                          %disintegration rate 1/d
                                                       %Hydrolysis rate carbohydrates
                                                                                                1/d
                                                        %hydrolysis rate propionate 1/d
     khyd_pr
                  = KinKonstanten(3);
     khyd_li
                 = KinKonstanten(4);
                                                        %hydrolysis rate lipids 1/d
    % General Data
                         %Temperatur in °C
       T = 44;
      pext = 1.04 ; %external total pressure in bar
V = (450+45); %Tank volume liquid phase (m3)
Vgas = (1000-450-45); %Gas volume in tank (m3)
      kp = 10000; % Proportional control constant in m3/(m3*d)
RT = 8.314510 * 1E-5* (273.15+T); % in bar * m^3/ mol
NQ = 100000/(8.3145 * 273.15); % Norm cubic meter in mol/m3
       pH = 7;
    % Initialization
     gas = 0;
ch4 = 0;
     h2= 0;
     co2 = 0;
     Xo = zeros(1, 33);
    % Fractions
              Xo(1) =
                            0.012:
                                                       %Suu, monosaccarides kg COD/m3
              Xo(2) =
                            0.0053;
                                                        %Saa, amino acids
                                                                                  kg COD/m3
                                                    %Sfa, total LCFA kg COD/m3
              Xo(3) =
                             0.1;
                                          %Sva , valeric acid + valerate kg COD/m3
%Sbu , butyric acid +bytyrate kg COD/m3
              Xo(4) =
                             0.01;
                                          %Sbu , butyric acid +bytyrate
              Xo(5) =
                             0.014;
              Xo(6) =
                                            %Spro , propionic acid + propionate kg COD/m3
                            0.0168;
                                            %Sac, acetic acid + acetate kg COD/m3
%Sh2,hydrogen kg COD/m3
%Sch4,methane kg COD/m3
%carbon dioxide k mole C/m3
              Xo(7) =
                             0.1785;
              Xo(8) =
                             0.24E-07;
              Xo(9) =
                             0.048;
              Xo(10) =
                            0.09;
                            0.17013; %Snh4, Ammonium k mol N/m3
5.53; %SI soluble inerts kg COD/m3
258.53*(45/(45+450))+5.5*(450/(45+450)); %XC,composite kg COD/m3
              Xo(11) =
              Xo(12) =
              X_0(13) =
                             0.055307;
              Xo(14) =
                                                             %Xch, carbohydrates kg COD/m3
                                                         %Xpr, proteins kg COD/m3
%Xli, lipids kg COD/m3
              Xo(15) =
                             0.055;
              Xo(16) =
                             0.083;
              Xo(17) =
                             0.855;
                                                     %Xsu, Biomass Sugar degraders kg COD/m3
              Xo(18) =
                            0.637;
                                                     %Xaa, Biomass amino acids degraders kg COD/m3
                            0.67;
              Xo(19) =
                                                     %Xfa, Biomass LCFA degraders kg COD/m3
                                              %Xc4,Biomass valerate, butyrate degraders kg COD/m3
              Xo(20) =
                            0.283;
                                                    %Xpro, Biomass propionate degraders kg COD/m3
              Xo(21) =
                             0.13559;
              Xo(22) =
                                                     %Xac, Biomas acetate degraders kg COD/m3
                            0.9:
```

```
Xo(23) =
                       0.43;
                                          %Xh2, Biomass hydrogen degraders kg COD/m3
                       Xo(24) =
           Xo(25) =
           Xo(26) =
                       0.039126; % Scat k mol/m3
           Xo(27) =
                       0.178460;
                                          % San k mol∕m3
                                     %Sva_, valerate kg COD/m3
%Sbu_, Butyrate kg COD/m3
           Xo(28) =
                       0.01;
           Xo(29) =
                       0.014;
           Xo(30) =
                       0.016;
                                       %Spro_, propionate kg COD/m3
           Xo(31) =
                       0.177;
                                       %Sac_, acetate kg COD/m3
                                      %Shco3, bicarbonate k mole C/m3
           Xo(32) =
                       0.083;
           Xo(33) =
                       0.00378;
                                               %Snh3, Ammonia kmol N/m3
                                        %h2, Partial pressure of Sh2 bar
           Xo(34) =
                       0;
           Xo(35) =
                       0;
                                       %piSch4, Partial pressure of Sch4 bar
           Xo(36) =
                       0;
                                       %piSco2 Partial pressure of Sco2 bar
           Xo(37) =
                       1.0;
                                            %pTOTAL
   Solve ODE
   tspan = ZeitSpanne;
   options = odeset('RelTol', 1e-3, 'AbsTol', 1e-6);
   [t,X] = ode15s(@myadm ode,tspan,Xo,options);
   %Calculate gas
    for z = 1: length(X(:, 1))
      gas(end+1) = kp*(X(z, 37)-pext)/RT/NQ*V;
      ch4(end+1) = (X(z,35)/X(z,37))*gas(length(gas));
      h2(end+1) = (X(z,34)/X(z,37))*gas(length(gas));
      co2(end+1) = (X(z, 36) / X(z, 37)) * gas(length(gas));
    end
   ch4 = ch4';
   h2 = h2';
   co2 = co2';
   ch4 = ch4(2:end);
   h2 = h2(2:end);
   co2 = co2(2:end);
   rate = [t ch4 h2 co2];
% numerical integration
   rch4 = cumtrapz(t,ch4);
   rh2 = cumtrapz(t,h2);
   rco2 = cumtrapz(t, co2);
   rgesamt = (rch4+rh2+rco2);
   diffges = ch4+h2+co2;
   comp = [t rch4./rgesamt rco2./rgesamt rh2./rgesamt];
   cumgas = [t rgesamt];
   frac = X(:,1:33);
```

```
return
```

m-file myadm_ode

```
function [adm_dt] = myadm_ode(t, fractions)
global qgas;
% General Datat (global)
    global T;
     global pext;
    global V;
     global Vgas;
     global kp;
     global RT;
     global NQ;
     global pH;
     global Kw;
% Kinetic constants are declared as global variables and defined in the
% calling function
global kdis:
                                %disintegration rate 1/d
global khyd ch;
                                 %Hydrolysis rate carbohydrates
                                                                           1/d
global khyd pr;
                                  %hydrolysis rate propionate 1/d
global khyd li;
                                 %hydrolysis rate lipids 1/d
%Fractions
 Ssu = fractions(1); %monosaccarides
                                                kg COD/m3
 Saa = fractions(2); %amino acids kg COD/m3
Sfa = fractions(3); %total LCFA kg COD/m3
 Sva = fractions(4); %valeric acid + valerate kg COD/m3
Sbu = fractions(5); %butyric acid +bytyrate kg COD/m3
 Spro = fractions(6); %propionic acid + propionate kg COD/m3
 Sac = fractions(7); %acetic acid + acetate kg COD/m3
 Sh2 = fractions(8); %hydrogen kg COD/m3
 Sch4 = fractions(9); %methane kg COD/m3
 Sco2 = fractions(10); %carbon dioxide k mole C/m3
 Snh4 = fractions(11); %Ammonium k mol N/m3
 SI = fractions(12); %soluble inerts kg COD/m3
 Xc = fractions(13); %composite kg COD/m3
Xch = fractions(14); %carbohydrates kg COD/m3
 Xpr = fractions(15); %proteins kg COD/m3
 Xli = fractions(16); %lipids kg COD/m3
 Xsu = fractions(17); %Biomass Sugar degraders kg COD/m3
Xaa = fractions(18); %Biomass amino acids degraders kg COD/m3
 Xfa = fractions(19); %Biomass LCFA degraders kg COD/m3
 Xc4 = fractions(20); %Biomass valerate, butyrate degraders kg COD/m3
 Xpro = fractions(21); %Biomass propionate degraders kg COL
Xac = fractions(22); %Biomas acetate degraders kg COD/m3
Xh2 = fractions(23); %Biomass hydrogen degraders kg COD/m3
                                                                    kg COD/m3
 XI = fractions(24); %particulate inerts kg COD/m3
Xp = fractions(25);%Particulate products arising from biomass decay
                                                                                         ka COD/m^3
 Scat = fractions(26); %cations k mol/m3
 San = fractions(27); %Anions k mol/m3
 Sva_ = fractions(28); %valeratekg COD/m3Sbu_ = fractions(29); %Butyratekg COD/m3
 Spro = fractions(30); %propionate kg COD/m3
Sac_= fractions(31); %acetate kg COD/m3
 Shco3 = fractions(32); %bicarbonate k mole C/m3
Snh3= fractions(33); %Ammonia kmol N/m3
 piSh2 = fractions(34); %Partial pressure of Sh2
                                                                 har
 piSch4= fractions(35); %Partial pressure of Sch4 bar
piSco2= fractions(36); %Partial pressure of Sco2 bar
 pTOTAL= fractions(37); %Sum of all partial pressures
                                                                      bar
% Define Parameters
fSI XC = 0.0;
                                 %fraction SI from XC
dummy_fXI_XC = 0.129; %- -
fCH_XC = 0.735; %fraction Xch from X
fPR_XC = 0.055; %fraction Xpr from XC -
                             %fraction Xch from XC -
fLI XC = 0.031; %fraction Xli from XC
fXP_XC = 0.05; %fraction Xp from XC
N X c = 0.0376/14;
                              %N content Xc k mole N/kg COD
```

N I = 0.06/14; $N_{aa} = 0.098/14;$ $C_Xc = 0.03;$ $C_{SI} = 0.03;$ C Xch = 0.0313;C_Xpr = 0.03; C Xli = 0.022; C XI = 0.03; dummy_C_su = 0.313; dummy_Caa = 0.03; fFA XIi = 0.95;C Sfa = 0.0217; $fH2_{SU} = 0.19;$ fBU SU = 0.13; $fPRO_SU = 0.27;$ $dummy_fAC_SU = 0.41;$ $N_{XB} = 0.08/14;$ $C_{Sbu} = 0.025;$ C Spro = 0.0268; C Sac = 0.0313; C XB = 0.0313;Ysu = 0.1; fH2_AA = 0.06; $fVA_{AA} = 0.23;$ fBU AA = 0.26; $fPRO_AA = 0.05;$ $dummy_fAC_AA = 0.4;$ C_Sva = 0.024; Yaa = 0.08; $fH2_FA = 0.3;$ Yfa = 0.06; $fH2_VA = 0.15;$ fPRO VA = 0.54; $fH2_BU = 0.2;$ Yc4 = 0.06;fH2 PRO = 0.43;Ypro = 0.04; $C_{Sch4} = 0.0156;$ $Y_{ac} = 0.05;$ Yh2 = 0.06;KS IN = 1.00E - 04;km_su = 30; KS su = 0.5; pHUL_a = 5.5; pHLL_a = 4; $km_{aa} = 50;$ $KS_{aa} = 0.3;$ km fa = 6;KS fa = 0.4;KI_H2_fa = 5.00E-06; km_c4 = 20; $KS_{c4} = 0.2;$ KIH2 c4 = 1.00E-05;km_pro= 13; $KS_{pro} = 0.1;$ KI_H2_pro = 3.50E-06; km_ac = 8; KS_ac = 0.15; KI NH3 = 0.0018; HUL_ac = 7; pHLL_ac = 6; km_h2 = 35; KS_h2 = 7.00E-06; pHUL_h2 = 6; pHLL_h2 = 5; kdec_Xsu = 0.02; kdec_Xaa = 0.02; kdec_Xfa = 0.02; kdec_Xc4 = 0.02;

%Nitrogen content inerts k mole N/kg COD %N content proteins k mole N/kg COD %C content Xc k mole C/kg COD %C content SI k mole C/kg COD %C content Xch k mole C/kg COD %C content Xpr k mole C/kg COD %C content Xli k mole C/ kg COD %C content XI k mole C/ kg COD %equal to C_Xch %equal to C Xpr -%fraction Sfa from Xli -%Carbon content Sfa k mole C/kg COD 8- -8- -8- -\$residual to 1 -%N content Biomass k mole N/kg CSB $%\ensuremath{\mathsf{C}}$ content Sbu k mole C/kg COD %C content Spro k mole C/kg COD %C content Sac k mole C/kg COD %C content biomass k mole C/kg COD %Yield uptake sugars 응_ _ 응_ _ 8- -8- -%residual to 1 - $\ensuremath{\texttt{\$C}}$ content Sva k mole C / kg COD %Yield uptake amino acids 8-%Yield uptake LCFA -용_ _ 용_ _ 8- -%Yield uptake of buterate and valerate -8- -%Yield uptake propionate %C content Sch4 k mole C/kg COD %Yield uptake acetate -%Yield uptake hydrogen -\$half saturation coefficient inorganic N $\,$ k mole N/m3 $\,$ %Uptake rate sugars 1/d half saturation constant substate kg COD/m3 %upper pH limit for p5..10 -%lower pH limit for p5..10 -%max. uptake rate amino acids 1/d Shalf saturation coefficient amino acids kg COD/ m3 %max. uptake rate Sfa 1/d %half saturation coeff. Sfa kg COD/m3 %half sat. coeff. H2 for p7 kg COD/m3 %max. uptake rate valerate and butyrate 1/d%half. sat. coeff. valerate and butyrate %half. sat. coeff. H2 for p8,9 kg COD/m3 kg COD/m3 %max. uptake rate propionate 1/d kg COD/m3 %half sat. coeff. propionate %half sat. coeff. H2 in p10 kg COD/m3 Smax. uptake rate acetate 1/d Shalf sat. coeff. acetate kg COD/m3 %half. sat. coeeff. NH3 in p11 k mole N/m3 %upper pH limit p11 -%lower pH limit for p11 -%max. uptake rate hydrogen -%half sat. coeff. H2 for p12 kg COD/m3 %upper pH limit p12 -%lower pH limit p12 -%decay rate Xsu 1/d %decay rate Xaa 1/d %decay rate Xfa %decay rate Xc4 1/d 1/d

kdec Xpro = 0.02;%decay rate Xpro 1/d kdec_Xac = 0.02; %decay rate Xac 1/d $kdec_Xh2 = 0.02;$ %decay rate Xh2 1/d 8 – Kw = 2.08E-14; Kava = 1.38E-05; %*10^-4.86;% k mole /m3 8*10^-4.82;8 Kabu = 1.51E-05; %*10^-4.88;% Kapro = 1.32E-05; Kaac = 1.74E-05;8*10⁻⁴.76;8 Kaco2 = 4.94e-7; %*10^-6.35*exp(7646/(8.3145)*(1/(298.15) - 1/(273.15+T))), 10^-6.35*exp(7646/(R*100)*(1/Tbase - 1/T)) Kain = 1.11e-9; %*10^-9.25*exp(51965/(8.3145)*(1/(298.15) - 1/(273.15+T))), 10^- $9.25 \exp(51965/(R*100)*(1/Tbase - 1/T))$ kA_Bva = 1.00E+08; %rate coefficient for acid-base (valerate) k mole/d % $kA_{Bbu} = 1.00E+08;$ kA Bpro = 1.00E+08; kABac = 1.00E+08;8-_ kABco2 = 1.00E+08;8-_ kA_Bin = 1.00E+08; 8-_ klaH2 = 200;8- klaCH4 = 200; 8- klaCO2 = 200;8-KH_CO2 = 1/(0.0271*0.08314*(T+273.15)); %Henry constant mol/bar m^3 KH_CH4= 1/(0.00116*0.08314*(T+273.15)); %Henry constant mol/bar m^3 KH_H2 = 1/((7.38E-04)*0.08314*(T+273.15)); %Henry constant mol/bar m^3 C Xp = 0.03;%C content of XP k mole C/ kg COD $N_xp = (0.06/14);$ %N content of Xp k mole N/kg COD fP = 0.08;%Fraction of biomass leading to particulate products % Define algebraic equations ("Instrumental variables") fXI_XC = (1-fSI_XC-fCH_XC-fPR_XC-fLI_XC-fXP_XC); Sfraction XI from XC fCO2 XC = (C Xc - fSI XC*C SI - fCH XC*C Xch - fPR XC*C Xpr -fLI XC*C Xli - fXI XC*C XIfXP XC*C_Xp); fSIN XC = (N Xc-fSI XC*N I-fPR XC*N aa-fXI XC*N I-fXP XC*N Xp); %NH3+NH4 fraction from XC -fCO2_Xli = (C_Xli - fFA_Xli*C_Sfa - (1-fFA_Xli)*C_Xch); %Inorganic C fraction hydolysis Xli fAC_SU = (1-fH2_SU-fBU_SU-fPRO_SU); %- fCO2_SU = (C_Xch-(fBU_SU*C_Sbu+fPRO_SU*C_Spro+fAC_SU*C_Sac)*(1-Ysu) - Ysu*C_XB); % $fAC \overline{AA} = (1 - \overline{fH2} AA - fV\overline{A} AA - \overline{fBU} AA - \overline{fPRO} AA);$ fCO2_AA = (C_Xpr-(fVA_AA*C_Sva+fBU_AA*C_Sbu+fPRO_AA*C_Spro+fAC_AA*C_Sac)*(1-Yaa) -Yaa*C XB); fAC FA = (1.0-fH2 FA); %- fCO2 FA = (C Sfa-fAC FA*C Sac*(1-Yfa)-Yfa*C XB); %fAC_VA = (1-fPR0_VA-fH2_VA); %- fCO2 VA = (C Sva-(fPRO VA*C Spro + fAC VA*C Sac)*(1-Yc4) - Yc4*C XB); %fAC BU = (1 - fH2 BU); %fCO2_BU = (C_Sbu-fAC_BU*C_Sac*(1-Yc4)-Yc4*C_XB); %-fAC_PRO = (1-fH2_PRO); %- fCO2 PRO = (C Spro-fAC PRO*C Sac*(1-Ypro)-Ypro*C XB); %fCO2 AC = (C Sac-(1-Yac)*C Sch4-Yac*C XB); % $fco2_H2 = (-1*(1-Yh2)*C_Sch4-Yh2*C_XB); & - - pfac_h = ((Scat)+(Snh4)-(Shco3)-((Sac_)/64)-((Spro_)/112)-((Sbu_)/160)-((Sva_)/208)-$ (San)); SH = $(((-1)*(pfac h)/2) +0.5*(pfac h*pfac h + 4*Kw)^{0.5});$ 8- -Iin = ((Snh4+Snh3)/(Snh4+Snh3+KS IN));%-I NH3 = (KI NH3/(KI NH3+Snh3)); I_H2_c4 = (KI_H2_c4/(KI_H2_c4 + Sh2)); %-KI H a = (10^(-1* (pHUL a+pHLL a)/2)); %-IpH_a = (KI_H_a^2/(SH^2+KI_H_a^2)); %- -KI_H_h2 = (10⁻(-1*(pHUL_h2+pHLL_h2)/2)); %-HI_H A2 = ((KI H h2)^3/(SH^3+(KI H h2)^3)); %-KI H AC = (10^{-(-1*(pHUL ac+pHLL ac)/2)); %-IpH ac = (KI H AC^3/(SH^3+KI H AC^3)); %fCH_XB = (fCH_XC/(fCH_XC+fPR_XC+fLI_XC)*(1-fP)); %Fraction Xsu from biomass arising by decay fPR XB = (fPR XC/(fCH XC+fPR XC+fLI XC)*(1-fP)); %Fraction Xpr from biomass arising by decay fLI XB = (fLI XC/(fCH XC+fPR XC+fLI XC)*(1-fP));

```
%Fraction Xli from biomass arising by decay
fSIN_XB = (N_XB-fP*N_Xp-fPR_XB*N_aa); %-
fCO2 XB = (C XB-fP*C Xp-fCH XB*C Xch-fPR XB*C Xpr-fLI XB*C Xli); %-
Qgas = kp*(pTOTAL-pext)/(RT*NQ)*V; %
% Read processes
% Fraction: Ssu (monosaccarides)
dSsu = + (1) * (khyd_ch*Xch) + ((1-fFA_Xli)) * (khyd_li*Xli) + (-1) *
(km_su*Ssu/(KS_su+Ssu)*Xsu*Iin*IpH_a);
           % Fraction: Saa (amino acids)
dSaa = + (1) * (khyd pr*Xpr) + (-1) * (km aa*Saa/(KS aa+Saa)*Xaa*Iin*IpH a);
           % Fraction: Sfa (total LCFA)
a = + (fFA_Xli) * (khyd_li*Xli) + (-1) *
dSfa =
 (km fa*Sfa/(KS fa+Sfa)*Xfa*Iin*KI H2 fa/(KI H2 fa + Sh2)*IpH a);
          % Fraction: Sva (valeric acid + valerate)
a = + ((1-Yaa)*fVA_AA) * (km_aa*Saa/(KS_aa+Saa)*Xaa*Iin*IpH_a) + (-1) *
dSva =
(km_c4*Sva/(KS_c4+Sva)*Xc4*Sva/(Sva+Sbu+0.000001)*Iin*I_H2_c4*IpH_a);
           % Fraction: Sbu (butyric acid +bytyrate)
ι = + ((1-Ysu)*fBU SU) * (km su*Ssu/(KS su+Ssu)*Xsu*Iin*IpH a) + ((1-Yaa)*fBU AA) *
dSbu =
(km aa*Saa/(KS aa+Saa)*Xaa*Iin*IpH a) + (-1)
 (km c4*Sbu/(KS c4+Sbu)*Xc4*Sbu/(Sbu+Sva+0.000001)*Iin*I H2 c4*IpH a);
% Fraction: Spro (propionic acid + propionate)
dSpro = + ((1-Ysu)*fPRO_SU) * (km_su*Ssu/(KS_su+Ssu)*Xsu*Iin*IpH_a) + ((1-Yaa)*fPRO_AA)
 * (km_aa*Saa/(KS_aa+Saa)*Xaa*Iin*IpH_a) + ((1-Yc4)*fPRO_VA) *
 (km_c4*Sva/(KS_c4+Sva)*Xc4*Sva/(Sva+Sbu+0.000001)*Iin*I_H2_c4*IpH_a) + (-1) *
 (km_pro*Spro/(KS_pro+Spro)*Xpro*Iin*KI_H2_pro/(KI_H2_pro + Sh2)*IpH_a);
          % Fraction: Sac (acetic acid + acetate)
c = + ((1-Ysu)*fAC_SU) * (km_su*Ssu/(KS_su+Ssu)*Xsu*Iin*IpH_a) + ((1-Yaa)*fAC_AA) *
dSac =
dSac = + ((1-Ysu)*IAC_SU) * (km_su*Ssu/(KS_su+Ssu)*Xsu*lin*IpH_a) + ((1-Yaa)*IAC_AA) *
(km_aa*Saa/(KS_aa+Saa)*Xaa*Iin*IpH_a) + ((1-Yfa)*fAC_FA) *
(km_fa*Sfa/(KS_fa+Sfa)*Xfa*Iin*KI_H2_fa/(KI_H2_fa + Sh2)*IpH_a) + ((1-Yc4)*fAC_VA) *
(km_c4*Sva/(KS_c4+Sva)*Xc4*Sva/(Sva+Sbu+0.000001)*Iin*I_H2_c4*IpH_a) + ((1-Yc4)*fAC_BU) *
(km_c4*Sbu/(KS_c4+Sbu)*Xc4*Sbu/(Sbu+Sva+0.000001)*Iin*I_H2_c4*IpH_a) + ((1-Ypro)*fAC_BU) *
(km_pro*Spro/(KS_pro+Spro)*Xpro*Iin*KI_H2_pro/(KI_H2_pro + Sh2)*IpH_a) + (-1) *
(km_ac*Sac/(KS_ac+Sac)*Xac*Iin*I_NH3*IpH_ac);
            % Fraction: Sh2 (hydrogen)
= + ((1-Ysu)*fH2 SU) * (km su*Ssu/(KS su+Ssu)*Xsu*Iin*IpH a) + ((1-Yaa)*fH2 AA) *
dSh2 =
 (km aa*Saa/(KS aa+Saa)*Xaa*Iin*IpH a) + ((1-Yfa)*fH2 FA)
 (km fa*Sfa/(KS fa+Sfa)*Xfa*Iin*KI H2 fa/(KI H2 fa + Sh2)*IpH a) + ((1-Yc4)*fH2 VA) *
(km_ta*sia/(KS_ta+sia)*Xta*sia/(K1_n2_ta+sia)*(K1_n2_ta+sia)*(K1_n2_ta+sia)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA)*((1-104)*in2_VA
piSh2*(16/1000)/RT/(KH H2))*V/Vgas);
           % Fraction: Sch4 (methane)
dSch4 = + ((1-Yac)) * (km_ac*Sac/(KS_ac+Sac)*Xac*Iin*I_NH3*IpH_ac) + ((1-Yh2)) * (km_h2*Sh2/(KS_h2+Sh2)*Xh2*Iin*IpH_h2) + (-1*Vgas/V) * ((klaCH4)*(Sch4-
dSch4 =
piSch4*(64/1000)/RT/(KH CH4))*V/Vgas);
% Fraction: Sco2 (carbon dioxide)
dSco2 = + (fCo2_XC) * (kdis*Xc) + (fCo2_X1i) * (khyd_li*X1i) + (fCo2_SU) *
(km_su*Ssu/(KS_su+Ssu)*Xsu*Iin*IpH_a) + (fCo2_AA) * (km_aa*Saa/(KS_aa+Saa)*Xaa*Iin*IpH_a)
+ (fCo2_FA) * (km_fa*Sfa/(KS_fa+Sfa)*Xfa*Iin*KI_H2_fa/(KI_H2_fa + Sh2)*IpH_a) + (fCo2_VA)
* (km_c4*Sva/(KS_c4+Sva)*Xc4*Sva/(Sva+Sbu+0.000001)*Iin*I_H2_c4*IpH_a) + (fCo2_PRO) *
(km_c4*Sbu/(KS_c4+Sbu)*Xc4*Sbu/(Sbu+Sva+0.000001)*Iin*I_H2_c4*IpH_a) + (fCo2_PRO) *
(km_c4*Sbu/(KS_c4+Sbu)*Xc4*Sbu/(Sbu+Sva+0.000001)*Iin*L_H2_c4*IpH_a) + (ICO2_FRO) *
(km_pro*Spro/(KS_pro+Spro)*Xpro*Iin*KI_H2_pro/(KI_H2_pro + Sh2)*IpH_a) + (ICO2_AC) *
(km_ac*Sac/(KS_ac+Sac)*Xac*Iin*I_NH3*IpH_ac) + (ICO2_H2) *
(km_h2*Sh2/(KS_h2+Sh2)*Xh2*Iin*IpH_h2) + (ICO2_XB) * (kdec_Xsu*Xsu) + (ICO2_XB) *
(kdec_Xaa*Xaa) + (ICO2_XB) * (kdec_Xfa*Xfa) + (ICO2_XB) * (kdec_Xc4*Xc4) + (ICO2_XB) *
(kdec_Xpro*Xpro) + (ICO2_XB) * (kdec_Xac*Xac) + (ICO2_XB) * (kdec_Xh2*Xh2) + (1) *
(kA_Bco2*(Shco3*SH-Kaco2*Sco2)) + (-1*Vgas/V) * ((klaCO2)*(Sco2-

piSco2*(1/1000)/RT/(KH CO2))*V/Vgas);
```

```
% Fraction: Snh4 (Ammonium)
dSnh4 = _+ (fSIN_XC) * (kdis*Xc) + (-1*Ysu*N_XB) * (km_su*Ssu/(KS_su+Ssu)*Xsu*Iin*IpH_a)
+ (N_aa-Yaa*N_XB) * (km_aa*Saa/(KS_aa+Saa)*Xaa*Iin*IpH_a) + (-1*Yfa*N_XB) *
(km_fa*Sfa/(KS_fa+Sfa)*Xfa*Iin*KI_H2_fa/(KI_H2_fa + Sh2)*IpH_a) + (-1*Yc4*N_XB) *
(km_c4*Sva/(KS_c4+Sva)*Xc4*Sva/(Sva+Sbu+0.000001)*Iin*I_H2_c4*IpH_a) + (-1*Yc4*N_XB) *
(km_c4*Sbu/(KS_c4+Sbu)*Xc4*Sbu/(Sbu+Sva+0.000001)*Iin*I_H2_c4*IpH_a) + (-1*Ypro*N_XB) *
(km_pro*Spro/(KS_pro+Spro)*Xpro*Iin*KI_H2_pro/(KI_H2_pro + Sh2)*IpH a) + (-1*Yac*N XB) *
(km_ac*Sac/(KS_ac+Sac)*Xac*Iin*I_NH3*IpH_ac) + (-1*Yh2*N_XB) * (km_h2*Sh2/(KS_h2+Sh2)*Xh2*Iin*IpH_h2) + (fSIN_XB) * (kdec_Xsu*Xsu) + (fSIN_XB) *
(kdec_Xaa*Xaa) + (fSIN_XB) * (kdec_Xfa*Xfa) + (fSIN_XB) * (kdec_Xc4*Xc4) + (fSIN_XB) * (kdec_Xpro*Xpro) + (fSIN_XB) * (kdec_Xac*Xac) + (fSIN_XB) * (kdec_Xh2*Xh2) + (1) *
(kA Bin*(Snh3*SH-Kain*Snh4));
% Fraction: SI (soluble inerts)
dSI = + (fSI_XC) * (kdis*Xc);
    % Fraction: Xc (composite)
dXc = + (-1) * (kdis*Xc) + (1) * (kdec_Xsu*Xsu) + (1) * (kdec_Xaa*Xaa) + (1) * (kdec_Xfa*Xfa) + (1) * (kdec_Xc4*Xc4) + (1) * (kdec_Xpro*Xpro) + (1) * (kdec_Xac*Xac) +
(1) * (kdec Xh2*Xh2);
% Fraction: Xch (carbohydrates)
dXch = + (fCH_XC) * (kdis*Xc) + (-1) * (khyd_ch*Xch);
% Fraction: Xpr (proteins)
dXpr = + (fPR_XC) * (kdis*Xc) + (-1) * (khyd_pr*Xpr);
     % Fraction: Xli(lipds)
dXli = + (fLI XC) * (kdis*Xc) + (-1) * (khyd li*Xli);
    % Fraction: Xsu (Biomass Sugar degraders)
dXsu = + (Ysu) * (km_su*Ssu/(KS_su+Ssu)*Xsu*Iin*IpH_a) + (-1) * (kdec_Xsu*Xsu);
% Fraction: Xaa (Biomass amino acids degraders)
dXaa = + (Yaa) * (km_aa*Saa/(KS_aa+Saa)*Xaa*Iin*IpH_a) + (-1) * (kdec_Xaa*Xaa);
    % Fraction: Xfa (Biomass LCFA degraders)
dXfa = + (Yfa) * (km fa*Sfa/(KS fa+Sfa)*Xfa*Iin*KI H2 fa/(KI H2 fa + Sh2)*IpH a) + (-1)
 (kdec Xfa*Xfa);
     % Fraction: Xc4 (Biomass valerate, butyrate degraders)
dXc4 = + (Yc4) * (km_c4*Sva/(KS_c4+Sva)*Xc4*Sva/(Sva+Sbu+0.000001)*Iin*I_H2_c4*IpH_a) + (Yc4) * (km_c4*Sbu/(KS_c4+Sbu)*Xc4*Sbu/(Sbu+Sva+0.000001)*Iin*I_H2_c4*IpH_a) + (-1) *
(kdec Xc4*Xc4);
% Fraction: Xpro (Biomass propionate degraders)
dXpro = + (Ypro) * (km_pro*Spro/(KS_pro+Spro)*Xpro*Iin*KI_H2_pro/(KI_H2_pro +
Sh2)*IpH_a) + (-1) * (kdec_Xpro*Xpro);
     % Fraction: Xac (Biomas acetate degraders)
dXac = + (Yac) * (km_ac*Sac/(KS_ac+Sac)*Xac*Iin*I_NH3*IpH ac) + (-1) * (kdec Xac*Xac);
     % Fraction: Xh2 (Biomass hydrogen degraders)
dXh2 = + (Yh2) * (km_h2*Sh2/(KS_h2+Sh2)*Xh2*Iin*IpH_h2) + (-1) * (kdec_Xh2*Xh2);
    % Fraction: XI (particulate inerts)
= + (fXI_XC) * (kdis*Xc);
dXI =
    % Fraction: Xp (Particulate products arising from biomass decay)
+ (fP) * (kdec Xh2*Xh2);
     % Fraction: Scat (cations)
dScat = 0;
    % Fraction: San (Anions)
dSan = 0;
    % Fraction: Sva_ (Valerate)
dSva_ = + (-1) * (kA_Bva*(Sva_*SH-Kava*(Sva-Sva )));
```

```
% Fraction: Sbu_ (Butyrate)
dSbu_ = + (-1) * (kA_Bbu*(Sbu_*SH-Kabu*(Sbu-Sbu_)));
% Fraction: Spro_ (propionate)
dSpro_ = + (-1) * (kA_Bpro*(Spro_*SH-Kapro*(Spro-Spro_)));
    % Fraction: Sac (acetate)
dSac_ =
         + (-1) * (kA_Bac*(Sac_*SH-Kaac*(Sac-Sac_)));
    % Fraction: Shco3 (bicarbonate)
dShco3 = + (-1) * (kA Bco2*(Shco3*SH-Kaco2*Sco2));
% Fraction: Snh3 (Ammonia)
dSnh3 = + (-1) * (kA_Bin*(Snh3*SH-Kain*Snh4));
    % Fraction: piSh2 (Partial pressure of Sh2)
dpiSh2 = + (RT/(16/1000)) * ((klaH2)*(Sh2-piSh2*(16/1000)/RT/(KH H2))*V/Vgas) + (0-
piSh2/pTOTAL) * (kp*(pTOTAL-pext)*V/Vgas);
    % Fraction: piSch4 (Partial pressure of Sch4)
dpiSch4 = + (RT/(64/1000)) * ((klaCH4)*(Sch4-piSch4*(64/1000)/RT/(KH_CH4))*V/Vgas) + (0-
piSch4/pTOTAL) * (kp*(pTOTAL-pext)*V/Vgas);
% Fraction: piSco2 (Partial pressure of Sco2)
dpiSco2 = + (RT/(1/1000)) * ((klaCO2)*(Sco2-piSco2*(1/1000)/RT/(KH_CO2))*V/Vgas) + (0-
piSco2/pTOTAL) * (kp*(pTOTAL-pext)*V/Vgas);
    % Fraction: pTOTAL (Sum of all partial pressures)
dpTotal = + (RT/(16/1000)) * ((klaH2)*(Sh2-piSh2*(16/1000)/RT/(KH H2))*V/Vgas) +
(RT/(64/1000)) * ((klaCH4)*(Sch4-piSch4*(64/1000)/RT/(KH CH4))*V/Vgas) + (RT/(1/1000)) *
((klaC02)*(Sco2-piSco2*(1/1000)/RT/(KH C02))*V/Vgas) + (-1) * (kp*(pTOTAL-pext)*V/Vgas);
% differential equations need to be transferred to a vector;
    % Fraction: Ssu (monosaccarides)
 adm_dt(1) = dSsu;
    % Fraction: Saa (amino acids)
 adm_dt(2) = dSaa;
    % Fraction: Sfa (total LCFA)
 adm dt(3) =dSfa;
    % Fraction: Sva (valeric acid + valerate)
 adm_dt(4) = dSva;
    % Fraction: Sbu (butyric acid +bytyrate)
 adm dt(5) = dSbu ;
    % Fraction: Spro (propionic acid + propionate)
 adm_dt(6) = dSpro;
    % Fraction: Sac (acetic acid + acetate)
 adm dt(7) = dSac ;
    % Fraction: Sh2 (hydrogen)
 adm dt(8) = dSh2;
    % Fraction: Sch4 (methane)
 adm dt(9) = dSch4;
    % Fraction: Sco2 (carbon dioxide)
 adm dt(10 ) =dSco2;
    % Fraction: Snh4 (Ammonium)
 adm dt(11) =dSnh4;
    % Fraction: SI (soluble inerts)
 adm dt(12) =dSI;
    % Fraction: Xc (composite)
```

adm dt(13) =dXc;

```
% Fraction: Xch (carbohydrates)
adm dt(14) =dXch;
   \ensuremath{\$} Fraction: Xpr (proteins)
adm_dt(15) =dXpr;
    % Fraction: Xli(lipds)
adm dt(16) = dXli;
    % Fraction: Xsu (Biomass Sugar degraders)
adm dt(17) = dXsu;
    % Fraction: Xaa (Biomass amino acids degraders)
adm_dt(18) = dXaa;
    % Fraction: Xfa (Biomass LCFA degraders)
adm dt(19) =dXfa;
    % Fraction: Xc4 (Biomass valerate, butyrate degraders)
adm_dt(20) = dXc4;
   % Fraction: Xpro (Biomass propionate degraders)
adm_dt(21) = dXpro;
    % Fraction: Xac (Biomas acetate degraders)
adm dt(22) = dXac;
    % Fraction: Xh2 (Biomass hydrogen degraders)
adm dt(23) = dXh2;
    % Fraction: XI (particulate inerts)
adm_dt(24) = dXI;
    % Fraction: Xp (Particulate products arising from biomass decay)
adm dt(25) = dXp;
    % Fraction: Scat (cations)
adm dt(26) = dScat;
   \% Fraction: San (Anions)
adm dt(27) = dSan;
    % Fraction: Sva_ (Valerate)
adm_dt(28) = dSva_;
    % Fraction: Sbu_ (Butyrate)
adm dt(29) = dSbu;
% Fraction: Spro_ (propionate)
adm_dt(30) = dSpro_ ;
    % Fraction: Sac_(acetate)
adm_dt(31) = dSac_;
    % Fraction: Shco3 (bicarbonate)
adm dt(32) = dShco3;
   % Fraction: Snh3 (Ammonia)
adm dt(33) = dSnh3;
   % Fraction: piSh2 (Partial pressure of Sh2)
adm_dt(34) = dpiSh2;
    % Fraction: piSch4 (Partial pressure of Sch4)
adm dt(35) = dpiSch4;
    % Fraction: piSco2 (Partial pressure of Sco2)
adm_dt(36) = dpiSco2;
    \% Fraction: pTOTAL (Sum of all partial pressures)
 adm_dt(37) = dpTotal;
    Stranspose adm_dt so it is a column vector
adm_dt= adm_dt';
qgas(end+1) = Qgas;
return
```

A.5.2 Optimierungsalgorithmus

am Beispiel der Simulation einer Batch-Fermentation von Maissilage

m-file call_optimierer

```
clear all;
global CumData;
global ZeitSpanne;
global kminvalue;
global kmaxvalue;
global WeightFactor;
reader = xlsread('expdata_MS_45g.xls');
ZeitSpanne = reader(:,1)';
CumData = reader(:,2);
WeightFactor = reader(:,3);
kminvalue = 0.001;
kmaxvalue = 10;
KK(1) = 0.1854;
KK(2) = 9.9882;
KK(3) = 0.0019;
KK(4) = 0.0012;
options = optimset('TolFun', 1e-6, 'Display', 'iter', 'MaxIter', 100);
erg = fminsearch(@optimierer,KK,options);
```

m-file optimierer

```
function fehler = optimierer(KK)
    global CumData;
    global ZeitSpanne;
    global kminvalue;
    global kmaxvalue;
    global WeightFactor;
    for j=1:length(KK-1)
        if ((KK(j) > kmaxvalue))
    fehler = 1e10;
             return;
        end
        if ((KK(j) < kminvalue))
             fehler = 1e10;
             return;
        end
    end
    erg = init_myadm(KK);
    fehler = 0;
for t = 1:length(ZeitSpanne)
        fehler = fehler+((CumData(t)-erg(t,2))^2*WeightFactor(t));
    end
```

end

A.5.3 Simulation einer kontinuierlichen und flexiblen Fermentation

am Beispiel von Maissilage und einer Industrieanlage mit Nachgärer

m-file simulation

```
%% parameter set %%
clear all
close all
tic
% Simulation length
days = 365;
               %modify here
global ZeitSpanne;
ZeitSpanne = [0:1/1440:days];
%Kinetic constants
KK(1) = 0.1854;
KK(2) = 9.9882;
KK(3) = 0.0019;
KK(4) = 0.0012;
%Read fractions(excel file with 74 fractions (37 for fermenter, 37 for post-fermenter)
fractions SV = xlsread('X SV double');
%Read feeding parameters
parameters = xlsread('feed.xlsx','industrial');
%Run the simulation
[gas frac_ferm comp_ferm ch4 ph] = init_myadm(KK, fractions_SV, parameters);
%Calculate production rate
for i = 2:length(gas)
    gas(i,3) = (gas(i,2)-gas(i-1,2))/(gas(i,1)-gas(i-1,1));
end
%Plot figures
figure(1)
subplot(121)
plot(gas(1:end,1), gas(1:end,2))
xlim([0,365])
legend('daily biogas sum fermenter [m3]')
figure(2)
subplot(121)
plot(gas(:,1), gas(:,3))
xlim([0,365])
legend('daily production biogas fermenter[m3/d]')
figure(3)
legend('fractions 1-33 fermenter')
hold on
for i = 1:33
  subplot(7,5,i)
   plot(frac_ferm(:,i));
end
figure(4)
subplot(121)
hold on
plot(comp_ferm(:,1))
plot(comp_ferm(:,2))
plot(comp_ferm(:,3))
legend('ch4 fermenter', 'h2 fermenter', 'co2 fermenter')
```

```
figure(5)
plot(ph(1:end,1), ph(1:end,2))
xlim([0 365])
legend('pH_ferm')
xlswrite('results.xlsx',ch4,'ch4');
xlswrite('results.xlsx',gas,'gas');
xlswrite('results.xlsx',frac_ferm,'frac_ferm');
xlswrite('results.xlsx',comp_ferm,'comp_ferm');
toc
```

m-file *init_myadm*

```
function [gas frac_ferm comp_ferm ch4 ph] = init_myadm(KK,FRAC,parameters)
     clear t;
     clear Xo:
     clear X;
     clear qgas;
     % Global variables
     global qgas;
     global ZeitSpanne;
     global kdis;
     global khyd ch;
     global khyd pr;
     global khyd_li;
     global tspan;
     kdis = KK(1);
     khyd_ch = KK(2);
     khyd_pr = KK(3);
     khyd_{li} = KK(4);
% General Data (global)
     global T_ferm;
global T_post;
     global pext;
global V_ferm;
global V_post;
     global Vgas_ferm;
     global Vgas_post;
     global kp;
     global RT_ferm;
global RT_post;
     global NQ;
     global pH;
     global Kw;
% General Data
       T_ferm = 45;
T_post = 41;
                                                         %Temperature in °C of fermenter
%Temperature in °C of post-fermenter
       pext = 1.01
                                                         %External total pressure in bar
                          ;
        V ferm = 2100;
                                                         %Tank volume liquid phase (m3) of fermenter
        V_post = 2100;
                                                    %Tank volume liquid phase (m3) of post-fermenter
       Vgas_ferm = 950;
Vgas_post = 950;
                                                                     %Gas volume in tank (m3) of fermenter
                                                                     %Gas volume in tank (m3) of fermenter
       %Proportional control constant in m3/(m3*d)
RT_ferm = 8.314510 * 1E-5* (273.15+T_ferm); %in bar * m^3/ mol of fermenter
RT_post = 8.314510 * 1E-5* (273.15+T_ferm); %in bar * m^3/ mol of post-fermenter
NQ = 100000/(8.3145 * 273.15); % Norm cubic meter in mol/m3
pH = 7.1;
        kp = 10000;
                                                            %Proportional control constant in m3/(m3*d)
% Initialization
      qgas = [0 \ 0];
      gas_ferm = 0;
ch4 ferm = 0;
      h2_ferm= 0;
co2_ferm = 0;
      gas_post = 0;
ch4_post = 0;
      h2_{post} = 0;
      co\overline{2} post = 0;
      pH_ferm = 0;
% Fractions in fermenter
               Xo_ferm(1) =
                                       FRAC(end,1);
                                                               %Suu, monosaccarides kg COD/m3
                Xo_ferm(2) =
                                       FRAC(end,2);
                                                               %Saa, amino acids kg COD/m3
                Xo_ferm(3) = Xo_ferm(4) =
                                                               %Sfa, total LCFA kg COD/m3
                                       FRAC(end, 3);
                                                               %Sva , valeric acid + valerate
%Sbu , buytyrate kg COD/m3
                                       FRAC(end, 4);
                                                                                                           kg COD/m3
                Xo_{ferm(5)} =
                                      FRAC(end, 5);
```

Xo ferm(6) =	FRAC(end,6);	<pre>%Spro , propionic acid + ptyric acid</pre>
+bropionate kg COD/m3		
$Xo_{ferm(7)} =$	FRAC(end, 7);	<pre>%Sac , acetic acid + acetate kg COD/m3</pre>
Xo_ferm(8) =	FRAC(end, 8);	%Sh2,hydrogen kg COD/m3
$Xo_{ferm(9)} =$	FRAC(end, 9);	%Sch4, methane kg COD/m3
$Xo_ferm(10) =$	FRAC(end, 10);	Scarbon dloxide k mole C/m3
$XO_Ierm(II) =$	FRAC(end,11);	SSNA4, AMMONIUM K MOI N/MS
$XO_IeIm(12) =$	FRAC(end, 12);	*SI Soluble Inerts kg COD/m3
$XO_1erm(13) =$	FRAC(end,13);	%Xch carbobudrates kg COD/m3
$XO_1erm(14) = XO_ferm(15) =$	FRAC(end, 14);	%Xpr proteins kg COD/m3
X_0 ferm(16) =	FRAC(end, 16);	*Xli, lipids kg COD/m3
Xo ferm(17) =	FRAC(end, 17);	%Xsu, Biomass Sugar degraders kg COD/m3
Xo ferm(18) =	FRAC(end, 18);	%Xaa, Biomass amino acids degraders kg COD/m3
Xo_ferm(19) =	FRAC(end, 19);	%Xfa, Biomass LCFA degraders kg COD/m3
Xo_ferm(20) =	FRAC(end,20);	%Xc4, Biomass valerate, butyrate degraders
kg COD/m3		
Xo_ferm(21) =	FRAC(end,21);	%Xpro, Biomass propionate degraders kg COD/m3
Xo_ferm(22) =	FRAC(end,22);	%Xac, Biomas acetate degraders kg COD/m3
Xo_ferm(23) =	FRAC(end,23);	%Xh2, Biomass hydrogen degraders kg COD/m3
Xo_ferm(24) =	FRAC(end,24);	%XI, particulate inerts kg COD/m3
Xo_ferm(25) =	FRAC(end,25);	%Xp, Particulate products arising from biomass
decay kg COD/m^3	EDDC/ 100	
Xo_ferm(26) =	FRAC(end, 26);	Scat k mol/m3
$Xo_term(27) =$	FRAC(end,27);	San K mol/m3
$XO_Ierm(28) =$	FRAC(end, 28);	SVa_, Valerate kg COD/m3
$XO_IeIm(29) =$	FRAC(end, 29); FRAC(end, 30);	Spu_, Butyrate kg COD/ms
$XO_1erm(30) =$	FRAC(end 31);	%Sac acetate kg COD/m3
X_0 [erm(31) = X_0 [erm(32) =	FRAC(end, 32);	Shco3 bicarbonate k mole C/m3
$X_0 = ferm(33) =$	FRAC(end, 33):	Snh3, Ammonia kmol N/m3
Xo ferm(34) =	0;	8h2. Partial pressure of Sh2 bar
Xo ferm(35) =	0;	<pre>%piSch4, Partial pressure of Sch4 bar</pre>
Xo_ferm(36) =	0;	<pre>%piSco2 Partial pressure of Sco2 bar</pre>
Vo_form(27) -	1.	SpTOTAI.
AO LELIN(S7) -	±,	opioiAl
×o_rerm(37) =	±,	SPICIAL
<pre>% Fractions in post-ferment Xo post(1) =</pre>	er FPAC(end 38).	Suu monosaccarides ka COD/m3
<pre>% Fractions in post-ferment Xo_post(1) = Xo_post(2) =</pre>	er FRAC(end, 38);	%Suu, monosaccarides kg COD/m3
<pre>% Fractions in post-ferment Xo_post(1) = Xo_post(2) = Xo_post(3) =</pre>	er FRAC(end, 38); FRAC(end, 39); FRAC(end, 39);	<pre>%Suu, monosaccarides kg COD/m3 %Saa, amino acids kg COD/m3 %Sfa total LCFA kg COD/m3</pre>
<pre>% Fractions in post-ferment Xo_post(1) = Xo_post(2) = Xo_post(2) = Xo_post(4) =</pre>	er FRAC(end, 38); FRAC(end, 39); FRAC(end, 40); FRAC(end, 41);	%Suu, monosaccarides kg COD/m3 %Saa, amino acids kg COD/m3 %Sfa, total LCFA kg COD/m3 %Sva , valeric acid + valerate kg COD/m3
<pre>% Fractions in post-ferment Xo_post(1) = Xo_post(2) = Xo_post(3) = Xo_post(4) = Xo post(5) =</pre>	er FRAC(end, 38); FRAC(end, 39); FRAC(end, 40); FRAC(end, 41); FRAC(end, 42);	%Suu, monosaccarides kg COD/m3 %Saa, amino acids kg COD/m3 %Sfa, total LCFA kg COD/m3 %Sva , valeric acid + valerate kg COD/m3 %Sbu , buytyrate kg COD/m3
<pre>% Fractions in post-ferment Xo_post(1) = Xo_post(2) = Xo_post(3) = Xo_post(4) = Xo_post(5) = Xo_post(6) =</pre>	er FRAC (end, 38); FRAC (end, 39); FRAC (end, 40); FRAC (end, 41); FRAC (end, 42); FRAC (end, 43);	<pre>%Suu, monosaccarides kg COD/m3 %Saa, amino acids kg COD/m3 %Sfa, total LCFA kg COD/m3 %Sva , valeric acid + valerate kg COD/m3 %Sbu , buytyrate kg COD/m3 %Spro , propionic acid + ptyric acid</pre>
<pre>% Fractions in post-ferment Xo_post(1) = Xo_post(2) = Xo_post(3) = Xo_post(4) = Xo_post(4) = Xo_post(5) = Yo_post(6) = +bropionate kg COD/m3</pre>	er FRAC (end, 38); FRAC (end, 39); FRAC (end, 40); FRAC (end, 41); FRAC (end, 42); FRAC (end, 43);	%Suu, monosaccarides kg COD/m3 %Saa, amino acids kg COD/m3 %Sfa, total LCFA kg COD/m3 %Sva , valeric acid + valerate kg COD/m3 %Sbu , buytyrate kg COD/m3 %Spro , propionic acid + ptyric acid
<pre>% Fractions in post-ferment Xo_post(1) = Xo_post(2) = Xo_post(3) = Xo_post(4) = Xo_post(6) = +bropionate kg COD/m3 Xo_post(7) =</pre>	er FRAC (end, 38); FRAC (end, 39); FRAC (end, 40); FRAC (end, 41); FRAC (end, 42); FRAC (end, 43); FRAC (end, 44);	<pre>%Suu, monosaccarides kg COD/m3 %Saa, amino acids kg COD/m3 %Sfa, total LCFA kg COD/m3 %Sva , valeric acid + valerate kg COD/m3 %Sbu , buytyrate kg COD/m3 %Spro , propionic acid + ptyric acid %Sac , acetic acid + acetate kg COD/m3</pre>
<pre>% Fractions in post-ferment Xo_post(1) = Xo_post(2) = Xo_post(3) = Xo_post(4) = Xo_post(6) = +bropionate kg COD/m3 Xo_post(7) = Xo_post(8) =</pre>	er FRAC (end, 38); FRAC (end, 39); FRAC (end, 40); FRAC (end, 41); FRAC (end, 42); FRAC (end, 43); FRAC (end, 44); FRAC (end, 45);	<pre>%Suu, monosaccarides kg COD/m3 %Saa, amino acids kg COD/m3 %Sfa, total LCFA kg COD/m3 %Sva, valeric acid + valerate kg COD/m3 %Sbu, buytyrate kg COD/m3 %Spro, propionic acid + ptyric acid %Sac, acetic acid + acetate kg COD/m3 %Sh2,hydrogen kg COD/m3</pre>
<pre>% Fractions in post-ferment Xo_post(1) = Xo_post(2) = Xo_post(3) = Xo_post(4) = Xo_post(5) = Xo_post(6) = +bropionate kg COD/m3 Xo_post(7) = Xo_post(8) = Xo_post(9) =</pre>	er FRAC (end, 38); FRAC (end, 39); FRAC (end, 40); FRAC (end, 41); FRAC (end, 41); FRAC (end, 42); FRAC (end, 43); FRAC (end, 44); FRAC (end, 45); FRAC (end, 46);	<pre>%Suu, monosaccarides kg COD/m3 %Saa, amino acids kg COD/m3 %Sfa, total LCFA kg COD/m3 %Sva , valeric acid + valerate kg COD/m3 %Sbu , buytyrate kg COD/m3 %Spro , propionic acid + ptyric acid %Sac , acetic acid + acetate kg COD/m3 %Sh2,hydrogen kg COD/m3 %Sch4,methane kg COD/m3</pre>
<pre>% Fractions in post-ferment Xo_post(1) = Xo_post(2) = Xo_post(2) = Xo_post(3) = Xo_post(4) = Xo_post(5) = Xo_post(6) = +bropionate kg COD/m3 Xo_post(6) = Xo_post(7) = Xo_post(8) = Xo_post(9) = Xo_post(10) =</pre>	er FRAC (end, 38); FRAC (end, 39); FRAC (end, 40); FRAC (end, 41); FRAC (end, 42); FRAC (end, 43); FRAC (end, 43); FRAC (end, 44); FRAC (end, 45); FRAC (end, 46); FRAC (end, 47);	<pre>%Suu, monosaccarides kg COD/m3 %Saa, amino acids kg COD/m3 %Sfa, total LCFA kg COD/m3 %Sva , valeric acid + valerate kg COD/m3 %Sbu , buytyrate kg COD/m3 %Spro , propionic acid + ptyric acid %Sac , acetic acid + acetate kg COD/m3 %Sh2, hydrogen kg COD/m3 %Sch4, methane kg COD/m3 %carbon dioxide k mole C/m3</pre>
<pre>% Fractions in post-ferment Xo_post(1) = Xo_post(2) = Xo_post(2) = Xo_post(3) = Xo_post(4) = Xo_post(6) = +bropionate kg COD/m3 Xo_post(6) = Xo_post(6) = Xo_post(8) = Xo_post(9) = Xo_post(10) = Xo_post(11) = Xo_post(11) =</pre>	er FRAC (end, 38); FRAC (end, 39); FRAC (end, 40); FRAC (end, 41); FRAC (end, 42); FRAC (end, 43); FRAC (end, 43); FRAC (end, 45); FRAC (end, 46); FRAC (end, 47); FRAC (end, 48);	<pre>%Suu, monosaccarides kg COD/m3 %Saa, amino acids kg COD/m3 %Sfa, total LCFA kg COD/m3 %Sva , valeric acid + valerate kg COD/m3 %Sbu , buytyrate kg COD/m3 %Spro , propionic acid + ptyric acid %Sac , acetic acid + acetate kg COD/m3 %Sh2,hydrogen kg COD/m3 %Sch4,methane kg COD/m3 %carbon dioxide k mole C/m3 %Snh4, Ammonium k mol N/m3</pre>
<pre>% Fractions in post-ferment Xo_post(1) = Xo_post(2) = Xo_post(2) = Xo_post(3) = Xo_post(4) = Xo_post(5) = Xo_post(6) = +bropionate kg COD/m3 Xo_post(7) = Xo_post(7) = Xo_post(8) = Xo_post(9) = Xo_post(10) = Xo_post(11) = Xo_post(12) =</pre>	er FRAC (end, 38); FRAC (end, 39); FRAC (end, 40); FRAC (end, 41); FRAC (end, 42); FRAC (end, 42); FRAC (end, 43); FRAC (end, 45); FRAC (end, 45); FRAC (end, 46); FRAC (end, 48); FRAC (end, 48); FRAC (end, 49);	<pre>%Suu, monosaccarides kg COD/m3 %Saa, amino acids kg COD/m3 %Sfa, total LCFA kg COD/m3 %Sva , valeric acid + valerate kg COD/m3 %Sbu , buytyrate kg COD/m3 %Spro , propionic acid + ptyric acid %Sac , acetic acid + acetate kg COD/m3 %Sh2,hydrogen kg COD/m3 %Sch4,methane kg COD/m3 %carbon dioxide k mole C/m3 %Sn4, Ammonium k mol N/m3 %SI soluble inerts kg COD/m3</pre>
<pre>% Fractions in post-ferment Xo_post(1) = Xo_post(2) = Xo_post(3) = Xo_post(3) = Xo_post(4) = Xo_post(6) = +bropionate kg COD/m3 Xo_post(6) = Xo_post(8) = Xo_post(8) = Xo_post(10) = Xo_post(10) = Xo_post(11) = Xo_post(12) = Xo_post(13) = Yo_post(13) = Yo_post(13) =</pre>	<pre>FRAC (end, 38); FRAC (end, 39); FRAC (end, 40); FRAC (end, 41); FRAC (end, 42); FRAC (end, 43); FRAC (end, 43); FRAC (end, 45); FRAC (end, 45); FRAC (end, 46); FRAC (end, 48); FRAC (end, 48); FRAC (end, 49); FRAC (end, 50); FRAC (end, 50);</pre>	<pre>%Suu, monosaccarides kg COD/m3 %Saa, amino acids kg COD/m3 %Sfa, total LCFA kg COD/m3 %Sva , valeric acid + valerate kg COD/m3 %Sbu , buytyrate kg COD/m3 %Spro , propionic acid + ptyric acid %Sac , acetic acid + acetate kg COD/m3 %Sh2, hydrogen kg COD/m3 %Sch4, methane kg COD/m3 %Sch4, methane kg COD/m3 %SI soluble inerts kg COD/m3 %Xc, composite kg COD/m3 %Xch composite kg COD/m3 %Xch composite kg COD/m3 %Xch composite kg COD/m3 %Xch composite kg COD/m3</pre>
<pre>% Fractions in post-ferment Xo_post(1) = Xo_post(2) = Xo_post(3) = Xo_post(4) = Xo_post(4) = Xo_post(5) = Hbropionate kg COD/m3 Xo_post(6) = Xo_post(6) = Xo_post(8) = Xo_post(8) = Xo_post(10) = Xo_post(11) = Xo_post(12) = Xo_post(13) = Xo_post(14) = Yo_post(15) =</pre>	er FRAC (end, 38); FRAC (end, 39); FRAC (end, 40); FRAC (end, 41); FRAC (end, 42); FRAC (end, 42); FRAC (end, 43); FRAC (end, 45); FRAC (end, 46); FRAC (end, 48); FRAC (end, 48); FRAC (end, 48); FRAC (end, 49); FRAC (end, 50); FRAC (end, 51);	<pre>%Suu, monosaccarides kg COD/m3 %Saa, amino acids kg COD/m3 %Sfa, total LCFA kg COD/m3 %Sva , valeric acid + valerate kg COD/m3 %Sbu , buytyrate kg COD/m3 %Spro , propionic acid + ptyric acid %Sac , acetic acid + acetate kg COD/m3 %Sh2, hydrogen kg COD/m3 %Sch4, methane kg COD/m3 %Sch4, Ammonium k mol N/m3 %SI soluble inerts kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Yor protaine kg COD/m3</pre>
<pre>% Fractions in post-ferment Xo_post(1) = Xo_post(2) = Xo_post(3) = Xo_post(4) = Xo_post(5) = Xo_post(6) = +bropionate kg COD/m3 Xo_post(7) = Xo_post(8) = Xo_post(8) = Xo_post(10) = Xo_post(10) = Xo_post(11) = Xo_post(12) = Xo_post(13) = Xo_post(14) = Xo_post(16) =</pre>	er FRAC (end, 38); FRAC (end, 39); FRAC (end, 40); FRAC (end, 41); FRAC (end, 42); FRAC (end, 43); FRAC (end, 43); FRAC (end, 44); FRAC (end, 46); FRAC (end, 48); FRAC (end, 48); FRAC (end, 48); FRAC (end, 48); FRAC (end, 50); FRAC (end, 51); FRAC (end, 52);	<pre>%Suu, monosaccarides kg COD/m3 %Saa, amino acids kg COD/m3 %Sfa, total LCFA kg COD/m3 %Sva , valeric acid + valerate kg COD/m3 %Svo , propionic acid + ptyric acid %Spro , propionic acid + ptyric acid %Sac , acetic acid + acetate kg COD/m3 %Sh2, hydrogen kg COD/m3 %Sch4, methane kg COD/m3 %Sch4, Ammonium k mol N/m3 %SI soluble inerts kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xpr, proteins kg COD/m3 %Xi l pinds kg COD/m3</pre>
<pre>% Fractions in post-ferment Xo_post(1) = Xo_post(2) = Xo_post(2) = Xo_post(3) = Xo_post(4) = Xo_post(5) = Xo_post(6) = +bropionate kg COD/m3 Xo_post(6) = Xo_post(7) = Xo_post(8) = Xo_post(9) = Xo_post(10) = Xo_post(11) = Xo_post(12) = Xo_post(13) = Xo_post(14) = Xo_post(15) = Xo_post(16) = Xo_post(16) = Xo_post(17) =</pre>	er FRAC (end, 38); FRAC (end, 39); FRAC (end, 40); FRAC (end, 41); FRAC (end, 42); FRAC (end, 42); FRAC (end, 43); FRAC (end, 45); FRAC (end, 46); FRAC (end, 46); FRAC (end, 47); FRAC (end, 48); FRAC (end, 49); FRAC (end, 50); FRAC (end, 51); FRAC (end, 53); FRAC (end, 54);	<pre>%Suu, monosaccarides kg COD/m3 %Saa, amino acids kg COD/m3 %Sfa, total LCFA kg COD/m3 %Sva , valeric acid + valerate kg COD/m3 %Svo , propionic acid + ptyric acid %Sac , acetic acid + acetate kg COD/m3 %Sh2, hydrogen kg COD/m3 %Sch4, methane kg COD/m3 %Sch4, methane kg COD/m3 %Sch4, Ammonium k mol N/m3 %SI soluble inerts kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xpr, proteins kg COD/m3 %Xli, lipids kg COD/m3 %Xva Biomass Sugar degraders kg COD/m3 %Xva Biomass Sugar degraders kg COD/m3</pre>
<pre>% Fractions in post-ferment Xo_post(1) = Xo_post(2) = Xo_post(2) = Xo_post(3) = Xo_post(4) = Xo_post(5) = Xo_post(6) = +bropionate kg COD/m3 Xo_post(6) = Xo_post(7) = Xo_post(7) = Xo_post(10) = Xo_post(10) = Xo_post(11) = Xo_post(12) = Xo_post(13) = Xo_post(14) = Xo_post(15) = Xo_post(16) = Xo_post(16) = Xo_post(17) = Xo_post(18) =</pre>	er FRAC (end, 38); FRAC (end, 39); FRAC (end, 40); FRAC (end, 41); FRAC (end, 42); FRAC (end, 43); FRAC (end, 43); FRAC (end, 45); FRAC (end, 46); FRAC (end, 47); FRAC (end, 48); FRAC (end, 48); FRAC (end, 50); FRAC (end, 51); FRAC (end, 53); FRAC (end, 54); FRAC (end, 55);	<pre>%Suu, monosaccarides kg COD/m3 %Saa, amino acids kg COD/m3 %Sfa, total LCFA kg COD/m3 %Sva , valeric acid + valerate kg COD/m3 %Svo , propionic acid + ptyric acid %Sac , acetic acid + acetate kg COD/m3 %Sh2, hydrogen kg COD/m3 %Sch4, methane kg COD/m3 %Sch4, methane kg COD/m3 %Sch4, Ammonium k mol N/m3 %SI soluble inerts kg COD/m3 %Xc, composite kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xii, lipids kg COD/m3 %Xsu, Biomass Sugar degraders kg COD/m3 %Xaa. Biomass amino acids degraders kg COD/m3</pre>
<pre>% Fractions in post-ferment Xo_post(1) = Xo_post(2) = Xo_post(2) = Xo_post(3) = Xo_post(4) = Xo_post(5) = Xo_post(6) = +bropionate kg COD/m3 Xo_post(7) = Xo_post(7) = Xo_post(8) = Xo_post(10) = Xo_post(10) = Xo_post(11) = Xo_post(12) = Xo_post(12) = Xo_post(14) = Xo_post(14) = Xo_post(15) = Xo_post(16) = Xo_post(17) = Xo_post(17) = Xo_post(18) = Xo_post(19) =</pre>	er FRAC (end, 38); FRAC (end, 39); FRAC (end, 40); FRAC (end, 41); FRAC (end, 42); FRAC (end, 43); FRAC (end, 43); FRAC (end, 45); FRAC (end, 46); FRAC (end, 46); FRAC (end, 48); FRAC (end, 48); FRAC (end, 50); FRAC (end, 51); FRAC (end, 51); FRAC (end, 54); FRAC (end, 55); FRAC (end, 55); FRAC (end, 55);	<pre>%Suu, monosaccarides kg COD/m3 %Saa, amino acids kg COD/m3 %Sfa, total LCFA kg COD/m3 %Sva , valeric acid + valerate kg COD/m3 %Svu , buytyrate kg COD/m3 %Spro , propionic acid + ptyric acid %Sac , acetic acid + acetate kg COD/m3 %Sh2,hydrogen kg COD/m3 %Sch4,methane kg COD/m3 %Sch4,methane kg COD/m3 %Sch4, Ammonium k mol N/m3 %SI soluble inerts kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xli, lipids kg COD/m3 %Xsu, Biomass Sugar degraders kg COD/m3 %Xfa. Biomass LCFA degraders kg COD/m3</pre>
<pre>% Fractions in post-ferment Xo_post(1) = Xo_post(2) = Xo_post(2) = Xo_post(3) = Xo_post(4) = Xo_post(6) = +bropionate kg COD/m3 Xo_post(6) = Xo_post(6) = Xo_post(7) = Xo_post(10) = Xo_post(10) = Xo_post(11) = Xo_post(12) = Xo_post(12) = Xo_post(13) = Xo_post(14) = Xo_post(15) = Xo_post(16) = Xo_post(16) = Xo_post(17) = Xo_post(18) = Xo_post(19) = Xo_post(19) = Xo_post(19) = Xo_post(19) = Xo_post(19) = Xo_post(20) =</pre>	er FRAC (end, 38); FRAC (end, 39); FRAC (end, 40); FRAC (end, 41); FRAC (end, 42); FRAC (end, 43); FRAC (end, 43); FRAC (end, 45); FRAC (end, 46); FRAC (end, 46); FRAC (end, 48); FRAC (end, 48); FRAC (end, 49); FRAC (end, 50); FRAC (end, 51); FRAC (end, 51); FRAC (end, 54); FRAC (end, 55); FRAC (end, 56); FRAC (end, 57);	<pre>%Suu, monosaccarides kg COD/m3 %Saa, amino acids kg COD/m3 %Sfa, total LCFA kg COD/m3 %Sva , valeric acid + valerate kg COD/m3 %Svu , buytyrate kg COD/m3 %Spro , propionic acid + ptyric acid %Sac , acetic acid + acetate kg COD/m3 %Sh2,hydrogen kg COD/m3 %Sch4,methane kg COD/m3 %Sch4,methane kg COD/m3 %Sch4, Ammonium k mol N/m3 %SI soluble inerts kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xli, lipids kg COD/m3 %Xsu, Biomass Sugar degraders kg COD/m3 %Xfa, Biomass LCFA degraders kg COD/m3 %Xc4, Biomass valerate, butyrate</pre>
<pre>% Fractions in post-ferment Xo_post(1) = Xo_post(2) = Xo_post(2) = Xo_post(3) = Xo_post(4) = Xo_post(5) = Yo_post(6) = +bropionate kg COD/m3 Xo_post(7) = Xo_post(8) = Xo_post(8) = Xo_post(10) = Xo_post(10) = Xo_post(11) = Xo_post(12) = Xo_post(13) = Xo_post(14) = Xo_post(15) = Xo_post(15) = Xo_post(16) = Xo_post(16) = Xo_post(17) = Xo_post(18) = Xo_post(19) = Xo_post(20) = degraders kg COD/m3</pre>	er FRAC (end, 38); FRAC (end, 39); FRAC (end, 40); FRAC (end, 41); FRAC (end, 42); FRAC (end, 43); FRAC (end, 43); FRAC (end, 45); FRAC (end, 45); FRAC (end, 46); FRAC (end, 47); FRAC (end, 48); FRAC (end, 50); FRAC (end, 51); FRAC (end, 52); FRAC (end, 53); FRAC (end, 54); FRAC (end, 55); FRAC (end, 57); FRAC (end, 57);	<pre>%Suu, monosaccarides kg COD/m3 %Saa, amino acids kg COD/m3 %Sfa, total LCFA kg COD/m3 %Sva , valeric acid + valerate kg COD/m3 %Svu , buytyrate kg COD/m3 %Spro , propionic acid + ptyric acid %Sac , acetic acid + acetate kg COD/m3 %Sch4,methane kg COD/m3 %Sch4,methane kg COD/m3 %carbon dioxide k mole C/m3 %Snh4, Ammonium k mol N/m3 %SI soluble inerts kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xpr, proteins kg COD/m3 %Xri, lipids kg COD/m3 %Xsu, Biomass Sugar degraders kg COD/m3 %Xfa, Biomass LCFA degraders kg COD/m3 %Xc4, Biomass valerate, butyrate</pre>
<pre>% Fractions in post-ferment Xo_post(1) = Xo_post(2) = Xo_post(2) = Xo_post(3) = Xo_post(4) = Xo_post(6) = +bropionate kg COD/m3 Xo_post(7) = Xo_post(8) = Xo_post(8) = Xo_post(10) = Xo_post(10) = Xo_post(11) = Xo_post(12) = Xo_post(13) = Xo_post(14) = Xo_post(15) = Xo_post(15) = Xo_post(16) = Xo_post(16) = Xo_post(17) = Xo_post(18) = Xo_post(19) = Xo_post(19) = Xo_post(20) = degraders kg COD/m3 Xo post(21) =</pre>	er FRAC (end, 38); FRAC (end, 39); FRAC (end, 40); FRAC (end, 41); FRAC (end, 42); FRAC (end, 43); FRAC (end, 43); FRAC (end, 45); FRAC (end, 46); FRAC (end, 46); FRAC (end, 48); FRAC (end, 48); FRAC (end, 51); FRAC (end, 51); FRAC (end, 51); FRAC (end, 52); FRAC (end, 53); FRAC (end, 53); FRAC (end, 55); FRAC (end, 56); FRAC (end, 57); FRAC (end, 58);	<pre>%Suu, monosaccarides kg COD/m3 %Saa, amino acids kg COD/m3 %Sfa, total LCFA kg COD/m3 %Sva , valeric acid + valerate kg COD/m3 %Svu , buytyrate kg COD/m3 %Spro , propionic acid + ptyric acid %Sac , acetic acid + acetate kg COD/m3 %Sch4,methane kg COD/m3 %Sch4,methane kg COD/m3 %Sch4, Ammonium k mol N/m3 %SI soluble inerts kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xr, proteins kg COD/m3 %Xii, lipids kg COD/m3 %Xsu, Biomass Sugar degraders kg COD/m3 %Xfa, Biomass LCFA degraders kg COD/m3 %Xc4, Biomass propionate degraders kg COD/m3</pre>
<pre>% Fractions in post-ferment Xo_post(1) = Xo_post(2) = Xo_post(3) = Xo_post(3) = Xo_post(4) = Xo_post(5) = Xo_post(6) = +bropionate kg COD/m3 Xo_post(6) = Xo_post(8) = Xo_post(8) = Xo_post(10) = Xo_post(10) = Xo_post(11) = Xo_post(12) = Xo_post(13) = Xo_post(14) = Xo_post(14) = Xo_post(15) = Xo_post(16) = Xo_post(16) = Xo_post(16) = Xo_post(17) = Xo_post(18) = Xo_post(19) = Xo_post(20) = degraders kg COD/m3 Xo_post(21) = Xo_post(22) =</pre>	er FRAC (end, 38); FRAC (end, 39); FRAC (end, 40); FRAC (end, 41); FRAC (end, 42); FRAC (end, 43); FRAC (end, 43); FRAC (end, 45); FRAC (end, 45); FRAC (end, 46); FRAC (end, 48); FRAC (end, 48); FRAC (end, 51); FRAC (end, 51); FRAC (end, 51); FRAC (end, 52); FRAC (end, 53); FRAC (end, 53); FRAC (end, 53); FRAC (end, 55); FRAC (end, 55); FRAC (end, 57); FRAC (end, 58); FRAC (end, 59); FRAC (end, 59);	<pre>%Suu, monosaccarides kg COD/m3 %Saa, amino acids kg COD/m3 %Sfa, total LCFA kg COD/m3 %Sva , valeric acid + valerate kg COD/m3 %Svu , buytyrate kg COD/m3 %Spro , propionic acid + ptyric acid %Sac , acetic acid + acetate kg COD/m3 %Sh2, hydrogen kg COD/m3 %Sch4, methane kg COD/m3 %Sch4, methane kg COD/m3 %Sch4, methane kg COD/m3 %Srh4, Ammonium k mol N/m3 %SI soluble inerts kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xr, proteins kg COD/m3 %Xsu, Biomass Sugar degraders kg COD/m3 %Xaa, Biomass LCFA degraders kg COD/m3 %Xfa, Biomass valerate, butyrate %Xpro, Biomass propionate degraders kg COD/m3 %Xac, Biomas acetate degraders kg COD/m3 %Xac, Biomas Acetat</pre>
<pre>% Fractions in post-ferment Xo_post(1) = Xo_post(2) = Xo_post(2) = Xo_post(3) = Xo_post(4) = Xo_post(5) = Xo_post(6) = +bropionate kg COD/m3 Xo_post(6) = Xo_post(6) = Xo_post(7) = Xo_post(8) = Xo_post(9) = Xo_post(10) = Xo_post(10) = Xo_post(11) = Xo_post(12) = Xo_post(13) = Xo_post(14) = Xo_post(14) = Xo_post(15) = Xo_post(16) = Xo_post(16) = Xo_post(17) = Xo_post(18) = Xo_post(19) = Xo_post(20) = degraders kg COD/m3 Xo_post(22) = Xo_post(23) =</pre>	er FRAC (end, 38) ; FRAC (end, 39) ; FRAC (end, 40) ; FRAC (end, 41) ; FRAC (end, 42) ; FRAC (end, 43) ; FRAC (end, 43) ; FRAC (end, 43) ; FRAC (end, 46) ; FRAC (end, 46) ; FRAC (end, 47) ; FRAC (end, 48) ; FRAC (end, 49) ; FRAC (end, 50) ; FRAC (end, 51) ; FRAC (end, 51) ; FRAC (end, 53) ; FRAC (end, 55) ; FRAC (end, 55) ; FRAC (end, 56) ; FRAC (end, 58) ; FRAC (end, 59) ; FRAC (end, 60) ; FRAC (end, 60) ;	<pre>%Suu, monosaccarides kg COD/m3 %Saa, amino acids kg COD/m3 %Sfa, total LCFA kg COD/m3 %Sva , valeric acid + valerate kg COD/m3 %Svo , propionic acid + ptyric acid %Sac , acetic acid + acetate kg COD/m3 %Sh2, hydrogen kg COD/m3 %Sch4, methane kg COD/m3 %Sch4, methane kg COD/m3 %Sch4, methane kg COD/m3 %Sch4, Ammonium k mol N/m3 %SI soluble inerts kg COD/m3 %Xc, composite kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xil, lipids kg COD/m3 %Xsu, Biomass Sugar degraders kg COD/m3 %Xfa, Biomass LCFA degraders kg COD/m3 %Xfa, Biomass valerate, butyrate %Xpro, Biomass propionate degraders kg COD/m3 %Xac, Biomass acetate degraders kg COD/m3 %Xac, Biomass acetate degraders kg COD/m3 %Xac, Biomass hydrogen degraders kg COD/m3 %Xh2, Biomass hydrogen degraders kg COD/m3</pre>
<pre>% Fractions in post-ferment Xo_post(1) = Xo_post(2) = Xo_post(2) = Xo_post(3) = Xo_post(4) = Xo_post(5) = Xo_post(6) = +bropionate kg COD/m3 Xo_post(7) = Xo_post(8) = Xo_post(8) = Xo_post(10) = Xo_post(10) = Xo_post(11) = Xo_post(12) = Xo_post(12) = Xo_post(13) = Xo_post(14) = Xo_post(15) = Xo_post(16) = Xo_post(16) = Xo_post(17) = Xo_post(17) = Xo_post(18) = Xo_post(19) = Xo_post(19) = Xo_post(20) = degraders kg COD/m3 Xo_post(22) = Xo_post(23) = Xo_post(24) =</pre>	er FRAC (end, 38); FRAC (end, 39); FRAC (end, 40); FRAC (end, 41); FRAC (end, 41); FRAC (end, 42); FRAC (end, 43); FRAC (end, 43); FRAC (end, 45); FRAC (end, 46); FRAC (end, 48); FRAC (end, 48); FRAC (end, 50); FRAC (end, 51); FRAC (end, 51); FRAC (end, 53); FRAC (end, 54); FRAC (end, 55); FRAC (end, 56); FRAC (end, 58); FRAC (end, 59); FRAC (end, 59); FRAC (end, 61); FRAC (end, 61);	<pre>%Suu, monosaccarides kg COD/m3 %Saa, amino acids kg COD/m3 %Sfa, total LCFA kg COD/m3 %Sva , valeric acid + valerate kg COD/m3 %Svo , propionic acid + ptyric acid %Sac , acetic acid + acetate kg COD/m3 %Sh2, hydrogen kg COD/m3 %Sch4, methane kg COD/m3 %Sch4, methane kg COD/m3 %Sch4, methane kg COD/m3 %Sch4, Ammonium k mol N/m3 %SI soluble inerts kg COD/m3 %Xc, composite kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xii, lipids kg COD/m3 %Xsu, Biomass Sugar degraders kg COD/m3 %Xfa, Biomass LCFA degraders kg COD/m3 %Xc4, Biomass valerate, butyrate</pre> %Xpro, Biomass propionate degraders kg COD/m3 %Xac, Biomass acetate degraders kg COD/m3 %Xac, Biomass hydrogen degraders kg COD/m3 %Xa, particulate inerts kg COD/m3 %XI, particulate inerts kg COD/m3
<pre>% Fractions in post-ferment Xo_post(1) = Xo_post(2) = Xo_post(2) = Xo_post(3) = Xo_post(4) = Xo_post(5) = Xo_post(6) = +bropionate kg COD/m3 Xo_post(7) = Xo_post(10) = Xo_post(10) = Xo_post(11) = Xo_post(12) = Xo_post(12) = Xo_post(13) = Xo_post(14) = Xo_post(15) = Xo_post(16) = Xo_post(16) = Xo_post(17) = Xo_post(18) = Xo_post(18) = Xo_post(19) = Xo_post(20) = degraders kg COD/m3 Xo_post(21) = Xo_post(22) = Xo_post(24) = Xo_post(25) =</pre>	er FRAC (end, 38); FRAC (end, 39); FRAC (end, 40); FRAC (end, 41); FRAC (end, 42); FRAC (end, 43); FRAC (end, 43); FRAC (end, 43); FRAC (end, 46); FRAC (end, 46); FRAC (end, 48); FRAC (end, 48); FRAC (end, 50); FRAC (end, 51); FRAC (end, 51); FRAC (end, 51); FRAC (end, 53); FRAC (end, 54); FRAC (end, 55); FRAC (end, 56); FRAC (end, 58); FRAC (end, 59); FRAC (end, 61); FRAC (end, 62);	<pre>%Suu, monosaccarides kg COD/m3 %Saa, amino acids kg COD/m3 %Sfa, total LCFA kg COD/m3 %Sva , valeric acid + valerate kg COD/m3 %Svo , propionic acid + ptyric acid %Sac , acetic acid + acetate kg COD/m3 %Sh2, hydrogen kg COD/m3 %Sch4, methane kg COD/m3 %Sch4, Ammonium k mol N/m3 %SI soluble inerts kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xsu, Biomass Sugar degraders kg COD/m3 %Xfa, Biomass LCFA degraders kg COD/m3 %Xfa, Biomass valerate, butyrate %Xpro, Biomass propionate degraders kg COD/m3 %Xac, Biomass acetate degraders kg COD/m3 %Xfa, Biomass hydrogen degraders kg COD/m3 %X1, particulate inerts kg COD/m3 %Xf, Particulate products arising from</pre>
<pre>% Fractions in post-ferment Xo_post(1) = Xo_post(2) = Xo_post(2) = Xo_post(3) = Xo_post(4) = Xo_post(5) = Xo_post(6) = +bropionate kg COD/m3 Xo_post(10) = Xo_post(10) = Xo_post(10) = Xo_post(11) = Xo_post(12) = Xo_post(13) = Xo_post(14) = Xo_post(15) = Xo_post(16) = Xo_post(16) = Xo_post(17) = Xo_post(18) = Xo_post(18) = Xo_post(19) = Xo_post(19) = Xo_post(19) = Xo_post(20) = degraders kg COD/m3 Xo_post(21) = Xo_post(23) = Xo_post(23) = Xo_post(24) = Xo_post(25) = biomass decay kg COD/m^3</pre>	er FRAC (end, 38); FRAC (end, 39); FRAC (end, 40); FRAC (end, 41); FRAC (end, 42); FRAC (end, 43); FRAC (end, 43); FRAC (end, 45); FRAC (end, 46); FRAC (end, 46); FRAC (end, 48); FRAC (end, 48); FRAC (end, 50); FRAC (end, 50); FRAC (end, 51); FRAC (end, 51); FRAC (end, 55); FRAC (end, 56); FRAC (end, 56); FRAC (end, 58); FRAC (end, 59); FRAC (end, 59); FRAC (end, 60); FRAC (end, 61); FRAC (end, 62);	<pre>%Suu, monosaccarides kg COD/m3 %Saa, amino acids kg COD/m3 %Sfa, total LCFA kg COD/m3 %Sva , valeric acid + valerate kg COD/m3 %Svu , buytyrate kg COD/m3 %Spro , propionic acid + ptyric acid %Sac , acetic acid + acetate kg COD/m3 %Sh2,hydrogen kg COD/m3 %Sch4,methane kg COD/m3 %Sch4,methane kg COD/m3 %Sch4, Ammonium k mol N/m3 %SI soluble inerts kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xti, lipids kg COD/m3 %Xsu, Biomass Sugar degraders kg COD/m3 %Xfa, Biomass LCFA degraders kg COD/m3 %Xc4, Biomass valerate, butyrate %Xpro, Biomass propionate degraders kg COD/m3 %Xac, Biomass hydrogen degraders kg COD/m3 %Xh2, Biomass hydrogen degraders kg COD/m3 %Xh2, particulate inerts kg COD/m3 %Xp, Particulate products arising from</pre>
<pre>% Fractions in post-ferment Xo_post(1) = Xo_post(2) = Xo_post(2) = Xo_post(3) = Xo_post(4) = Xo_post(5) = Yo_post(6) = +bropionate kg COD/m3 Xo_post(7) = Xo_post(8) = Xo_post(8) = Xo_post(10) = Xo_post(10) = Xo_post(11) = Xo_post(12) = Xo_post(13) = Xo_post(14) = Xo_post(15) = Xo_post(16) = Xo_post(16) = Xo_post(18) = Xo_post(19) = Xo_post(19) = Xo_post(19) = Xo_post(20) = degraders kg COD/m3 Xo_post(21) = Xo_post(22) = Xo_post(23) = Xo_post(25) = biomass decay kg COD/m^3 Xo_post(26) =</pre>	er FRAC (end, 38); FRAC (end, 39); FRAC (end, 40); FRAC (end, 41); FRAC (end, 42); FRAC (end, 43); FRAC (end, 43); FRAC (end, 44); FRAC (end, 45); FRAC (end, 46); FRAC (end, 48); FRAC (end, 49); FRAC (end, 50); FRAC (end, 50); FRAC (end, 51); FRAC (end, 51); FRAC (end, 51); FRAC (end, 54); FRAC (end, 56); FRAC (end, 57); FRAC (end, 58); FRAC (end, 59); FRAC (end, 61); FRAC (end, 62); FRAC (end, 63); FRAC (end, 63);	<pre>%Suu, monosaccarides kg COD/m3 %Saa, amino acids kg COD/m3 %Sfa, total LCFA kg COD/m3 %Sva , valeric acid + valerate kg COD/m3 %Sva , valeric acid + valerate kg COD/m3 %Sbu , buytyrate kg COD/m3 %Spro , propionic acid + ptyric acid %Sac , acetic acid + acetate kg COD/m3 %Sch4,methane kg COD/m3 %Sch4,methane kg COD/m3 %Sch4, Ammonium k mol N/m3 %SI soluble inerts kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xi, lipids kg COD/m3 %Xsu, Biomass Sugar degraders kg COD/m3 %Xfa, Biomass LCFA degraders kg COD/m3 %Xc4, Biomass valerate, butyrate %Xpro, Biomass propionate degraders kg COD/m3 %Xac, Biomass hydrogen degraders kg COD/m3 %XAz, Biomass hydrogen degraders kg COD/m3 %Xf, particulate inerts kg COD/m3 %Xp, Particulate products arising from %Scat k mol/m3</pre>
<pre>% Fractions in post-ferment Xo_post(1) = Xo_post(2) = Xo_post(2) = Xo_post(3) = Xo_post(4) = Xo_post(5) = Yo_post(6) = +bropionate kg COD/m3 Xo_post(7) = Xo_post(8) = Xo_post(10) = Xo_post(10) = Xo_post(11) = Xo_post(12) = Xo_post(13) = Xo_post(14) = Xo_post(16) = Xo_post(18) = Xo_post(19) = Xo_post(19) = Xo_post(19) = Xo_post(19) = Xo_post(19) = Xo_post(20) = degraders kg COD/m3 Xo_post(21) = Xo_post(22) = Xo_post(22) = Xo_post(23) = Xo_post(24) = Xo_post(25) = biomass decay kg COD/m^3 Xo_post(26) = Xo_post(27) =</pre>	er FRAC (end, 38); FRAC (end, 39); FRAC (end, 40); FRAC (end, 41); FRAC (end, 42); FRAC (end, 42); FRAC (end, 43); FRAC (end, 43); FRAC (end, 45); FRAC (end, 46); FRAC (end, 47); FRAC (end, 48); FRAC (end, 50); FRAC (end, 51); FRAC (end, 51); FRAC (end, 52); FRAC (end, 52); FRAC (end, 53); FRAC (end, 55); FRAC (end, 56); FRAC (end, 56); FRAC (end, 59); FRAC (end, 61); FRAC (end, 63); FRAC (end, 64); FRAC (end, 64); FR	<pre>%Suu, monosaccarides kg COD/m3 %Saa, amino acids kg COD/m3 %Sfa, total LCFA kg COD/m3 %Sva , valeric acid + valerate kg COD/m3 %Sva , valeric acid + valerate kg COD/m3 %Spro , propionic acid + ptyric acid %Sac , acetic acid + acetate kg COD/m3 %Sh2,hydrogen kg COD/m3 %Sch4,methane kg COD/m3 %Sch4,methane kg COD/m3 %Sch4,methane kg COD/m3 %Sch4, Ammonium k mol N/m3 %SI soluble inerts kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xr, proteins kg COD/m3 %Xsu, Biomass Sugar degraders kg COD/m3 %Xaa, Biomass LCFA degraders kg COD/m3 %Xfa, Biomass valerate, butyrate %Xpro, Biomass propionate degraders kg COD/m3 %Xac, Biomass acetate degraders kg COD/m3 %Xac, Biomass hydrogen degraders kg COD/m3 %Xf2, Particulate inerts kg COD/m3 %Xf2, Particulate inerts kg COD/m3 %Xf2, Particulate products arising from %Scat k mol/m3 %San k mol/m3 %San k mol/m3</pre>
<pre>% Fractions in post-ferment Xo_post(1) = Xo_post(2) = Xo_post(2) = Xo_post(3) = Xo_post(4) = Xo_post(5) = Xo_post(6) = +bropionate kg COD/m3 Xo_post(10) = Xo_post(10) = Xo_post(10) = Xo_post(11) = Xo_post(12) = Xo_post(13) = Xo_post(14) = Xo_post(15) = Xo_post(16) = Xo_post(16) = Xo_post(17) = Xo_post(18) = Xo_post(19) = Xo_post(20) = degraders kg COD/m3 Xo_post(21) = Xo_post(22) = Xo_post(22) = Xo_post(23) = Xo_post(24) = Xo_post(25) = biomass decay kg COD/m^3 Xo_post(26) = Xo_post(27) = Xo_post(28) =</pre>	er FRAC (end, 38); FRAC (end, 39); FRAC (end, 40); FRAC (end, 41); FRAC (end, 42); FRAC (end, 42); FRAC (end, 43); FRAC (end, 43); FRAC (end, 46); FRAC (end, 46); FRAC (end, 47); FRAC (end, 49); FRAC (end, 49); FRAC (end, 50); FRAC (end, 51); FRAC (end, 51); FRAC (end, 53); FRAC (end, 55); FRAC (end, 55); FRAC (end, 55); FRAC (end, 55); FRAC (end, 55); FRAC (end, 56); FRAC (end, 56); FRAC (end, 56); FRAC (end, 56); FRAC (end, 63); FRAC (end, 64); FRAC (end, 65); FRAC (end, 65); FR	<pre>%Suu, monosaccarides kg COD/m3 %Saa, amino acids kg COD/m3 %Sfa, total LCFA kg COD/m3 %Sva , valeric acid + valerate kg COD/m3 %Svo , propionic acid + ptyric acid %Sac , acetic acid + acetate kg COD/m3 %Sh2, hydrogen kg COD/m3 %Sch4, methane kg COD/m3 %Sch4, methane kg COD/m3 %Sch4, methane kg COD/m3 %Sch4, Ammonium k mol N/m3 %SI soluble inerts kg COD/m3 %Xc, composite kg COD/m3 %Xch, carbohydrates kg COD/m3 %Xi, lipids kg COD/m3 %Xsu, Biomass Sugar degraders kg COD/m3 %Xfa, Biomass LCFA degraders kg COD/m3 %Xfa, Biomass LCFA degraders kg COD/m3 %Xc4, Biomass valerate, butyrate %Xpro, Biomass propionate degraders kg COD/m3 %Xac, Biomass hydrogen degraders kg COD/m3 %X1, particulate inerts kg COD/m3 %X1, particulate inerts kg COD/m3 %Xf, Particulate products arising from %Scat k mol/m3 %Sva , valerate kg COD/m3 %Sva , valerate kg COD</pre>
<pre>% Fractions in post-ferment Xo_post(1) = Xo_post(2) = Xo_post(3) = Xo_post(4) = Xo_post(5) = Xo_post(6) = +bropionate kg COD/m3 Xo_post(6) = +bropionate kg COD/m3 Xo_post(6) = Xo_post(10) = Xo_post(10) = Xo_post(10) = Xo_post(11) = Xo_post(12) = Xo_post(13) = Xo_post(14) = Xo_post(15) = Xo_post(16) = Xo_post(16) = Xo_post(17) = Xo_post(18) = Xo_post(19) = Xo_post(20) = degraders kg COD/m3 Xo_post(21) = Xo_post(23) = Xo_post(23) = Xo_post(24) = Xo_post(25) = biomass decay kg COD/m^3 Xo_post(26) = Xo_post(27) = Xo_post(28) = Xo_post(29) =</pre>	er FRAC (end, 38); FRAC (end, 39); FRAC (end, 40); FRAC (end, 41); FRAC (end, 41); FRAC (end, 42); FRAC (end, 43); FRAC (end, 43); FRAC (end, 46); FRAC (end, 46); FRAC (end, 48); FRAC (end, 48); FRAC (end, 48); FRAC (end, 50); FRAC (end, 51); FRAC (end, 51); FRAC (end, 51); FRAC (end, 53); FRAC (end, 54); FRAC (end, 56); FRAC (end, 58); FRAC (end, 58); FRAC (end, 61); FRAC (end, 61); FRAC (end, 63); FRAC (end, 63); FRAC (end, 65); FRAC (end, 66); FRAC (end, 66); FR	<pre>%Suu, monosaccarides kg COD/m3 %Saa, amino acids kg COD/m3 %Sfa, total LCFA kg COD/m3 %Sva , valeric acid + valerate kg COD/m3 %Svo , propionic acid + ptyric acid %Sac , acetic acid + acetate kg COD/m3 %Sh2, hydrogen kg COD/m3 %Sch4, methane kg COD/m3 %Sch4, methane kg COD/m3 %Sch4, methane kg COD/m3 %Sch4, Ammonium k mol N/m3 %SI soluble inerts kg COD/m3 %Xc, composite kg COD/m3 %Xc, carbohydrates kg COD/m3 %Xc, carbohydrates kg COD/m3 %Xi, lipids kg COD/m3 %Xi, Biomass Sugar degraders kg COD/m3 %Xfa, Biomass LCFA degraders kg COD/m3 %Xfa, Biomass LCFA degraders kg COD/m3 %Xc4, Biomass valerate, butyrate %Xpro, Biomass propionate degraders kg COD/m3 %Xac, Biomass hydrogen degraders kg COD/m3 %Xfa, Particulate inerts kg COD/m3 %Xf, particulate inerts kg COD/m3 %Xf, particulate products arising from %Scat k mol/m3 %Sva_, valerate kg COD/m3 %Sbu_, Butyrate kg COD/m3 %Sbu_, Butyrate kg COD/m3 %Sbu_, Butyrate kg COD/m3</pre>

```
Xo_post(31) =
                                    FRAC(end, 68);
                                                             Sac_, acetate kg COD/m3
               Xo_post(32) =
                                    FRAC(end, 69);
                                                             %Shco3, bicarbonate k mole C/m3
               Xo post(33) =
                                     FRAC(end,70);
                                                             %Snh3, Ammonia kmol N/m3
                                                                                                   bar
               Xo_{post(34)} =
                                    0;
                                                             8h2, Partial pressure of Sh2
               Xo post(35) =
                                    0;
                                                             %piSch4, Partial pressure of Sch4 bar
               Xo post(36) =
                                    0;
                                                             %piSco2 Partial pressure of Sco2
                                                                                                         bar
               Xo post(37) =
                                    1;
                                                            %pTOTAL
               Xo = [Xo_ferm Xo_post];
%calculation of the ODEs
          tspan = ZeitSpanne;
options = odeset('RelTol',1e-3,'AbsTol',1e-6, 'MaxStep', 1/1440);
%Maxstep needs to be set to 1 minute (1/1440) to ensure correct feeding
          [t,X] = ode15s(@(t,y)myadm ode(t,y,parameters),tspan,Xo,options);
%processing of the gas
          for z = 1:length(X(:,1))
              gas_ferm(end+1) = kp*(X(z,37)-pext)/RT_ferm/NQ*V_ferm;
              ch4[ferm(end+1) = (X(z,35)/X(z,37))*gas[ferm(length(gas_ferm));
              h2\_ferm(end+1) = (X(z,34)/X(z,37))*gas\_ferm(length(gas\_ferm));
             co2_ferm(end+1) = (X(z,36)/X(z,37))*gas_ferm(length(gas_ferm));
pH_ferm(end+1) = -1*log10(-1*(X(z,26)+X(z,11)-X(z,32)-X(z,31)/64-X(z,30)/112-
X(z,29)/160-X(z,28)/208-X(z,27))/2 +0.5*((X(z,26)+X(z,11)-X(z,32)-X(z,31)/64-X(z,30)/112-
X(z,29)/160-X(z,28)/208-X(z,27))*(X(z,26)+X(z,11)-X(z,32)-X(z,31)/64-X(z,30)/112-X(z,29)/160-X(z,28)/208-X(z,27)) + 4*(10^-14*exp(55900*((1.0/(273.15+25) -
1.0/(273.15+T_ferm))/(100.0*0.083145)))))^0.5);
              gas_post(end+1) = kp*(X(z,74)-pext)/RT_post/NQ*V_post;
             gas_post(end+1) = kp*(X(z, /4)-pext)/KT_post/NQ^v_post;
ch4_post(end+1) = (X(z, 72)/X(z, 74))*gas_post(length(gas_post));
h2_post(end+1) = (X(z, 71)/X(z, 74))*gas_post(length(gas_post));
co2_post(end+1) = (X(z, 73)/X(z, 74))*gas_post(length(gas_post));
          end
% calculating biogas
     ch4 ferm = ch4 ferm';
     h2 ferm = h2 ferm';
     co2 ferm = co2 ferm';
     ch4 ferm = ch4 ferm(2:end);
     h2 \overline{ferm} = h2 \ \overline{ferm}(2:end);
     co2 ferm = co2 ferm(2:end);
     pH ferm = pH ferm';
     pH_ferm = pH_ferm(2:end);
rate_ferm = [t ch4_ferm h2_ferm co2_ferm];
     ch4_post = ch4_post';
     h2_post = h2_post';
     co2_post = co2_post';
ch4_post = ch4_post(2:end);
     h2_{post} = h2_{post}(2:end);
     co2_post = co2_post(2:end);
     rate_post = [t ch4_post h2_post co2_post];
% numerical integration
     rch4_ferm = cumtrapz(t, ch4_ferm);
     rh2_ferm = cumtrapz(t,h2_ferm);
     rco2 ferm = cumtrapz(t, co2 ferm);
     rgesamt_ferm = rch4_ferm+rh2_ferm+rco2_ferm;
     gas ferm = [t rgesamt ferm];
     comp ferm = [rch4 ferm./rgesamt ferm rh2 ferm./rgesamt ferm rco2 ferm./rgesamt ferm];
     rch4_post = cumtrapz(t,ch4_post);
     rh2 post = cumtrapz(t,h2 post);
     rco2 post = cumtrapz(t, co2 post);
     rgesamt_post = rch4_post+rh2_post+rco2_post;
     gas_post = [t rgesamt_post];
     comp_post = [rch4_post./rgesamt_post rh2_post./rgesamt_post rco2_post./rgesamt_post];
gas_gesamt = rgesamt_ferm + rgesamt_post;
```

```
gas = [t gas_gesamt];
ch4_ges = (ch4_ferm + ch4_post);
ch4 = [t ch4_ges];
ph = [t pH_ferm];
%returning fractions
frac_ferm = X(:,1:33);
frac_post = X(:,38:70);
return
```

m-file myadm_ode

```
function [adm_dt_ges] = myadm_ode(t,fractions,parameters)
%Read input parameters
Qc = interpl(parameters(:,1), parameters(:,2),t);
Tc = interp1(parameters(:,1), parameters(:,3),t);
Fc = interp1(parameters(:,1),parameters(:,4),t);
frac ferm = fractions(1:37);
frac_post = fractions(38:74);
global qgas;
global qgas_post;
% General Datat (global)
      global T ferm;
      global pext;
      global V ferm;
      global Vgas ferm;
      global kp;
      global RT_ferm;
      global NQ;
      global pH;
      global Kw;
      global kdis;
      global khyd ch;
      global khyd pr;
      global khyd li;
%Use right parameters for the equations
      T = T_ferm;
      V = V_ferm;
Vgas = Vgas_ferm;
      RT = RT ferm;
%Read the fractions
 Ssu = frac_ferm(1); %monosaccarides
                                                               ka COD/m3
 Saa = frac_ferm(2); %amino acids kg COD/m3
Sfa = frac_ferm(3); %total LCFA kg COD/m3
                                                         kg COD/m3
 Sva = frac_ferm(4); %valeric acid + valerate kg COD/m3
Sbu = frac_ferm(4); %butyric acid +bytyrate kg COD/m3
 Sbu = frac_ferm(5); %butylic acid +bytylate kg COD/m3
Spro = frac_ferm(6); %propionic acid + propionate kg COD/m3
Sac = frac_ferm(7); %acetic acid + acetate kg COD/m3
Sh2 = frac_ferm(8); %hydrogen kg COD/m3
Sch4 = frac_ferm(9); %methane kg COD/m3
Sco2 = frac_ferm(10); %carbon diovide k mole C/m3
 Sco2 = frac_ferm(10); %carbon dioxide k mole C/m3
Snh4 = frac_ferm(11); %Ammonium k mol N/m3
 SI = frac_ferm(12); %soluble inerts kg COD/m3
Xc = frac_ferm(13); %composite kg COD/m3
 Xch = frac_ferm(14); %carbohydrates kg CO
Xpr = frac_ferm(15); %proteins kg COD/m3
                                     %carbohydrates kg COD/m3
 Xli = frac_ferm(16); %lipids kg COD/m3
Xsu = frac_ferm(17); %Biomass Sugar degraders kg COD/m3
 Xaa = frac_ferm(18); %Biomass amino acids degraders kg
Xfa = frac_ferm(19); %Biomass LCFA degraders kg COD/m3
                                                                                         ka COD/m3
 Xrd = frac_ferm(20); %Biomass horr degraders kg COD/m3
Xpro = frac_ferm(21); %Biomass valerate, butyrate degraders kg COD/m3
Xac = frac_ferm(21); %Biomass propionate degraders kg COD/m3
Xh2 = frac_ferm(23); %Biomass hydrogen degraders kg COD/m3
 XI = frac_ferm(24); %particulate inerts kg COD/m3
Xp = frac_ferm(25); %Particulate products arising from biomass decay
                                                                                                                    kg COD/m^3
 Scat = frac_ferm(26); %cations k mol/m3
 San = frac ferm(27); %Anions k mol/m3
 San = frac_ferm(27); %valerate kg COD/m3
Sbu = frac_ferm(28); %valerate kg COD/m3
Spro = frac_ferm(30); %propionate kg COD/m3
Sac = frac_ferm(31); %acetate kg COD/m3
 Shco3 = frac ferm(32); %bicarbonate k mole C/m3
 Snh3= frac ferm(33); %Ammonia kmol N/m3
 piSh2 = frac_ferm(34); %Partial pressure of Sh2 bar
piSch4= frac_ferm(35); %Partial pressure of Sch4 bar
```

```
piSco2= frac_ferm(36); %Partial pressure of Sco2 bar
 pTOTAL= frac ferm(37); %Sum of all partial pressures
                                                                bar
%Default parameters
Siehe Abschnitt A.5.1
% Define algebraic equations ("Instrumental variables")
Siehe Abschnitt A.5.1
S Define differential equations
Siehe Abschnitt A.5.1
% differential equations need to be transferred to a vector;
Siehe Abschnitt A.5.1
 %POST FERMENTER
 % General Datat (global)
    global T_post;
global V_post;
    global Vgas post;
    global RT post;
%Read the fractions
 Ssu_post = frac_post(1); %monosaccarides
                                                  ka COD/m3
 Saa_post = frac_post(2); %amino acids kg COD/m3
Sfa_post = frac_post(3); %total LCFA kg COD/m3
Sva_post = frac_post(4); %valeric acid + valerate kg COD/m3
 Sbu_post = frac_post(5); %butyric acid +bytyrate kg COD/m3
 Spro_post = frac_post(6); %propionic acid + propionate kg COD/m3
 Sac_post = frac_post(7); %acetic acid + acetate
Sh2_post = frac_post(8); %hydrogen kg COD/m3
                                                            kg COD/m3
 Sch4_post = frac_post(9); %methane kg COD/m3
Sco2_post = frac_post(10); %carbon dioxide k mole C/m3
 Snh4_post = frac_post(11); %Ammonium k mol N/m3
 SI_post = frac_post(12); %soluble inerts kg COD/m3
 Xc_post = frac_post(13);
                                                  kg COD/m3
                                  %composite
                                Scarbohydrates kg COD/m3
 Xch_post = frac_post(14);
 Xpr_post = frac_post(15); %proteins kg COD/m3
 Xli_post = frac_post(16); %lipids kg COD/m3
 Xsu_post = frac_post(17); %Biomass Sugar degraders kg COD/m3
Xaa_post = frac_post(18); %Biomass amino acids degraders kg COD/m3
 Xfa post = frac post(19); %Biomass LCFA degraders kg COD/m3
 Xc4_post = frac_post(20); %Biomass valerate, butyrate degraders
                                                                               kg COD/m3
 Xpro_post = frac_post(21); %Biomass propionate degraders kg COD/m3
 Xac_post = frac_post(22); %Biomass acetate degraders kg COD/m3
Xh2 post = frac post(23); %Biomass hydrogen degraders kg COD/m3
 XI_post = frac_post(24); %particulate inerts kg COD/m3
 Xp_post = frac_post(25) %Particulate products arising from biomass decay kg COD/m^3
 San post = frac post(27); %Anions k mol/m3
 Sva_post = frac_post(28); %valerate kg COD/m3
 Sbu___post = frac_post(29); %Butyrate
                                             kg COD/m3
 Spro_post= frac_post(30); %propionate kg COD/m3
      post= frac post(31); %acetate kg COD/m3
 Sac
 Shco3 post = frac_post(32); %bicarbonate k mole C/m3
 Snh3 post= frac post(33); %Ammonia kmol N/m3
 piSh2_post = frac_post(34); %Partial pressure of Sh2
                                                                 bar
piSch4_post= frac_post(35); %Partial pressure of Sch4 bar
piSco2_post= frac_post(36); %Partial pressure of Sco2_bar
 pTOTAL post= frac post(37); %Sum of all partial pressures bar
%Parameters
                                                              %Henry constant mol/bar m^3
%Henry constant mol/bar m^3
KH_CO2_post = 1/(0.0271*0.08314*(T_post+273.15));
KH_CH4_post = 1/(0.00116*0.08314*(T_post+273.15));
KH_H2_post = 1/((7.38E-04)*0.08314*(T_post+273.15));
                                                                 %Henry constant mol/bar m^3
```

```
Qgas_post = kp*(pTOTAL_post-pext)/(RT_post*NQ)*V_post; %
% Define differential equations
% Fraction: Ssu (monosaccarides)
dSsu_post = + (1) * (khyd_ch*Xch_post) + ((1-fFA_Xli)) * (khyd_li*Xli_post) + (-1) *
(km_su*Ssu_post/(KS_su+Ssu_post)*Xsu_post*Iin*IpH_a);
% Fraction: Saa (amino acids)
dSaa_post = + (1) * (khyd_pr*Xpr_post) + (-1) *
(km_aa*Saa_post/(KS_aa+Saa_post)*Xaa_post*Iin*IpH_a);
    \% Fraction: Sfa (total LCFA)
dSfa_post =
               + (fFA_Xli) * (khyd_li*Xli_post) + (-1) *
(km_fa*Sfa_post/(KS_fa+Sfa_post)*Xfa_post*lin*KI_H2_fa/(KI_H2_fa + Sh2_post)*IpH_a);
    % Fraction: Sva (valeric acid + valerate)
a_post =   + ((1-Yaa)*fVA_AA) * (km_aa*Saa_post/(KS_aa+Saa_post)*Xaa_post*Iin*IpH_a) +
dSva_post =
(-1)
(km c4*Sva post/(KS c4+Sva post)*Xc4 post*Sva post/(Sva post+Sbu post+0.000001)*Iin*I H2
c4*IpH_a);
     % Fraction: Sbu post (butyric acid +bytyrate)
dSbu post =
                + ((1-Ysu)*fBU_SU) * (km su*Ssu post/(KS su+Ssu post)*Xsu post*Iin*IpH a) +
((1-Yaa)*fBU AA) * (km_aa*Saa_post/(KS_aa+Saa_post)*Xaa_post*Iin*IpH_a) + (-1)
(km_c4*Sbu_post/(KS_c4+Sbu_post)*Xc4_post*Sbu_post/(Sbu_post+Sva_post+0.000001)*Iin*I_H2_
c4*IpH a);
    % Fraction: Spro (propionic acid + propionate)
co_post = _ + ((1-Ysu)*fPRO_SU) * (km_su*Ssu_post/(KS_su+Ssu_post)*Xsu_post*Tin*TpH_a)
dSpro post =
+ ((1-Yaa)*fPRO_AA) * (km_aa*Saa_post/(KS_aa+Saa_post)*Xaa_post*Iin*IpH_a) + ((1-
Yc4)*fPRO VA) *
(km_c4*Sva_post/(KS_c4+Sva_post)*Xc4_post*Sva_post/(Sva_post+Sbu_post+0.000001)*Iin*I_H2_
c4*IpH a) +
              (-1) *
(km_pro*Spro_post/(KS_pro+Spro_post)*Xpro_post*Iin*KI_H2_pro/(KI_H2_pro +
Sh2 post) * IpH a);
% Fraction: Sac (acetic acid + acetate)
dSac_post = + ((1-Ysu)*fAC_SU) * (km_su*Ssu_post/(KS_su+Ssu_post)*Xsu_post*Iin*IpH_a) +
((1-Yaa)*fAC_AA) * (km_aa*Saa_post/(KS_aa+Saa_post)*Xaa_post*Iin*IpH_a) + ((1-
Yfa)*fAC_FA) * (km_fa*Sfa_post/(KS_fa+Sfa_post)*Xfa_post*Iin*KI_H2_fa/(KI_H2_fa +
Sh2_post)*IpH_a) + ((1-Yc4)*fAC_VA) *
(km_c4*Sva_post/(KS_c4+Sva_post)*Xc4_post*Sva_post/(Sva_post+Sbu_post+0.000001)*Iin*I_H2_
c4*IpH_a) + ((1-Yc4)*fAC_BU) *
(km c4*Sbu post/(KS c4+Sbu post)*Xc4 post*Sbu post/(Sbu post+Sva post+0.000001)*Iin*I H2
c4*IpH_a) + ((1-Ypro)*fAC_PRO)
(km_pro*Spro_post/(KS_pro+Spro_post)*Xpro_post*Iin*KI_H2_pro/(KI_H2_pro +
Sh2_post)*IpH_a) + (-1) * (km_ac*Sac_post/(KS_ac+Sac_post)*Xac_post*Iin*I_NH3*IpH_ac);
     % Fraction: Sh2 post (hydrogen)
dSh2 post =
                + ((1-Ysu)*fH2 SU) * (km su*Ssu post/(KS su+Ssu post)*Xsu post*Iin*IpH a) +
((1-Yaa)*fH2 AA) * (km aa*Saa post/(KS aa+Saa post)*Xaa post*Tin*IpH a) + ((1-
Yfa)*fH2_FA) * (km_fa*Sfa_post/(KS_fa+Sfa_post)*Xfa_post*Tin*KI_H2_fa/(KI_H2_fa +
Sh2_post)*IpH_a) + ((1-Yc4)*fH2_VA) *
(km c4*Sva post/(KS c4+Sva post)*Xc4 post*Sva post/(Sva post+Sbu post+0.000001)*Iin*I H2
c4*IpH a) + ((1-Yc4)*fH2 BU) *
(km c4*Sbu post/(KS c4+Sbu post)*Xc4 post*Sbu post/(Sbu post+Sva post+0.000001)*Iin*I H2
c4*IpH_a) + ((1-Ypro)*fH2_PRO) *
(km pro*Spro post/(KS pro+Spro post)*Xpro post*Iin*KI H2 pro/(KI H2 pro +
Sh2_post)*IpH_a) + (-1) * (km_h2*Sh2_post/(KS_h2+Sh2_post)*Xh2_post*Iin*IpH_h2) + (-
1*Vgas_post/V_post) * ((klaH2)*(Sh2_post-
piSh2 post*(16/1000)/RT post/(KH H2 post))*V post/Vgas post);
     % Fraction: Sch4 (methane)
dSch4_post =   + ((1-Yac)) * (km_ac*Sac_post/(KS_ac+Sac_post)*Xac_post*Iin*I_NH3*IpH_ac)
+ ((1-Yh2)) * (km_h2*Sh2_post/(KS_h2+Sh2_post)*Xh2_post*Iin*IpH_h2) + (-
dSch4 post =
1*Vgas_post/V_post) * ((klaCH4)*(Sch4_post-
piSch4_post*(64/1000)/RT_post/(KH_CH4_post))*V_post/Vgas_post);
```

```
% Fraction: Sco2 (carbon dioxide)
dSco2_post = + (fCO2_XC) * (kdis*Xc_post) + (fCO2_Xli) * (khyd_li*Xli_post) + (fCO2_SU)
* (km_su*Ssu_post/(KS_su+Ssu_post)*Xsu_post*Iin*IpH_a) + (fCO2_AA)
(km_aa*Saa_post/(KS_aa+Saa_post)*Xaa_post*Iin*IpH_a) + (fCO2_FA) *
(km_fa*Sfa_post/(KS_fa+Sfa_post)*Xfa_post*Iin*KI_H2_fa/(KI_H2_fa + Sh2_post)*IpH_a) +
(fCO2 VA) *
(km_c4*Sva_post/(KS_c4+Sva_post)*Xc4_post*Sva_post/(Sva_post+Sbu_post+0.000001)*Iin*I_H2_
c4*IpH_a) + (fCO2_BU)
c4*TpH_a) + (fCO2_PRO) *
(km_pro*Spro_post7(KS_pro+Spro_post)*Xpro_post*Iin*KI_H2_pro/(KI_H2_pro +
Sh2_post)*IpH_a) + (fCO2_AC)
(km_ac*Sac_post/(KS_ac+Sac_post)*Xac_post*Iin*I_NH3*IpH_ac) + (fCO2_H2) *
(km_lct*Sh2_post/(KS_h2+Sh2_post)*Ah2_post*Iin*IpH_h2) + (fCO2_XB) * (kdec_Xsu*Xsu_post) +
(fCO2_XB) * (kdec_Xaa*Xaa_post) + (fCO2_XB) * (kdec_Xfa*Xfa_post) + (fCO2_XB) *
(kdec_Xc4*Xc4_post) + (fCO2_XB) * (kdec_Xpro*Xpro_post) + (fCO2_XB) * (kdec_Xac*Xac_post)
+ (fCO2_XB) * (kdec_Xh2*Xh2_post) + (1) * (kA_Bco2*(Shco3_post*SH-Kaco2*Sco2_post)) + (-
1*Vgas_post/V_post) * ((klaCO2)*(Sco2_post-
post*(/1000)*(Sco2_post-
post*(/1000)) + (fCO2_nost//Was_post)) * (klac_Xac*Xac_post);
piSco2 post*(1/1000)/RT post/(KH CO2 post))*V post/Vgas post);
      % Fraction: Snh4 (Ammonium)
dSnh4_post = + (fSIN_XC) * (kdis*Xc_post) + (-1*Ysu*N_XB) *
dshin_post = - + (LSIN_AC) * (Kuls*Ac_post) + (= "Isla",AB) * (km_su*Ssu_post/(KS_su+Ssu_post)*Xsu_post*Iin*IpH_a) + (N_aa-Yaa*N_XB) * (km_aa*Saa_post/(KS_aa+Saa_post)*Xsa_post*Iin*IpH_a) + (-1*Yfa*N_XB) * (km_fa*Sfa_post/(KS_fa+Sfa_post)*Xfa_post*Iin*KI_H2_fa/(KI_H2_fa + Sh2_post)*IpH_a) + (-
1*Yc4*N XB)
(km_c4*5va_post/(KS_c4+5va_post)*Xc4_post*Sva_post/(Sva_post+Sbu_post+0.000001)*Iin*I_H2_
c4*IpH a) + (-1*Yc4*N XB)
(km_c4*Sbu_post/(KS_c4+Sbu_post)*Xc4_post*Sbu_post/(Sbu_post+Sva_post+0.000001)*Iin*I_H2_
c4*IpH a) + (-1*Ypro*N XB)
(km_pro*Spro_post/(KS_pro+Spro_post)*Xpro_post*Iin*KI_H2_pro/(KI_H2_pro +
Sh2_post)*IpH_a) + (-1*Yac*N_XB) *
(km_ac*Sac_post/(KS_ac+Sac_post)*Xac_post*Iin*I_NH3*IpH_ac) + (-1*Yh2*N_XB) *
(km_ac_shc_post)(Ks_ac+Shc_post) xac_post fin *IpH_ac) + (f fin_k_AB)
(km_h2*Sh2_post)(Ks_h2+Sh2_post)*Xh2_post*Iin*IpH_h2) + (f fin_XB) * (kdec_Xsu*Xsu_post) +
(f fin_XB) * (kdec_Xaa*Xaa_post) + (f fin_XB) * (kdec_Xfa*Xfa_post) + (f fin_XB) *
(kdec_Xc4*Xc4_post) + (f fin_XB) * (kdec_Xpro*Xpro_post) + (f fin_XB) * (kdec_Xac*Xac_post)
+ (f fin_XB) * (kdec_Xh2*Xh2_post) + (1) * (kA_Bin*(Snh3_post*SH-Kain*Snh4_post));
      % Fraction: SI_post (soluble inerts)
post = + (fSI_XC) * (kdis*Xc_post);
dSI post =
     % Fraction: Xc (composite)
dXc_post = + (-1) * (kdis*Xc_post) + (1) * (kdec_Xsu*Xsu_post) + (1) *
(kdec_Xaa*Xaa_post) + (1) * (kdec_Xfa*Xfa_post) + (1) * (kdec_Xc4*Xc4_post) + (1) *
(kdec_Xpro*Xpro_post) + (1) * (kdec_Xac*Xac_post) + (1) * (kdec_Xh2*Xh2_post);
% Fraction: Xch (carbohydrates)
dXch_post = + (fCH_XC) * (kdis*Xc_post) + (-1) * (khyd_ch*Xch_post);
     % Fraction: Xpr (proteins)
dXpr post =
                   + (fPR XC) * (kdis*Xc post) + (-1) * (khyd pr*Xpr post);
     % Fraction: Xli(lipds)
                  + (fLI_XC) * (kdis*Xc_post) + (-1) * (khyd_li*Xli_post);
dXli_post =
       % Fraction: Xsu (Biomass Sugar degraders)
dXsu_post = + (Ysu) * (km_su*Ssu_post/(KS_su+Ssu_post)*Xsu_post*Iin*IpH_a) + (-1) *
(kdec Xsu*Xsu_post);
      % Fraction: Xaa (Biomass amino acids degraders)
dXaa post =  + (Yaa) * (km aa*Saa post/(KS aa+Saa post)*Xaa post*Iin*IpH a) + (-1) *
(kdec Xaa*Xaa post);
      % Fraction: Xfa (Biomass LCFA degraders)
dXfa_post = + (Yfa) * (km_fa*Sfa_post/(KS_fa+Sfa_post)*Xfa_post*Iin*KI_H2_fa/(KI_H2_fa
+ Sh2_post)*IpH_a) + (-1) * (kdec_Xfa*Xfa_post);
      % Fraction: Xc4 (Biomass valerate, butyrate degraders)
dXc4 post = + (Yc4) *
```

(km_c4*Sva_post/(KS_c4+Sva_post)*Xc4_post*Sva_post/(Sva_post+Sbu_post+0.000001)*Iin*I_H2_

```
c4*IpH a) + (Yc4) *
(km_c4*Sbu_post/(KS_c4+Sbu_post)*Xc4_post*Sbu_post/(Sbu_post+Sva_post+0.000001)*Iin*I_H2_
c4*IpH a) + (-1) * (kdec Xc4*Xc4 post);
      % Fraction: Xpro (Biomass propionate degraders)
dXpro_post = + (Ypro) *
  (km_pro*Spro_post/(KS_pro+Spro_post)*Xpro_post*Iin*KI_H2_pro/(KI_H2_pro +
Sh2_post)*IpH_a) + (-1) * (kdec_Xpro*Xpro_post);
      % Fraction: Xac (Biomas acetate degraders)
dXac post = + (Yac) * (km ac*Sac post/(KS ac+Sac post)*Xac post*Iin*I NH3*IpH ac) + (-
1) * (kdec Xac*Xac post);
       % Fraction: Xh2 (Biomass hydrogen degraders)
dXh2 post = + (Yh2) * (km h2*Sh2 post/(KS h2+Sh2 post)*Xh2 post*Iin*IpH h2) + (-1) *
(kdec Xh2*Xh2 post);
      % Fraction: XI (particulate inerts)
dXI post = + (fXI XC) * (kdis*Xc post);
      % Fraction: Xp (Particulate products arising from biomass decay)
dXp_post = + (fXP_XC) * (kdis*Xc_post) + (fP) * (kdec_Xsu*Xsu_post) + (fP) *
(kdec_Xaa*Xaa_post) + (fP) * (kdec_Xfa*Xfa_post) + (fP) * (kdec_Xc4*Xc4_post) + (fP) *
(kdec_Xpro*Xpro_post) + (fP) * (kdec_Xac*Xac_post) + (fP) * (kdec_Xh2*Xh2_post);
      % Fraction: Scat (cations)
dScat post = 0;
      % Fraction: San (Anions)
dSan_post = 0;
% Fraction: Sva_ (Valerate)
dSva_post = + (-1) * (kA_Bva*(Sva_post*SH-Kava*(Sva_post-Sva_post)));
      % Fraction: Sbu (Butyrate)
dSbu__post = + (-1) * (kA_Bbu*(Sbu__post*SH-Kabu*(Sbu_post-Sbu__post)));
% Fraction: Spro_ (propionate)
dSpro__post = + (-1) * (kA_Bpro*(Spro__post*SH-Kapro*(Spro_post-Spro__post)));
      % Fraction: Sac (acetate)
                      + (-1) * (kA Bac*(Sac post*SH-Kaac*(Sac post-Sac post)));
dSac post =
% Fraction: Shco3_post (bicarbonate)
dShco3_post = + (-1) * (kA_Bco2*(Shco3_post*SH-Kaco2*Sco2_post));
      % Fraction: Snh3_post (Ammonia)
dSnh3_post = + (-1) * (kA_Bin*(Snh3_post*SH-Kain*Snh4_post));
      % Fraction: piSh2_post (Partial pressure of Sh2_post)
h2_post = + (RT_post/(16/1000)) * ((klaH2)*(Sh2_post-
dpiSh2 post =
pish2_post = (NL_post) (NL_post) (VL_post) (VL_post) + (0-piSh2_post/pTOTAL_post)
* (kp*(pTOTAL_post-pext) *V_post/Vgas_post);
       % Fraction: piSch4_post (Partial pressure of Sch4_post)
dpiSch4_post = + (RT_post/(64/1000)) * ((klaCH4)*(Sch4_post-
piSch4_post*(64/1000)/RT_post/(KH_CH4_post))*V_post/Vgas_post) + (0-
piSch4_post/pTOTAL_post) * (kp*(pTOTAL_post-pext)*V_post/Vgas_post);
% Fraction: piSco2_post (Partial pressure of Sco2_post)
dpiSco2_post = + (RT_post/(1/1000)) * ((klaCO2)*(Sco2_post-
piSco2_post*(1/1000)/RT_post/(KH_CO2_post))*V_post/Vgas_post) + (0-
piSco2_post/pTOTAL_post) * (kp*(pTOTAL_post-pext)*V_post/Vgas_post);
       % Fraction: pTOTAL_post (Sum of all partial pressures)
TAL_post = + (RT_post/(16/1000)) * ((klaH2)*(Sh2 pos
dpTOTAL_post (build of all patting pressures)
dpTOTAL_post = + (RT_post/(16/1000)) * ((klaH2)*(Sh2_post-
piSh2_post*(16/1000)/RT_post/(KH_H2_post))*V_post/Vgas_post) + (RT_post/(64/1000)) *
((klaCH4)*(Sch4_post-piSch4_post*(64/1000)/RT_post/(KH_CH4_post))*V_post/Vgas_post) +
(RT_post/(1/1000)) * ((klaCO2)*(Sco2_post-
piSco2_post*(1/1000)/RT_post/(KH_CO2_post))*V_post/Vgas_post) + (-1) * (kp*(pTOTAL_post-
part)*V_post/Vgas_post);
pext) *V_post/Vgas_post);
```

```
% differential equations need to be transferred to a vector;
    % Fraction: Ssu (monosaccarides)
adm_dt_post(1) = dSsu_post;
    % Fraction: Saa post (amino acids)
adm_dt_post(2) = dSaa post;
    % Fraction: Sfa_post (total LCFA)
adm_dt_post(3) =dSfa_post;
    % Fraction: Sva (valeric acid + valerate)
adm_dt_post(4) = dSva_post;
    % Fraction: Sbu (butyric acid +bytyrate)
adm_dt_post(5) = dSbu_post ;
    % Fraction: Spro (propionic acid + propionate)
adm_dt_post(6) = dSpro_post ;
    % Fraction: Sac (acetic acid + acetate)
adm_dt_post(7) = dSac_post ;
    % Fraction: Sh2 post (hydrogen)
adm_dt_post(8) = dSh2_post;
    % Fraction: Sch4_post (methane)
adm dt post(9) = dSch4 post;
    % Fraction: Sco2 post (carbon dioxide)
adm_dt_post(10) =dSco2_post;
    % Fraction: Snh4 post (Ammonium)
adm_dt_post(11) =dSnh4_post;
    % Fraction: SI (soluble inerts)
adm dt post(12) =dSI post;
    % Fraction: Xc (composite)
adm_dt_post(13) =dXc_post;
    % Fraction: Xch (carbohydrates)
adm_dt_post(14) =dXch_post;
    % Fraction: Xpr (proteins)
adm_dt_post(15) =dXpr_post;
    % Fraction: Xli(lipds)
adm dt post(16) = dXli post;
% Fraction: Xsu (Biomass Sugar degraders)
adm_dt_post(17) = dXsu_post;
    % Fraction: Xaa (Biomass amino acids degraders)
adm dt post(18) = dXaa post;
    % Fraction: Xfa (Biomass LCFA degraders)
adm_dt_post(19) =dXfa_post;
    % Fraction: Xc4 (Biomass valerate, butyrate degraders)
adm_dt_post(20) = dXc4_post;
    % Fraction: Xpro (Biomass propionate degraders)
adm_dt_post(21) = dXpro_post;
    % Fraction: Xac (Biomas acetate degraders)
adm_dt_post(22) = dXac_post ;
    % Fraction: Xh2 (Biomass hydrogen degraders)
adm_dt_post(23) = dXh2_post;
    % Fraction: XI (particulate inerts)
```

```
adm_dt_post(24) = dXI_post;
    % Fraction: Xp (Particulate products arising from biomass decay)
 adm_dt_post(25) = dXp_post;
    % Fraction: Scat (cations)
 adm_dt_post(26) = dScat post;
    % Fraction: San (Anions)
 adm_dt_post(27) = dSan_post;
% Fraction: Sva_ (Valerate)
adm_dt_post(28) = dSva__post;
% Fraction: Sbu_ (Butyrate)
adm_dt_post(29) = dSbu_post;
    % Fraction: Spro (propionate)
 adm_dt_post(30) = dSpro_post;
% Fraction: Sac_(acetate)
adm_dt_post(31) = dSac_post ;
    % Fraction: Shco3_post (bicarbonate)
 adm_dt_post(32) = dShco3_post ;
    % Fraction: Snh3_post (Ammonia)
 adm dt post(33) = dSnh3 post;
    % Fraction: piSh2 post (Partial pressure of Sh2 post)
 adm_dt_post(34) = dpiSh2_post;
    % Fraction: piSch4_post (Partial pressure of Sch4 post)
 adm_dt_post(35) = dpiSch4_post;
% Fraction: piSco2_post (Partial pressure of Sco2)
adm_dt_post(36) = dpiSco2_post;
    % Fraction: pTOTAL_post (Sum of all partial pressures)
 adm_dt_post(37) = dpTOTAL_post;
%% feeding section
%corn feeding fermenter
minute = rem(t, 1/Fc);
if minute <= Tc/1440</pre>
    for i= 1:33
    adm_dt(i) = adm_dt(i) - Qc * fractions(i) * 0.85 / V;
    end
        adm_dt(10) + Qc * 0.003 / V;
adm_dt(11) + Qc * nh4_add / V;
         adm_dt(10) =
         adm dt(11) =
                          adm_dt(12) + Qc * (nh3_add + nh4_add) / V;
         adm dt(12) =
                          adm_dt(13) + Qc * 258.53 / V;
         adm_dt(13) =
                          adm_dt(26) + Qc * (-0.179) / V;
adm_dt(32) + Qc * ((4.3 * 10e-7 * 0.003) / (1*10^(-4))) / V;
         adm_dt(26) =
        adm_dt(32) =
                          adm_dt(33) + Qc * nh3_add / V;
        adm_dt(33) =
    %transpose adm_dt so it is a column vector
end
adm dt = adm dt';
 qgas(end+1) = Qgas;
        %post-fermenter feeding
    for i = 1:33
adm_dt_post(i) = adm_dt_post(i) - Qc * frac_post(i) * 0.85 / V_post + Qc *
frac_ferm(i) * 0.85 / V;
```
end

```
%transpose adm_dt so it is a column vector
adm_dt_post = adm_dt_post';
qgas_post(end+1) = Qgas_post;
adm_dt_ges = [adm_dt;adm_dt_post];
return
```

A.5.4 Simulation der Regelung einer flexiblen Fermentation

am Beispiel von Maissilage und einer Industrieanlage ohne Nachgärer

m-file *simulation*

```
%% parameter set %%
clear all
close all
tic
%% Feeding parameters
parameters = xlsread('feed.xlsx');
%Setpoint
global setpoint
setpoint = xlsread('CH4 demand plant.xlsx', 'CH4 original');
global error;
global PID;
global time;
global Qcmax;
% Simulation length
days = 30;
               %modify here
global ZeitSpanne
ZeitSpanne = [0:30/1440:days];
%Read the fractions starting value
8Modified excel document with 37 for fermenter
fractions SV = xlsread('X SV double');
%Run the simulation
[gas frac_ferm comp_ferm ch4 ph] = init_myadm(fractions_SV);
% Retrieve the feed input
Qc = min(max(0.1, PID), 288);
%Calculate production rate
for i = 2:length(gas)
    gas(i,3) = (gas(i,2)-gas(i-1,2))/(gas(i,1)-gas(i-1,1));
end
%Plot figures
figure(1)
subplot(121)
plot(gas(1:end,1), gas(1:end,3))
legend('daily production biogas fermenter[m3/d]')
figure(2)
subplot(121)
plot(gas(1:end,1), gas(1:end,2))
legend('daily biogas sum fermenter[m3]')
figure(3)
legend('fractions 1-33 fermenter')
hold on
for i = 1:33
    subplot(7,5,i)
    plot(frac_ferm(:,i));
end
figure(4)
subplot(121)
hold on
plot(comp_ferm(:,1))
plot(comp_ferm(:,2))
plot(comp_ferm(:,3))
legend('ch4 fermenter', 'h2 fermenter', 'co2 fermenter')
```

```
figure(5)
plot(ch4(1:end,1), ch4(1:end,2))
hold on
plot(setpoint(:,1),setpoint(:,2))
xlim([0,365])
legend('daily production CH4 fermenter[m<sup>3</sup>/d]','setpoint')
figure(6)
plot(time, Qc)
xlim([0,365])
legend('Qc')
figure(7)
plot(ph(1:end,1), ph(1:end,2))
xlim([0,365])
legend('pH_ferm')
Qc = [time' Qc'];
set = [setpoint(:,1) setpoint(:,2)];
%Save results
dataname = 'results_30d.xlsx';
xlswrite(dataname,ch4,'ch4');
xlswrite(dataname,gas,'gas');
xlswrite(dataname,frac_ferm,'frac_ferm');
xlswrite(dataname,ph, 'ph');
xlswrite(dataname,comp_ferm,'comp_ferm');
xlswrite(dataname,set,'setpoint');
xlswrite(dataname,gc,'gc');
```

```
toc
```

m-file *init_myadm*

```
function [gas frac_ferm comp_ferm ch4 ph] = init_myadm(FRAC)
    clear t;
    clear Xo;
    clear X;
    clear qgas;
    qlobal qgas;
    global ZeitSpanne;
    % Global variables PID controller
    global qgas;
    global error;
    global Prop;
    global Der;
    global Int;
    global I;
    global PID;
    global setpoint;
    global tspan;
    global time;
    % Initialize PID controller (this should need some changes
    qgas = [0 \ 0];
    error = [0 0];
Prop = [0 0];
    Der = [0 \ 0];
Int = [0 \ 0];
    I = [0 \ 0];
    PID = [0 0];
    time= [0 0];
% General Data (global)
    global T ferm;
    global pext;
global V ferm;
    global Vgas_ferm;
    global kp;
    global RT_ferm;
global NQ;
    global pH;
    global Kw;
% General Data
       T ferm = 45;
                                        %Temperature in °C of fermenter
       pext = 1.01
                                        %External total pressure in bar
                       ;
       V ferm = 2100;
                                        %Tank volume liquid phase (m3) of fermenter
                                        %Gas volume in tank (m3) of fermenter
       Vgas_ferm = 950;
       kp = 10000;
                                        %Proportional control constant in m3/(m3*d)
      RT_ferm = 8.314510 * 1E-5* (273.15+T_ferm); %in bar * m^3/ mol of fermenter
NQ = 100000/(8.3145 * 273.15);% Norm cubic meter in mol/m3
      pH = 7.1;
% Initialization
     gas ferm = 0;
      ch4 ferm = 0;
     h2_ferm= 0;
co2_ferm = 0;
     pH_{ferm} = 0;
% Fractions in fermenter
Siehe Abschnitt A.5.3
             Xo = Xo ferm;
%calculation of the ODEs
         tspan = ZeitSpanne;
options = odeset('RelTol', le-3, 'AbsTol', le-6, 'MaxStep', 1/1440);
needs to be set to 1 minute (1/1440) to ensure correct feeding
                                                                                        %Maxstep
         [t,X] = ode15s(@myadm ode ferm,tspan,Xo,options);
```

```
\$processing of the gas
                                       for z = 1:length(X(:,1))
                                                    gas_ferm(end+1) = kp*(X(z,37)-pext)/RT_ferm/NQ*V_ferm;
ch4_ferm(end+1) = (X(z,35)/X(z,37))*gas_ferm(length(gas_ferm));
h2_ferm(end+1) = (X(z,35)/X(z,37))*gas_ferm(length(gas_ferm));

co2_ferm(end+1) = (X(z,36)/X(z,37))*gas_ferm(length(gas_ferm));

pH_ferm(end+1) = -1*log10(-1*(X(z,26)+X(z,11)-X(z,32)-X(z,31)/64-X(z,30)/112-

X(z,29)/160-X(z,28)/208-X(z,27))/2 +0.5*((X(z,26)+X(z,11)-X(z,32)-X(z,31)/64-X(z,30)/112-
\times (z,29)/160 - \times (z,28)/208 - \times (z,27)) * (\times (z,26) + \times (z,11) - \times (z,32) - \times (z,31)/64 - \times (z,30)/112 - \times (z,26) + \times (
X(z,29)/160-X(z,28)/208-X(z,27)) + 4*(10^-14*exp(55900*((1.0/(273.15+25) -
 1.0/(273.15+T_ferm))/(100.0*0.083145)))))^0.5);
                                       end
 % calculating biogas
                   ch4_ferm = ch4_ferm';
h2_ferm = h2_ferm';
                   co2_ferm = co2_ferm';
ch4_ferm = ch4_ferm(2:end);
                   h2_ferm = h2_ferm(2:end);
                   co2_ferm = co2_ferm(2:end);
rate_ferm = [t ch4_ferm h2_ferm co2_ferm];
                   pH_ferm = pH_ferm';
                   pH_ferm = pH_ferm(2:end);
 % numerical integration
                   rch4_ferm = cumtrapz(t,ch4_ferm);
rh2_ferm = cumtrapz(t,h2_ferm);
rco2_ferm = cumtrapz(t,co2_ferm);
                   rgesamt_ferm = rch4_ferm+rh2_ferm+rco2_ferm;
                   gas_ferm = [t rgesamt_ferm];
                   comp_ferm = [rch4_ferm./rgesamt_ferm rh2_ferm./rgesamt_ferm rco2_ferm./rgesamt_ferm];
                   gas = [t rgesamt_ferm];
                  gas = [t rgcsame_re
ch4 = [t ch4_ferm];
ph = [t pH_ferm];
 %returning fractions
                   frac_ferm = X(:,1:33);
 return
```

m-file myadm_ode

function [adm_dt,Qc] = myadm_ode_ferm(t,fractions)

```
global qgas;
  % Global parameters PID controller
    global qgas;
    global error;
    global Prop;
    global Der;
    global Int;
    global I;
    global PID;
    global setpoint;
global time;
    global Kp;
    global Ki;
    global Kd;
% General Datat (global)
    global T ferm;
    global pext;
global V_ferm;
    global Vgas_ferm;
global kp;
    global RT_ferm;
global NQ;
    global pH;
global Kw;
SUse right parameters for the equations
    T = T_ferm;
V = V_ferm;
Vgas = Vgas_ferm;
    RT = RT ferm;
%Read the fractions
Siehe Abschnitt A.5.1
%Default parameters
Siehe Abschnitt A.5.1
% Define algebraic equations ("Instrumental variables")
Siehe Abschnitt A.5.1
% Define differential equations
Siehe Abschnitt A.5.1
% differential equations need to be transferred to a vector;
Siehe Abschnitt A.5.1
% Retrieve setpoint
[c index] = min(abs(setpoint(:,1)-t));
desired = setpoint(index,2);
% PID parameters
            % proportional term Kp
% Integral term Ki
Kp = 1;
Ki = 0.1;
% Kd = 0;
            % derivative term Kd, set zero
\% Calculate current step and dt (needed for I and D control action)
i = length(time);
time(i+1) = t;
dt = time(i+1)-time(i);
```

```
\% PID controller (currently only PI)
error(i+1) = desired - (qgas(i)*piSch4/pTOTAL); %qgas(i);
Prop(i+1) = desired (qgas(i) pisch/pional term
Prop(i+1) = error(i+1);% error of proportional term
Der(i+1) = (error(i+1) - error(i))/dt; % derivative of the error
Int(i+1) = (error(i+1) + error(i))*dt/2; % integration of the error
I(i+1) = sum(Int); % the sum of the integration of the error
PID(i+1) = (Kp*Prop(i) + Ki*I(i+1));% + Kd*Der(i); % the three PID terms, D control
action not used
Qc = min(max(0.1,PID(i+1)),288); %limit Qc (a maximum (physical constraint) and minimum
(non-negative, non-zero for stability)
t; % I like to output the time, to see if the solver gets stuck in a singularity
       %corn feeding
     for i= 1:33
      adm_dt(i) = adm_dt(i) - Qc * fractions(i) * 0.85 / V;
      end
           nh4_add = (((34.49 * 10 * 0.7) / 100) / 14);
nh3_add = nh4_add * ((5.6 * 1e-10) / (1*10^(-4)));
           adm_dt(10) =
                                  adm_dt(10) + Qc * 0.003 / V;
adm_dt(11) + Qc * nh4_add / V;
adm_dt(12) + Qc * (nh3_add + nh4_add) / V;
           adm_dt(11) =
           adm dt(12) =
                                  adm_dt(13) + Qc * 258.53 / V;
           adm_dt(13) =
                                 adm_dt(26) + Qc * (-0.179) / V;
adm_dt(32) + Qc * ((4.3 * 10e-7 * 0.003) / (1*10^(-4))) / V;
adm_dt(33) + Qc * nh3_add / V;
           adm_dt(26) =
           adm_dt(32) =
           adm_dt(33) =
      Stranspose adm_dt so it is a column vector
 adm_dt = adm_dt';
 qgas(end+1) = Qgas;
```

return



A.6 Dreidimensionale Fehlerfunktion des Optimierers

Abbildung A.5: Fehlerfunktion des Optimierers bei der Simulation der Batch-Fermentation von Maissilage in Abhängigkeit der kinetischen Konstanten k_{dis} und $k_{hyd,ch}$ (Ansicht 1)



Abbildung A.6: Fehlerfunktion des Optimierers bei der Simulation der Batch-Fermentation von Maissilage in Abhängigkeit der kinetischen Konstanten k_{dis} und $k_{hyd,ch}$ (Ansicht 2)



Abbildung A.7: Fehlerfunktion des Optimierers bei der Simulation der Batch-Fermentation von Zuckerrüben in Abhängigkeit der kinetischen Konstanten k_{dis} und $k_{hyd,ch}$ (Ansicht 1)



Abbildung A.8: Fehlerfunktion des Optimierers bei der Simulation der Batch-Fermentation von Zuckerrüben in Abhängigkeit der kinetischen Konstanten k_{dis} und $k_{hyd,ch}$ (Ansicht 2)