

Modellbasierte Analysen
zur Gestaltung und Betriebsführung
von Biogasanlagen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieurin

(Dr.-Ing.)

von: Dipl.-Ing. Astrid Lilian Bensmann geb. Bornhöft
geb. am: 17. August 1984
in: Hamburg

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

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Kai Sundmacher
Prof. Dr. Dr.h.c. Frerich Keil
Prof. Dr.-Ing. habil. Achim Kienle

eingereicht am: 27. April 2016

Promotionskolloquium am: 27. September 2016

Kurzfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Analyse des Betriebsverhaltens von Biogasanlagen auf Basis des Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1). Dabei werden drei verschiedene Konzepte zur Flexibilisierung von Biogasanlagen untersucht, die dazu beitragen können Schwankungen in der Erzeugung elektrischer Energie aus Windkraft- oder Photovoltaikanlagen auszugleichen.

Im ersten Konzept wird die Biogasanlage konstant in einem Arbeitspunkt betrieben, das erzeugte Biogas vor Ort gespeichert und bei Bedarf in einem Blockheizkraftwerk genutzt. Zur Auswahl dafür geeigneter Betriebspunkte wird in der vorliegenden Arbeit eine einheitliche Darstellung des Betriebsverhaltens von Biogasanlagen vorgeschlagen. Anhand dessen werden verschiedene Reaktorkonzepte verglichen und auch die grundsätzlichen Einflüsse der Reaktionsführung aufgezeigt.

Eine zweite Form der Flexibilisierung von Biogasanlagen ist der dynamische Betrieb zur bedarfsgerechten Gaserzeugung. In diesem Kontext wird in der vorliegenden Arbeit untersucht, wie eine unerwünschte Überlastung der Biogasanlage vermieden werden kann. Zu diesem Zweck wird das dynamische Übergangsverhalten bei Lastwechseln anhand verschiedener Messgrößen analysiert. Ziel dabei ist eine frühzeitige Detektion der Überlastung und so die rechtzeitige Einleitung von entsprechenden Gegenmaßnahmen.

Das dritte Konzept zur Flexibilisierung ist die Aufwertung von Biogas zu Biometan, welches in das Erdgasnetz eingespeist werden kann. Eine Verfahrensvariante dessen ist die direkte Einspeisung von Wasserstoff in Biogasanlagen und die Methanherzeugung durch ohnehin vorhandene Mikroorganismen. In der vorliegenden Arbeit wird sowohl das stationäre Verhalten derartiger Reaktoren in Abhängigkeit des erreichbaren Stoffübergangs des Wasserstoffs als auch das dynamische Übergangsverhalten nach Lastwechseln untersucht. Dabei wird ein Regelungskonzept vorgeschlagen, mit dem die Anforderungen an die biologische Methanisierung ohne Störung des regulären anaeroben Abbaus gewährleistet werden kann.

In der vorliegenden Arbeit, werden mithilfe des mathematischen Modells grundlegende Mechanismen und Wechselwirkungen der Prozesse in Biogasanlagen aufgezeigt. Dies liefert hilfreiche Hinweise für experimentell arbeitende Gruppen bei der Deutung ihrer Befunde und auch für die Durchführung zukünftiger Experimente. Des Weiteren werden wichtige Diagramme vorgeschlagen, die ausgehend von punktuell verfügbarem Expertenwissen das Betriebsverhalten der Reaktoren wiedergeben.

Abstract

In the present dissertation the operating behaviour of biogas plants is analysed via the Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1). Therein, three concepts for a flexible production of electric energy are considered compensating fluctuation in the electric energy grid.

In the first concept, the biogas plant is operated in a constant operating point. The generated biogas is stored and can be converted in a combined heat and power plant, if it is needed. In the present analysis, a diagram is suggested that combines all information about the operating behaviour. It is used for selecting optimal operating points, for comparing different reactor configurations as well as for identifying principle influences of the reactor design on the operating points.

Secondly, dynamic operation of biogas plants for on demand gas production is considered. Thereby, undesired overloading of the biogas plant has to be avoided. In the present dissertation, the transient behaviour after load changes is analysed regarding different measurement values. The objective is a reliable detection of upcoming overload states early enough such that an intervention prevents the system failure.

In the third concept, the biogas can be upgraded to biomethane and fed to the natural gas grid. One technical option for this is the direct injection of hydrogen into the biogas plant and the methane generation by microbes that are in the microbial community of a biogas plant anyway. In the present dissertation, stationary operating points of such a reactor as well as the transient behaviour after step changes are analysed. Furthermore, a control concept is suggested, which ensures keeping the biogas plant within the desired operation range.

Overall, fundamental mechanisms and interdependencies of the biogas process are revealed using the mathematical model. This results can help experimental working scientists by interpreting their findings and by planning new experiments. Furthermore, different diagrams are suggested that reflect the operating behaviour of biogas plants and can help during the design process and for the operation of biogas plants.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Systemverfahrenstechnik der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während dieser Zeit unterstützt und damit zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt an erster Stelle meinem Doktorvater Herrn Professor Kai Sundmacher für das anregende Umfeld, die wichtigen fachlichen Impulse sowie für das Vertrauen, das er mir von Beginn an entgegen gebracht hat.

Herrn Professor Achim Kienle und Herrn Professor Frerich Keil danke ich herzlich für ihr Interesse an der Arbeit und für die Begutachtung der Dissertationsschrift.

Bei meinem Betreuer, Mentor und Freund Professor Richard Hanke-Rauschenbach möchte ich mich für die Begleitung während der Bearbeitungszeit bedanken. Er hat durch die vielen kritischen Diskussionen und seine Begeisterung für die Arbeit, die mich immer wieder motiviert hat, einen wichtigen Beitrag zum erfolgreichen Abschluss der Arbeit geleistet.

Auch den Kollegen des Lehrstuhls für Bioprozesstechnik, besonders Dr. Dirk Bendorf und Robert Heyer, möchte ich für die gute Zusammenarbeit bei den experimentellen Arbeiten und die Diskussionen über die praktischen Aspekte danken.

Allen Kollegen des Lehrstuhls für Systemverfahrenstechnik und der Arbeitsgruppe Prozesstechnik des Max-Planck-Instituts für Dynamik komplexer technischer Systeme möchte ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und sowohl für die fachliche als auch die organisatorische und technische Unterstützung danken. Viele der Kollegen sind Freunde geworden, so dass ich die Zeit in Magdeburg in ganz besonderer Erinnerung behalten werde.

Meinen Studienfreunden Christian Kunde, Christine Weinzierl und Tobias Heidig möchte ich für die vielen oft skurrilen aber immer anregenden Diskussionen am Mittagstisch danken.

Letztlich danke ich meiner Familie für Ihre Unterstützung während des Studiums und der Promotionszeit und ihr Verständnis für die häufige Abwesenheit gerade in den letzten Monaten. Ein großer Dank gebührt auch Boris, meinem Mann, der mich besonders im Schreibprozess immer wieder an den roten Faden erinnert und mir den Rücken frei gehalten hat.

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	vii
1 Einleitung	1
2 Grundlagen der Biogaserzeugung	6
2.1 Biochemische Prozesse der anaeroben Vergärung	6
2.2 Mathematische Beschreibung der Prozesse in Biogasanlagen	12
2.2.1 Modellgleichungen von ADM1	13
2.2.2 Parameter, Eingangsgrößen und Kenngrößen	30
2.3 Voruntersuchungen zur Verwendung des Modells	34
2.3.1 Einführendes Beispiel	35
2.3.2 Analyse des stationären Verhaltens von ADM1	37
3 Reaktorkonfigurationen und Betriebskonzepte	44
3.1 Ideal durchmischte Systeme	47
3.2 Örtlich verteilte Systeme	49
3.2.1 Zwei in Reihe geschaltete ideal durchmischte Reaktoren	50
3.2.2 Idealer Rohrreaktor mit Pfropfenströmung	53
3.2.3 Reihenschaltung von idealem Rührkessel und Rohrreaktor	55
3.2.4 Systeme mit Rückführung des Gärrestes	56
3.3 Zeitlich verteilte Systeme	57
3.3.1 Batchreaktor	57
3.3.2 Halbkontinuierlicher Betrieb von Reaktoren	60
3.4 Systeme mit Biomasserückhaltung	61
3.4.1 Ideal durchmischte Systeme mit Biomasserückhaltung	62
3.4.2 Örtlich verteilte Systeme mit Biomasserückhaltung	63
3.4.3 Zeitlich verteilte Systeme mit Biomasserückhaltung	65
3.5 Vergleichende Analyse	66
3.6 Fazit	70

4	Dynamischer Betrieb von Biogasanlagen	71
4.1	Dynamisches Systemverhalten	74
4.2	Detektion unzulässiger Lastwechsel	78
4.2.1	Einführung der Diagnoselandkarte anhand des pH-Wertes . . .	78
4.2.2	Weitere Messgrößen zur Diagnose	83
4.2.3	Diagnose mithilfe mehrerer Messgrößen	90
4.3	Qualitativer Vergleich mit experimentellen Daten	91
4.4	Fazit	94
5	Methanisierung von Wasserstoff in Biogasreaktoren	95
5.1	Erweiterung des Modells	96
5.2	Stationärer Betrieb mit Wasserstoffeinspeisung	100
5.2.1	Einfluss der Wasserstoffeinspeisung ohne Limitierung durch den Phasenübergang	100
5.2.2	Einfluss der Wasserstoffeinspeisung unter Berücksichtigung des Phasenübergangs	106
5.3	Dynamischer Betrieb mit Wasserstoffeinspeisung	110
5.3.1	Lastwechsel des zugeführten Wasserstoffvolumenstroms inner- halb des erwünschten Betriebsbereichs	112
5.3.2	Lastwechsel des zugeführten Wasserstoffvolumenstroms in den unerwünschten Betriebsbereich	116
5.3.3	Konzept zur Regelung des zugeführten Wasserstoffvolumen- stroms	118
5.4	Fazit	122
6	Zusammenfassung	124
A	Simulationsparameter	127
	Literaturverzeichnis	131
	Abbildungsverzeichnis	141
	Tabellenverzeichnis	144

Symbolverzeichnis

Symbole, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur von lokalem Interesse sind, werden am Ort ihrer Verwendung erklärt und sind hier nicht aufgeführt.

Lateinische Symbole

C_i	Kohlenstoffanteil der Komponente i	$\text{kmol} \cdot \text{kgCOD}^{-1}$
D	Verdünnungsrate	d^{-1}
D^*	Betriebsgrenze bzgl. der Verdünnungsrate	d^{-1}
D^+	Verdünnungsrate vor einem Lastwechsel	d^{-1}
D^-	Verdünnungsrate nach einem Lastwechsel	d^{-1}
f	allgemeine Funktion	–
g_i^n	spez. Volumenstrom bei Standardbedingungen der Komponente i bzgl. des Flüssigkeitsvolumen	$\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$
H_R	Höhe des Reaktors	m
$I_{k,j}$	Inhibierungsfaktor bzgl. Mechanismus k und Reaktion j	–
k	Reaktionskonstante erster Ordnung	d^{-1}
$K_{a,i}$	Säurekonstante der Komponente i	$\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$
$K_{H,i}$	Henry-Konstante der Komponente i	$\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{bar}^{-1}$
$K_{I,k}$	Inhibierungskonstante bzgl. Mechanismus k	$\text{kgCOD} \cdot \text{m}^{-3}$
$k_{L,a}$	Spezifischer Stoffübergangskoeffizient	d^{-1}
k_m	Monod-Konstante von biochem. Reaktionen	$\text{gCOD} \cdot \text{gCOD}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$
k_p	Rohrwiderstand des Gasauslasses	$\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$
K_S	Sättigungskonstante von biochem. Reaktionen	$\text{kgCOD} \cdot \text{m}^{-3}$
K_w	Ionenprodukt des Wassers	$(\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3})^2$
$M_{\text{COD},i}$	Spezifischer COD-Gehalt je Stoffmenge der Komponente i	$\text{kgCOD} \cdot \text{kmol}^{-1}$
N_i	molare Stickstoffmenge der Komponente i	$\text{kmol} \cdot \text{kgCOD}^{-1}$
p	Parameter des Systems	–
p_i	Partialdruck der Komponente i in der Gasphase	bar
P	Druck der Gasphase im Kopfraum	bar
P_{atm}	Umgebungsdruck	bar
P^n	Druck bei Standardbedingungen	1 bar

Lateinische Symbole (Fortsetzung)

pH	pH-Wert	–
q	Substratvolumenstrom	$\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$
q_{gas}	Biogasvolumenstrom	$\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$
R	Ideale Gaskonstante	$8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
r_j	Reaktionsrate der Reaktion j	$\text{kgCOD} \cdot \text{m}^{-3}$ oder $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$
$r_{T,j}$	Rate des Phasenübergangs j	$\text{kgCOD} \cdot \text{m}^{-3}$ oder $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$
S_i	Konzentration der gelösten Komponente i in der flüssigen Phase	$\text{kgCOD} \cdot \text{m}^{-3}$
T	Periodendauer im zyklischen Betrieb	d
t	Zeit	d
t^*	Detektionszeitpunkt	d
t^{max}	Spätester Interventionszeitpunkt	d
T_{R}	Reaktortemperatur	K
T^{n}	Temperatur bei Standardbedingungen	$273,15 \text{ K}$
u	Eingangsgrößen des Systems	–
V_{gas}	Volumen der Gasphase im Kopfraum	m^3
V_{liq}	Volumen der flüssigen Phase	m^3
x	Zustandsgrößen des Systems	–
x_i	Stoffmengenanteil der Komponente i	–
X_i	Konzentration der partikelförmigen Komponente i in der flüssigen Phase	$\text{kgCOD} \cdot \text{m}^{-3}$ oder $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$
X_{ges}	Gesamtkonzentration der mikrobiellen Biomasse	$\text{kgCOD} \cdot \text{m}^{-3}$
Y_i	Ausbeutefaktor der Mikroorganismen i	–
y	Messgrößen des Systems	–
y^*	Diagnosegrenzwert einer Messgröße	–
Y_{CH_4}	Methanausbeute	$\text{kgCOD} \cdot \text{kgCOD}^{-1}$
z	Ortskoordinate	m

Griechische Symbole

γ	Methan-zu-Kohlendioxid-Verhältnis	–
Δt	maximale Reaktionszeit	d
ϵ	Volumenverhältnis der Blasen- und Flüssigphase	–
τ	hydrodynamische Verweilzeit	d
$\tau_{\Delta,X}$	Differenz zwischen hydrodynamischer und Feststoffverweilzeit	d
τ_l	charakteristische Antwortzeit des Prozesses l	d
$\nu_{i,j}$	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i bzgl. der Reaktion j	–
ν_s	Leerrohrgeschwindigkeit	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
$\nu_{T,i,j}$	stöchiometrischer Koeffizient des Phasenübergangs der Komponente i bzgl. der Reaktion j	–
σ_i	Quellen- und Senkterm der Komponente i durch Reaktionen	$\text{kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ oder $\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$
$\sigma_{T,i}$	Quellen- und Senkterm der Komponente i durch Phasenübergang	$\text{kgCOD}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ oder $\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$

Untere Indizes

Ac	Essigsäure und Acetat
B	Blasenphase (Erweiterung Kap. 5)
C	Substratgemisch
CO ₂	Kohlendioxid
CH ₄	Methan
dAc	Essigsäureabbauer, acetoklastische Methanogene
dH ₂	Wasserstoffabbauer, hydrogenotrophe Methanogene
dPro	Propionsäureabbauer
H ₂	Wasserstoff
IC	anorganischer Kohlenstoff
IN	anorganischer Stickstoff
in	Eintritt
gas	Gasphase im Kopfraum des Reaktors
liq	flüssige Phase (engl.: <i>liquid</i>)
LL	untere Grenze (engl.: <i>lower limit</i>)
out	Austritt
R	Reaktor
UL	obere Grenze (engl.: <i>upper limit</i>)

Obere Indizes

c	geregelt Größe (engl.: <i>controlled</i>)
max	maximal zulässiger Wert
min	minimal zulässiger Wert
set	Sollwert

Abkürzungen und Akronyme

ADM1	Anaerobic Digestion Model No. 1
BP	Transkritischer Bifurkationspunkt (engl.: <i>break point</i>)
COD	Chemischer Sauerstoffbedarf (engl.: <i>chemical oxygen demand</i>)
CSTR	ideal durchmischter Rührkessel (engl.: <i>continously stirred tank reactor</i>)
FOS/TAC	Verhältnis flüchtiger Fettsäuren zur Carbonatalkalinität
LP	Sattel-Knoten-Bifurkationspunkt (engl.: <i>limit point</i>)
PFTR	idealer Rohrreaktor mit Pfropfenströmung (engl.: <i>plug flow tubular reactor</i>)
TA	Alkalinität (engl.: <i>total alkalinity</i>)
VFA	Flüchtige Fettsäure (engl.: <i>volatile fatty acid</i>)

Kapitel 1

Einleitung

Das deutsche Energiesystem erfährt derzeit eine grundsätzliche Transformation. Die wesentliche Motivation für diese sind Klimaschutzziele und damit verbunden die Reduktion des Ausstoßes von Treibhausgasen. In diesem Zusammenhang nimmt die Nutzung erneuerbarer Energieträger eine Schlüsselrolle ein. Neben Solar- und Windenergie stellt auch die energetische Nutzung von Biomasse eine wichtige Möglichkeit dar. Der Anteil von Biomasse an der Primärenergieversorgung aus erneuerbaren Energieträgern betrug im Jahr 2014 in Deutschland über 60 % (BMW, 2016). Den größten Teil davon machte die Nutzung von fester Biomasse wie Holz zur Wärmeerzeugung aus. Biomasse bietet prinzipiell den Vorteil, dass sie problemlos speicherbar ist und damit bedarfsgerecht genutzt werden kann. So kann die Nutzung von Biomasse auch einen Beitrag zur Versorgungssicherheit leisten.

Unter Biomasse versteht man im Allgemeinen biogene, organische Stoffe. Insbesondere ist dabei die energetisch verwertbare Phyto- und Zoomasse mit deren Folge- und Nebenprodukten, wie z. B. Stroh oder tierischen Exkrementen, gemeint. Es schließt aber auch technisch umgewandelte Stoffe, wie z. B. Zellstoff oder Bioabfälle, mit ein. Die Möglichkeiten der energetischen Verwertung dieser sehr unterschiedlichen Stoffe sind vielfältig und umfassen beispielsweise die Vergasung, Pyrolyse oder auch mikrobielle Verfahren. Eine umfassende Übersicht und ein Vergleich dieser Technologien ist in Lehrbüchern, wie z. B. Kaltschmitt *et al.* (2016), zu entnehmen. Welche dieser im Einzelnen sinnvoll ist, hängt von der konkreten Zielsetzung des Einsatzes, wie z. B. Reststoffverwertung, Kraftstoffherstellung oder Bereitstellung elektrischer Energie, und von der Beschaffenheit bzw. der Zusammensetzung der Biomasse ab.

Stoffe mit hohem Wassergehalt (>50 %) und organischen Frachten eignen sich vor allem für die anaerobe Vergärung zur Erzeugung von sog. Biogas (Rosenwinkel *et al.*, 2014), welches hauptsächlich aus Methan (ca. 60 %) und Kohlendioxid (ca. 40 %) besteht. Biogas wird meist zur Bereitstellung von elektrischer Energie in Blockheizkraftwerken verwendet. Dort wird bestenfalls auch die Abwärme zur Versorgung eines lokalen Wärmenetzes genutzt. Alternativ kann das Methan aus dem Biogas abgetrennt, gereinigt und in Form von sog. Biomethan dem Erdgasnetz zugeführt werden. Dies bietet den Vorteil, dass die energetische Verwertung zeitlich und örtlich von der Erzeugung entkoppelt wird und auch andere Sektoren wie der Verkehr oder die chemische Industrie bedient werden können.

Die Erzeugung und Nutzung von Biogas wird jedoch auch kontrovers diskutiert. Die wichtigsten Kritikpunkte werden im Folgenden kurz zusammengefasst. Weiterführende Informationen zu den verschiedenen Positionen können geeigneten aktuellen Quellen entnommen werden (z. B. Isermeyer (2013), UBA (2014)).

Zum einen ist die Flächenkonkurrenz zur Nahrungsmittel- und Futtermittelproduktion sowie zu Grünland, wie Wiesen und Weiden, zu berücksichtigen. Im internationalen Kontext werden insbesondere auch die Auswirkungen in Bezug auf die Sojaproduktion herausgestellt. Einen sehr umfassenden Einblick in die weltweiten Folgen der energetischen Biomassennutzung hat der Wissenschaftliche Beirat der Bundesregierung im Jahr 2008 zusammengestellt (WBGU, 2008).

Des Weiteren sind die unmittelbaren Umwelteinflüsse zu nennen. Dazu zählen der befürchtete, vermehrte Einsatz von Dünge- und Pflanzenschutzmitteln und die Gefahr von Bodenerosion. Hauptkritikpunkt ist jedoch die Reduktion der Biodiversität bezüglich der angebauten Früchte aber auch der Tierwelt. Ersteres wird unter dem Stichwort *Vermassung* diskutiert (Linhart und Dhungel, 2013). In diesem Kontext werden vermehrt auch andere pflanzliche Substrate, wie Wildkräuter, zur Biogaserzeugung untersucht, beispielsweise in einem kürzlich abgeschlossenen Forschungsprojekt der Bayerische Landesanstalt für Weinbau und Gartenbau (LWG, 2015).

Ein drittes Argument bezieht sich auf die tatsächlich erreichte Reduktion der Emission von Treibhausgasen. Dabei wirken sich Lachgasemissionen beim Anbau der Energiepflanzen sowie der Methanschlupf aus dem Biogasreaktor oder anderen Anlagenkomponenten negativ aus. Diesbezüglich stellte der Deutsche Verein des Gas- und Wasserfaches durch eine Lebenszyklusanalyse fest, dass Anlagen mit einem Methanschlupf von weniger als 10 % des erzeugten Methans eine positive Klimabilanz bzgl. Treibhausgasemissionen aufweisen (Köppel und Graf, 2013). Dieser Wert wird, je nach Ausführung und Wartung der Biogasanlage, meist deutlich unterschritten. Für die erreichbare Reduktion der Emissionen von Treibhausgasen wird im Vergleich zu Photovoltaikanlagen allerdings für den Betrieb von Biogasanlagen eine größere Fläche benötigt.

Die deutsche Politik hat auf diese Kritikpunkte reagiert und die Anreize für weitere Biogasanlagen in der Novellierung des Erneuerbare-Energien-Gesetzes von 2014 reduziert (EEG, 2014). Die genannten Kritikpunkte beziehen sich dabei allerdings ausschließlich auf die Biogaserzeugung aus Energiepflanzen. Die positiven Aspekte der Nutzung von Reststoffen, Abfällen und Abwasser in Form der Biogaserzeugung werden jedoch im öffentlichen Diskurs nicht in Frage gestellt.

In Deutschland wurden im Jahr 2014 insgesamt fast 8000 Biogasanlagen betrieben und dadurch 29 TWh elektrische Energie erzeugt. Dies entsprach einem Anteil von 18 % an der Erzeugung elektrischer Energie aus erneuerbaren Quellen und ca.

5 % der gesamten erzeugten elektrischen Energie in Deutschland (BMWi, 2016; FNR, 2015). Dadurch konnten allein im Stromsektor Treibhausgasemissionen in Höhe von 10,7 Mio. t CO₂-Äquivalent vermieden werden. Dies entsprach einem Anteil von 3 % im Jahr 2013 (UBA (2014)).

Neben der Reduktion von Treibhausgasemissionen bieten Biogasanlagen auch für Regionen mit schlecht ausgebauter Infrastruktur Möglichkeiten sich autark und damit zuverlässig zu versorgen. Besonders sind dabei Indien, China und weitere Länder in Südostasien zu nennen. Beispielsweise wurden in Indien 2011 fast 4 Millionen Biogasanlagen betrieben (Abbasi *et al.*, 2012).

Zielsetzung und Vorgehensweise der vorliegenden Arbeit

Biogasanlagen können sowohl in Deutschland als auch international einen wichtigen Beitrag zur zuverlässigen Energieversorgung leisten. So können durch die bedarfsgerechte Bereitstellung von elektrischer Energie aus Biogas Schwankungen in der Erzeugung aus Windkraft- oder Photovoltaikanlagen ausgeglichen werden. Zu diesem Zweck werden aktuell drei Konzepte zur Flexibilisierung von Biogasanlagen diskutiert (Hahn *et al.*, 2014) und auch im Rahmen des Erneuerbare-Energien-Gesetzes finanziell gefördert (EEG, 2014): (i) In der einfachsten Variante wird die Biogasanlage konstant in einem optimalen Betriebspunkt betrieben, das erzeugte Biogas vor Ort gespeichert und im nächsten Schritt bei Bedarf in einem Blockheizkraftwerk zur Bereitstellung elektrischer Energie genutzt. (ii) Um auf langfristige saisonale Schwankungen zu reagieren, kann auch die Biogaserzeugung durch die Rate der Substratzufuhr angepasst werden. Werden Biogasanlagen auf diese Weise dynamisch betrieben, wird die Energie in Form des Substrates gespeichert. (iii) Eine weitere Möglichkeit ist schließlich die Erzeugung von Biomethan, das dem Erdgasnetz zugeführt werden kann. Es kann zu einem späteren Zeitpunkt, falls notwendig, zur Erzeugung von elektrischer Energie herangezogen werden. Bei diesem Prozess wird die Speicherkapazität des Erdgasnetzes genutzt.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die modellgestützte Analyse und Bewertung dieser Konzepte zur Flexibilisierung von Biogasanlagen. Die Untersuchungen knüpfen dabei an bereits punktuell empirisch beobachtete Phänomene und Erfahrungen von Experten an und zeigen Mechanismen und Potentiale für einen effizienten und systemdienlichen Einsatz von Biogasanlagen auf.

Die erste Untersuchung (Kapitel 3) befasst sich mit dem möglichst effizienten Betrieb von Biogasanlagen. Dabei werden die stationären und zyklisch-stationären Betriebspunkte von verschiedenen Reaktorkonfigurationen und Betriebskonzepten untersucht. Ziel ist es, zunächst die möglichen Arbeitspunkte einer Reaktorkonfigura-

tion im Hinblick auf Produktivität und Rohstoffausnutzung herauszustellen, um im zweiten Schritt verschiedene Reaktorkonfigurationen und Betriebskonzepte diesbezüglich miteinander zu vergleichen. Aktuelle Arbeiten zu diesem Thema nutzen dafür meist Betriebsdaten verschiedener Biogasanlagen, die mit einem ähnlichen Substrat betrieben werden, und ziehen daraus generelle Schlüsse bzgl. der Vorteile der jeweiligen Reaktorkonfiguration. Nachteilig an diesem Vorgehen ist, dass die einzelnen Biogasanlagen oft nicht direkt vergleichbar sind, da sie sich in der genauen Substratzusammensetzung, den Betriebsbedingungen und der ausgebildeten mikrobiellen Gemeinschaft unterscheiden. Außerdem liegen die Betriebsdaten meist nur an einzelnen Betriebspunkten vor, sodass ein umfassender Vergleich nicht möglich ist. Bei dem gewählten modellbasierten Ansatz können die genannten Probleme umgangen werden und so die grundsätzlichen Einflüsse der verschiedenen Reaktorkonfigurationen in einem weiten Betriebsbereich herausgestellt werden.

Gegenstand der zweiten Analyse (Kapitel 4) ist der dynamische Betrieb von Biogasanlagen zur bedarfsgerechten Erzeugung von Biogas. In diesem Zusammenhang ist insbesondere die Überwachung des Betriebszustands während der Lastwechsel wichtig, da starke Änderungen der Betriebsbedingungen zu unerwünschten Systemausfällen führen können. Zur Vermeidung und rechtzeitigen Detektierung dieser werden gegenwärtig eine Vielzahl verschiedener Messgrößen zur Überwachung diskutiert. Ziel der vorliegenden Analyse ist es diese Messgrößen zu vergleichen und die Anwendbarkeit auch in einem weiten Bereich verschiedener Lastwechsel zu prüfen. Bisherige Untersuchungen zu diesem Thema vergleichen in experimentellen Studien verschiedene Messgrößen nach einzelnen Lastwechseln miteinander. Das ist ein wichtiger erster Schritt, jedoch sind die Befunde nur für die ausgewählten Lastwechsel aussagekräftig. In einer modellbasierten Analyse kann dieser Aspekt umfassend untersucht werden. Zu diesem Zweck wird in der vorliegenden Arbeit eine Darstellung erarbeitet, anhand derer wichtige Aspekte zur Bewertung der Messgrößen diskutiert werden können.

Die dritte Analyse (Kapitel 5) befasst sich schließlich mit der Aufwertung von Biogas zu Biomethan. Soll dieses dem Erdgasnetz zugeführt werden, kann das enthaltene Kohlendioxid entweder abgetrennt und verworfen oder unter Zugabe von Wasserstoff zu Methan umgewandelt werden. Zu diesem Zweck sind weitere chemische oder biochemische Reaktoren notwendig. Eine andere Möglichkeit, die aktuell diskutiert wird, ist die Methanisierung des Wasserstoffs innerhalb der Biogasanlage durch ohnehin vorhandene Mikroorganismen. In der vorliegenden Analyse werden die Potentiale und Grenzen dieser Prozessvariante abgeschätzt und aufgezeigt. Dabei wird sowohl auf Limitierungen für den stationären Betrieb als auch auf Ansätze für eine geeignete dynamische Betriebsführung eingegangen. Experimentelle Befun-

de aus der Literatur zeigen die grundsätzliche Machbarkeit dieses Konzeptes und untersuchen einzelne technische Aspekte an ausgewählten Systemen im Labormaßstab. Auf diesen Befunden aufbauend können durch den gewählten modellbasierten Ansatz die Auswirkungen auf das Gesamtsystem und die sich daraus ergebenden Potentiale für den gesamten Bereich an möglichen Betriebsbedingungen herausgestellt werden.

In der vorliegenden Arbeit werden die beschriebenen Aspekte zum systemdienlichen Einsatz von Biogasanlagen untersucht. Verbindendes Element dieser Analysen ist der Modelleinsatz, durch den das System umfänglich im gesamten Betriebsbereich betrachtet werden kann. Dabei werden grundsätzliche Mechanismen und Wechselwirkungen aufgezeigt, die für nachfolgende Arbeiten wichtige Hinweise bezüglich der Gestaltung von Experimenten geben können. Des Weiteren werden mithilfe des Modells bekannte Einflüsse quantifiziert, die so bei der Gestaltung und Betriebsführung von Biogasanlagen einbezogen werden können.

Als Basis für diese Analysen werden im Folgenden in Kapitel 2 zunächst die wichtigsten Zusammenhänge der anaeroben Vergärung, die zum weiteren Verständnis der Arbeit notwendig sind, eingeführt. Anschließend wird das verwendete Modell erläutert und die Grenzen für den Einsatz werden diskutiert. In den darauffolgenden Kapiteln 3–5 wird jeweils eine der skizzierten Fragestellungen näher betrachtet. In jedem Kapitel erfolgen eine detaillierte Hinführung zu den einzelnen Fragestellungen und eine Einordnung in die aktuelle wissenschaftliche Literatur.

Kapitel 2

Grundlagen der Biogaserzeugung

Der Prozess des anaeroben, mikrobiellen Abbaus läuft in der Natur in Sedimenten von Seen, in Sümpfen, auf Reisfeldern oder auch in Rindermägen ab, also unter Bedingungen, die nahezu sauerstofffrei (anaerob) sind. Technisch wird dies bei der anaeroben Abwasserbehandlung und in Biogasanlagen genutzt. Ein Vorteil der anaeroben Vergärung gegenüber dem aeroben Abbau von pflanzlichen Abfällen, wie der Kompostierung, ist, dass bei der anaeroben Vergärung ein geringerer Anteil des Substrates in mikrobielle Biomasse (ca. 5 %) und der Großteil in methanhaltiges und damit energetisch nutzbares Gas umgewandelt wird. Dies liegt darin begründet, dass für den Abbau unter anaeroben Bedingungen kein Sauerstoff als Elektronenakzeptor vorhanden ist und das Substrat deshalb nicht vollständig oxidiert werden kann. Eine sehr ausführliche Erläuterung zu diesem Aspekt findet sich im Lehrbuch von Rosenwinkel *et al.* (2014).

Gegenstand des folgenden Abschnitts ist die Erläuterung der biochemischen Prozesse der anaeroben Vergärung. Weiterführende Details zu den mikrobiellen Vorgängen können Lehrbüchern wie z. B. Murphy und Thamsiriroj (2013) oder Rosenwinkel *et al.* (2014) entnommen werden. Auf Grundlage dieser Prozesse wird anschließend das mathematische Modell eingeführt, das in der vorliegenden Arbeit herangezogen wird. Abschließend werden die Ergebnisse einiger Voruntersuchungen gezeigt und erörtert. Auf diese Befunde wird an verschiedenen Stellen der vorliegenden Arbeit zurückgegriffen.

2.1 Biochemische Prozesse der anaeroben Vergärung

Als Substrat für die Erzeugung von Biogas eignen sich verschiedene Substanzen, die abgestorbene tierische oder pflanzliche Biomasse enthalten. Dies können Abfälle, wie Essensreste, Fäkalien oder Pflanzenschnitt, sowie eigens dafür angebaute Energiepflanzen, wie Getreide oder Gras, sein. Dabei schwankt je nach Substrat der Grad der Abbaubarkeit und die mögliche Methanausbeute stark (z. B. Weiland (2010)). Beispielsweise können verholzte Strukturen nur schwer abgebaut werden, da sie das nicht abbaubare Lignin enthalten.

Die anaerobe Vergärung ist ein komplexer mikrobiologischer Prozess, der in dieser Form nur unter Ausschluss von Sauerstoff abläuft. Daran beteiligt sind eine Vielzahl mikrobieller Spezies, vorwiegend Eubakterien und Archäen, die in enger Verbin-

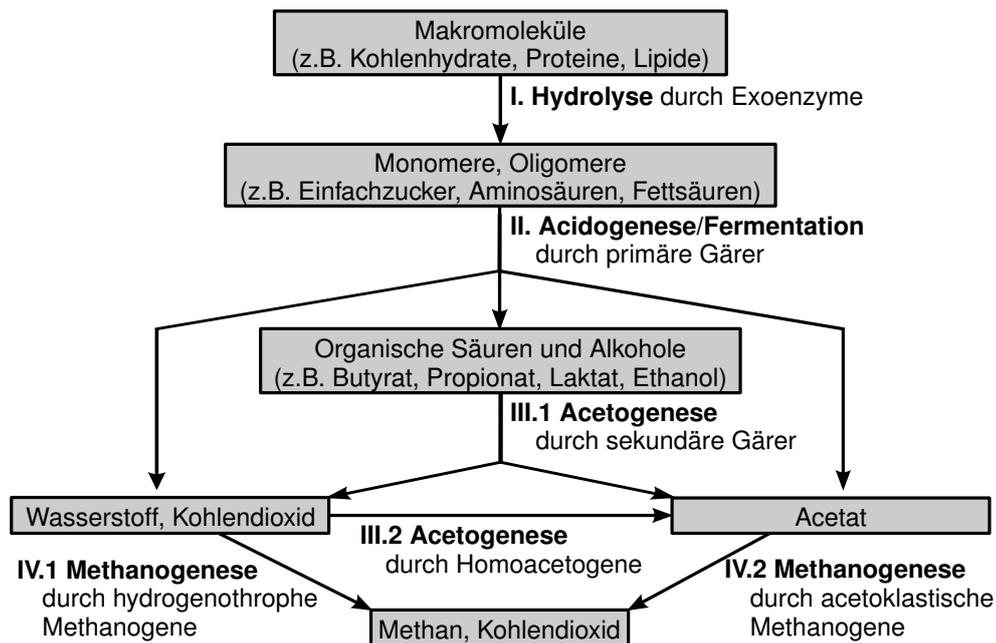


Abbildung 2.1: Vereinfachtes Schema des anaeroben Abbaus von komplexen Makromolekülen; Abbildung in Anlehnung an Murphy und Thamsiroj (2013).

derung die Makromoleküle des Substrates zu Methan und Kohlendioxid umwandeln. Dabei ist zu beachten, dass der gesamte Prozess erst durch das Zusammenspiel der unterschiedlichen Spezies thermodynamisch möglich wird. Dieser Sachverhalt wird auch Syntrophie genannt.

In Abbildung 2.1 ist ein vereinfachtes Schema der Abbauschritte von komplexen Makromolekülen zu Methan skizziert. Jeder Abbauschritt darin wird von unterschiedlichen mikrobiellen Spezies bewerkstelligt, sodass die genaue Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft (engl.: *community*) und der Zwischenprodukte vom konkreten System und den herrschenden Umgebungsbedingungen abhängt. Der prinzipielle Ablauf wird im Folgenden schrittweise erläutert.

I. Hydrolyse von Makromolekülen

Die Ausgangsstoffe liegen in Form von Makromolekülen vor, wie z. B. langkettigen Kohlenhydraten, Proteinen und Lipiden. Diese sind nicht wasserlöslich, sondern suspendiert oder emulgiert, und können auf Grund ihrer Größe nicht direkt von den Mikroorganismen aufgenommen werden. Stattdessen bilden die hydrolytischen Mikroorganismen sog. Exoenzyme, welche die Makromoleküle außerhalb der Zellen

in kurzkettige Monomere oder Oligomere aufspalten, sodass sie im nächsten Schritt weiter abgebaut werden können.

II. Acidogenese von Monomeren

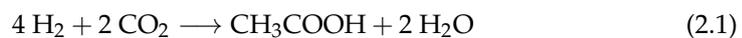
Bei der Acidogenese oder auch Fermentation werden die Monomere von einer Gruppe Bakterien weiter abgebaut, die als primäre Gärer zusammengefasst werden. Als Produkte entstehen dabei organische Säuren, Alkohole, Wasserstoff und Kohlendioxid. Die genaue Zusammensetzung hängt sowohl von den vorliegenden mikrobiellen Spezies als auch von den Bedingungen am Reaktionsort ab. So wird das Gärproduktspektrum bei hohen Wasserstoffkonzentrationen von Essigsäure zu längeren organischen Säuren, wie z. B. Propionsäure und Alkoholen, verschoben (Rosenwinkel *et al.*, 2014).

In vielen Fällen erzeugen die primären Gärer auch die Exoenzyme, welche für die Hydrolyse notwendig sind, sodass beide Prozessschritte eng verknüpft sind.

III. Acetogenese

Die Acetogenese fasst die Prozesse zur Bildung von Essigsäure, bzw. dem dissoziierten Säurerest Acetat, zusammen. Bei der Acetogenese durch sekundäre Gärer (Prozess III.1 in Abbildung 2.1) werden organische Säuren und Alkohole zu Acetat, Wasserstoff und Kohlendioxid umgewandelt. Dies ist aus thermodynamischen Gründen nur möglich, wenn die Konzentrationen der Produkte auf einem niedrigen Niveau sind. Damit sind diese Mikroorganismen obligat syntroph. Sie können ausschließlich in Gemeinschaft mit anderen Mikroorganismen kultiviert werden, die den Wasserstoff und ggf. die Essigsäure umgehend weiter umsetzen.

Eine Gruppe der Mikroorganismen, die Wasserstoff nach folgender Reaktionsgleichung umwandeln, sind die Homoacetogenen (Prozess III.2 in Abbildung 2.1).

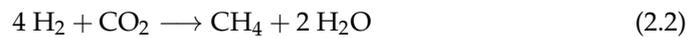


Sie erzeugen ausschließlich Essigsäure und können so die Wasserstoffkonzentration auf einem niedrigen Niveau halten.

Im Gegensatz zu diesen existieren in einigen anaeroben, mikrobiellen Gemeinschaften auch Acetat oxidierende Mikroorganismen. Bei deren Wachstum läuft Reaktion (2.1) in entgegengesetzte Richtung ab. Auch dieser Vorgang ist nur bei geringen Wasserstoffkonzentrationen möglich. Er ist außerdem bei erhöhten Temperaturen vorteilhaft.

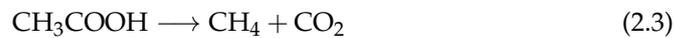
IV. Methanogenese

Die wichtigsten Mikroorganismen der mikrobiellen Gemeinschaft, die Wasserstoff konsumieren, sind die hydrogenotrophen Methanogenen. Sie erzeugen Methan und Wasser aus Wasserstoff und Kohlendioxid (Prozess IV.1 in Abbildung 2.1).



Zusammen mit den Homoacetogenen sorgen sie für die niedrige Wasserstoffkonzentration, die für den Abbau der organischen Säuren und Alkohole notwendig ist.

Ein zweiter Prozesspfad der Methanerzeugung ist die acetoklastische Methanogenese. In diesem wird Methan und Kohlendioxid aus Essigsäure erzeugt (Prozess IV.2 in Abbildung 2.1).



Zu den Mikroorganismen, die diesen Pfad nutzen, gehören, nach aktuellem Wissensstand, ausschließlich die Gattungen *Methanosarcina* und *Methanosaeta*, während die hydrogenotrophen Methanogenen divers sind (Rosenwinkel *et al.*, 2014). Die acetoklastische Methanogenese stellt sich im gesamten anaeroben Abbau oft als limitierend heraus, da die Gibbsche freie Energie und damit die Triebkraft für die Reaktion mit $\Delta G^0 = -31 \text{ kJ/mol}$ (bei Standardbedingungen und $\text{pH} = 7$) verhältnismäßig klein ist (zum Vergleich hydrogenotrophe Methanogenese: $\Delta G^0 = -135,6 \text{ kJ/mol}$) (Thauer *et al.*, 1977).

Beide Prozessrouten der Methanerzeugung sind in einer funktionierenden mikrobiellen Gemeinschaft vorhanden. Das Verhältnis zwischen hydrogenotropher und acetoklastischer Methanogenese hängt jedoch vom Substrat und anderen äußeren Bedingungen ab, wie der Temperatur und der Verweilzeit. So berichten Lehrbücher von ca. 70 % acetoklastischer Methanerzeugung (Murphy und Thamsiriroj, 2013). Aktuelle Studien zeigen jedoch besonders in Systemen mit Temperaturen oberhalb von 55 °C einen größeren Anteil an hydrogenotropher Methanogenese (Kratat *et al.*, 2010). Die Ursachen und Einflüsse für dieses Verhältnis sind Gegenstand aktueller Forschung.

Die Temperaturbedingungen spielen bei der anaeroben Vergärung eine wichtige Rolle. In Abhängigkeit dieser setzen sich innerhalb der genannten Klassen jeweils verschiedene Organismen durch und unterschiedliche mikrobielle Gemeinschaften entstehen. Allgemein werden Mikroorganismen entsprechend ihrer optimalen Wachstumsbedingungen bezüglich drei verschiedener Temperaturbereiche unterteilt. Dies sind psychrophile (unter 20 °C), mesophile (20 bis 40 °C) und thermophile Bedin-

gungen (45 bis 60 °C). Dabei reagieren die Methanogenen generell empfindlicher auf Temperaturschwankungen als die primären oder sekundären Gärer.

Die meisten landwirtschaftlichen Biogasanlagen werden unter mesophilen Bedingungen betrieben (z. B. FNR (2009)), da sie unter diesen Bedingungen, je nach Wetterlage, nicht zusätzlich beheizt werden müssen und die zugehörigen Mikroorganismen trotzdem recht hohe Wachstumsraten aufweisen. Thermophile Anlagen bieten den Vorteil, dass die Wachstumsraten etwas höher liegen können und bei der Vergärung von Abfällen oder Fäkalien eine gesonderte Erhitzung zur Hygienisierung, also zum Abtöten von ggf. vorhandenen Krankheitserregern, entfallen kann. In jedem Fall sollte darauf geachtet werden, dass die Temperatur nicht zu schnell verändert wird, da sich die mikrobielle Gemeinschaft an die Bedingungen angepasst hat. Bei einer Änderung müssen sich erst andere Organismen, so weit vorhanden, zu einer stabilen mikrobiellen Gemeinschaft ausbilden (Rosenwinkel *et al.*, 2014).

Technische Umsetzung

Die technische Nutzung des beschriebenen mikrobiellen Abbauprozesses in Biogasanlagen kann in Abhängigkeit der verwendeten Substrate in Form der Nassvergärung, bei der das Substrat flüssig und damit pumpfähig vorliegt, oder der Feststoffvergärung, bei der stapelbares Substrat meist diskontinuierlich verarbeitet wird, erfolgen. In der vorliegenden Arbeit werden Nassvergärungsverfahren betrachtet, da diese in Deutschland größere technische Bedeutung und damit ein größeres Potential zur Prozessverbesserung haben (Weiland, 2006).

Die einfachste und am häufigsten verwendete Bauweise von Biogasreaktoren stellen gerührte Reaktoren dar. Bei diesen soll durch den Einsatz von einem oder mehreren Rührwerken ein guter Austausch zwischen dem Substrat und den Mikroorganismen gewährleistet werden. Das Rühren sollte jedoch auf ein Mindestmaß beschränkt werden, da durch die ausgeübten Scherkräfte das Wachstum einzelner mikrobieller Spezies gestört werden kann (FNR, 2013). Weitere Ausführungsformen von Biogasreaktoren werden in Kapitel 3 erläutert und im Einzelnen analysiert. Die Biogasreaktoren werden je nach Anwendungsgebiet und Substratverfügbarkeit vom Labormaßstab mit wenigen Litern Reaktorvolumen bis hin zu großskaligen, landwirtschaftlich genutzten Reaktoren von bis zu 5000 m³ ausgeführt.

Eine Biogasanlage besteht neben dem Biogasreaktor auch aus weiteren Komponenten. Dies zeigt die Skizze einer beispielhaften Biogasanlage in Abbildung 2.2. Nach der Anlieferung des Gärsubstrates durch Lastkraftwagen oder mithilfe von Leitungen wird dieses gelagert, gemischt und, falls das Substrat Abfall oder Fäkalien umfasst, hygienisiert. Dabei wird es auf über 60 °C erwärmt, um etwaige Krankheits-

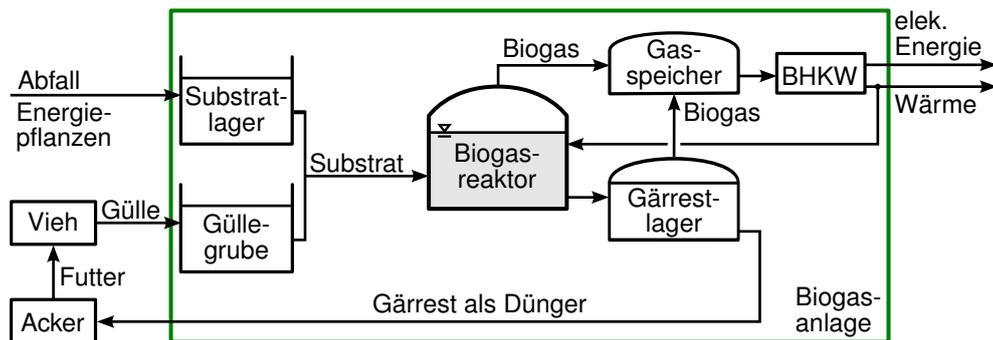


Abbildung 2.2: Schema einer beispielhaften Biogasanlage mit den wichtigsten Prozessschritten und Apparaten. Wird Gärrest als Dünger verwendet, kann der Stoffkreislauf bzgl. der Nährstoffe geschlossen werden. Die energetische Nutzung des Biogases kann beispielsweise in einem Blockheizkraftwerk (BHKW) erfolgen.

erreger abzutöten. Anschließend wird es kontinuierlich in den eigentlichen Biogasreaktor gepumpt. Zusätzlich können dem Reaktor auch tierische Exkremente, wie Rindergülle, zugeführt werden. Dies stabilisiert durch die enthaltenen Mikroorganismen das Betriebsverhalten der Biogasreaktoren.

Das dort entstehende Biogas akkumuliert oberhalb der Flüssigkeit im Kopfraum des Biogasreaktors (engl.: *headspace*), der durch spezielle Planen dicht abgeschlossen wird. Das Biogas wird dort oder in nachgelagerten Gasspeichern gesammelt und anschließend in Abhängigkeit der weiteren Nutzung aufgereinigt. Meist müssen dabei Schwefel- und Ammoniak-Verbindungen aus dem Biogas abgetrennt werden.

In vielen Anlagen wird das Biogas vor Ort in Blockheizkraftwerken (BHKW) genutzt und so in thermische und elektrische Energie umgewandelt. Letztere kann in das Versorgungsnetz und die Wärme an lokale Verbraucher abgegeben werden. Ein Teil der Wärme wird, je nach Umweltbedingungen, auch zum Heizen des Biogasreaktors verwendet. Alternativ wird in einzelnen Anlagen das Biogas auch weiter gereinigt, vom Kohlendioxid getrennt und dem Gasversorgungsnetz zugeführt.

Der Gärrest wird zunächst gelagert und das dabei entstehende Biogas in den meisten Fällen aufgefangen und genutzt. Der verbleibende Feststoff kann als Dünger auf Ackerflächen verwendet werden. Werden diese Flächen zum Anbau von Futtermitteln genutzt, kann der Nährstoffkreislauf über die als Substrat eingesetzte Gülle geschlossen werden.

Im Kontext einer gesamten Biogasanlage stellt der Biogasreaktor die wichtigste Komponente dar, da die eigentliche Biogaserzeugung dort stattfindet. Aufgrund der Komplexität der mikrobiellen Abbauprozesse liegen besondere Schwierigkeiten,

aber auch Potentiale in dieser Komponente. Im Folgenden wird ausschließlich auf den Biogasreaktor eingegangen und aus diesem Grund der Begriff Biogasanlage synonym für den Biogasreaktor verwendet.

2.2 Mathematische Beschreibung der Prozesse in Biogasanlagen

Biogasanlagen können auf Grundlage der beschriebenen biochemischen Prozesse durch mathematische Modelle abgebildet werden. Sie werden im Kontext verschiedener Fragestellungen, wie z. B. Auslegung, Optimierung oder Betriebsführung von Biogasanlagen, aber auch zur Vertiefung des Prozessverständnisses verwendet. In Abhängigkeit der Fragestellung und des betrachteten Systems können dabei Modelle mit verschiedenem Detailgrad sinnvoll sein.

So gibt es Modelle zur Beschreibung des anaeroben Abbaus, die ausschließlich den ratenbestimmenden Schritt abbilden. Das ist, je nach System, die Hydrolyse (Prozess I in Abbildung 2.1) oder die acetoklastische Methanogenese (Prozess IV.2 in Abbildung 2.1) (Batstone, 2006). In diesen Fällen bestehen die Modelle aus einer Bilanzgleichung für das Substrat und ggf. einer weiteren für die mikrobielle Biomasse. In etwas komplexeren Modellen wird der Abbau in zwei biologische Abbauschritte (I-III und IV in Abbildung 2.1) zusammengefasst, sodass zur Beschreibung mindestens vier Bilanzgleichungen notwendig sind. Beispiele dafür sind die Modelle in Marsili-Libelli und Beni (1996) und Bernard *et al.* (2001). Werden einzelne organische Säuren explizit berücksichtigt und bilanziert, ergeben sich deutlich komplexere Modelle mit einer großen Anzahl an bilanzierten Komponenten und dadurch berücksichtigte Wechselwirkungen (z. B. Angelidaki *et al.* (1999) und Siegrist *et al.* (2002)).

Neben den mikrobiellen Abbauschritten tragen auch chemische Prozesse, wie Säure-Base-Reaktionen und der Phasenübergang zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase, zum Umfang und zur Komplexität der Modelle bei. Im Allgemeinen ist es sinnvoll das einfachste Modell, das zur Beantwortung der jeweilige Fragestellung geeignet ist, zu wählen, da dieses eine geringere Anzahl an Parametern aufweist und damit durch weniger Unsicherheiten geprägt ist. Des Weiteren lassen sich Wechselwirkungen und Zusammenhänge in einem einfacheren Modell besser analysieren. Auch die Rechenzeit kann ein wichtiges Kriterium bei der Auswahl eines geeigneten Modells darstellen.

Um die große Anzahl an leicht unterschiedlichen Modellen, gerade in der zuletzt genannten Klasse an komplexen Modellen, zu vereinheitlichen und eine gemeinsame Grundlage auch für die kinetischen Parameter zu schaffen, wurde von einer Ex-

pertengruppe der International Water Association im Jahr 2002 das Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) formuliert (Batstone *et al.*, 2002). Dabei wurden bewusst nur die wichtigsten Prozesse und Zwischenprodukte berücksichtigt. Je nach Anwendung sollen auch notwendige Erweiterungen eingefügt werden. Als Grundlage für die weitere Arbeit werden im Folgenden die Modellgleichungen eingeführt und erläutert. Sie sind der Originalarbeit von Batstone *et al.* (2002) entnommen.

2.2.1 Modellgleichungen von ADM1

Kern und wichtigste Grundlage des Modells ADM1 sind die berücksichtigten biochemischen Prozesse und Zwischenprodukte. Diese werden im Folgenden zunächst zusammengefasst und anschließend die eigentlichen Modellgleichungen in Form von Materialbilanzen, kinetischen Gleichungen und weiteren algebraischen Beziehungen eingeführt.

Biochemische Prozesse in ADM1

Der anaerobe Abbau umfasst, wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, eine Vielzahl an mikrobiellen Prozessen. Im Modell ADM1 ist eine Auswahl dieser berücksichtigt. Dazu werden einige Abbaurouten vernachlässigt und andere zusammengefasst. Abbildung 2.3 zeigt schematisch die biochemischen Prozesse, die im Modell abgebildet sind. Dabei sind wieder die Abbauschritte der Hydrolyse, Acidogenese, Acetogenese und Methanogenese zu erkennen. Die Hydrolyse wird in den Abbau von Kohlenhydraten, Proteinen und Lipiden unterteilt. Die dabei entstandenen Zwischenprodukte Einfachzucker, Aminosäuren und Lipide werden im Modell der Acidogenese ausschließlich in kurzkettige organische Säuren umgewandelt. Die Bildung von Laktat oder Alkoholen wird dabei ebenso vernachlässigt wie der Reaktionspfad der Homoacetogenese. Die Methanogenese wird wieder in den Abbau von Wasserstoff und den von Essigsäure unterteilt.

Zusätzlich werden zwei weitere Prozesse explizit berücksichtigt, die zuvor noch nicht erläutert wurden (vgl. Abbildung 2.3). Zum einen ist dies das Absterben der bei den Abbauprozessen gebildeten mikrobiellen Biomasse, welche danach wieder dem Abbauprozess zur Verfügung steht. In ADM1 wird dies durch die Bilanzgröße des Substratgemischs (im Original engl.: *composite*) berücksichtigt, welche sowohl die als Substrat zugeführte Biomasse als auch die abgestorbene mikrobielle Biomasse umfasst. Das Substratgemisch zerfällt nach dem Modell in einem weiteren neu definierten Abbauschritt, der Desintegration, in die Makromoleküle Kohlenhydrate, Proteine und Lipide.

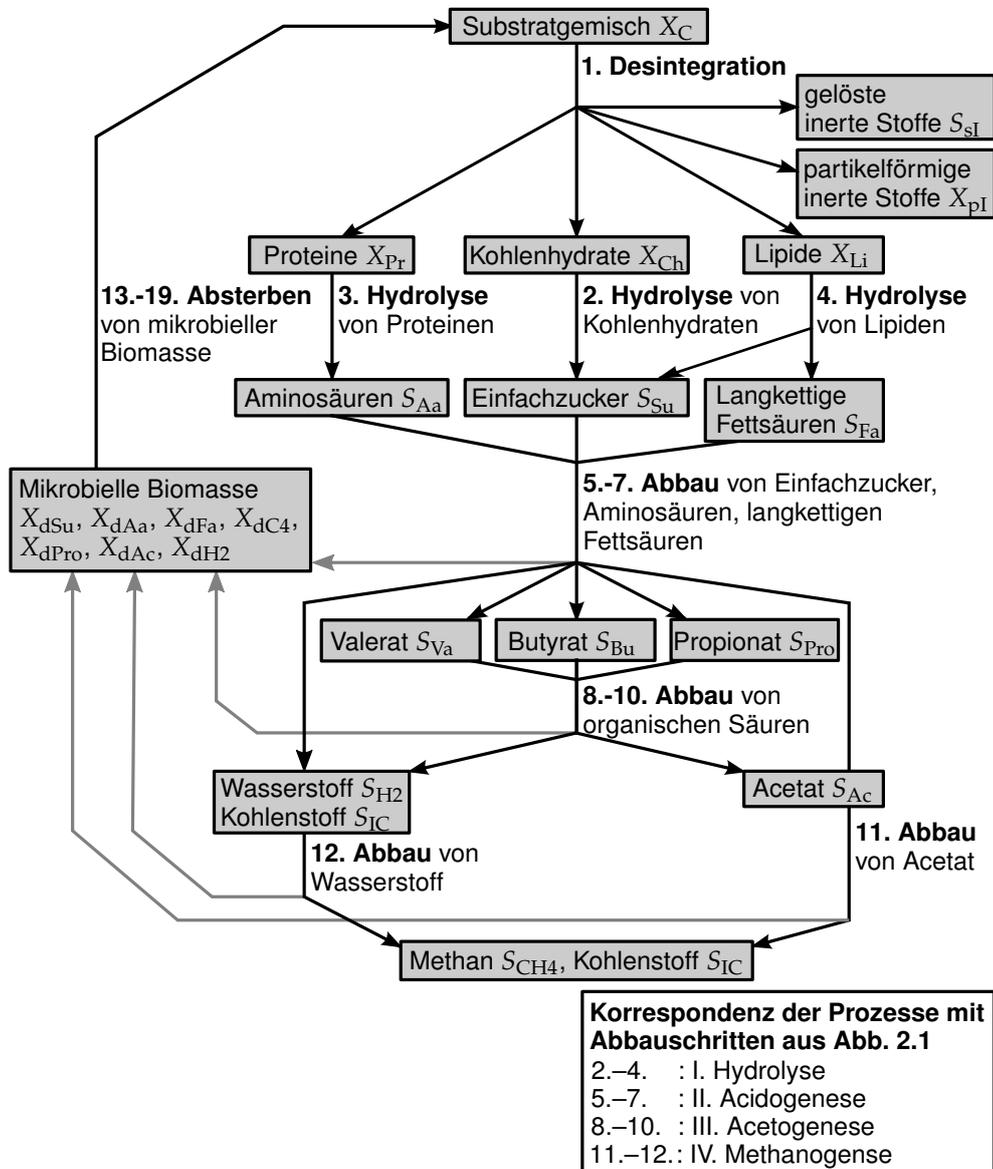


Abbildung 2.3: Biochemische Prozesse und Substanzen, die im Modell ADM1 abgebildet sind. Die Nummerierung der Prozesse ist dem Modell entnommen. Rechts unten: Verweis auf Korrespondenz mit den in Abbildung 2.1 eingeführten Prozessen.

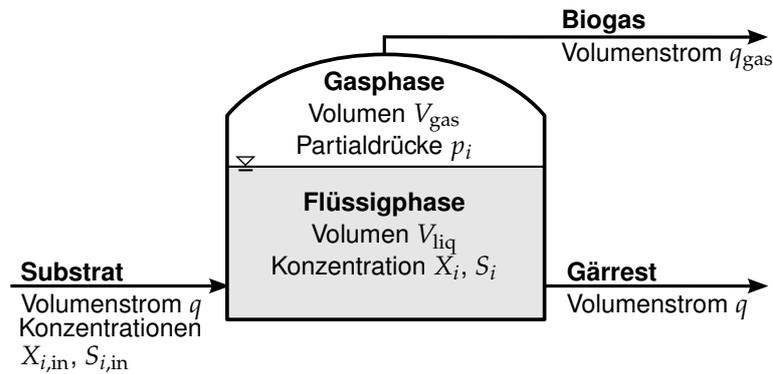


Abbildung 2.4: Prinzipskizze des Modells mit den berücksichtigten Bilanzierungsbereichen des Biogasreaktors.

Materialbilanzen

In ADM1 wird die Modellformulierung der Materialbilanzen für ideal durchmischte Reaktoren vorgeschlagen. Sie lässt sich aber auch für andere Anordnungen übertragen. Dies wird in Kapitel 3 näher erläutert.

Das Modell besteht aus drei Klassen von Materialbilanzen. Diese sind die Gleichungen für (i) partikelförmige und (ii) gelöste Stoffe in der Flüssigphase sowie für die (iii) gasförmigen Stoffe in der Gasphase (Kopfraum) des Reaktors (vgl. berücksichtigte Bilanzbereiche des Reaktors in Abbildung 2.4).

Die Bilanzgleichung der partikelförmigen Stoffe in der flüssigen Phase hat folgende Struktur.

$$V_{\text{liq}} \frac{dX_i}{dt} = q (X_{i,\text{in}} - X_{i,\text{out}}) + V_{\text{liq}} \sigma_i \quad (2.4)$$

Darin sind V_{liq} das Volumen der flüssigen Phase, q der zu- bzw. abgeführte Volumenstrom und σ_i der biochemische Quellen- bzw. Senkenterm durch Reaktionen bezüglich der betrachteten Komponente i . X_i , $X_{i,\text{in}}$ und $X_{i,\text{out}}$ stehen für die Konzentration des bilanzierten Stoffes im Inneren des Reaktors, im zugeführten bzw. im Gärrestvolumenstrom. Da der Reaktor als ideal durchmischte angenommen wird, entspricht die Konzentration des Gärrestes auch der im Inneren der Reaktors ($X_{i,\text{out}} = X_i$). Falls Reaktoren mit besonderen Eigenschaften bezüglich der Feststoffverweilzeit betrachtet werden, kann auf die Größe $X_{i,\text{out}}$ Einfluss genommen werden. Dies wird im nächsten Abschnitt im Rahmen der Diskussion der Eingangsgrößen erläutert.

Die bilanzierten Komponenten sind im Einzelnen in Tabelle 2.1 aufgeführt. Im Modell werden Substanzen mit ähnlichen Eigenschaften zusammengefasst, da die partikelförmigen Moleküle divers sind. Das Substratgemisch (C) umfasst sowohl das zugeführte Substrat, sofern es nicht einer weiteren Abbaustufe entspricht, als

Tabelle 2.1: Bilanzierte partikelförmige Komponenten in der flüssigen Phase, siehe Gleichung (2.4).

Bilanzierte Komponente (partikelförmig)	Indexkürzel	Einheit
Substratgemisch	C	kgCOD/m ³
Kohlenhydrate	Ch	kgCOD/m ³
Proteine	Pr	kgCOD/m ³
Lipide	Li	kgCOD/m ³
Partikelförmige inerte Stoffe	pI	kgCOD/m ³
Zuckerabbauer	dSu	kgCOD/m ³
Aminosäureabbauer	dAa	kgCOD/m ³
Fettsäureabbauer	dFa	kgCOD/m ³
Valerian- und Buttersäureabbauer	dC4	kgCOD/m ³
Propionsäureabbauer	dPro	kgCOD/m ³
Essigsäureabbauer	dAc	kgCOD/m ³
Wasserstoffabbauer	dH2	kgCOD/m ³

auch die abgestorbene mikrobielle Biomasse. Des Weiteren werden die Makromoleküle der entsprechenden Gruppen zu Kohlenhydraten, Proteinen und Lipiden zusammengefasst. Die partikelförmigen inerten Stoffe umfassen nicht oder nur schwer abbaubare Komponenten, wie z. B. Sand oder Lignocellulose (verholzte Pflanzenstrukturen). Der großen Anzahl an unterschiedlichen Spezies von Mikroorganismen wird in ADM1 durch Gruppierung bezüglich des jeweiligen Substrates begegnet. Beispielsweise werden alle Bakterien, die Einfachzucker abbauen, als Zuckerabbauer zusammengefasst. Folglich umfasst diese einfache bilanzierte Größe eine Vielzahl an unterschiedlichen Mikroorganismen. Dem wird durch gemittelte Parameterwerte für die kinetischen Beziehungen und für die Stöchiometrie Rechnung getragen.

Da sich sämtliche partikuläre Stoffe im Einzelnen in ihrer Zusammensetzung und molaren Masse unterscheiden, werden die Komponenten in ADM1 bezüglich ihres chemischen Sauerstoffbedarfs (COD, engl.: *chemical oxygen demand*) bilanziert. Dies bezeichnet die Sauerstoffmasse, die notwendig wäre, um die betreffende Substanz vollständig zu oxidieren. So wird das Konzentrationsmaß in Gleichung (2.4) in der Einheit kgCOD/m³ angegeben (vgl. Tabelle 2.1).

Die Materialbilanzen der gelösten Stoffe in der flüssigen Phase werden analog dazu formuliert.

$$V_{\text{liq}} \frac{dS_i}{dt} = q(S_{i,\text{in}} - S_i) + V_{\text{liq}}\sigma_i + V_{\text{liq}}\sigma_{T,i} \quad (2.5)$$

Tabelle 2.2: Bilanzierte gelöste Komponenten in der flüssigen Phase, siehe Gleichung (2.5).

Bilanzierte Komponente (gelöst)	Index-kürzel	Chemische Struktur	Einheit
Einfachzucker	Su	divers z. B. $C_nH_{2n}O_n$	kgCOD/m ³
Aminosäuren	Aa	divers	kgCOD/m ³
Langkettige Fettsäuren	Fa	divers	kgCOD/m ³
Gelöste inerte Stoffe	sI	divers	kgCOD/m ³
Valeriansäure und Valerat	Va	$CH_3(CH_2)_3COOH$; $CH_3(CH_2)_3COO^-$	kgCOD/m ³
Buttersäure und Butyrat	Bu	$CH_3(CH_2)_2COOH$; $CH_3(CH_2)_2COO^-$	kgCOD/m ³
Propionsäure und Propionat	Pro	$CH_3(CH_2)COOH$; $CH_3(CH_2)COO^-$	kgCOD/m ³
Essigsäure und Acetat	Ac	CH_3COOH ; CH_3COO^-	kgCOD/m ³
Anorganischer Kohlenstoff	IC	CO_2 ; HCO_3^-	kmol/m ³
Wasserstoff	H2	H_2	kgCOD/m ³
Methan	CH4	CH_4	kgCOD/m ³
Anorganischer Stickstoff	IN	NH_3 ; NH_4^+	kmol/m ³
Metallische Anionen	An	divers	kmol/m ³
Metallische Kationen	Cat	divers	kmol/m ³

Darin sind S_i und $S_{i,in}$ die Konzentrationen der bilanzierten Stoffe im Inneren des Reaktors bzw. im zugeführten Substrat. Im Vergleich zur Bilanz der partikelförmigen Stoffe (Gleichung (2.4)) ist in Gleichung (2.5) mit $\sigma_{T,i}$ ein weiterer Term berücksichtigt. Dieser Beschreibt den Stoffaustausch mit der Gasphase und ist in ADM1 als Quellen- bzw. Senkenterm formuliert. Er hängt von den Konzentrationsdifferenzen in der flüssigen und gasförmigen Phase ab und wird im Folgenden im Rahmen der Diskussion der kinetischen Beziehungen eingeführt.

Die bilanzierten gelösten Komponenten sind im Einzelnen in Tabelle 2.2 aufgelistet. Es werden Einfachzucker, Aminosäuren, langkettige Fettsäuren und gelöste inerte Stoffe jeweils zu Gruppen zusammengefasst. Die organischen Säuren werden zusammen mit ihren dissoziierten Säureresten bilanziert. Eine Unterscheidung findet lediglich bei der Bestimmung des pH-Wertes statt und wird im nächsten Abschnitt gesondert definiert. Als Konzentrationsmaß wird auch hier, wenn möglich,

Tabelle 2.3: Bilanzierte Komponenten der Gasphase im Kopfraum des Reaktors, siehe Gleichung (2.6).

Bilanzierte Komponente (gasförmig)	Indexkürzel	Chemische Struktur	Einheit
Kohlendioxid	CO ₂	CO ₂	bar
Wasserstoff	H ₂	H ₂	bar
Methan	CH ₄	CH ₄	bar

kgCOD/m³ verwendet. Lediglich von den nicht oxidierbaren Stoffen werden die molaren Stoffmengen bilanziert (vgl. Tabelle 2.2).

Die Partialdrücke der Komponenten in der Gasphase p_i werden durch folgende Materialbilanz bestimmt.

$$\frac{V_{\text{gas}}}{RT_R} \frac{dp_i}{dt} = -\frac{q_{\text{gas}}}{RT_R} p_i + V_{\text{liq}} \sigma_{T,i} \quad (2.6)$$

Darin ist V_{gas} das Volumen der Gasphase, R die universelle Gaskonstante, T_R die Reaktortemperatur und q_{gas} der austretende Biogasvolumenstrom. Es werden nur die gasförmigen Komponenten Kohlendioxid, Methan und Wasserstoff bilanziert (Tabelle 2.3). Des Weiteren wird die Gasphase als mit Wasserdampf gesättigt angenommen und der Wasserdampfpartialdruck mit der August-Dampfdruckformel der folgenden Form beschrieben.

$$p_{\text{H}_2\text{O}}(T) = p_{\text{H}_2\text{O,vap}}^{\text{ref}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T^{\text{ref}}} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (2.7)$$

Darin wird der Dampfdruck am Referenzpunkt mit $p_{\text{H}_2\text{O,vap}}^{\text{ref}} = 0,0313$ bar und die Verdampfungsenthalpie des Wassers mit $\Delta H_{\text{vap}} = 43\,980$ J/mol bei der Referenztemperatur $T^{\text{ref}} = 298$ K angenommen.

Der austretende Biogasvolumenstrom wird durch eine lineare Ausflussbeziehung bestimmt.

$$q_{\text{gas}} = k_p (P - P_{\text{atm}}) \quad (2.8)$$

Darin ist k_p ein Parameter, der den Strömungswiderstand des Gasauslasses abbildet, P der Gesamtdruck in der Gasphase und P_{atm} der Umgebungsdruck. Der Gesamtdruck ergibt sich aus der Summe der Partialdrücke der berücksichtigten Komponenten.

$$P = p_{\text{H}_2} + p_{\text{CH}_4} + p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.9)$$

Kinetische Beziehungen

Die Quellen- und Senkenterme der biochemischen Reaktionen in Gleichungen (2.4) und (2.5) werden durch die stöchiometrischen Koeffizienten $v_{i,j}$ der Komponente i in Bezug auf die Reaktion j und die Reaktionsraten der jeweiligen Reaktion r_j definiert.

$$\sigma_i = \sum_j v_{i,j} r_j \quad (2.10)$$

Die Einträge der stöchiometrischen Matrix ν , die nicht null sind, sind in Tabellen 2.4–2.6 gegeben. Darin sind die $f_{i,j}$ und Y_j Parameter, die in Abhängigkeit des betrachteten Systems festgelegt werden. Die Reaktionsraten r_j in Gleichung (2.10) werden durch kinetische Gleichungen bestimmt. Für die Raten der Desintegration (Prozess 1 in Abbildung 2.3), Hydrolyse (Prozesse 2 bis 4) und des Absterbens der Mikroorganismen (Prozesse 13 bis 19) werden kinetische Beziehungen erster Ordnung der folgenden Form angenommen.

$$r = kX \quad (2.11)$$

Dabei ist k die Reaktionskonstante und X die Konzentration des Edukts der jeweiligen Reaktion.

Die mikrobiellen Abbauvorgänge (Prozesse 5 bis 12 in Abbildung 2.3) hängen sowohl von der Konzentration der betreffenden Mikroorganismen als auch von der des Substrates ab. Dies wird in ADM1 durch Monod-Kinetiken beschrieben. Falls der Abbau durch andere Einflüsse gehemmt wird, wird die Monod-Kinetik mit entsprechenden Hemmfaktoren (auch: Inhibierungsfaktoren) multipliziert.

$$r = k_m \frac{S}{K_S + S} X \prod_k I_k \quad (2.12)$$

Dabei ist k_m die Monod-Konstante der Reaktion, sie bezieht sich auf die abgebaute Substratmenge und korrespondiert über den stöchiometrischen Faktor mit der maximalen Wachstumsgeschwindigkeit μ_{\max} der mikrobiellen Spezies. Des Weiteren ist S die Konzentration des Substrates, K_S die Sättigungskonstante und X die Konzentration der mikrobiellen Spezies für die jeweilige Reaktion. I_k sind die zu berücksichtigenden Inhibierungsfaktoren. Sie werden je nach Ursache durch eine der folgenden vier Formen beschrieben.

(i) Inhibierung durch konkurrierende Substrate Der mikrobielle Abbau eines Substrats kann von Substanzen gehemmt werden, die in Konkurrenz zum betrachteten Substrat stehen. In diesem Fall baut die mikrobielle Spezies sowohl das Substrat als auch die alternative Substanz ab, sodass die Abbaurate des Substrates durch die an-

Tabelle 2.4: Einträge der stöchiometrischen Matrix ν der biochemischen Prozesse für partikelförmige Komponenten und Mikroorganismen.

Prozess $j \downarrow$	Element $i \rightarrow$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
		X_C	X_{Ch}	X_{Pr}	X_{Li}	X_{pI}	X_{dSu}	X_{dAa}	X_{dFa}	X_{dC4}	X_{dPro}	X_{dAc}	X_{dH2}
1	Desintegration	-1	$f_{Ch,C}$	$f_{Pr,C}$	$f_{Li,C}$	$f_{pI,C}$							
2	Hydrolyse von Kohlenhydraten		-1										
3	Hydrolyse von Proteinen			-1									
4	Hydrolyse von Lipiden				-1								
5	Abbau von Einfachzucker						Y_{Su}						
6	Abbau von Aminosäuren							Y_{Aa}					
7	Abbau von langkettigen Fettsäuren								Y_{Fa}				
8	Abbau von Valerat									Y_{C4}			
9	Abbau von Butyrat									Y_{C4}			
10	Abbau von Propionat										Y_{Pro}		
11	Abbau von Acetat											Y_{Ac}	
12	Abbau von Wasserstoff												Y_{H2}
13	Absterben von dSu	1					-1						
14	Absterben von dAa	1						-1					
15	Absterben von dFa	1							-1				
16	Absterben von dC4	1								-1			
17	Absterben von dPro	1									-1		
18	Absterben von dAc	1										-1	
19	Absterben von dH2	1											-1

Tabelle 2.5: Einträge der stöchiometrischen Matrix ν der biochemischen Prozesse für gelöste Stoffe.

Prozess $j \downarrow$	Element $i \rightarrow$	13	14	15	16	17	18	19
		S_{Su}	S_{Aa}	S_{Fa}	S_{Va}	S_{Bu}	S_{Pro}	S_{Ac}
1	Desintegration							
2	Hydrolyse von Kohlenhydraten	1						
3	Hydrolyse von Proteinen		1					
4	Hydrolyse von Lipiden	$1 - f_{Fa,Li}$		$f_{Fa,Li}$				
5	Abbau von Einfachzucker	-1				$(1 - Y_{Su})f_{Bu,Su}$	$(1 - Y_{Su})f_{Pro,Su}$	$(1 - Y_{Su})f_{Ac,Su}$
6	Abbau von Aminosäuren		-1		$(1 - Y_{Aa})f_{Va,Aa}$	$(1 - Y_{Aa})f_{Bu,Aa}$	$(1 - Y_{Aa})f_{Pro,Aa}$	$(1 - Y_{Aa})f_{Ac,Aa}$
7	Abbau von langkettigen Fettsäuren			-1				$(1 - Y_{Fa})0,7$
8	Abbau von Valerat				-1		$(1 - Y_{C4})0,54$	$(1 - Y_{C4})0,31$
9	Abbau von Butyrat					-1		$(1 - Y_{C4})0,8$
10	Abbau von Propionat						-1	$(1 - Y_{Pro})0,57$
11	Abbau von Acetat							-1
12	Abbau von Wasserstoff							
13	Absterben von dSu							
14	Absterben von dAa							
15	Absterben von dFa							
16	Absterben von dC4							
17	Absterben von dPro							
18	Absterben von dAc							
19	Absterben von dH2							

Tabelle 2.6: Einträge der stöchiometrischen Matrix ν der biochemischen Prozesse für gelöste Stoffe (Fortsetzung).

Prozess $j \downarrow$	Element $i \rightarrow$	20	21	22	23	24	25	26
		S_{H2}	S_{CH4}	S_{IC}	S_{IN}	S_{sl}	S_{Cat}	S_{An}
1	Desintegration					$f_{sl,C}$		
2	Hydrolyse von Kohlenhydraten							
3	Hydrolyse von Proteinen							
4	Hydrolyse von Lipiden							
5	Abbau von Einfachzucker	$(1 - Y_{Su})f_{H2,Su}$		$-\sum_{i=1}^{i=21} C_i^{V_{i,5}}$	$-Y_{Su}N_{Bac}$			
6	Abbau von Aminosäuren	$(1 - Y_{Aa})f_{H2,Aa}$		$-\sum_{i=1}^{i=21} C_i^{V_{i,6}}$	$N_{Aa} - Y_{Aa}N_{Bac}$			
7	Abbau von langkettigen Fettsäuren	$(1 - Y_{Fa})0,3$			$-Y_{Fa}N_{Bac}$			
8	Abbau von Valerat	$(1 - Y_{C4})0,15$			$-Y_{C4}N_{Bac}$			
9	Abbau von Butyrat	$(1 - Y_{C4})0,2$			$-Y_{C4}N_{Bac}$			
10	Abbau von Propionat	$(1 - Y_{Pro})0,43$		$-\sum_{i=1}^{i=21} C_i^{V_{i,10}}$	$-Y_{Pro}N_{Bac}$			
11	Abbau von Acetat		$(1 - Y_{Ac})$	$-\sum_{i=1}^{i=21} C_i^{V_{i,11}}$	$-Y_{Ac}N_{Bac}$			
12	Abbau von Wasserstoff	-1	$(1 - Y_{H2})$	$-\sum_{i=1}^{i=21} C_i^{V_{i,12}}$	$-Y_{H2}N_{Bac}$			
13	Absterben von dSu							
14	Absterben von dAa							
15	Absterben von dFa							
16	Absterben von dC4							
17	Absterben von dPro							
18	Absterben von dAc							
19	Absterben von dH2							

deren Substanzen reduziert wird. In ADM1 ist dies bei dem Butyrat- und Valeratabbau der Fall. Beide Stoffe werden von der gleichen mikrobiellen Gruppe X_{dC4} konsumiert. Daher werden folgende wechselseitigen Inhibierungsfaktoren berücksichtigt.

$$I_{Bu} = \frac{1}{1 + S_{Bu}/S_{Va}} \quad (2.13)$$

$$I_{Va} = \frac{1}{1 + S_{Va}/S_{Bu}} \quad (2.14)$$

(ii) Nicht-konkurrierende Inhibierung Im Gegensatz dazu werden bei der nicht-konkurrierenden Inhibierung Substanzen berücksichtigt, die lediglich die Abbauraten reduzieren, aber nicht von den betreffenden Mikroorganismen abgebaut werden. Dies wird bei der Hemmung der acetoklastischen Methanogenese durch Ammoniak berücksichtigt. Außerdem ist, wie zuvor erläutert, die Acetogenese thermodynamisch nicht möglich, falls die Wasserstoffkonzentration erhöht ist. Dies wird in ADM1 nicht als feste Grenze sondern auch über die Kinetik in Form von Inhibierungsfaktoren abgebildet. Beide Aspekte werden in ADM1 durch folgende Gleichungen beschrieben.

$$I_{H_2} = \frac{1}{1 + S_{H_2}/K_{I,H_2}} \quad (2.15)$$

$$I_{NH_3} = \frac{1}{1 + S_{NH_3}/K_{I,NH_3}} \quad (2.16)$$

Darin ist $K_{I,\alpha}$ der für den jeweiligen Hemmstoff α und die betreffende Reaktion spezifische Inhibitionsparameter.

(iii) Zweitsubstrat-Limitierung Wird für einen Abbauprozess neben dem in der Monod-Kinetik berücksichtigten Substrat ein weiterer Stoff benötigt, reduziert sich die Wachstumsrate im Falle einer Verarmung. In ADM1 ist dieser Aspekt für den anorganischen Stickstoff berücksichtigt, der für das Wachstum von Mikroorganismen notwendig ist. Der zugehörige Inhibierungsterm hat die folgende Form.

$$I_{IN,lim} = \frac{1}{1 + K_{I,IN}/S_{IN}} \quad (2.17)$$

Darin ist $K_{I,IN}$ die Inhibierungskonstante bezüglich des anorganischen Stickstoffs der jeweiligen Reaktion.

(iv) Einfluss der Umgebungsbedingungen Mikroorganismen können im Allgemeinen nur bei bestimmten Umweltbedingungen kultiviert werden. In ADM1 ist dies für den pH-Wert berücksichtigt. Es werden dafür zwei Möglichkeiten zur Be-

schreibung vorgeschlagen je nachdem, ob ein Fenster oder lediglich die untere Grenze des pH-Wertes einbezogen werden soll. In der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich die Formulierung mit der unteren pH-Wert-Limitierung verwendet. Diese hat die folgende Form.

$$I_{\text{pH}} = \begin{cases} \exp\left(-3\left(\frac{\text{pH}-\text{pH}_{\text{UL}}}{\text{pH}_{\text{UL}}-\text{pH}_{\text{LL}}}\right)^2\right) & \text{falls } \text{pH} < \text{pH}_{\text{UL}} \\ 1 & \text{anderenfalls} \end{cases} \quad (2.18)$$

Dabei beschreibt pH den pH-Wert, der im System herrscht, pH_{UL} die obere Grenze (engl.: *upper limit*), bei der keine Inhibierung auftritt, und pH_{LL} die untere Grenze (engl.: *lower limit*), bei der die betreffenden Mikroorganismen vollständig gehemmt werden.

Eine Liste der vollständigen kinetischen Gleichungen und der zugehörigen Inhibierungsfaktoren für alle Reaktionen ist in Tabelle 2.7 gegeben.

Neben den biochemischen Abbauprozessen werden auch Transportprozesse bzw. der Phasenübergang zwischen flüssiger und gasförmiger Phase durch Quellen- und Senkenterme in den Bilanzgleichungen (2.5) und (2.6) berücksichtigt. Diese werden durch die stöchiometrischen Koeffizienten $\nu_{\text{T},i,j}$ und die Übergangsrate $r_{\text{T},j}$ definiert.

$$\sigma_{\text{T},i} = \sum_j \nu_{\text{T},i,j} r_{\text{T},j} \quad (2.19)$$

Die stöchiometrische Matrix für den Phasenübergang ist in Tabelle 2.8 gegeben. Dabei ergibt sich für die Materialbilanz der Stoffe, die nicht gasförmig vorliegen (Gleichung (2.5)), der Term $\sigma_{\text{T},i}$ zu null. Die Raten r_{T} werden durch die Differenz zwischen der Konzentration der gelösten Komponente und der Gleichgewichtskonzentration in Abhängigkeit des Partialdrucks in der Gasphase über das Henry-Gesetz bestimmt.

$$r_{\text{T},1} = k_{\text{L}}a(S_{\text{H}_2} - M_{\text{COD,H}_2} K_{\text{H,H}_2} p_{\text{H}_2}) \quad (2.20)$$

$$r_{\text{T},2} = k_{\text{L}}a(S_{\text{CH}_4} - M_{\text{COD,CH}_4} K_{\text{H,CH}_4} p_{\text{CH}_4}) \quad (2.21)$$

$$r_{\text{T},3} = k_{\text{L}}a(S_{\text{CO}_2} - K_{\text{H,CO}_2} p_{\text{CO}_2}) \quad (2.22)$$

Dabei ist $k_{\text{L}}a$ der spezifische Stoffübergangskoeffizient, der für alle Komponenten gleich angenommen wird, und $K_{\text{H},i}$ die Henry-Konstante des betreffenden Stoffes. Im Fall des Wasserstoffs und des Methans müssen die unterschiedlichen Einheiten der Konzentrationen durch den Faktor $M_{\text{COD},i}$ berücksichtigt werden. Er steht für den COD je Stoffmenge der jeweiligen Komponente ($[M_{\text{COD},i}] = \frac{\text{kgCOD}}{\text{kmol}}$).

Tabelle 2.7: Kinetische Gleichungen für die Reaktionsraten r der biochemischen Prozesse.

Prozess j	Rate r_j
1 Desintegration	$k_{\text{dis}} X_C$
2 Hydrolyse von Kohlenhydraten	$k_{\text{hyd,Ch}} X_{\text{Ch}}$
3 Hydrolyse von Proteinen	$k_{\text{hyd,Pr}} X_{\text{Pr}}$
4 Hydrolyse von Lipiden	$k_{\text{hyd,Li}} X_{\text{Li}}$
5 Abbau von Einfachzucker	$k_{\text{m,Su}} \frac{S_{\text{Su}}}{K_{\text{S,Su}} + S_{\text{Su}}} X_{\text{dSu}} \cdot I_{\text{pH},5} \cdot I_{\text{IN},\text{lim},5}$
6 Abbau von Aminosäuren	$k_{\text{m,Aa}} \frac{S_{\text{Aa}}}{K_{\text{S,Aa}} + S_{\text{Aa}}} X_{\text{dAa}} \cdot I_{\text{pH},6} \cdot I_{\text{IN},\text{lim},6}$
7 Abbau von langkettigen Fettsäuren	$k_{\text{m,Fa}} \frac{S_{\text{Fa}}}{K_{\text{S,Fa}} + S_{\text{Fa}}} X_{\text{dFa}} \cdot I_{\text{pH},7} \cdot I_{\text{IN},\text{lim},7} \cdot I_{\text{H2},7}$
8 Abbau von Valerat	$k_{\text{m,C4}} \frac{S_{\text{Va}}}{K_{\text{S,C4}} + S_{\text{Va}}} X_{\text{dC4}} \cdot I_{\text{pH},8} \cdot I_{\text{IN},\text{lim},8} \cdot I_{\text{H2},8} \cdot I_{\text{Bu}}$
9 Abbau von Butyrat	$k_{\text{m,C4}} \frac{S_{\text{Bu}}}{K_{\text{S,C4}} + S_{\text{Bu}}} X_{\text{dC4}} \cdot I_{\text{pH},9} \cdot I_{\text{IN},\text{lim},9} \cdot I_{\text{H2},9} \cdot I_{\text{Va}}$
10 Abbau von Propionat	$k_{\text{m,Pro}} \frac{S_{\text{Pro}}}{K_{\text{S,Pro}} + S_{\text{Pro}}} X_{\text{dPro}} \cdot I_{\text{pH},10} \cdot I_{\text{IN},\text{lim},10} \cdot I_{\text{H2},10}$
11 Abbau von Acetat	$k_{\text{m,Ac}} \frac{S_{\text{Ac}}}{K_{\text{S,Ac}} + S_{\text{Ac}}} X_{\text{dAc}} \cdot I_{\text{pH},11} \cdot I_{\text{IN},\text{lim},11} \cdot I_{\text{NH3},11}$
12 Abbau von Wasserstoff	$k_{\text{m,H2}} \frac{S_{\text{H2}}}{K_{\text{S,H2}} + S_{\text{H2}}} X_{\text{dH2}} \cdot I_{\text{pH},12} \cdot I_{\text{IN},\text{lim},12}$
13 Absterben von dSu	$k_{\text{dec,dSu}} X_{\text{dSu}}$
14 Absterben von dAa	$k_{\text{dec,dAa}} X_{\text{dAa}}$
15 Absterben von dFa	$k_{\text{dec,dFa}} X_{\text{dFa}}$
16 Absterben von dC4	$k_{\text{dec,dC4}} X_{\text{dC4}}$
17 Absterben von dPro	$k_{\text{dec,dPro}} X_{\text{dPro}}$
18 Absterben von dAc	$k_{\text{dec,dAc}} X_{\text{dAc}}$
19 Absterben von dH2	$k_{\text{dec,dH2}} X_{\text{dH2}}$

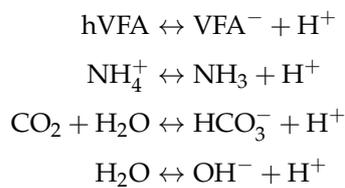
Gleichgewichtsbeziehungen

Die in den biochemischen Prozessen erzeugten Säuren liegen, je nach pH-Wert der Flüssigkeit, entweder als Säure oder dissoziiert in Form des Säurerestes vor. Die zuvor definierten Materialbilanzen (2.5) umfassen beide Zustände der Substanzen (vgl. Tabelle 2.2). Da in den kinetischen Beziehungen teilweise die jeweiligen Konzentrationen im Einzelnen verwendet werden, sind weitere Zusammenhänge zur Beschreibung notwendig. Dies ist zum einen eine Beziehung zur Beschreibung des chemischen Gleichgewichts der Säure-Base-Reaktionen und zum anderen die Gesamtbilanz der einzelnen Komponenten.

Tabelle 2.8: Einträge der stöchiometrischen Matrix ν_T der Phasenübergänge.

Element $i \rightarrow$	20	21	22	...	27	28	29
Prozess $j \downarrow$	S_{H_2}	S_{CH_4}	S_{IC}		p_{H_2}	p_{CH_4}	p_{CO_2}
1 H ₂ -Übergang	-1				$\frac{1}{M_{COD,H_2}}$		
2 CH ₄ -Übergang		-1				$\frac{1}{M_{COD,CH_4}}$	
3 CO ₂ -Übergang			-1				1

In ADM1 werden die folgenden Säure-Base-Reaktionen berücksichtigt.



Darin steht hVFA für die flüchtigen organischen Säuren (engl.: *volatile fatty acid*) und VFA^- für deren dissoziierten Säurerest. Diese Reaktion wird für Valeriansäure bzw. Valerat (hVa, Va^-), Buttersäure bzw. Butyrat (hBu, Bu^-), Propionsäure bzw. Propionsäure (hPro, Pro^-) und Essigsäure bzw. Acetat (hAc, Ac^-) berücksichtigt.

Die Konzentrationen dieser Säuren und Säurereste werden unter Annahme des chemischen Gleichgewichts mithilfe des Massenwirkungsgesetzes bestimmt.

$$0 = \frac{S_{\text{VFA}^-} \cdot S_{\text{H}^+}}{S_{\text{hVFA}}} - K_{a,\text{VFA}} \quad (2.23)$$

$$(\text{hVFA}, \text{VFA}^-) = \{(\text{hVa}, \text{Va}^-), (\text{hBu}, \text{Bu}^-), (\text{hPro}, \text{Pro}^-), (\text{hAc}, \text{Ac}^-)\}$$

$$0 = \frac{S_{\text{NH}_3} \cdot S_{\text{H}^+}}{S_{\text{NH}_4^+}} - K_{a,\text{NH}_4} \quad (2.24)$$

$$0 = \frac{S_{\text{HCO}_3^-} \cdot S_{\text{H}^+}}{S_{\text{CO}_2}} - K_{a,\text{CO}_2} \quad (2.25)$$

$$0 = S_{\text{OH}^-} \cdot S_{\text{H}^+} - K_w \quad (2.26)$$

Darin sind $K_{a,j}$ die Säurekonstanten der zugehörigen Säure-Base-Reaktionen und K_w das Ionenprodukt des Wassers, wobei von einem Überschuss des Wassers ausgegangen wird.

Zusätzlich gilt folgender stöchiometrischer Zusammenhang für die bilanzierten Gesamtkonzentrationen und die einzelnen Konzentrationen der Säuren und Säurereste.

$$0 = S_{\text{VFA}} - S_{\text{hVFA}} - S_{\text{VFA}^-} \quad (2.27)$$

$$\text{mit } (\text{VFA}, \text{hVFA}, \text{VFA}^-) = \{(\text{Va}, \text{hVa}, \text{Va}^-), (\text{Bu}, \text{hBu}, \text{Bu}^-), \dots \\ \dots (\text{Pro}, \text{hPro}, \text{Pro}^-), (\text{Ac}, \text{hAc}, \text{Ac}^-)\}$$

$$0 = S_{\text{IN}} - S_{\text{NH}_3} - S_{\text{NH}_4^+} \quad (2.28)$$

$$0 = S_{\text{IC}} - S_{\text{CO}_2} - S_{\text{HCO}_3^-} \quad (2.29)$$

Die Gleichungen (2.23)–(2.29) sind somit die Bestimmungsgleichungen für die Konzentration der Säuren und Säurereste.

Schließlich wird die Protonenkonzentration S_{H^+} mithilfe einer Ladungsbilanz bestimmt. Für diese wird Elektroneutralität angenommen, sodass sich die Summe der Ladungen der positiv und negativ geladenen Ionen zu null ergibt.

$$0 = S_{\text{Cat}} + S_{\text{NH}_4^+} + S_{\text{H}^+} \dots \\ \dots - S_{\text{HCO}_3^-} - \frac{S_{\text{Ac}^-}}{M_{\text{COD,Ac}}} - \frac{S_{\text{Pro}^-}}{M_{\text{COD,Pro}}} - \frac{S_{\text{Bu}^-}}{M_{\text{COD,Bu}}} - \frac{S_{\text{Va}^-}}{M_{\text{COD,Va}}} - S_{\text{OH}^-} - S_{\text{An}} \quad (2.30)$$

In der Gleichung werden auch anorganische Kationen und Anionen berücksichtigt, wie z. B. Na^+ und Cl^- , welche mit der Zugabe von starken Säuren oder Basen in das System eingebracht werden können. Sie werden durch entsprechende Materialbilanzen als inerte Stoffe berücksichtigt (vgl. Tabelle 2.2).

Aus der Protonenkonzentration wird auch der pH-Wert berechnet.

$$\text{pH} = -\log_{10}(S_{\text{H}^+}) \quad (2.31)$$

Zusammenfassende Kommentare zum Modell: Annahmen und Kritik

Insgesamt besteht das Modell aus 29 dynamischen Bilanzgleichungen und 14 algebraischen Beziehungen des Säure-Base-Systems. Dabei werden 19 biochemische Prozesse berücksichtigt. Die Annahmen und Vereinfachungen, die an den verschiedenen Stellen implizit oder explizit getroffen wurden, werden an dieser Stelle noch einmal zusammengefasst.

- Die biochemischen Abbaupfade werden für das Modell vereinfacht (vgl. Abbildung 2.3) und nur einzelne repräsentative mikrobielle Gruppen und Zwischenprodukte berücksichtigt.

- Die zugehörigen kinetischen Parameter werden repräsentativ für die jeweiligen mikrobiellen Gruppen gewählt.
- Bezüglich der mikrobiellen Gemeinschaft werden Veränderungen innerhalb zusammengefasster mikrobieller Gruppen, z. B. durch Adaption an veränderte Verhältnisse, nicht berücksichtigt. Aus diesem Grund ist die Parametrierung bei der Abbildung des Betriebs besonders wichtig und muss ggf. regelmäßig aktualisiert werden.
- Es wird angenommen, dass sich die Säure-Base-Reaktionen im Gleichgewicht befinden, da sie um Größenordnungen schneller ablaufen als die biochemischen Abbauprozesse.
- In der flüssigen Phase wird Elektroneutralität angenommen.
- Bei der Formulierung der Materialbilanzen wird der Reaktor als ideal durchmischt angenommen.
- Es wird angenommen, dass die Reaktionen in wässriger Phase ablaufen, sodass die Volumenänderung durch den Abbau vernachlässigt werden kann.
- Das Modell ist isotherm formuliert und der Einfluss von Temperaturänderungen wird nicht berücksichtigt. Es werden lediglich für unterschiedliche Temperaturbereiche geeignete Parameterwerte empfohlen.

Das Modell ADM1 wurde seit der Einführung im Jahr 2002 in zahlreichen Arbeiten zur Beschreibung des Verhaltens von Biogasanlagen mit unterschiedlichen Substraten erfolgreich verwendet. Dazu zählen (i) Substrate aus dem Bereich der Abwasserbehandlung, wie Klärschlamm, Schwarzwasser und industrielle Abwässer (Blumensaat und Keller, 2005; Feng *et al.*, 2006), (ii) Abfall und Reststoffe, beispielsweise aus der Tierhaltung oder der Industrie (Galí *et al.*, 2009; Astals *et al.*, 2011), und (iii) Energiepflanzen, wie Gras-, Mais- oder Roggensilage sowie Rapsöl (Koch *et al.*, 2010; Wichern *et al.*, 2008). Auch die Ko-Vergärung von mehreren der genannten Substrate konnte mit dem Modell beschrieben werden (Lübken *et al.*, 2007).

Jedoch offenbarten verschiedene Anwendungen auch Schwachstellen und Verbesserungspotentiale. Die geäußerten Kritikpunkte werden im Folgenden kurz zusammengefasst.

- Das Modell umfasst eine große Anzahl Parameter, die zum Teil eng verkoppelt oder voneinander abhängig sind (Batstone *et al.*, 2006). Meist werden lediglich einzelne Parameter angepasst, sodass ihre eigentliche biochemische Bedeutung verloren geht und das Modell nur in begrenztem Bereich anwendbar ist.
- Die Verwendung des COD als Konzentrationsmaß resultiert aus der Beschreibung von aeroben Systemen, führt jedoch in der Anwendung auf anaerobe Ver-

gärung, in der die Produktbildung im Fokus steht, zu Ungenauigkeiten (Kleerebezem und van Loosdrecht, 2006).

- Die Stickstoff- und Kohlenstoffbilanzen sind nicht geschlossen, da angenommen wird, dass abgestorbene mikrobielle Biomasse in das Substratgemisch übergeht. Die Stickstoff- und Kohlenstoffanteile dieser Stoffe unterscheiden sich jedoch (u.a. in Lauwers *et al.* (2013)).
- Die Annahme von festgelegten und konstanten stöchiometrischen Beziehungen des Abbaus von Glucose ist nicht realistisch, da diese vom Redox-Zustand der Substrate abhängt. Rodriguez *et al.* (2006) schlagen unter Berücksichtigung thermodynamischer Zusammenhänge eine alternative Formulierung vor.
- Die vorgeschlagene Beschreibung von Systemen mit erhöhter Feststoffverweilzeit kann zu unrealistisch hohen Konzentrationen der mikrobiellen Biomasse führen. Nach Kleerebezem und van Loosdrecht (2006) ist in diesen Systemen die Annahme einer maximalen und festgelegten Konzentration der mikrobiellen Biomasse vorzuziehen.

Neben diesen generellen Kritikpunkten werden auch Änderungen an verschiedenen kinetischen Ansätzen vorgeschlagen, wie z. B. der Hydrolyse (Ramirez *et al.*, 2009), des Abbaus der langkettigen Fettsäuren (Palatsi *et al.*, 2010) oder der Wasserstoffhemmung (Kleerebezem und van Loosdrecht, 2006).

Außerdem werden in zahlreichen Arbeiten auch verschiedene Erweiterungen des Modells empfohlen, in denen weitere Stoffe und damit korrespondierende Prozesse berücksichtigt werden. Es wurden folgende Stoffe eingeführt: (i) verschiedenartige Substrate, (ii) anorganische Stoffe, wie Nitrat, Phosphor, Schwefel und metallische Ionen, die zu Fällungsreaktionen führen, sowie (iii) weitere organische Verbindungen, die im Abbauprozess gebildet werden, wie z. B. Lactat, Ethanol und aromatische Verbindungen, die zu Geruchsentwicklung führen können (Lauwers *et al.* (2013)).

Insgesamt wurde das Modell also vielfach eingesetzt und in unterschiedlichen Formulierungen verwendet. Da das Modell als Grundlage für weitere problemspezifische Modelle entwickelt wurde, waren die zahlreichen Erweiterungen wünschenswert und widersprechen nicht dem Nutzen der Basisformulierung. Zu den generellen Kritikpunkten bezüglich der Modellformulierung nahmen Batstone *et al.* (2006) Stellung und zeigten, dass diese in vielen Fällen nur einen geringen Einfluss haben, jedoch ggf. geeignete Veränderungen vorzunehmen sind.

In der vorliegenden Arbeit wird das Modell ADM1 in der ursprünglichen Formulierung verwendet, um so die Vergleichbarkeit und Übertragbarkeit zu gewährleisten. Ferner steht in den zu diskutierenden Analysen das Aufzeigen prinzipieller Einflüsse, Wechselwirkungen und Potentiale verschiedener Anwendungen im Mit-

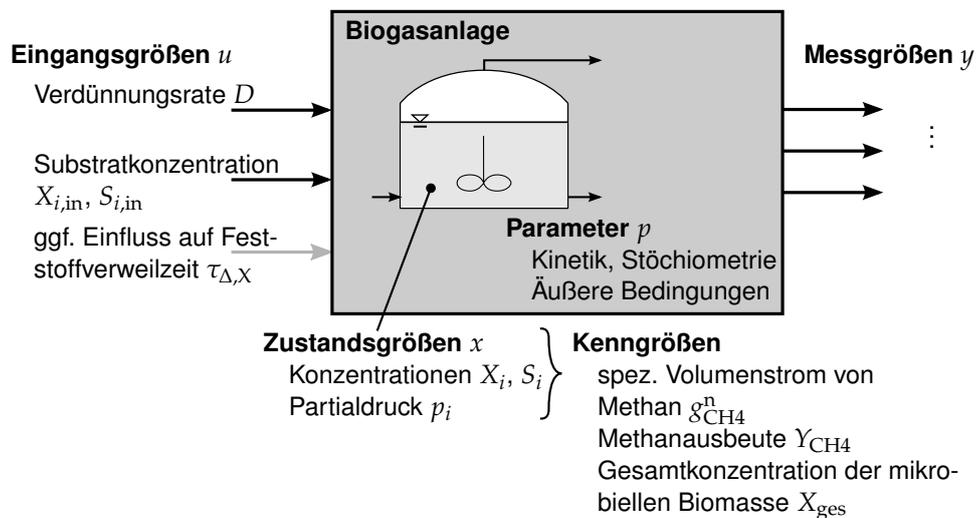


Abbildung 2.5: Übersicht des analysierten Systems, berücksichtigte Eingangsgrößen, Zustandsgrößen, Parameter und Kenngrößen. Die Messgrößen werden in Kapitel 4 eingeführt.

telpunkt. Die exakte quantitative Vorhersage bestimmter Betriebszustände ist dabei von untergeordneter Bedeutung. Insofern stellt die Verwendung von ADM1 einen geeigneten Ansatz dar.

2.2.2 Parameter, Eingangsgrößen und Kenngrößen

Neben den zuvor definierten Modellgleichungen müssen für die Simulationen Parameter und Eingangsgrößen des Modells festgelegt werden. Diese Kategorien sind in der Systemskizze in Abbildung 2.5 dargestellt. Zusätzlich geben Messgrößen Aufschluss über den Systemzustand. Auf diese wird hier noch nicht eingegangen, da sie in Kapitel 4 im Rahmen der dynamischen Betriebsführung im Detail diskutiert werden. Aus den Zustandsgrößen des Modells werden zur Beurteilung eines Betriebspunktes Kenngrößen definiert, auf die im Verlauf der Arbeit an verschiedenen Stellen zurückgegriffen wird.

Parameter

Die Auswahl geeigneter Parameter beeinflusst die Ergebnisse der Simulation. So ist die Parametrierung des Modells für die exakte Vorhersage des Betriebsverhaltens einer Biogasanlage besonders wichtig. In den folgenden Analysen besteht das Ziel im Aufzeigen prinzipieller Zusammenhänge und qualitativer Trends, sodass die Ergebnisse auch auf Systeme mit anderen Substraten und Betriebsbedingungen übertragbar sind.

Tabelle 2.9: Physikalische und geometrische Parameter des Biogasreaktors, die für die Simulationsstudien verwendet werden.

Volumen der flüssigen Phase	V_{liq}	1000 m ³
Volumen des Gasraums	V_{gas}	300 m ³
Betriebstemperatur	T_{R}	308,15 K
Umgebungsdruck	P_{atm}	1,013 bar

Die in diesem Kapitel folgenden Voruntersuchungen wurden mit dem Parametersatz für die kinetischen und stöchiometrischen Parameter, die in Batstone *et al.* (2002) als Referenz vorgeschlagen sind, durchgeführt. Dieser wurde vornehmlich für die Abwasserbehandlung erstellt. Die weiteren Analysen basieren auf einem Parametersatz, der für Maissilage als Substrat bestimmt wurde. Dieses Substrat ist im Kontext der energetischen Verwertung von Biomasse relevant und wird aus diesem Grund exemplarisch verwendet. Alle Simulationsparameter sind für beide Fälle im Anhang in den Tabellen A.1–A.3 zusammengefasst.

Des Weiteren müssen physikalische und geometrische Parameter des Reaktors und dessen Betrieb festgelegt werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Parameter sind in Tabelle 2.9 aufgelistet. Sie entsprechen typischen Werten in großskaligen Biogasanlagen.

Eingangsgrößen

Eingangsgrößen müssen beim Betrieb oder bei der Auslegung von Biogasanlagen festgelegt werden. Durch diese lässt sich der Betriebspunkt der Anlage beeinflussen. Eine wichtige Größe ist der Substratvolumenstrom q , also die Menge des Substrats, die dem Reaktor kontinuierlich zugeführt wird. Welchen Einfluss eine Veränderung dieser Größe hat, hängt auch vom Volumen der flüssigen Phase V_{liq} ab. Aus diesem Grund wird im Folgenden der zugeführte Volumenstrom auf das Flüssigkeitsvolumen bezogen. Diese spezifische Größe ist in der Mikrobiologie üblich und wird Verdünnungsrate D genannt.

$$D = \frac{q}{V_{\text{liq}}} \quad (2.32)$$

Der Kehrwert der Verdünnungsrate ist die hydrodynamische Verweilzeit τ (engl.: *hydraulic retention time*, HRT). Dies ist ebenfalls eine gängige Größe für den Betrieb von Biogasanlagen.

$$\tau = D^{-1} = \frac{V_{\text{liq}}}{q} \quad (2.33)$$

Bei dem Einsatz moderner Biogasanlagen kann je nach Technologie die Verweilzeit der Feststoffe τ_X (engl.: *solid retention time*, SRT) im Vergleich zur Flüssigkeit vergrößert werden. Dies bietet den Vorteil, dass die mikrobielle Biomasse länger im System verbleibt und so zu einem höheren Abbaugrad beitragen kann. Diese Größe ist wie folgt definiert.

$$\tau_X = \frac{X_i \cdot V_{\text{liq}}}{X_{i,\text{out}} \cdot q} \quad (2.34)$$

Die Feststoffverweilzeit kann jedoch nicht frei gewählt werden, sondern hängt von der Bauform, den Betriebsbedingungen und dem Substrat ab und stellt sich durch die Bildung von Biofilmen auf Partikeln ein. Dieser Aspekt wird im Rahmen der Analyse verschiedener Reaktorkonfigurationen (Kapitel 3) näher erläutert. Vereinfachend wird in ADM1 angenommen, dass die Differenz zwischen hydrodynamischer und Feststoffverweilzeit eines Reaktors konstant ist.

$$\tau_{\Delta,X} = \tau_X - \tau \quad (2.35)$$

Durch diese Größe $\tau_{\Delta,X}$ wird mit Gleichungen (2.33)–(2.35) in der Materialbilanz (2.4) die Konzentration am Austritt des Reaktors $X_{i,\text{out}}$ bestimmt. Falls nicht anders erwähnt, wird im Folgenden die Differenz $\tau_{\Delta,X}$ zu null angenommen, sodass $X_{i,\text{out}} = X_i$ gilt.

Weitere Eingangsgrößen sind die Konzentration und die Zusammensetzung des Substrates $S_{i,\text{in}}$ und $X_{i,\text{in}}$. Diese können in realen Anwendungen nur in gewissen Grenzen eingestellt werden. So kann die Konzentration lediglich durch Verdünnung reduziert und die Zusammensetzung je nach Anlage durch Veränderung des Substratgemischs beeinflusst werden. Aus diesem Grund wird der Einfluss dieser Größen ausschließlich im Rahmen der Voruntersuchung angesprochen und in den weiteren Analysen nicht untersucht.

Die verwendeten Substratzusammensetzungen für die folgende Voruntersuchung mit Abwasser sowie für die weiteren Analysen in Kapitel 3–5 mit Maissilage als Substrat sind in Tabelle 2.10 angegeben. Die Konzentrationen der nicht aufgeführten Komponenten werden zu null angenommen.

Kenngößen

Um das Betriebsverhalten des Biogasreaktors einheitlich bewerten zu können, ohne alle Zustandsgrößen einzeln zu betrachten, eignen sich integrale Kenngößen. Sie werden in den folgenden Analysen an verschiedenen Stellen herangezogen.

Der Volumenstrom des Methans, der das System kontinuierlich verlässt, ist eine wichtige Kenngröße bei der Beurteilung von Biogasreaktoren. Im Folgenden wird

Tabelle 2.10: Parameter der Substratzusammensetzung der Simulationsstudien, nicht aufgeführte Substanzen sind im Zulauf nicht vorhanden.

Komponente	Parameter	Werte in		Einheit
		Kap. 2 Abwasser	Kap. 3–5 Maissilage aus Wichern <i>et al.</i> (2008)	
Substratgemisch	$X_{C,in}$	50	380	kgCOD m^{-3}
Essigsäure	$S_{Ac,in}$	0	5	kgCOD m^{-3}
Anorganischer Stickstoff	$S_{IN,in}$	0	0,045	kmol m^{-3}

diese Größe bei Standardbedingungen ($T^n = 273,15 \text{ K}$ und $P^n = 1 \text{ bar}$) angegeben. Zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit wird sie außerdem auf das Flüssigkeitsvolumen des Reaktors bezogen.

$$g_{\text{CH}_4}^n = \frac{q_{\text{gas}} p_{\text{CH}_4}}{V_{\text{liq}} P^n} \cdot \frac{T^n}{T_R} \quad (2.36)$$

An einigen Stellen der folgenden Analysen wird zusätzlich auch der spezifische Volumenstrom des produzierten Biogases g_{gas}^n herangezogen. Dieser wird analog zu $g_{\text{CH}_4}^n$ definiert, umfasst jedoch alle Komponenten, die das System in der Gasphase verlassen.

Die Methanausbeute Y_{CH_4} beschreibt, welcher Anteil des zugeführten Substrates in Methan umgesetzt wird und ist damit ein Gütemaß für die Substratausnutzung. Sie stellt somit gerade bei kostenintensiven Substraten eine wichtige Kenngröße dar.

$$Y_{\text{CH}_4} = \frac{\frac{q_{\text{gas}} p_{\text{CH}_4}}{RT_R} M_{\text{COD,CH}_4}}{(\sum_{i,\text{COD}} X_{i,\text{in}} + \sum_{i,\text{COD}} S_{i,\text{in}}) \cdot q} \quad (2.37)$$

Der Zähler beschreibt dabei den Stoffmengenstrom des erzeugten Methans und der Nenner die kontinuierlich zugeführten, abbaubaren Substanzen. Bei der Bestimmung ist zu beachten, dass als Substrat lediglich die Stoffanteile im Eingangstrom betrachtet werden, die in kgCOD angegeben und damit abbaubar sind. Die Methanausbeute bezieht sich somit auf kgCOD des erzeugten Methans je kgCOD des zugeführten Substrats.

Die dritte Kenngröße, die herangezogen wird, ist die Konzentration der im System vorhandenen mikrobiellen Biomasse X_{ges} . Sie ist kennzeichnend für die Fähigkeit des Reaktors Substrat abzubauen.

$$X_{\text{ges}} = \sum_{i=6}^{12} X_i \quad (2.38)$$

Jedoch ist dabei zu berücksichtigen, dass auch die genaue Zusammensetzung wichtig ist. So kann ein Reaktor mit unausgeglichener mikrobieller Gemeinschaft das Substrat nicht abbauen. Deshalb wird bei Verwendung dieser Kenngröße auch die Zusammensetzung erläutert.

Das formulierte mathematische Modell wurde zur Durchführung der vorliegenden Arbeit in Matlab implementiert und wird dort mit dem Integrator ode15s numerisch gelöst, da sich dieser für Differential-Algebra-Systeme eignet. Die Implementierung wurde eingehend getestet und mithilfe des Benchmarks von Rosen und Jeppsson (2006) geprüft.

2.3 Voruntersuchungen zur Verwendung des Modells

Im Umgang mit komplexen Modellen dieser Art ist es hilfreich, das prinzipielle Verhalten zu kennen, um so die errechneten Ergebnisse richtig einschätzen zu können. Ein wichtiger Aspekt dabei ist das stationäre Betriebsverhalten bei konstanten Eingangsgrößen u_s . Allgemein lässt sich dieses durch Gleichung (2.39) formulieren.

$$\frac{dx_s}{dt} = f(x_s, u_s) = 0 \quad (2.39)$$

Dabei ist x_s der Vektor der stationären Zustandsgrößen des Systems.

Es ist bekannt, dass biologische Modelle der diskutierten Form für einen festen Satz an Eingangsgrößen mehrere unterschiedliche stationäre Lösungen aufweisen können (z. B. Bailey und Ollis (1986) oder Bequette (1998)). Einführend soll das im Folgenden anhand eines einfachen biologischen Modells mit zwei Zuständen kurz analytisch gezeigt werden. Dieses Beispiel wird auch in den genannten Lehrbüchern diskutiert.

Diesen Beobachtungen folgend liegt es nahe, dass auch das weitaus komplexere Modell ADM1 qualitativ ähnliches Verhalten zeigt, und dass wegen der nichtlinearen Reaktionskinetiken noch weitere Effekte zu Tage treten können. Aus diesem Grund wird anschließend das stationäre Verhalten von ADM1 diskutiert. Die Ergebnisse stellen auch für die weitere Verwendung des Modells eine wichtige Grundlage dar.

2.3.1 Einführendes Beispiel

Ein einfaches Beispiel für ein biologisches Modell lässt sich durch zwei Bilanzgleichungen für die Konzentrationen eines Substrates S und der mikrobiellen Biomasse X beschreiben.

$$\frac{dS}{dt} = D(S_{\text{in}} - S) - r \quad (2.40)$$

$$\frac{dX}{dt} = -DX + Y \cdot r \quad (2.41)$$

Darin sind die Verdünnungsrate D und die Eingangskonzentration des Substrates S_{in} die Eingangsgrößen u des Systems, durch die das Betriebsverhalten beeinflusst werden kann. In diesem einfachen Fall wird davon ausgegangen, dass das Substrat steril ist und somit keine mikrobielle Biomasse enthält. Des Weiteren ist in Gleichung (2.41) die Größe Y der Ausbeutefaktor der Reaktion bezüglich der mikrobiellen Biomasse, er ist vergleichbar mit dem stöchiometrischen Faktor einer chemischen Reaktion. Die Größe r beschreibt die Reaktionsrate, in diesem Fall die Rate des biochemischen Substratabbaus. Typischerweise, wie auch in ADM1, wird diese durch eine Monod-Kinetik (Gleichung (2.42)) beschrieben.

$$r = \underbrace{\frac{k_m S}{k_S + S}}_{\mu(S)} \cdot X \quad (2.42)$$

Darin ist k_m die Monodkonstante und k_S die Sättigungskonstante. Die Modellparameter Y , k_m und k_S hängen von den betrachteten mikrobiellen Organismen und dem Substrat ab.

Nach Gleichung (2.39) lassen sich die stationären Lösungen des Modells bestimmen. Eine Lösung ist durch folgende Gleichungen gegeben.

$$S_{s,1} = \frac{\frac{D}{Y} k_S}{k_m - \frac{D}{Y}} \quad X_{s,1} = S_{\text{in}} - \frac{\frac{D}{Y} k_S}{k_m - \frac{D}{Y}} \quad (2.43)$$

Aufgrund der selbstverstärkenden Struktur des Wachstumsterms (Gleichung (2.42)) existiert eine zweite stationäre Lösung.

$$S_{s,2} = S_{\text{in}} \quad X_{s,2} = 0 \quad (2.44)$$

Diesen Gleichungen folgend kann die Lage der Lösungen durch die Eingangsgrößen beeinflusst werden, nämlich durch die Verdünnungsrate D und die Eingangskonzentration des Substrates S_{in} . Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 2.6 (a) und (b) für

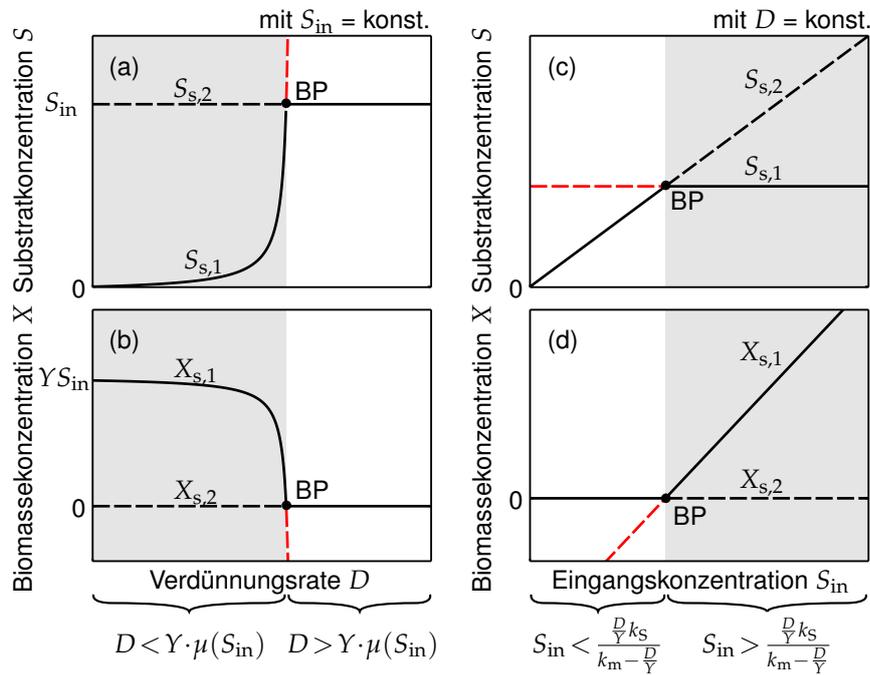


Abbildung 2.6: Stationäre Lösungen des Beispielsystems entsprechend Gleichungen (2.43) und (2.44). (a)+(b) Abhängigkeit der Verdünnungsrate D , (c)+(d) Abhängigkeit der Eingangskonzentration S_{in} . (a)+(c) Substratkonzentration S , (b)+(d) Konzentration der mikrobiellen Biomasse X . Stabile Lösungen (durchgezogen), instabile Lösungen (gestrichelt), physikalisch nicht möglich (rot), transkritischer Bifurkationspunkt (BP).

die Verdünnungsrate und in (c) und (d) für die Eingangskonzentration dargestellt, wobei jeweils die Substratkonzentration S und die Konzentration der Biomasse X im Reaktor aufgetragen sind.

Nur bei der ersten Lösung ($S_{s,1}$ und $X_{s,1}$) ist die mikrobielle Biomasse vorhanden. Sie stellt damit eine erwünschte Lösung dar, da das Substrat zum Produkt umgesetzt werden kann. Allerdings liefert die zugehörige Gleichung nur in einem begrenzten Bereich von Eingangsgrößen physikalisch sinnvolle Lösungen. Dies folgt aus Gleichungen (2.43) mit der Bedingung, dass die Konzentrationen der mikrobiellen Biomasse sowie die des Substrates positiv sind.

$$D < Y \cdot k_m \quad (2.45)$$

$$S_{in} \geq \frac{\frac{D}{Y} k_S}{k_m - \frac{D}{Y}}$$

$$\Leftrightarrow D < Y \cdot \frac{k_m S_{in}}{k_S + S_{in}} = Y \cdot \mu(S_{in}) \quad (2.46)$$

Der Bereich, der diese Bedingungen erfüllt, ist in Abbildung 2.6 dunkelgrau eingefärbt. Außerdem sind die physikalisch nicht sinnvollen Lösungen des Modells mit negativen Konzentrationen rot dargestellt.

Ein weiterer, zu untersuchender Aspekt ist der Stabilitätscharakter dieser Lösungen. Ist eine Lösung stabil, so stellt sie sich nach einer Störung der Zustandsgrößen wieder ein, ohne dass die Eingangsgrößen verändert werden müssen. Die Unterscheidung in stabile und instabile Lösungen lässt sich unter bestimmten Bedingungen mithilfe der Eigenwerte der Jacobi-Matrix des Problems lokal durchführen (Hartman-Grobman-Theorem). Für das vorliegende, einfache Beispiel ist diese Untersuchung auch analytisch möglich. Das Ergebnis zeigt Abbildung 2.6, wobei stabile Lösungen mit einer durchgezogenen Linie und instabile mit einer gestrichelten dargestellt sind.

Es ist zu erkennen, dass in dem Bereich, in dem die gewünschte Lösung $S_{s,1}$ und $X_{s,1}$ existiert, diese auch stabil ist, sodass sich der gewünschte stationäre Punkt auch nach kleinen Störungen wieder einstellt.

Ändert sich der Stabilitätscharakter einer Lösung oder die Anzahl der Lösungen durch die Variation von Eingangsgrößen, so wird dies als Bifurkation bezeichnet (z. B. Bequette (1998)). Im vorliegenden Beispiel tritt bei $D = \mu(S_{in})$ eine transkritische Bifurkation auf, bei der die Anzahl der Lösungen erhalten bleibt, während die instabile Lösung stabil und die stabile instabil wird (vgl. Abbildung 2.6). Bezeichnet wird dies im Folgenden durch BP (engl.: *break point*, Verzweigungspunkt).

2.3.2 Analyse des stationären Verhaltens von ADM1

Bei dem einfachen System treten zwei stationäre Lösungen auf, deren Stabilität sich in Abhängigkeit der Eingangsgrößen verändert, sodass auch das Auftreten eines Bifurkationspunktes gezeigt werden konnte. Werden in einem System mehrere mikrobielle Spezies berücksichtigt, die durch Produkte und Edukte oder auch durch andere Wechselwirkungen in Interaktion stehen, können weitere nichtlineare Effekte auftreten und so zu nicht intuitiv erklärbarem Verhalten führen.

Auch anhand von Modellen, die die Prozesse in Biogasanlagen beschreiben, wurde in verschiedenen Studien dieses Phänomen beobachtet und zur Betriebsführung genutzt (Shen *et al.*, 2007; Rincon *et al.*, 2009; Volcke *et al.*, 2010). In diesen Studien wurden jedoch stark vereinfachte Modelle mit wenigen Zuständen betrachtet. Welche dieser Effekte im verwendeten Modell ADM1 auftreten, wurde erstmals im Rahmen einer eigenen Arbeit (Bornhöft *et al.*, 2013) untersucht. Die Ergebnisse werden an dieser Stelle auszugsweise gezeigt. Auf Grund der Größe und der Komplexität des Modells ist diese Untersuchung analytisch nicht in handhabbarem Aufwand mög-

lich, stattdessen wurde auf numerische Werkzeuge zurückgegriffen (Matlab mit der Toolbox Matcont (Dhooge *et al.*, 2003)).

In den folgenden Abschnitten werden zunächst der Einfluss der Verdünnungsrate auf die stationären Betriebspunkte und anschließend jener der Substratkonzentration diskutiert. Im letzten Abschnitt werden dann die Mechanismen für das beobachtete Verhalten erläutert.

Einfluss der Verdünnungsrate

Als wichtiger Betriebsparameter gilt auch in diesem Modell die Verdünnungsrate (vgl. Abbildung 2.5). Sie wird analog zum vorherigen Beispiel analysiert. Da im Modell ADM1 insgesamt 43 dynamische und algebraische Zustandsgrößen berücksichtigt werden, werden diese im Folgenden nicht vollständig dargestellt. Stattdessen werden exemplarisch zwei charakteristische Kenngrößen untersucht. Des Weiteren werden physikalisch nicht sinnvolle Lösungen mit negativen Konzentrationen nicht betrachtet.

Abbildung 2.7 (a) zeigt die Gesamtkonzentration der mikrobiellen Biomasse X_{ges} . Diese wird nach Gleichung (2.38) als Summe der Konzentrationen der einzelnen Spezies berechnet. In Abhängigkeit der Verdünnungsrate existieren bis zu zehn Lösungszweige (siehe Abbildung 2.7 (a) Zweig I–X). Die Lösungszweige unterscheiden sich in ihrem Stabilitätscharakter und der Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft. In Abbildung 2.7 (b) ist deshalb für jede Lösung durch ein Kreuz angedeutet, welche mikrobiellen Spezies bei dem jeweiligen Lösungszweig im System vorhanden sind. Des Weiteren sind die stabilen Lösungszweige grau eingefärbt.

Mit ansteigender Verdünnungsrate nimmt die Anzahl der Lösungszweige ab. So kommt es zu einem sequenziellen Auswaschen der verschiedenen mikrobiellen Spezies. Für den Betrieb von Biogasanlagen sind nur stabile Lösungszweige relevant, in diesem Fall sind das Zweig I, III, IV (teilweise) und V. Von diesen beschreibt Zweig V den Zustand, an dem alle mikrobiellen Spezies ausgewaschen sind und folglich das Substrat nicht abgebaut wird. An Lösungszweigen III und IV sind lediglich ein bzw. zwei mikrobielle Spezies vorhanden. Dies sind Aminosäure- bzw. Zucker- und Aminosäure-Abbauer. So finden in diesem Betriebszustand ausschließlich die Abbauprozesse bis zur Acidogenese und damit die Produktion von flüchtigen Fettsäuren statt. Diese werden aber nicht zu Methan abgebaut (vgl. Beschreibung des Abbauprozesses in Kapitel 2.1). Nur Zweig I weist alle Klassen der berücksichtigten Spezies auf und ist somit für die Erzeugung von Biogas relevant. Dies wird auch in Abbildung 2.7 (c) durch den erzeugten spezifischen Methanvolumenstrom $g_{\text{CH}_4}^n$ verdeutlicht. Lediglich im Fall von Zweig I und II wird in erheblichem Maße Methan

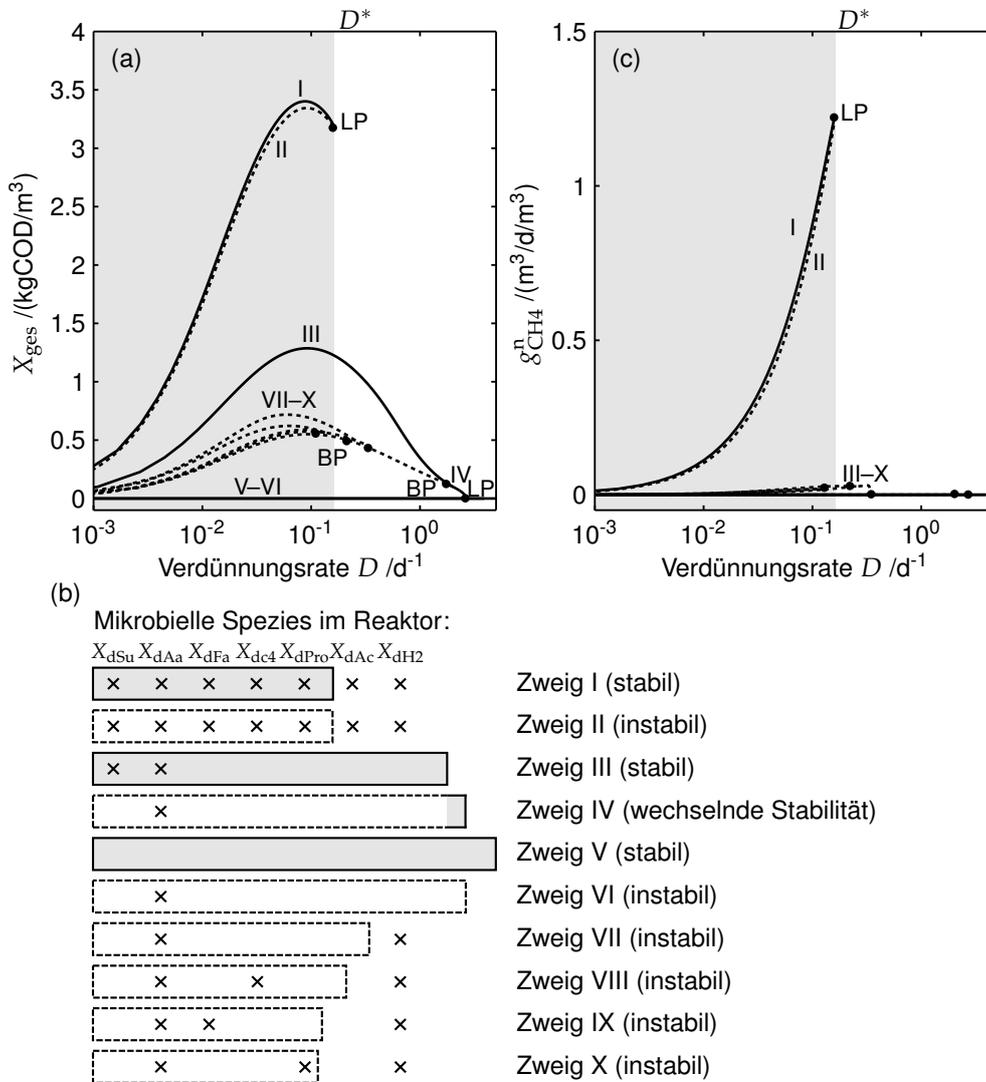


Abbildung 2.7: Stationäre Lösungen von ADM1 mit Originalparametersatz aus Batstone *et al.* (2002) in Abhängigkeit der Verdünnungsrate D . (a) Gesamtkonzentration der mikrobiellen Biomasse X_{ges} im Reaktor, (b) zugehörige mikrobielle Spezies, (c) spezifischer Methanvolumenstrom bei Standardbedingungen $g_{CH_4}^n$. Stabile Lösungen (durchgezogen), instabile Lösungen (gestrichelt), transkritische Bifurkation (BP), Sattel-Knoten-Bifurkation (LP). Der methanerzeugende Betriebsbereich ist grau eingefärbt und durch die Verdünnungsrate D^* limitiert.

erzeugt. Allerdings ist Zweig II instabil, sodass für den Betrieb ausschließlich Zweig I relevant ist.

Für diesen favorisierten Lösungszweig I steigt mit höherer Verdünnungsrate auch der erzeugte Methanvolumenstrom, jedoch gilt dies nur für einen begrenzten Betriebsbereich (graue Fläche in Abbildung 2.7 (c)). Für höhere Verdünnungsraten als D^* existiert Zweig I nicht mehr. Wird die Verdünnungsrate weiter erhöht, werden die relevanten mikrobiellen Spezies aus dem Reaktor ausgewaschen und es stellt sich ein Betriebspunkt auf Zweig III ein. Unterhalb von Zweig I ist der instabile Zweig II. Zwischen diesen beiden tritt ein Bifurkationspunkt auf. Charakterisiert durch die wechselnde Stabilität wird dieser Sattel-Knoten-Bifurkation genannt und in Abbildung 2.7 mit LP (engl.: *limit point*) gekennzeichnet. Die Mechanismen, die zu diesem Verhalten führen, werden im letzten Abschnitt dieses Kapitels diskutiert. Der Betrieb jenseits von D^* ist zu vermeiden. Daher bildet die Verdünnungsrate D^* eine Betriebsgrenze für den stationären Betrieb. Sie stellt für die Betriebsführung von Biogasanlagen eine Herausforderung dar, da die genaue Lage dieser Grenze im Allgemeinen nicht bekannt ist. Dieser Aspekt ist unter anderem Gegenstand von Kapitel 4.

Einfluss der Eingangskonzentration des Substrates auf die Betriebsgrenze D^*

In Abbildung 2.7 wurde gezeigt, dass bei einer konstanten Eingangskonzentration des Substrates ein methanerzeugender Betrieb nur bis zu einer maximalen Verdünnungsrate von D^* möglich ist. Diese Betriebsgrenze hängt auch von der Eingangskonzentration des Substrates $X_{C,in}$ ab. Diese Abhängigkeit wurde numerisch ermittelt und ist in Abbildung 2.8 gezeigt.

Für kleine Substratkonzentrationen ist auch die maximal zulässige Verdünnungsrate klein und steigt stetig mit zunehmender Substratkonzentration. Ab einer Substratkonzentration von ca. 130 kgCOD/m³ sinkt sie wieder. Der methanerzeugende, erwünschte Betriebsbereich ist in Abbildung 2.8 grau eingefärbt und gilt somit für Verdünnungsraten, die kleiner als D^* sind. Die Ergebnisse aus der vorherigen Betrachtung (Abbildung 2.7) für die relevante Lösung I kann als Schnitt in diesem Zwei-Parameter-Diagramm verstanden werden (rote Linie in Abbildung 2.8).

Limitierender Mechanismus

Abschließend sollen die Ursachen für die aufgezeigte Betriebsgrenze näher erläutert werden. Bei der Verdünnungsrate D^* tritt eine Sattel-Knoten-Bifurkation auf (vgl. Abbildung 2.7). Folglich stimmt das Verhalten qualitativ nicht mit der im einfachen

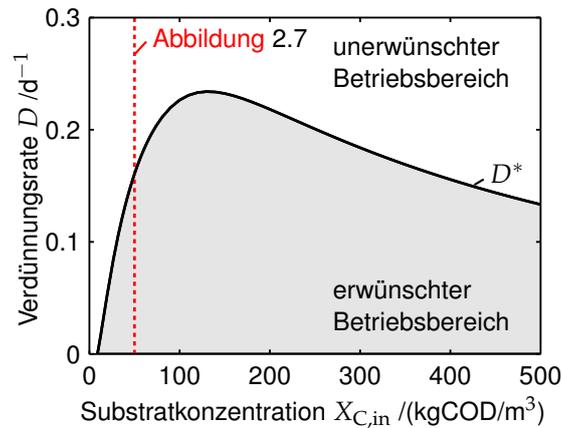


Abbildung 2.8: Betriebsgrenze D^* in Abhängigkeit der Eingangskonzentration des Substrates $X_{C,in}$. Erwünschter Betriebsbereich in grau.

Beispiel gezeigten transkritischen Bifurkation (Abbildung 2.6) überein und die Mechanismen dieser Grenzen unterscheiden sich grundsätzlich.

Als Ursache für die auftretende Sattel-Knoten-Bifurkation lässt sich ein selbstverstärkender Wirkkreislauf identifizieren, der letztlich zum Auswaschen der methanbildenden mikrobiellen Spezies führt. Er ist in Abbildung 2.9 (a) skizziert. Eine Erhöhung der Verdünnungsrate bewirkt die Akkumulation von Essigsäure. Dadurch sinkt der pH-Wert im Reaktor, was wiederum die Essigsäureabbauer hemmt. Wenn als Folge die Essigsäure nur noch in geringem Maße abgebaut wird, verstärkt sich ihre Akkumulation und der pH-Wert sinkt weiter. Dieser selbstverstärkende Kreislauf führt zum Auswaschen der methanbildenden Mikroorganismen und folglich auch zu dem unerwünschten Betriebszustand (Zweig III).

Diese Überlegung lässt sich mithilfe von Abbildung 2.9 (b) und (c) anhand der Konzentration der Essigsäure S_{Ac} und der Essigsäureabbauer X_{dAc} verdeutlichen. In schwarz sind die stationären Lösungszweige I und II aus Abbildung 2.7 dargestellt. Dabei sind in der Nähe des Bifurkationspunktes eine Erhöhung der Essigsäurekonzentration und die Verringerung der Konzentration der Essigsäureabbauer zu beobachten. In rot ist zusätzlich das Ergebnis eines modifizierten Modells dargestellt, in dem der pH-Wert künstlich auf einem konstanten Niveau gehalten wird (vgl. Abbildung 2.9 (a)). In diesem Modell führt die Erhöhung der Verdünnungsrate auch zur Akkumulation von Essigsäure, allerdings folgt daraus nicht das Auswaschen der mikrobiellen Biomasse und die Bifurkation tritt nicht auf. Der skizzierte Wirkkreislauf konnte so mit dem modifizierten Modell untermauert werden.

Die Sensitivität der acetoklastischen Methanogenen gegenüber dem pH-Wert ist bekannt und wird in ADM1 explizit berücksichtigt. Häufig wird dieser Sachverhalt

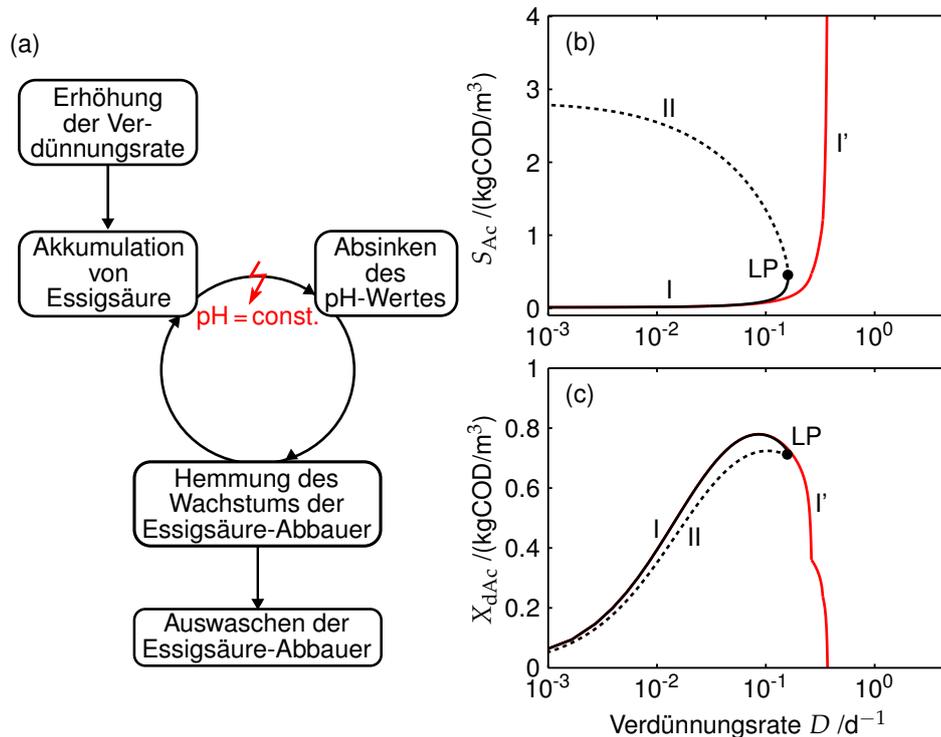


Abbildung 2.9: Limitierender Mechanismus bzgl. der Verdünnungsrate. (a) Wirkkette, die zum Auswaschen führt, (b) Konzentration der Essigsäure S_{Ac} in Abhängigkeit der Verdünnungsrate D , (c) Konzentration der Essigsäureabbauer X_{dAc} in Abhängigkeit der Verdünnungsrate D . Originalmodell (schwarz), modifiziertes Modell ohne pH-Inhibierung (rot).

auch als Substratinhibierung mithilfe der sog. Haldane-Kinetik beschrieben (z. B. Lokshina *et al.* (2001)).

Infolge einer Variation der Substratkonzentration treten noch weitere Effekte auf, die in gleicher Weise analysiert wurden. Dabei lässt sich der beschriebenen Wirkkreislauf ebenfalls identifizieren. Diese Analyse ist in Bornhöft *et al.* (2013) im Detail erläutert. Für die folgenden Betrachtungen ist sie allerdings von geringerer Bedeutung.

Zwischenfazit

Anhand der Voruntersuchung konnte gezeigt werden, dass ein produktiver Betrieb von Biogasanlagen nur mit bestimmten Eingangsbedingungen möglich ist. Die prinzipielle Ursache dieser Begrenzung wurde im Detail diskutiert. In realen Anlagen ist die exakte Lage dieser Betriebsgrenze allerdings nicht bekannt, sodass die Über-

schreitung bei der Betriebsführung gerade im dynamischen Betrieb ein großes Risiko darstellt. Weitere Überlegungen zu diesem Aspekt werden in Kapitel 4 erörtert.

Ein weiteres Ergebnis dieser Voruntersuchung ist, dass neben der gewünschten Lösung (Zweig I) noch bis zu 9 weitere Lösungszweige existieren, von denen allerdings nur wenige im Betriebsbereich stabil sind. Dies kann bei ungünstiger Wahl von Anfangsbedingungen dazu führen, dass sich statt des gewünschten Arbeitspunkts eine andere Lösung einstellt. Diese Problematik tritt nicht nur im Modell, sondern auch in realen Systemen beim Anfahren auf. Somit sollte die Verdünnungsrate nur langsam erhöht werden, da ansonsten die mikrobielle Biomasse nicht ausreichend schnell wächst und sich ein unerwünschter Betriebspunkt einstellen kann. Aus diesem Grund wird dem Anfahrvorgang in der Betriebsführung ein großer Stellenwert eingeräumt (z. B. Liu *et al.* (2004)).

In den folgenden Kapiteln wird an verschiedenen Stellen auf diese Beobachtungen des grundsätzlichen Verhaltens des Modells verwiesen.

Kapitel 3

Reaktorkonfigurationen und Betriebskonzepte

In Deutschland sind ca. 90 % der landwirtschaftlichen Biogasanlagen kontinuierlich betriebene Rührkessel (FNR, 2009). Neben dieser verbreiteten Technologie werden verschiedene andere Reaktorkonfigurationen und Betriebskonzepte zur effizienten Biogaserzeugung verwendet und aktuell erforscht (z. B. Nizami und Murphy (2010)). Die nähere Analyse dieser ist Gegenstand des vorliegenden Kapitels.

Eine Einteilung der Vielzahl an Konfigurationen und Betriebskonzepten erfolgt an dieser Stelle als Grundlage für die folgenden Abschnitte bezüglich zweier Kriterien (vgl. Übersicht in Abbildung 3.1). Das Erste ist die Art der Verteilung der Reaktanten (Zeilen in Abbildung 3.1) und das Zweite ist die Verweilzeit der partikulären Biomasse (Spalten in Abbildung 3.1).

Bezüglich der Verteilung der Reaktanten im Reaktor wird bei einem ideal durchmischten, kontinuierlich betriebenen Rührkessel (CSTR, engl.: *continuously stirred tank reactor*) angenommen, dass die Konzentration der Reaktanten an jedem Ort im Reaktionsraum den gleichen Wert hat. Davon abweichend ist für Reaktoren mit örtlicher Verteilung der Reaktanten aus der chemischen Reaktionstechnik bekannt, dass in Abhängigkeit der Reaktionskinetik, z. B. bei Reaktionen mit positiver Reaktionsordnung, diese zu höherem Umsatz und weiterem Fortschreiten der Reaktion führt (z. B. Müller-Erlwein (2015)). In Biogasanlagen wird eine örtliche Verteilung z. B. durch die Verschaltung von zwei oder mehr Reaktoren oder durch die Nutzung von Rohrreaktoren realisiert (FNR (2009); vgl. Zeile 2 in Abbildung 3.1).

Eine weitere Möglichkeit, die Verteilung der Reaktanten zu beeinflussen, ist eine zeitliche Variation der Substratzugabe und damit der nicht-kontinuierliche Betrieb der Biogasanlagen (Zeile 3 in Abbildung 3.1). Der chargenweise Betrieb eines Rührkessels, im folgenden Batchreaktor genannt, hat auf die Konzentrationsverteilung der Reaktanten und damit den Grad des Umsatzes in idealen Systemen den gleichen Einfluss wie die örtliche Verteilung in einem Rohrreaktor ohne Rückvermischung. In Biogasanlagen werden Batchreaktoren in verschiedenen Anwendungsfeldern mit unterschiedlichen Substraten verwendet (z. B. Reviews von Bouallagui *et al.* (2005) und Nizami und Murphy (2010)). Eine andere Form der zeitlichen Verteilung der Reaktanten ist der halbkontinuierliche Betrieb. Dabei wird das Substrat regelmäßig

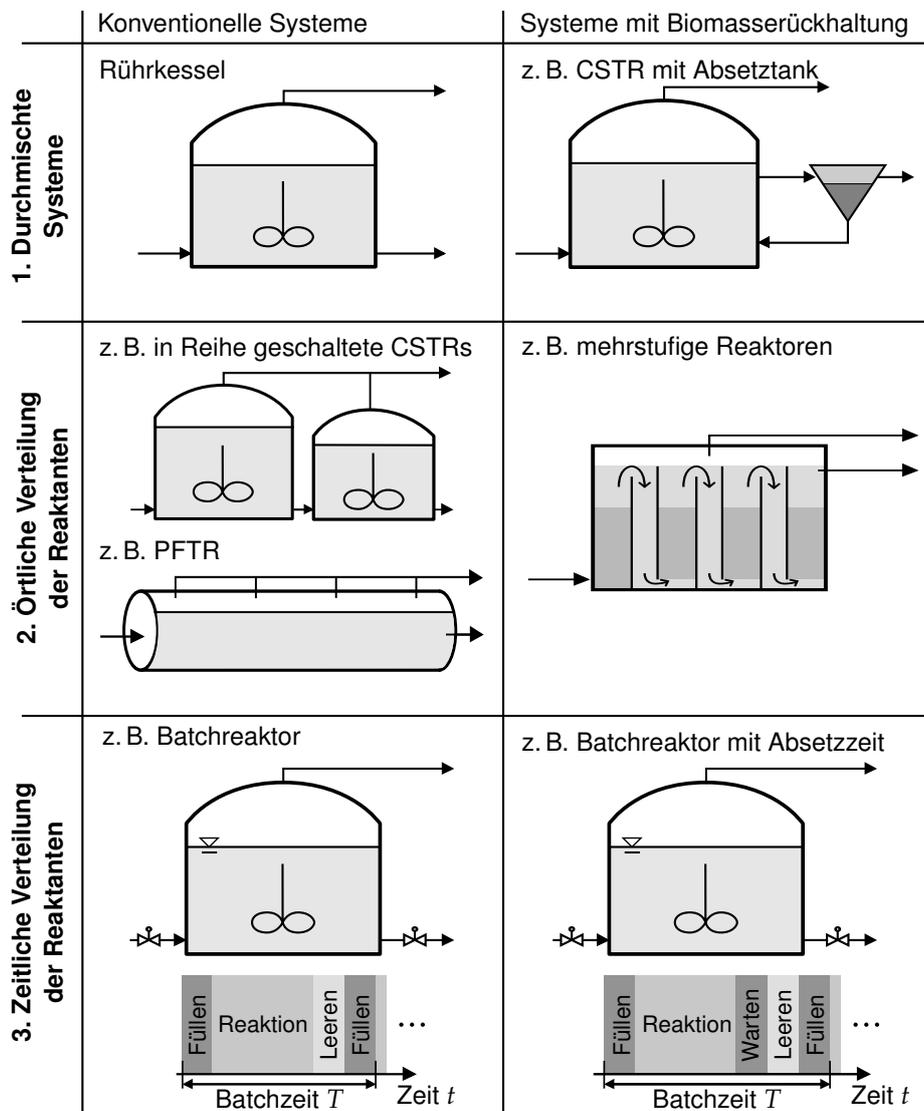


Abbildung 3.1: Übersicht verschiedener Reaktorkonfigurationen und Betriebskonzepte

in festgelegten Abständen zugeführt, um die Betriebsführung zu vereinfachen (z. B. Review von Nasir *et al.* (2012a); Nizami und Murphy (2010)).

Das zweite Unterscheidungskriterium ist die Verweilzeit der partikulären Biomasse im Biogasreaktor (Spalte 2 in Abbildung 3.1). Der Abbau des Substrates in Biogasanlagen hängt grundlegend von der Anwesenheit der partikulären mikrobiellen Biomasse ab, die zum Teil sehr langsam wächst (Verdoppelungsraten von bis zu 10 d (Rosenwinkel *et al.*, 2014)). Wird die Feststoffverweilzeit durch spezielle Betriebsführung oder konstruktive Veränderung gegenüber der hydrodynamischen Verweilzeit erhöht (Biomasserückhaltung), kann der Reaktor bei höheren Verdünnungsraten betrieben und so die Ausnutzung des Reaktors verbessert werden (auch *high-rate digestion*). Auch diese Reaktorkonzepte können nach den zuvor genannten Kriterien gruppiert werden. So gibt es Systeme, in denen im Reaktionsraum annähernd gleiche Bedingungen herrschen und die als CSTR angenommen werden. Eine örtliche Verteilung kann durch mehrere in Reihe geschaltete Reaktoren oder einen mehrstufigen Reaktor ausgeführt werden. Zeitlich verteilte Systeme können durch einen chargenweisen Betrieb mit zusätzlicher Absetzzeit realisiert werden. Nähere Details zu den Funktionsprinzipien und den Besonderheiten werden im entsprechenden Abschnitt dieses Kapitels näher erläutert.

Bis jetzt wurde ein direkter Vergleich der verschiedenen Technologien nur in begrenztem Umfang durchgeführt. Ein Ansatz in diesem Kontext ist, die Betriebsdaten von verschiedenen Biogasanlagen mit ähnlichem Substrat heranzuziehen und zu vergleichen (z. B. Nizami und Murphy (2010) für Grasssilage und Bouallagui *et al.* (2005) für Obst- und Gemüseabfälle). Jedoch ist das Ergebnis dieser Analysen nur unter Einschränkungen aussagekräftig, da verschiedene experimentelle Studien der Literatur oft schlecht vergleichbar sind. Sie unterscheiden sich meist durch die Zusammensetzung der verwendeten Substrate, die Betriebsbedingungen oder die Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft. Alternativ können verschiedene Technologien auch direkt experimentell mit dem gleichen Substrat und gleicher mikrobieller Gemeinschaft verglichen werden. Dieser Ansatz wurde nur in wenigen Arbeiten bezüglich Konfigurationen mit örtlicher Verteilung durch mehrere in Reihe geschaltete CSTRs verfolgt (Wen *et al.*, 2007; Kaparaju *et al.*, 2009; Athanasoulia *et al.*, 2012). Die verschiedenen Autoren kamen jedoch in ihren Analysen zu abweichenden Ergebnissen. Umfassende Arbeiten dieser Art existieren auf Grund des hohen experimentellen Aufwands nicht.

Diese schlechte Datenlage bezüglich des Vergleichs der verschiedenen Konfigurationen und Betriebskonzepte bildet den Ausgangspunkt der gegenwärtigen Analyse. Ziel ist es, diese Lücke durch Analysen auf einer einheitlichen Basis zu schließen und für die genannten Gruppen an Konfigurationen jeweils die grundsätzlichen Einflüs-

se herauszustellen. Um eine einheitliche Bewertungsgrundlage zu gewährleisten, werden für alle Konfigurationen Modellgleichungen auf Basis von ADM1 verwendet und mit demselben Parametersatz ausgewertet. Beispielhaft werden dabei im Folgenden die Werte für das Substrat Maissilage von Wichern *et al.* (2008) verwendet. Die qualitativen Aussagen sind jedoch auch auf andere Substrate übertragbar. Die folgende Analyse basiert auf der zuvor in Bensmann *et al.* (2013) veröffentlichten Studie mit dem Originalparametersatz von ADM1 für Abwasser als Substrat.

Im Folgenden werden die genannten Konfigurationen aus Abbildung 3.1 im Einzelnen diskutiert. Dabei wird die Arbeit zunächst auf den CSTR als Basisfall und danach jeweils auf Systeme mit örtlicher und zeitlicher Verteilung der Reaktanten eingehen. Anschließend werden Systeme mit Biomasserückhaltung untersucht. In den entsprechenden Abschnitten werden die Voruntersuchungen aus der Literatur resümiert, jeweils die Modellerweiterungen definiert und dann die Ergebnisse der Analysen im Vergleich zum CSTR behandelt. Abschließend werden die Ergebnisse der einzelnen Konfigurationen zusammengefasst, untereinander verglichen und eingeordnet.

3.1 Ideal durchmischte Systeme

Ausgangspunkt und Basisfall der folgenden Betrachtungen ist das Betriebsverhalten eines CSTR. Dieser wird mithilfe von ADM1 entsprechend Kapitel 2.2 beschrieben. Abbildung 3.2 zeigt die stationären, stabilen Betriebspunkte des CSTR in Abhängigkeit der Verdünnungsrate in ähnlicher Weise wie in der Voruntersuchung in Abbildung 2.7. Der erzeugte spezifische Methanvolumenstrom steigt mit steigender Verdünnungsrate bis zur zuvor diskutierten Betriebsgrenze der Biogasanlage D^* (Abbildung 3.2 (b)). Ein hoher spezifischer Methanvolumenstrom korrespondiert mit einer hohen Raum-Zeit-Ausbeute und somit mit einer guten Ausnutzung des Reaktors, sodass für einen effizienten Betrieb ein Betriebspunkt mit möglichst hoher Verdünnungsrate nahe der Betriebsgrenze D^* zu wählen ist.

In Abbildung 3.2 (c) ist als weitere Kenngröße die Methanausbeute dargestellt. Sie beschreibt den Grad des Abbaus des Substrats und damit seine Ausnutzung. Der qualitative Verlauf ist dem des erzeugten Methanvolumenstroms in Abbildung 3.2 (b) entgegengesetzt. Das Substrat wird am weitesten umgesetzt, wenn die Verdünnungsrate niedrig und damit die Verweilzeit des Substrates im Reaktor hoch ist. Mit zunehmender Verdünnungsrate sinkt die Ausbeute und oberhalb von D^* existiert kein produktiver Betriebspunkt mehr. Wenn eine gute Substratausnutzung gewünscht wird, sollte folglich eine niedrige Verdünnungsrate gewählt werden. Aus diesen Überle-

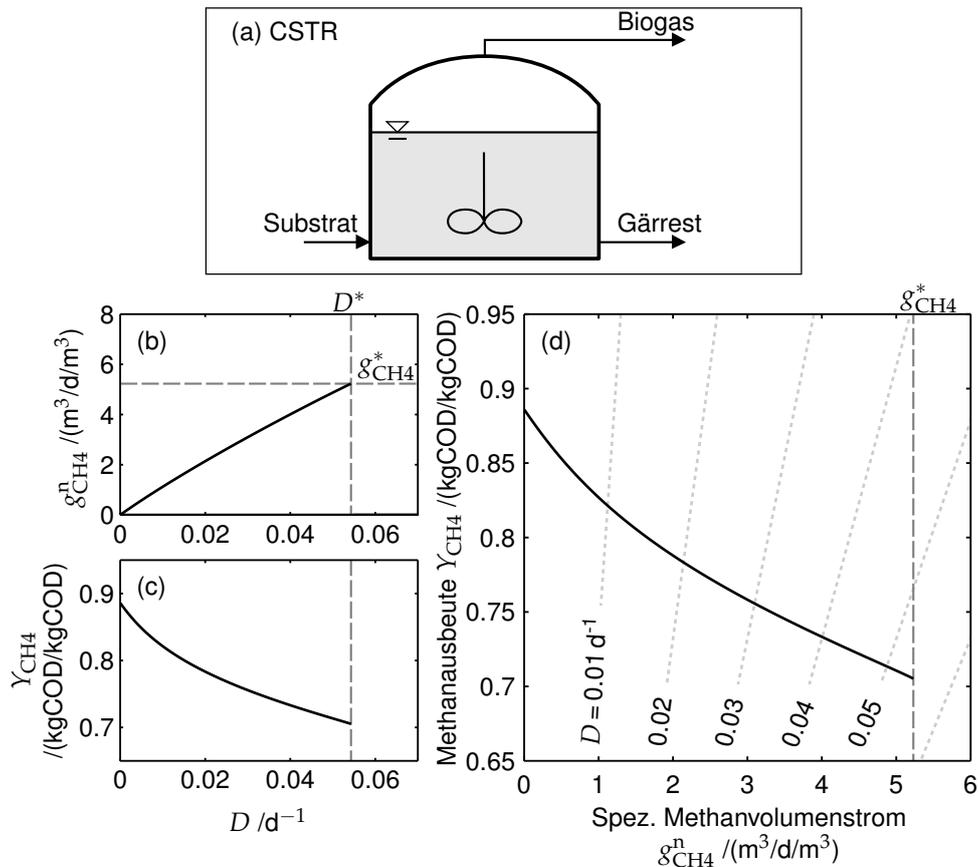


Abbildung 3.2: Stationäre, stabile, methanerzeugende Betriebspunkte eines CSTR. (a) Systemskizze, (b) spezifischer Methanvolumenstrom $g_{CH_4}^n$ in Abhängigkeit der Verdünnungsrate D , (c) Methanausbeute Y_{CH_4} in Abhängigkeit der Verdünnungsrate D , (d) Betriebscharakteristik des CSTR. Der maximale spezifische Methanvolumenstrom $g_{CH_4}^{n*}$ kann nicht überschritten werden.

gungen wird deutlich, dass bei der Wahl des Betriebspunktes zwischen den beiden Zielgrößen abgewägt werden muss.

Zur Verdeutlichung dieses Zielkonflikts wird hier ein neue Darstellung vorgeschlagen, in der beide Kenngrößen gegeneinander aufgetragen werden. Die daraus resultierende Kurve wird im Folgenden als Betriebscharakteristik bezeichnet. Sie ist gekennzeichnet durch die möglichen Betriebspunkte einer Konfiguration und wird in allen folgenden Betrachtungen zum einheitlichen Vergleich der Konfigurationen herangezogen. Für den CSTR ist die Betriebscharakteristik in Abbildung 3.2 (d) dargestellt.

Die möglichen Betriebspunkte können durch Wahl der Verdünnungsrate eingestellt werden. Dies kann mit den Definitionsgleichungen der Methanausbeute und

des spezifischen Methanvolumenstroms (Gleichungen (2.36) und (2.37)) gezeigt werden.

$$Y_{\text{CH}_4} = \frac{\frac{p^n}{RT^n} M_{\text{COD,CH}_4}}{\sum_{i,\text{COD}} X_{i,\text{in}} + \sum_{i,\text{COD}} S_{i,\text{in}}} \cdot \frac{1}{D} \cdot g_{\text{CH}_4}^n \quad (3.1)$$

Dabei ist der erste Faktor auf der rechten Seite in dieser Analyse konstant. Die lineare Abhängigkeit zwischen der Methanausbeute und dem Methanvolumenstrom wird in Abbildung 3.2 (d) durch die Kurvenschar mit jeweils konstanten Verdünnungsraten D verdeutlicht.

Die Betriebscharakteristik enthält mit dem erzeugten Methanvolumenstrom und der Ausbeute die wichtigsten Informationen zur Bewertung der möglichen Betriebspunkte. Eine wünschenswerte Betriebscharakteristik vereint Betriebspunkte mit einer hohen Methanausbeute mit denen eines hohen Methanvolumenstroms. Sie müsste somit idealerweise möglichst weit in der rechten, oberen Ecke des Diagramms Abbildung 3.2 (d) liegen. In den nächsten Abschnitten werden die Betriebscharakteristiken auch für die anderen Reaktorkonfigurationen ausgewertet, sodass der Einfluss auf diese wichtigen Kenngrößen verglichen werden kann.

3.2 Örtlich verteilte Systeme

Gegenstand des folgenden Abschnitts sind Konfigurationen, bei denen die örtliche Verteilung der Reaktanten beeinflusst wird. Bezüglich dieser Systeme existieren einzelne experimentelle Arbeiten, in denen ein direkter Vergleich zum CSTR gezogen wird. So stellten Kaparaju *et al.* (2009) fest, dass das Verschalten von mehreren CSTRs vorteilhaft sei. Athanasoulia *et al.* (2012) zeigten sogar eine Erhöhung der Gasproduktion von bis zu 40 %. Dem entgegen beobachteten Wen *et al.* (2007) bei bis zu 5 in Reihe geschalteten Reaktoren jeweils keine signifikanten Verbesserungen.

Wird durch die örtliche Verteilung auch eine Aufteilung der mikrobiellen Gemeinschaft bewirkt, spricht man von zweistufiger Vergärung (engl.: *two-phase digestion*, z. B. Demirel und Yenigun (2002); Demirel und Chen (2005)). Im vorderen Bereich des Reaktors finden dann die Abbauschritte bis zur Acidogenese und im hinteren die Aceto- und Methanogenese statt. Dabei können für die jeweiligen mikrobiellen Spezies sinnvolle Betriebsbedingungen wie z. B. pH-Wert und Verdünnungsrate eingestellt werden.

Der Einsatz von zweistufigen Systemen wird kontrovers diskutiert. Demirel und Yenigun (2002) konstatierten in einer Übersichtsarbeit der experimentellen Studien, dass die erzielbaren Verbesserungen durch diese Betriebsform stark vom Substrat und den Betriebsbedingungen abhängen und oft nur gering ausfallen. Jedoch sei diese Betriebsweise sinnvoll im Sinne der Prozessstabilität. So kann bei Störungen die

Regelung des ersten Reaktors den zweiten vor kritischen Prozessstörungen bewahren (Demirel und Yenigun, 2002). Dieses stellt jedoch auch einen Nachteil dar, da die Betriebsführung durch diese Regelung aufwendiger und damit teurer ist (Lettinga, 1995). Ein direkter experimenteller Vergleich zwischen zweistufigen Systemen und Systemen mit einheitlichen Betriebsbedingungen (auch: serielle Vergärung) ist, nach Kenntnis der Autorin, zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit nicht durchgeführt worden und daher Teil der folgenden Betrachtungen.

3.2.1 Zwei in Reihe geschaltete ideal durchmischte Reaktoren

Die einfachste Art eine örtliche Verteilung zu realisieren, ist das Hintereinanderschalten von zwei CSTRs (vgl. Abbildung 3.3). Dabei wird der Gärrest des ersten Reaktors direkt dem zweiten Reaktor als Substrat zugeführt. Diese Konfiguration kann ohne Veränderungen mithilfe des beschriebenen Modells abgebildet werden.

Im ersten Analyseschritt wird zunächst eine Konfiguration betrachtet, in welcher der erste Reaktor kleiner ist als der zweite (vgl. Abbildung 3.3 (a); $V_1/V_2 = 1/5$). Analog zu der Untersuchung eines einzelnen CSTR kann auch hier die erzeugte Methanmenge durch den zugeführten Substratvolumenstrom beeinflusst werden. Um einen einheitlichen Vergleich zu gewährleisten, wird dieser auf das Gesamtvolumen der Flüssigphasen beider Reaktoren bezogen, so dass sich die Verdünnungsrate wie folgt ergibt.

$$D = \frac{q}{V_1 + V_2} \quad (3.2)$$

Abbildung 3.3 (b) und (d) zeigt den spezifischen Methanvolumenstrom von Reaktor 1 und 2 in Abhängigkeit der Verdünnungsrate des Gesamtsystems. Dabei treten 3 Lösungswege auf. Bei Lösung i wird in beiden Reaktoren Methan erzeugt. Diese Betriebsform entspricht der seriellen Vergärung. Sie ist nur in einem begrenzten Bereich möglich, da für steigende Verdünnungsraten die methanbildende mikrobielle Biomasse aus dem ersten Reaktor ausgewaschen wird. Dies geschieht zuerst im Reaktor 1, da die hydrodynamische Verweilzeit durch die geringere Größe dieses Reaktors geringer ist als in Reaktor 2.

An Lösungsweig ii findet die Methanerzeugung ausschließlich in Reaktor 2 statt. Dabei laufen in Reaktor 1 nur die Abbauschritte bis zur Acetogenese ab (zweistufige Vergärung; vgl. Abschnitt 2.1). Dies ist in Abbildung 3.3 (c) und (e) durch die Essigsäurekonzentration in den jeweiligen Reaktoren verdeutlicht. Diese ist in Reaktor 1 bei Lösungsweig ii auf einem hohen Niveau, da die acetoklastische Methanogenese erst im zweiten Reaktor abläuft. An Lösungsweig iii wird kein Methan erzeugt, er ist damit für den Betrieb der Biogasanlage nicht erwünscht. Die diskutierten Lösun-

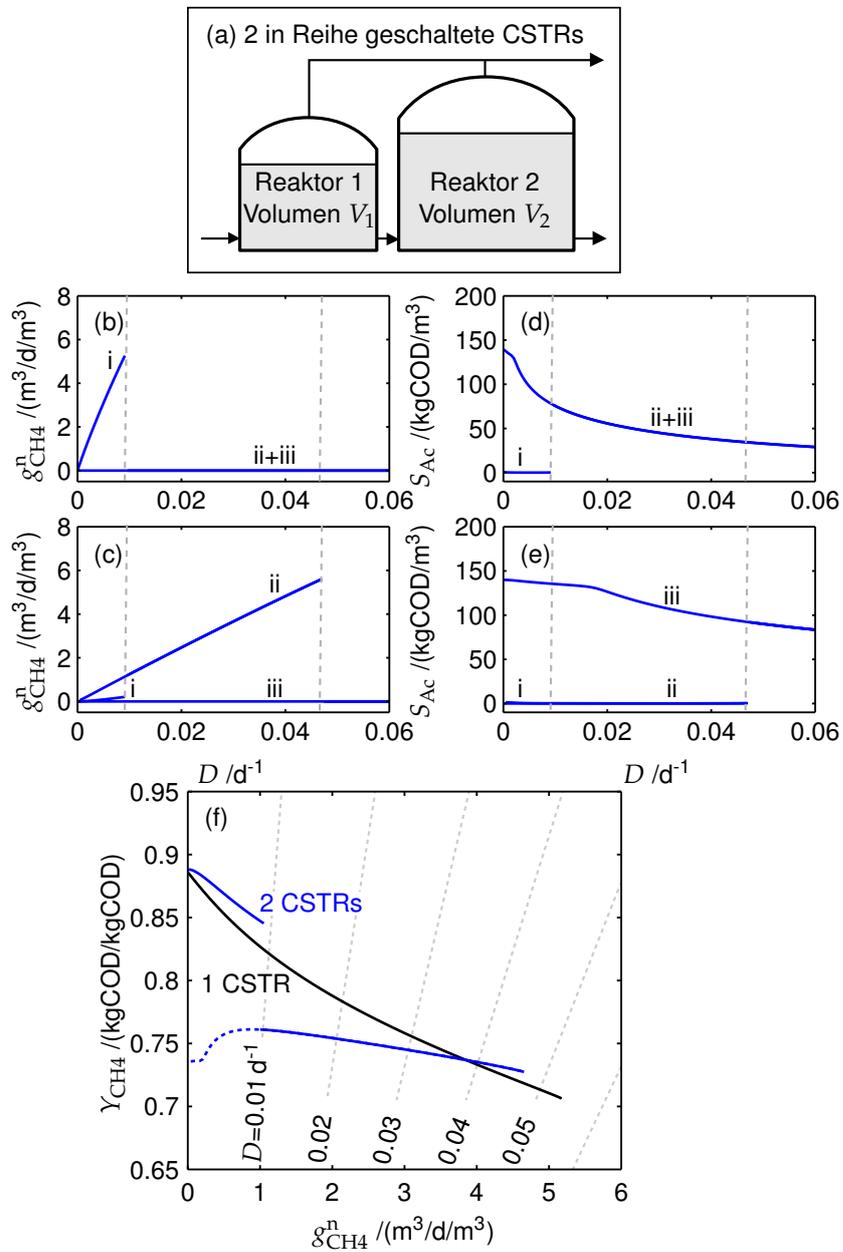


Abbildung 3.3: Stationäre, stabile, methanerzeugende Betriebspunkte von zwei in Reihe geschalteten CSTRs mit $V_1/V_2 = 1/5$. (a) Systemskizze, (b)+(c) Zustände von Reaktor 1, (d)+(e) Zustände von Reaktor 2; (b)+(d) spezifischer Methanvolumenstrom $g_{\text{CH}_4}^n$, (c)+(e) Essigsäurekonzentration S_{Ac} . (f) Betriebscharakteristiken für zwei in Reihe geschalteten CSTRs (blau), für einen CSTR (schwarz).

gen korrespondieren mit den in der Voruntersuchung eingeführten Lösungszweigen I und III eines einfachen CSTR (vgl. Abbildung 2.7).

Die Betriebscharakteristik, die sich aus diesen Lösungszweigen ergibt, ist in Abbildung 3.3 (f) in blau dargestellt. Der obere Teil beschreibt dabei die serielle (Zweig i) und der untere die zweistufige Vergärung (Zweig ii). Für kleine Verdünnungsraten ist die Methanausbeute bei der seriellen Vergärung deutlich höher als bei der zweistufigen Vergärung. Die zweistufige Vergärung wird deshalb in diesem Bereich in den folgenden Darstellungen nicht mehr abgebildet (gestrichelter Abschnitt in Abbildung 3.3 (f)).

Abbildung 3.3 (f) zeigt zusätzlich zum Vergleich die Betriebscharakteristik des einfachen CSTR in schwarz. Für kleine Verdünnungsraten (serielle Vergärung) wird bei gleicher erzeugter Methanmenge eine höhere Methanausbeute erzielt als mit dem CSTR. Für größere Verdünnungsraten (zweistufiger Betrieb) hängt es von der Wahl des Betriebspunktes ab, welche Konfiguration überlegen ist. So liegen die Methanausbeuten bei kleinen Verdünnungsraten niedriger und bei hohen Verdünnungsraten etwas höher als beim CSTR. Insgesamt wird auch deutlich, dass der maximale spezifische Methanvolumenstrom in diesem System kleiner ist als beim CSTR.

Der Betriebsbereich der seriellen Vergärung hängt, wie beschrieben, von der hydrodynamischen Verweilzeit im ersten Reaktor ab. Diese wird durch die Wahl des Volumenverhältnisses zwischen Reaktor 1 und 2 beeinflusst. Deshalb wurden auch Reaktoren mit verschiedenen Volumenverhältnissen ausgewertet und die Betriebscharakteristiken in Abbildung 3.4 (b) dargestellt.

Wenn die beiden betrachteten Reaktoren jeweils das gleiche Reaktorvolumen aufweisen, ist die serielle Vergärung in einem weiten Bereich möglich ($V_1/V_2 = 1$; grün in Abbildung 3.4 (b)). Auch in diesem Fall wird eine höhere Methanausbeute als beim CSTR erreicht. Lediglich für große Verdünnungsraten ist der zweistufige Modus sinnvoll. Er ist jedoch durch eine geringe Methanausbeute charakterisiert.

Die dritte untersuchte Option ist ein großer erster Reaktor mit einem kleineren zweiten ($V_1/V_2 = 5/1$; rot in Abbildung 3.4 (b)). In diesem Fall wird die methanogene Biomasse aus dem ersten und dem zweiten Reaktor bei der gleichen Verdünnungsrate ausgewaschen. Es existiert folglich kein sinnvoller zweistufiger Betriebspunkt. Im Modus der seriellen Vergärung werden über einen weiten Bereich von Verdünnungsraten hohe Ausbeuten erreicht. Jedoch zeigt sich auch in diesem Fall ein etwas geringerer maximal erzeugbarer Methanvolumenstrom.

Zusätzlich ist in Abbildung 3.4 (b) in grau die Hüllkurve der maximalen Methanvolumenströme für unterschiedliche Volumenverhältnisse dargestellt und zeigt damit das Potential des Einsatzes von zwei seriellen CSTRs.

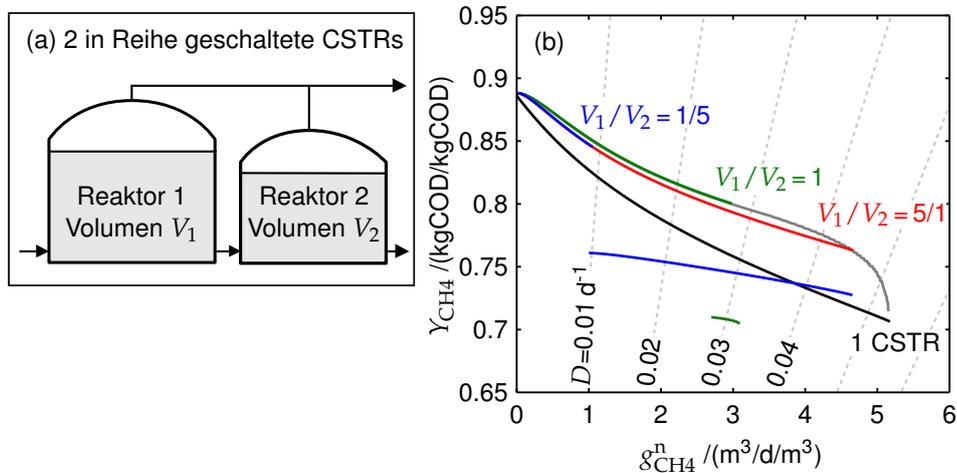


Abbildung 3.4: Zwei in Reihe geschaltete CSTRs. (a) Systemskizze, (b) Betriebscharakteristik für verschiedene Volumenverhältnisse: $V_1/V_2 = 1/5$ (blau), $V_1/V_2 = 1$ (grün), $V_1/V_2 = 5/1$ (rot), 1 CSTR (schwarz). Hüllkurve der maximal erreichbaren spezifischen Methanvolumenströme für unterschiedliche Volumenverhältnisse (grau).

Die vorliegenden Betrachtungen zeigen, dass die Betriebscharakteristik in Reihe geschalteter CSTRs oberhalb der eines einfachen CSTR liegt und damit höhere Methanausbeuten erzielt werden können. Jedoch haben sich die maximal möglichen Methanvolumenströme verringert. Dies stützt die Beobachtungen von Kaparaju *et al.* (2009) und Athanasoulia *et al.* (2012), nach denen die Verwendung von mehreren in Reihe geschalteten CSTRs eine Erhöhung der Methanerzeugung bewirkt.

Der zweistufige Betrieb ist in vielen Fällen hinsichtlich der Methanausbeute nicht sinnvoll. Dies entspricht den Beobachtungen aus der Literatur, dass die Verbesserungen der zweistufigen Vergärung vom Betriebspunkt abhängen und oft nur gering ausfallen. Allgemein wird der Trend deutlich, dass die örtliche Verteilung zu höheren Methanausbeuten, jedoch zu geringeren maximalen Methanvolumenströmen führt.

3.2.2 Idealer Rohrreaktor mit Pfropfenströmung

Im Folgenden wird eine stärkere örtliche Verteilung betrachtet, indem mehrere Rührkessel in Reihe geschaltet werden. Im Grenzfall entspricht eine unendlich große Anzahl an Reaktoren einem idealen Rohrreaktor mit Pfropfenströmung PFTR (engl.: *plug flow tubular reactor*). In idealen PFTRs tritt keine Rückvermischung auf, dies kann in realen Systemen jedoch nicht umgesetzt werden. Trotzdem wird in der Lite-

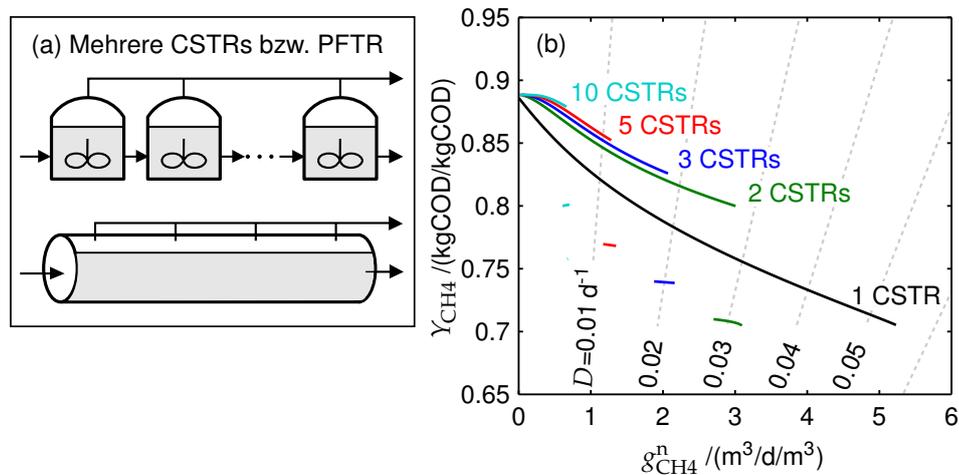


Abbildung 3.5: Mehrere in Reihe geschaltete CSTRs als Annäherung eines PFTR. (a) Systemskizze, (b) Betriebscharakteristik für verschiedene Anzahl an CSTRs: 1 Reaktor (schwarz), 2 Reaktoren (grün), 3 Reaktoren (blau), 5 Reaktoren (rot), 10 Reaktoren (cyan). Die Reaktorvolumina sind jeweils gleichmäßig verteilt.

ratur von Biogasreaktoren der Begriff PFTR des Öfteren synonym für Rohrreaktoren verwendet, auch wenn diese durch zusätzliche Einbauten vom idealen Fall abweichen (z. B. Bochmann und Montgomery (2013)).

Die analysierte Reaktorkonfiguration für mehrere in Reihe geschaltete CSTRs ist in Abbildung 3.5 (a) gezeigt, wobei in diesem Fall die Reaktoren alle mit dem gleichen Volumen angenommen werden ($V_i/V_1 = 1$). Die resultierenden Betriebscharakteristiken sind in Abbildung 3.5 (b) für eine unterschiedliche Anzahl an Reaktoren dargestellt.

Die Fälle von einem und zwei CSTRs wurden eingangs diskutiert. Jeder zusätzliche CSTR führt zu einer weiteren Erhöhung der Methanausbeute. Jedoch wird ein deutlich geringerer maximaler Methanvolumenstrom erreicht, da das Volumen jedes einzelnen Reaktors und damit die hydrodynamische Verweilzeit in den einzelnen Reaktoren kleiner wird, sodass die relevanten mikrobiellen Spezies bei einer kleineren Gesamtverdünnungsrate ausgewaschen werden. Für eine große Anzahl an in Reihe geschalteten Reaktoren ist ein produktiver Betrieb nur bei sehr kleinen Verdünnungsraten möglich und es ist, falls eine bestimmte Menge an Methan produziert werden soll, ein großes Gesamtvolumen der Reaktoren notwendig. Folglich ist ein idealer PFTR für einen ökonomischen Betrieb nicht sinnvoll, da nur sehr kleine Methanvolumenströme erreicht werden.

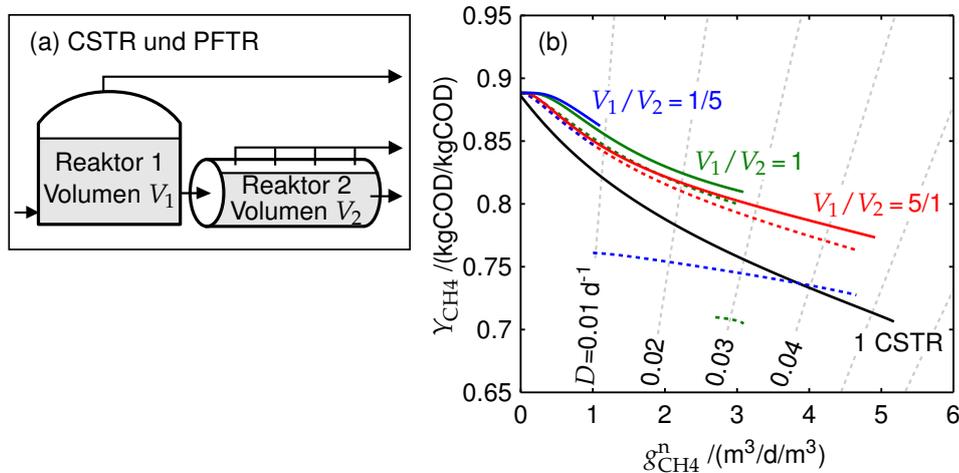


Abbildung 3.6: Reihenschaltung eines CSTR und eines PFTR (durch 10 gleichgroße CSTRs angenähert). (a) Systemskizze, (b) Betriebscharakteristik für verschiedene Volumenverhältnisse: $V_1/V_2 = 1/5$ (blau), $V_1/V_2 = 1$ (grün), $V_1/V_2 = 5/1$ (rot), 1 CSTR (schwarz). Zum Vergleich Ergebnisse von zwei CSTRs aus Abbildung 3.4 (gestrichelt).

Die Befunde für mehrere in Reihe geschaltete CSTRs stehen damit im Widerspruch zu den experimentellen Befunden von Wen *et al.* (2007), die keinen signifikanten Einfluss der örtlichen Verteilung feststellten. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass in den Experimenten eine verhältnismäßig kleine Verdünnungsrate verwendet wurde, sodass die Reduktion des maximalen Methanvolumenstroms nicht zutage trat. Wie ausgeprägt der Einfluss der örtlichen Verteilung auf die Methanausbeute ist, hängt auch vom konkreten Substrat ab. So wurde wahrscheinlich ein Substrat verwendet, das bei der gewählten Verdünnungsrate schon im CSTR entsprechend weit umgesetzt wird, sodass die Auswirkungen der örtlichen Verteilung sehr gering ausfielen.

3.2.3 Reihenschaltung von idealem Rührkessel und Rohrreaktor

Die Kombination der betrachteten Schaltungen, nämlich das Hintereinanderschalten eines CSTR und eines PFTR (Abbildung 3.6 (a)), wird im Folgenden diskutiert. In der vorliegenden Analyse wird der PFTR durch 10 in Reihe geschaltete CSTRs angenähert. Die resultierenden Ergebnisse sind in Abbildung 3.6 (b) gezeigt, dabei werden wieder drei verschiedene Volumenverhältnisse zwischen den beiden Reaktoren ausgewählt. Zur besseren Einordnung der Ergebnisse sind auch die Betriebscharakteristiken der in Reihe geschalteten CSTRs aus Abbildung 3.4 gestrichelt eingezeichnet.

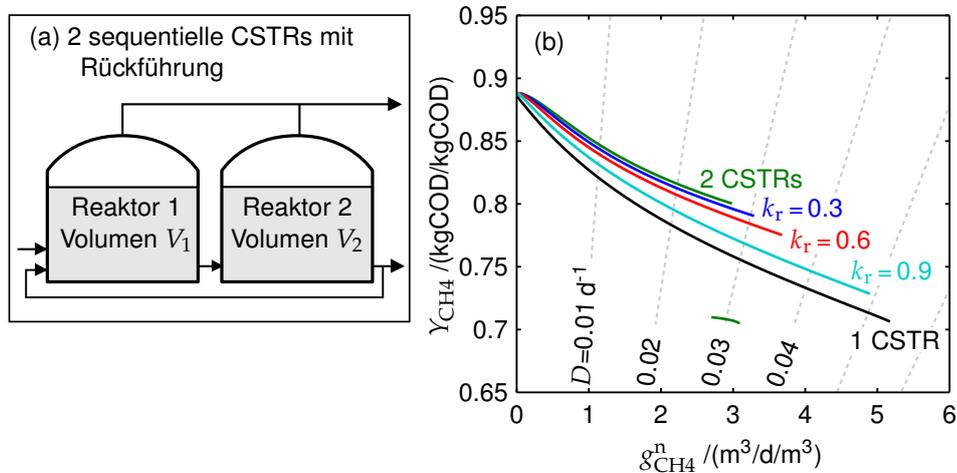


Abbildung 3.7: Zwei in Reihe geschaltete CSTRs mit gleichen Reaktorvolumen und mit Rückführung des Gärrestes. (a) Systemskizze, (b) Betriebscharakteristik für verschiedene Anteile des zurückgeführten Volumenstroms: $k_r = 0$ (grün, entspricht 2 CSTRs), $k_r = 0,3$ (blau), $k_r = 0,6$ (rot), $k_r = 0,9$ (cyan), $k_r = 1$ (schwarz, entspricht 1 CSTR).

Die Kombination eines CSTR mit einem PFTR führt demnach zu höheren Ausbeuten als zwei CSTRs. Dabei bleibt der maximale spezifische Methanvolumenstrom nahezu unverändert, da dieser durch die Betriebsgrenze D^* des ersten Reaktors bestimmt und durch die Verschaltung nicht beeinflusst wird.

Die zweistufige Vergärung ist in diesem Konzept nicht realisierbar. Die Verweilzeit ist in diesem Fall an jedem Ort des zweiten Reaktors so kurz, dass die methanbildenden Mikroorganismen auch aus diesem Reaktor ausgewaschen werden. Somit würde kein Methan erzeugt.

3.2.4 Systeme mit Rückführung des Gärrestes

In großskaligen Systemen wird dem Reaktor häufig ein Teil des Gärrestes am Eingang wieder zugeführt, um so die Stabilität zu verbessern und das Auswaschen der methanbildenden Mikroorganismen zu verhindern (FNR, 2013). Der Einfluss dieser Maßnahme auf die Lage der Betriebscharakteristik wird an dieser Stelle beispielhaft anhand von zwei gleichgroßen CSTRs diskutiert. Die sich daraus ergebene Schaltung ist in Abbildung 3.7 (a) skizziert. Für die Analyse ist ein weiterer Betriebsparameter, nämlich der Anteil des zurückgeführten Volumenstroms am Gesamtvolumenstrom k_r , festzulegen.

$$k_r = \frac{q_r}{q + q_r} \quad (3.3)$$

Hierin ist q der zugeführte Substrat- und q_r der zurückgeführte Volumenstrom. Des Weiteren werden die Massenbilanzen in Gleichungen (2.4) und (2.5) um den zusätzlichen Eingangsstrom erweitert. Die daraus errechnete Betriebscharakteristik ist in Abbildung 3.7 (b) für verschiedene k_r dargestellt. Zusätzlich sind als Vergleich die Betriebscharakteristiken des CSTR und von zwei in Reihe geschalteten CSTRs gezeigt.

Für kleine k_r gleicht die Betriebscharakteristik dem von zwei in Reihe geschalteten CSTRs. Mit steigendem k_r steigt der maximal erreichbare Methanvolumenstrom, jedoch sinkt dabei auch die Methanausbeute. Der Grenzfall für hohe Rezirkulationsraten ($k_r \rightarrow 1$) ist der CSTR. In diesem Fall ist die Zusammensetzung in beiden Reaktoren identisch und es werden somit auch die gleichen Ergebnisse erzielt.

Durch den Einsatz der Gärrestrückführung kann in den örtlich verteilten Konfigurationen der maximale spezifische Methanvolumenstrom auf Kosten der Methanausbeute erhöht werden. Es wird dabei also der Grad der örtlichen Verteilung wieder reduziert. Analog lassen sich die gezeigten Ergebnisse auch auf Konfigurationen mit mehreren Reaktoren oder PFTRs übertragen.

3.3 Zeitlich verteilte Systeme

Gegenstand des folgenden Abschnitts ist die nicht kontinuierliche Betriebsführung, bei der es zu einer zeitlichen Verteilung der Konzentration der Reaktanten kommt. Dabei wird zunächst auf Batchreaktoren und anschließend auf halbkontinuierlich betriebene Reaktoren eingegangen.

3.3.1 Batchreaktor

Die Auswirkung des chargenweisen Betriebs von Biogasanalgen wurde bisher in der Literatur nicht direkt untersucht. Jedoch werden allgemein folgende Vorteile von Batchreaktoren gegenüber CSTRs genannt: einfaches Design und einfache Betriebsführung, die Robustheit gegen grobkörnige oder schwere Substrate und die Flexibilität bezüglich Zykluszeit und Sequenz (Reviews von Bouallagui *et al.* (2005); Nizami und Murphy (2010)). Nachteilig ist die ungleichmäßige Gasproduktion. Das kann je nach Anwendung und Peripherie der Biogasanlage problematisch sein. Nizami und Murphy (2010) stellten in ihrer Übersichtsarbeit fest, dass Batchreaktoren größere Reaktionsvolumen haben und kleinere Ausbeuten zeigen. Das unterstützten auch Nasir *et al.* (2012b), indem sie aus verschiedenen experimentellen Studien schlossen, dass für die Vergärung von Haushaltsabfällen ein oder mehrere CSTRs effizienter seien als Batchsysteme.

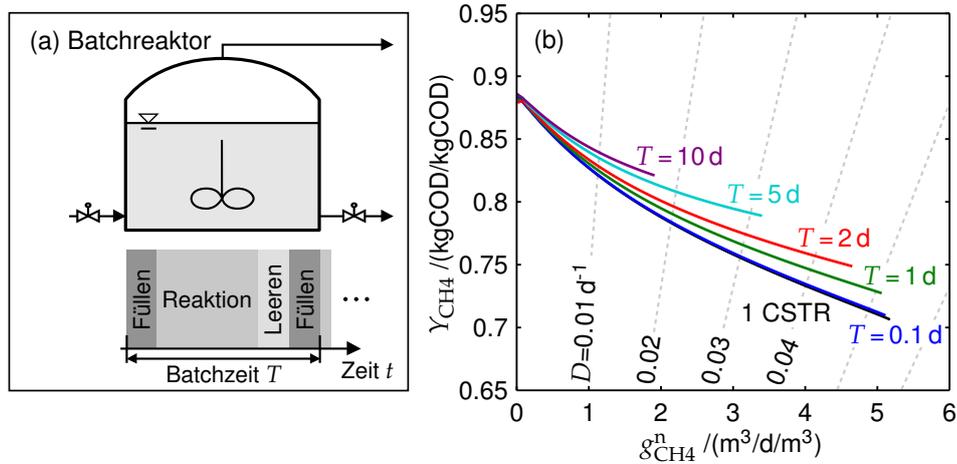


Abbildung 3.8: Batchreaktor. (a) Systemskizze, (b) Betriebscharakteristik für verschiedene Batchzeiten unter Vernachlässigung der Befüllungs- und Entleerungszeiten: $T=0,1$ d (blau), $T=1$ d (grün), $T=2$ d (rot), $T=5$ d (cyan), $T=10$ d (lila), CSTR (schwarz).

In Batchreaktoren kann der Betrieb, wie in Abbildung 3.8 (a) dargestellt, in drei Phasen eingeteilt werden. Als Erstes wird der Reaktor mit Substrat befüllt. Dann folgt die Reaktionsphase mit der Biogasproduktion, in der weder Substrat zu-, noch Gärrest abgeführt wird. In der dritten Phase wird der Reaktor bis auf einen Rückstand geleert und anschließend wieder befüllt. Dieses Vorgehen dient dazu, eine ausreichende Anfangspopulation der Mikroorganismen für den nächsten Reaktionsdurchlauf zu gewährleisten.

Zur Beschreibung eines Betriebspunktes müssen zwei neue Variablen festgelegt werden, nämlich das Substratvolumen einer Charge V_B und die Batchzeit T . In diesem Fall werden die Modellgleichungen (2.4)–(2.31) dynamisch gelöst, wobei der zugeführte Substratvolumenstrom q zu null gesetzt wird. Die Integration wird über mehrere Chargen ausgeführt, bis sich ein zyklisch-stationärer Zustand eingestellt hat. Die Anfangsbedingungen der Konzentration im Reaktor für jeden Durchlauf werden durch die Mischung aus Substratzusammensetzung und Rückstand berechnet.

$$X_i(t=0) = \frac{X_{i,\text{in}} V_B + X_i(t=T)(V_{\text{liq}} - V_B)}{V_{\text{liq}}} \quad (3.4)$$

$$S_i(t=0) = \frac{S_{i,\text{in}} V_B + S_i(t=T)(V_{\text{liq}} - V_B)}{V_{\text{liq}}} \quad (3.5)$$

Für einen sinnvollen Vergleich mit den kontinuierlich betriebenen Reaktoren, wird eine mittlere Verdünnungsrate definiert.

$$D = \frac{V_B/T}{V_{liq}} \quad (3.6)$$

Die relevanten Kenngrößen werden in diesem Fall als integrale Mittelwerte über eine repräsentative Batchzeit ausgewertet.

$$g_{CH_4}^n = \frac{1}{T} \int_0^T g_{CH_4}^n(t) dt \quad (3.7)$$

$$Y_{CH_4} = \frac{1}{T} \int_0^T g_{CH_4}^n(t) dt \cdot \frac{\frac{p^n}{RT^n} M_{COD,CH_4}}{(\sum_{i,COD} X_{i,in} + \sum_{i,COD} S_{i,in}) \cdot V_B/T} \quad (3.8)$$

Bei den folgenden Ergebnissen sind die Befüllungs- und Entleerungszeiten vernachlässigt, sodass diese lediglich eine obere Abschätzung darstellen.

Abbildung 3.8 (b) zeigt die Betriebscharakteristik des Batchreaktors für unterschiedliche Batchzeiten. Für kurze Batchzeiten stimmt das Ergebnis mit dem eines CSTR überein, denn bei einer festgelegten Verdünnungsrate und kurzen Batchzeiten führt Gleichung (3.6) zu kleinen zu vergärenden Substratvolumen V_B . Folglich wird nach kurzer Zeit eine kleine Menge Substrat zugeführt. Sie entspricht im Grenzfall einem kontinuierlichen Betrieb. Größere Batchzeiten führen zu höheren Ausbeuten (Abbildung 3.8), jedoch sinkt der maximal erreichbare Methanvolumenstrom mit steigenden Batchzeiten. Diese führen nach Gleichung (3.6) zu größeren ausgetauschten Volumen, sodass sich der Rückstand ($V_{liq} - V_B$) mit den Mikroorganismen reduziert und diese letztlich ausgewaschen werden.

Mit der Erhöhung der Ausbeute und dem sich dadurch reduzierenden maximalen Methanvolumenstrom hat die zeitliche Verteilung in Batchreaktoren grundsätzlich den gleichen Einfluss wie die örtliche Verteilung in mehreren CSTRs oder Rohrreaktoren. Ein sinnvoller Betrieb ist in diesem Fall mit Batchzeiten von einem bis fünf Tagen möglich.

Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu den angeführten Aussagen von Nizami und Murphy (2010) und Nasir *et al.* (2012b), die generell in Batchreaktoren geringere Ausbeuten als im CSTR beobachteten. Eine denkbare Erklärung dafür ist die nicht ideale Durchmischung in diesen Systemen, sodass die theoretischen Auswirkungen, die in dieser Analyse beobachtet wurden, durch andere Limitierungen, wie z. B. begrenzten Stofftransport, überlagert werden. Um diesen Punkt endgültig zu klären, wären vergleichbare Experimente mit dem gleichen Substrat und gleicher mikrobieller Gemeinschaft im Hinblick auf den Einfluss von nicht idealen Betriebsbedingungen, wie z. B. der Durchmischung, sinnvoll.

3.3.2 Halbkontinuierlicher Betrieb von Reaktoren

Der Einfluss des halbkontinuierlichen Betriebs von Biogasanlagen im Vergleich zu kontinuierlich betriebenen wurde bisher nicht untersucht. Die Übersichtsarbeit von Silveston *et al.* (2008) zeigt jedoch in einer modellbasierten Studie, dass für einfache biochemische Systeme mit Monod-Kinetik ein periodischer Betrieb zu verringerter Produktbildung führt.

Beim halbkontinuierlichen Betrieb von Reaktoren können zwei Phasen unterschieden werden (Abbildung 3.9 (a)). In der Beschickungsphase wird Substrat zu- und Gärrest abgeführt. In der Reaktionsphase wird ausschließlich das erzeugte Biogas vom System entfernt, damit ähnelt diese Phase der Reaktionsphase im Batchreaktor. Im Beispiel, das im Folgenden diskutiert wird, wird ein CSTR halbkontinuierlich betrieben, indem das Substrat periodisch nach folgender Vorschrift und entsprechend Abbildung 3.9 (a) zugeführt wird.

$$q = \begin{cases} \frac{q^{\text{conti}}}{\alpha} & \text{für } 0 \leq t \leq T \cdot \alpha \\ 0 & \text{für } T \cdot \alpha < t < T \end{cases} \quad \text{mit } 0 < \alpha \leq 1 \quad (3.9)$$

Dabei ist q^{conti} der korrespondierende, kontinuierlich zugeführte Volumenstrom, T die Periodendauer und α das Verhältnis zwischen der Dauer der Beschickung und der gesamten Periodendauer. In realen Anwendungen wird α durch die benötigte Zeit für die Beschickung und damit durch die Pumpen bestimmt. Für die aktuelle Analyse wird α auf einen kleinen Wert festgelegt. Die Methanausbeute und der spezifische Methanvolumenstrom werden wieder mit Gleichungen (3.7) und (3.8) für eine Periode im zyklisch-stationären Zustand ausgewertet.

Abbildung 3.9 (b) zeigt die daraus resultierende Betriebscharakteristik für verschiedene Periodendauern. Für eine kleine Periodendauer von $T = 1$ d und damit einer recht häufigen Beschickung, ist die Betriebscharakteristik nahezu identisch mit der des CSTR. Größere Abstände zwischen der Substratzufuhr führen jedoch zu geringerer Methanausbeute und kleineren maximalen Methanvolumenströmen. Falls dem Reaktor große Mengen Substrat zugeführt werden, führt dies zu einer stoßartigen Belastung (engl.: *shock loading*) und zum Auswaschen der methanogenen Mikroorganismen.

Insgesamt bewirkt also der halbkontinuierliche Betrieb eine Reduzierung der Methanausbeute und des maximalen Methanvolumenstroms und ist folglich nicht vorteilhaft. Lediglich aus technischen Gründen ist diese Betriebsart sinnvoll, da so der Aufwand der Substratzufuhr reduziert werden kann. Dabei sollte jedoch mindestens einmal am Tag das Substrat zugeführt werden.

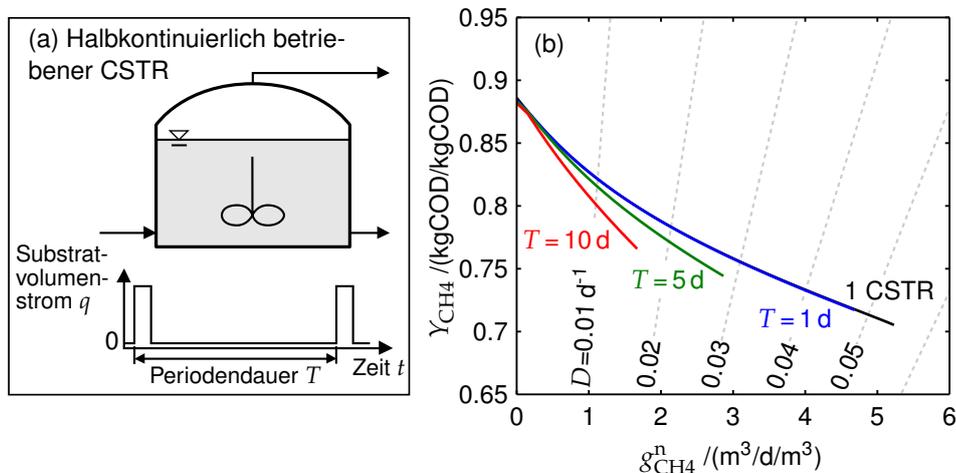


Abbildung 3.9: Halbkontinuierlich betriebener CSTR. (a) Systemskizze, (b) Betriebscharakteristik für einen Wert von $\alpha = 0,05$ und verschiedene Periodendauern: $T = 1$ d (blau), $T = 5$ d (grün), $T = 10$ d (rot), CSTR (schwarz).

Auch andere Systeme, wie Rohrreaktoren, werden halbkontinuierlich betrieben (z. B. Boubaker und Ridha (2007)). Dabei stellte sich laut diesen Arbeiten eine Verbesserung der Robustheit ein. In der Simulation eines halbkontinuierlich betriebenen Rohrreaktors (hier nicht gezeigt) konnte jedoch lediglich eine Überlagerung der zuvor diskutierten Effekte beobachtet werden, sodass der halbkontinuierliche Betrieb keine Verbesserung bewirkt. Denkbar ist jedoch, dass der Betrieb die Rückvermischung in einem Rohrreaktor beeinflusst. Dies ist im aktuellen Modell nicht berücksichtigt.

3.4 Systeme mit Biomasserückhaltung

Verschiedene Reaktoren mit Biomasserückhaltung, also der Erhöhung der Verweilzeit der mikrobiellen Biomasse im Vergleich zur hydrodynamischen Verweilzeit, sind zum Teil seit über dreißig Jahren bekannt und wurden in verschiedenen Übersichtsarbeiten diskutiert (z. B. Reviews von Speece (1983), Lettinga (1995) und Tauseef *et al.* (2013)). An dieser Stelle soll trotzdem ein kurzer, genereller Überblick gegeben werden.

In Rührkesseln ist die einfachste Möglichkeit der Biomasserückhaltung ein sequentieller Absetztank mit einer Rückführung der abgesetzten Partikel (*anaerobic contact process*; vgl. Skizze Abbildung 3.10 (a), oben). Eine andere Möglichkeit ist der Einsatz von Membranfiltern, um die flüssigen und festen Bestandteile des Gärrestes

zu trennen. Der Einsatz hängt dabei stark von den Substraten und den Betriebsbedingungen ab und technische Probleme wie *fouling* der Membran müssen berücksichtigt werden (Zhang *et al.*, 2006). Weitere Möglichkeiten bieten Reaktoren, in denen die mikrobielle Biomasse im Reaktor verbleibt, sodass kein zusätzlicher Apparat notwendig ist. Dabei wird die Biomasse in Biofilmen auf zusätzlich eingeführten Trägern (z. B. *anaerobic filter* oder *anaerobic fluidized bed*) oder direkt auf partikulärem Substrat (*upflow anaerobic sludge blanket reactor UASB*; vgl. Skizze Abbildung 3.10 (a), unten) immobilisiert. Von diesen ist die letztgenannte Reaktorform die am besten etablierte und robusteste (Chong *et al.*, 2012).

Der Einfluss von Biomasserückhaltung wird in der Literatur qualitativ beschrieben. Derartige Systeme können im Allgemeinen bei höheren Verdünnungsraten in der Größenordnung von $D = 1 \text{ d}^{-1}$ – 10 d^{-1} (Kalogo und Verstraete, 1999; Chong *et al.*, 2012) als CSTRs ($D = 0,01 \text{ d}^{-1}$ – $0,1 \text{ d}^{-1}$ (Nasir *et al.*, 2012b)) betrieben werden. Hierdurch kann das Reaktorvolumen, und damit die Investitionskosten, reduziert werden. Jedoch wird im Fall von Systemen mit Immobilisierung von Biomasse die Betriebsführung und das Anfahren durch die Bildung des Biofilms im Vergleich zu einem einfachen CSTR deutlich erschwert (Chong *et al.*, 2012).

3.4.1 Ideal durchmischte Systeme mit Biomasserückhaltung

Die mathematische Beschreibung der Prozesse zur Erhöhung der Biomasseverweilzeit ist je nach Technologie, wie z. B. der Biofilmbildung, sehr komplex. In ADM1 wird alternativ vorgeschlagen, unabhängig von der Technologie eine bestimmte Differenz zwischen Feststoffverweilzeit und hydrodynamischer Verweilzeit anzunehmen. Durch diesen Ansatz ist es möglich, das Potential von Systemen mit Biomasserückhaltung aufzuzeigen.

Der CSTR mit Biomasserückhaltung kann direkt mit den Modellgleichungen (2.4)–(2.31) beschrieben werden. Dabei ist der Parameter $\tau_{\Delta,X}$ zusätzlich festzulegen, der die Differenz zwischen Feststoff- und hydrodynamischer Verweilzeit beschreibt. Für die folgenden Analysen wird weiterhin der gleiche kinetische Parametersatz verwendet, um die grundsätzlichen Einflüsse der verschiedenen Konfigurationen vergleichbar herauszustellen. Trotzdem ist zu beachten, dass einige kinetische Parameter des mikrobiellen Abbaus in Biofilmen z. B. wegen zusätzlicher Transportlimitierungen abweichen.

Abbildung 3.10 (b) zeigt die Betriebscharakteristik eines CSTR in Abhängigkeit des Parameters $\tau_{\Delta,X}$; dabei ist der spezifische Methanvolumenstrom auf der Abszisse nun logarithmisch dargestellt. In schwarz ist zum Vergleich der einfache CSTR ohne Biomasserückhaltung $\tau_{\Delta,X} = 0$ zu sehen. Bei der Erhöhung von $\tau_{\Delta,X}$ stellen

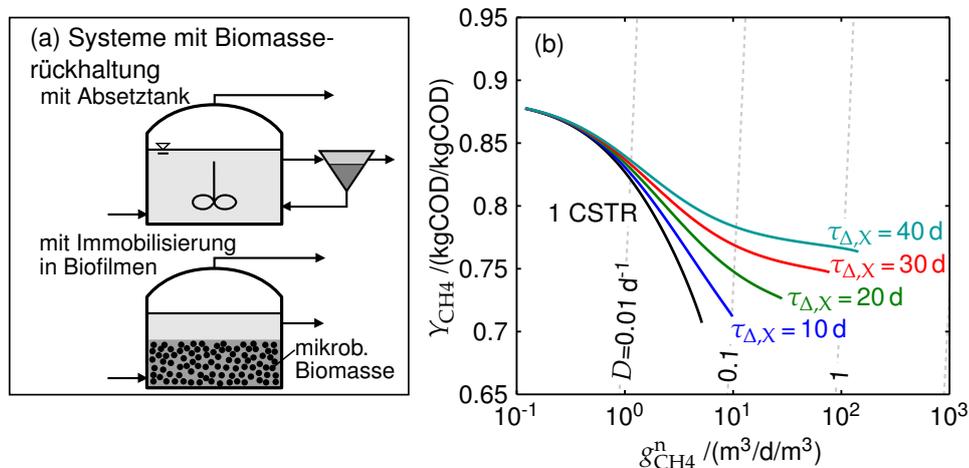


Abbildung 3.10: Ideal durchmischte Reaktoren mit Biomasserückhaltung. (a) Beispielhafte Systemskizzen, (b) Betriebscharakteristik für verschiedene Feststoffverweilzeiten: CSTR (schwarz), $\tau_{\Delta,X} = 10$ d (blau), $\tau_{\Delta,X} = 20$ d (grün), $\tau_{\Delta,X} = 30$ d (rot), $\tau_{\Delta,X} = 40$ d (cyan).

sich zwei positive Effekte ein. Zum einen wird der maximale spezifische Methanvolumenstrom deutlich erhöht, sodass das System bei größeren Verdünnungsraten betrieben werden kann und die Reaktoren kleiner ausfallen. Dies ist zu erwarten, da die Verweilzeit der methanbildenden Mikroorganismen, welche diese Grenze bestimmt, erhöht wurde. Der zweite Effekt ist eine Verbesserung der Methanausbeute im gesamten Betriebsgebiet. Dies resultiert daraus, dass auch das partikuläre Substrat länger im Reaktor bleibt und damit weiter abgebaut werden kann.

Die Simulationsergebnisse bestätigen damit qualitativ die Aussagen aus der Literatur, nach denen ein CSTR je nach Substrat in der Größenordnung von $D = 0,01 \text{ d}^{-1}$ – $0,1 \text{ d}^{-1}$ (Nasir *et al.*, 2012b) und Systeme mit immobilisierter mikrobieller Biomasse hingegen bei Verdünnungsraten von $D > 1 \text{ d}^{-1}$ (Chong *et al.*, 2012; Kalogo und Verstraete, 1999) betrieben werden können.

3.4.2 Örtlich verteilte Systeme mit Biomasserückhaltung

Die örtliche Verteilung der Reaktanten in Systemen mit Biomasserückhaltung kann im einfachsten Fall durch mehrere, in Reihe verbundene Reaktoren realisiert werden, die ggf. auch als zweistufige Vergärung betrieben werden können (Review von Chong *et al.* (2012)). Durch zusätzliche Einbauten ist eine örtliche Verteilung auch in einem Reaktor möglich. Beispielfhaft sind in Abbildung 3.11 (a) oben ein *anaerobic*

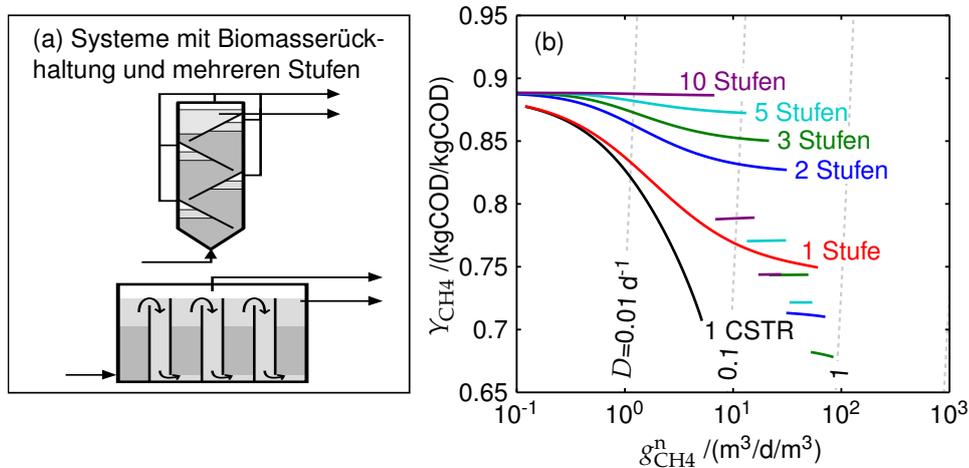


Abbildung 3.11: Reaktoren mit Biomasserückhaltung und mehreren Stufen ($\tau_{\Delta,X} = 30$ d). (a) Beispielhafte Systemskizzen, (b) Betriebscharakteristik für verschiedene Stufenanzahl: 1 Stufe (rot), 2 Stufen (blau), 3 Stufen (grün), 5 Stufen (cyan), 10 Stufen (lila), CSTR ohne Biomasserückhaltung (schwarz).

baffled reactor (Barber und Stuckey, 1999) und unten ein *upflow staged sludge bed reactor* (Van Lier *et al.*, 1996) skizziert.

Im Rahmen der folgenden Analysen werden mehrere gleichgroße in Reihe geschaltete CSTRs mit einer erhöhten Feststoffverweilzeit von $\tau_{\Delta,X} = 30$ d ausgewertet. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.11 gezeigt. Darin sind als Vergleich in schwarz der reguläre CSTR und in rot der einstufige Reaktor mit erhöhter Feststoffverweilzeit aus Abbildung 3.10 zu sehen. Durch die zusätzliche örtliche Verteilung der Reaktanten ergeben sich die schon vorher beobachteten Effekte. Es wird eine höhere Ausbeute, jedoch ein niedrigerer maximaler spezifischer Methanvolumenstrom erreicht. Dabei überwiegt der positive Effekt der Biomasserückhaltung, sodass der maximale spezifische Methanvolumenstrom gegenüber dem des CSTR ohne Biomasserückhaltung auch in den gezeigten Fällen erhöht wird. Dabei fällt schon durch eine zusätzliche Stufe die Verbesserung beträchtlich aus. Die Ausbeute kann beispielsweise bei $D = 0,1 d^{-1}$ von 0,77 auf 0,83 erhöht werden. Auch in diesem Fall zeigen die Betriebscharakteristiken sowohl den seriellen als auch den zweistufigen Betriebsmodus. Allerdings werden in letzterem deutlich geringere Ausbeuten erreicht, sodass dieser keine sinnvolle Alternative darstellt.

3.4.3 Zeitlich verteilte Systeme mit Biomasserückhaltung

Eine andere Möglichkeit, die Feststoffverweilzeit zu erhöhen, steht im Zusammenhang mit dem chargenweisen Betrieb (vgl. Abschnitt 3.3). Wenn nach der Reaktionsphase eine zusätzliche Wartezeit zum Absetzen der Feststoffe eingeführt und nur der flüssige Überstand aus dem Reaktor entfernt wird, kann die Verweilzeit der Mikroorganismen vergrößert werden (Abbildung 3.12 (a)). Dieser Prozess wird *anaerobic sequencing batch reactor* genannt (zuerst in Dague *et al.* (1992)). Nähere Details über den Betrieb sind beispielsweise den Übersichtsarbeiten von Zaiat *et al.* (2001) und Singh und Srivastava (2011) zu entnehmen. Demnach bereitet auch hier das Anfahren des gewünschten Betriebszustands die größten Schwierigkeiten. So berichten beispielsweise Sung und Dague (1995), dass es 300 Tage dauerte, bis sich Partikel mit Biofilm im Gärrest gebildet hatten. Dies kann jedoch durch Zugabe von anorganischen Trägern verbessert werden (Zaiat *et al.*, 2001).

Für die Analyse wird das Modell analog zum Batchreaktor verwendet. Lediglich für den Absetzprozess müssen die Gleichungen angepasst werden. Dieser Prozess ist komplex, denn die notwendige Wartezeit und der daraus resultierende Trenngrad hängen stark vom Substrat und dem mechanischen Zustand der Biomasse ab. Mit dem Ziel der Potentialabschätzung wird in der gegenwärtigen Studie eine übliche Wartezeit von $T_s = 1$ h als konstant angenommen (z. B. Zaiat *et al.* (2001)). Der Grad der erreichten Trennung wird analog zu den Annahmen in ADM1 durch die

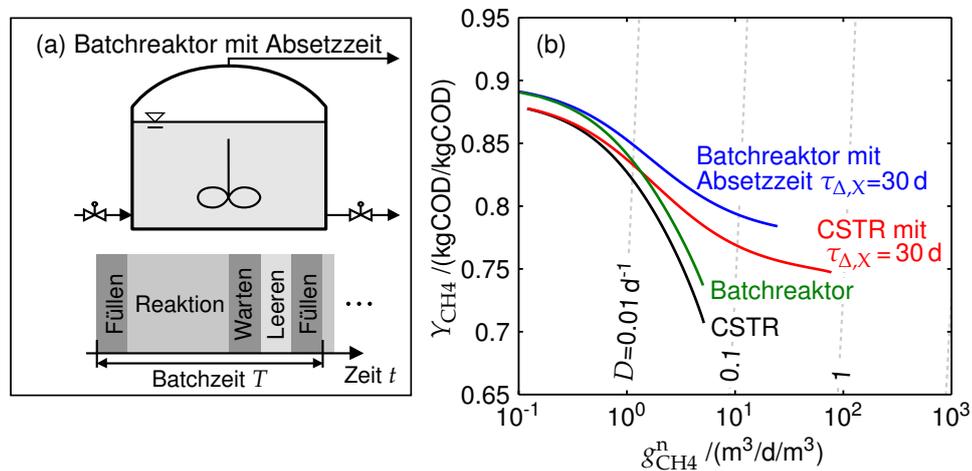


Abbildung 3.12: Batchreaktoren mit Absetzzeit. (a) Beispielhafte Systemskizzen, (b) Betriebscharakteristik für verschiedene Systeme: CSTR (schwarz), Batchreaktor (grün), CSTR mit Biomasserückhaltung mit $\tau_{\Delta,X} = 30$ d (rot), Batchreaktor mit Absetzzeit mit $\tau_{\Delta,X} = 30$ d (blau).

Feststoffverweilzeit, bzw. die Differenz zur hydraulischen Verweilzeit $\tau_{\Delta, X}$, festgelegt. Die Austrittskonzentration der partikulären Stoffe wird aus der Definitionsgleichung der Feststoffverweilzeit (Gleichung (2.34)) bestimmt und im nächsten Schritt daraus, wie folgt, die Konzentration im Residuum errechnet.

$$X_{i, \text{res}} = \frac{X_i(t = T_R) \cdot V_{\text{liq}} - X_{i, \text{out}} \cdot V_B}{V_{\text{liq}} - V_B} \quad (3.10)$$

Die zyklische Anfangsbedingung für jeden Zyklus ist analog zu Gleichung (3.4) gegeben.

$$X_i(t = 0) = \frac{X_{i, \text{in}} V_B + X_{i, \text{res}} (V_{\text{liq}} - V_B)}{V_{\text{liq}}} \quad (3.11)$$

Die resultierende Betriebscharakteristik für $\tau_{\Delta, X} = 30 \text{ d}$ und $T_R = 2 \text{ d}$ ist in Abbildung 3.12 (b) in blau im Vergleich zu den vorherigen Ergebnissen (vergleichbare Betriebsbedingungen) zu sehen. Die Effekte der Biomasserückhaltung und der zeitlichen Verteilung im chargenweisen Betrieb werden im vorliegenden Fall kombiniert. So zeigt der Reaktor mit zeitlicher Verteilung und Biomasserückhaltung die höchsten Methanausbeuten, jedoch einen geringeren maximalen spezifischen Methanvolumenstrom als im kontinuierlichen Betrieb mit Biomasserückhaltung. Der Betrieb eines konventionellen Batchreaktors kann somit deutlich verbessert werden, sodass sich die zusätzliche Wartezeit für den Absatzprozess lohnen könnte.

Die zeitliche Verteilung von Systemen mit Biomasserückhaltung hat qualitativ den gleichen Einfluss wie die örtliche Verteilung. Sie ist technologisch weniger aufwendig und könnte deshalb eine aussichtsreiche Alternative zu den anderen beschriebenen Systemen darstellen.

3.5 Vergleichende Analyse

In den vorausgegangenen Abschnitten wurden verschiedene Reaktorkonfigurationen und Betriebskonzepte eingeführt und einzeln in Abhängigkeit verschiedener Betriebsparameter analysiert. An dieser Stelle sollen nun ausgewählte Beispiele der verschiedenen Konfigurationen anhand von Abbildung 3.13 (a) miteinander verglichen werden. Dabei nicht gezeigt ist der halbkontinuierlich betriebene Reaktor, da dieser nur aus technischen Gründen sinnvoll ist und die Betriebscharakteristik bestenfalls dem des CSTR gleicht.

Anhand eines Zahlenbeispiels werden im Folgenden die möglichen Verbesserungen quantifiziert. Dabei werden zwei Anforderungen an das System festgelegt und als Maß der Verbesserung die notwendigen Reaktorvolumen im Vergleich zum CSTR

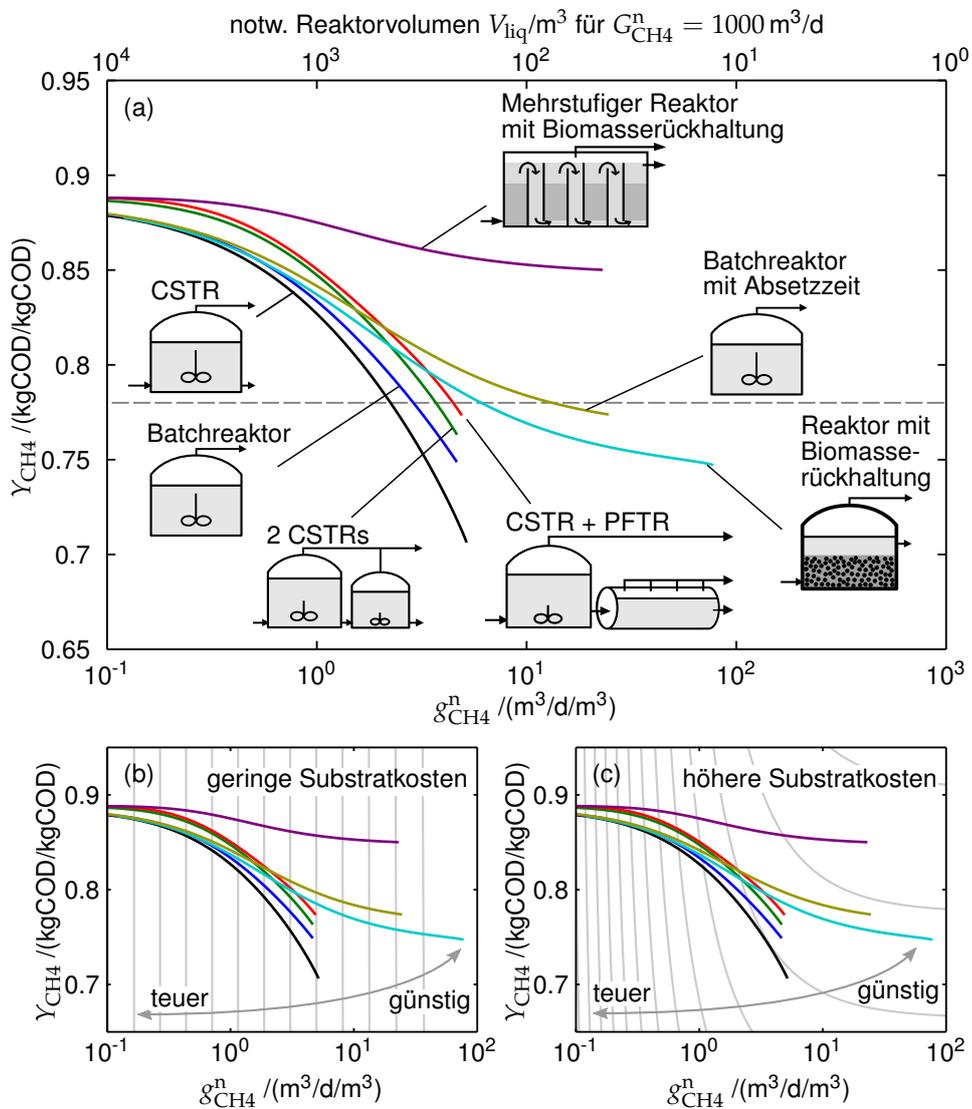


Abbildung 3.13: Vergleich verschiedener Reaktorkonfigurationen: CSTR (schwarz), Batchreaktor (blau), zwei in Reihe geschaltete CSTRs mit $V_1/V_2 = 5$ (grün), in Reihe geschalteter CSTR und PFTR mit $V_1/V_2 = 5$, Reaktor mit Biomasserückhaltung $\tau_{\Delta, X} = 30 \text{ d}$ (cyan), Batchreaktor mit Absetzzeit $\tau_{\Delta, X} = 30 \text{ d}$ (beige), zweistufiger Reaktor mit Biomasserückhaltung $\tau_{\Delta, X} = 30 \text{ d}$ (lila). (a) Vergleich der Betriebscharakteristiken und notwendigen Reaktorvolumen, (b) Vergleich der Betriebscharakteristiken anhand von Kostenlinien mit geringen Substratkosten, (c) Vergleich der Betriebscharakteristiken anhand von Kostenlinien mit höheren Substratkosten ($k_1 = 35 \text{ € m}^{-3}$ und $k_2 = 55 \text{ € m}^{-3} \text{ a}^{-1}$).

ermittelt. Erstens soll der erzeugte Methanvolumenstrom $G_{\text{CH}_4}^n = 1000 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ betragen. Damit korrespondiert der spezifische Methanvolumenstrom direkt mit dem notwendigen Reaktionsvolumen entsprechend Gleichung (2.36). Dieser Zusammenhang ist durch eine zusätzliche Achse in Abbildung 3.13 (a) (oben) veranschaulicht. Dabei sind bei hohen spezifischen Methanvolumenströmen kleinere Reaktorvolumen notwendig, um die gewünschte Methanmenge zu erzeugen. Die zweite Anforderung ist eine mindestens zu erreichende Methanausbeute von $Y_{\text{CH}_4} = 0,78 \text{ kgCOD kgCOD}^{-1}$, sodass das Substrat angemessen ausgenutzt wird (horizontale graue Linie in Abbildung 3.13 (a)). Die verschiedenen Reaktorkonfigurationen werden anhand dieser Anforderungen miteinander verglichen.

Im CSTR-Referenzfall ist für dieses Beispiel ein Reaktor mit $V_{\text{liq,CSTR}} = 442,5 \text{ m}^3$ notwendig. Durch die verschiedenen Konfigurationen und Fahrweisen kann dieses wie folgt reduziert werden. Für den Batchreaktor (blau) ist das erforderliche Reaktorvolumen um 22,2 % kleiner als das des CSTR. Für zwei in Reihe geschaltete CSTRs (grün, $V_1/V_2 = 5$) fällt diese Verbesserung mit 39,5 % im Vergleich zum einfachen CSTR noch etwas größer aus. Wird statt des zweiten Reaktors ein PFTR verwendet (rot, $V_1/V_2 = 5$), ist sogar ein um 49,8 % kleineres Reaktorvolumen notwendig.

Durch die Biomasserückhaltung kann das Volumen noch weiter reduziert werden. Im betrachteten Fall mit $\tau_{\Delta,X} = 30 \text{ d}$ um 63,1 % für den CSTR mit Biomasserückhaltung (cyan) und um 82,9 % für den sequentiellen Batchreaktor mit Absetzzeit (beige). In diesem Beispiel sind die Reaktoren mit Biomasserückhaltung und örtlicher Verteilung ein Sonderfall (magenta, 2 Stufen und $\tau_{\Delta,X} = 30 \text{ d}$). Die geforderte Methanausbeute wird an allen Betriebspunkten übertroffen. Am nächstgelegenen Betriebspunkt wird eine Methanausbeute von $Y_{\text{CH}_4} = 0,85$ erreicht. Dafür ist ein Reaktorvolumen von $V_{\text{liq}} = 43 \text{ m}^3$ notwendig, welches einer Volumenverringerng von ca. 90 % gegenüber dem CSTR entspricht.

Anhand dieser Zahlenwerte wird deutlich, dass schon durch den Einsatz verhältnismäßig einfacher Reaktorkonzepte, wie z. B. von Batchreaktoren, der Prozess verbessert und damit in einem kleineren Reaktor ausgeführt werden kann. Durch die Einführung von Apparaten zur Biomasserückhaltung kann das Reaktorvolumen jedoch noch deutlich weiter verringert werden, sodass diese Reaktoren eine wichtige Weiterentwicklung darstellen.

Die Wahl eines sinnvollen Betriebspunktes hängt letztendlich von ökonomischen Erwägungen ab. So muss im Allgemeinen zwischen Investitions- und Betriebskosten abgewägt werden. Die Investitionskosten werden durch die Technologie und durch das Reaktorvolumen beeinflusst, während die Betriebskosten vom Grad der Automatisierung und dem Substrat abhängen.

Im Folgenden soll dieser Aspekt anhand eines stark vereinfachten Kostenmodells exemplarisch veranschaulicht werden.

$$C = k_1 \cdot q + k_2 \cdot V_{\text{liq}} \quad (3.12)$$

Darin beschreibt C die jährlichen Gesamtkosten der Anlage, k_1 die spezifischen Substratkosten in $\text{€} \cdot \text{m}^{-3}$ und k_2 die spezifische jährliche Abschreibung der Investitionskosten je Reaktorvolumen in $\text{€} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{a}^{-1}$. Die Technologieabhängigkeit wird dabei für diese einfache Veranschaulichung vernachlässigt. Ist eine bestimmte Methanmenge gewünscht, korrespondiert eine Methanausbeute mit einem notwendigen zugeführten Substratvolumenstrom q und ein spezifischer Methanvolumenstrom mit dem Reaktorvolumen V_{liq} . So kann die Kostenfunktion für jeden Punkt im Betriebsdiagramm ausgewertet werden. Abbildung 3.13 (b) und (c) zeigt die jährlichen Kosten anhand von Isolinien (grau) für zwei unterschiedliche Parametersätze.

In Abbildung 3.13 (b) sind die Substratkosten deutlich geringer als die Investitionskosten ($k_1 = 0,03 \text{€} \cdot \text{m}^{-3}$ und $k_2 = 55 \text{€} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{a}^{-1}$). Dies ist der Fall, wenn beispielsweise Abfälle verarbeitet werden. Die Anlagenkosten hängen folglich stark von dem notwendigen Reaktorvolumen und damit von dem erzeugten spezifischen Methanvolumenstrom ab. Bei kleinen spezifischen Methanvolumenströmen wird ein größerer und teurerer Reaktor benötigt. Da die Substratkosten als gering angenommen wurden, spielt die Methanausbeute nur eine untergeordnete Rolle. Das wird auch an den nahezu vertikalen Isolinien in Abbildung 3.13 (b) deutlich. Den Überlegungen folgend kann von jeder Betriebscharakteristik der optimale Betriebspunkt gewählt werden. In diesem Fall sind das die Betriebspunkte mit dem höchsten spezifischen Methanvolumenstrom. Der Vergleich zwischen den verschiedenen Reaktortechnologien zeigt, dass in diesem Fall ein Reaktor mit Biomasserückhaltung jedoch in einstufiger Ausführung (cyan) am besten ist.

Abbildung 3.13 (c) zeigt in gleicher Weise die Kostenfunktion, falls sowohl die Substrat- als auch die Investitionskosten einen wesentlichen Einfluss auf die Gesamtkosten haben. Die Werte wurden für landwirtschaftliche Biogasanlagen aus FNR (2013) abgeleitet und hier beispielhaft mit $k_1 = 35 \text{€} \cdot \text{m}^{-3}$ und $k_2 = 55 \text{€} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{a}^{-1}$ angenommen werden. Für kleine spezifische Methanvolumenströme überwiegen die Investitionskosten, die Isolinien in Abbildung 3.13 (c) verlaufen dort vertikal. Jedoch wird bei kleineren Reaktoren auch eine gute Substratausnutzung wichtiger (horizontaler Verlauf der Isolinien). Hier ist, im Gegensatz zum vorherigen Fall, der örtlich verteilte Reaktor mit Biomasserückhaltung (magenta) günstiger als der einstufige Reaktor.

Insgesamt kann anhand dieser einfachen ökonomischen Überlegung verdeutlicht werden, dass in Abhängigkeit der Substrat- und Investitionskosten verschiedene Betriebspunkte auf der Betriebscharakteristik sinnvoll und vorteilhaft sind. Des Weiteren hängt es auch von diesen ab, ob eine örtliche Verteilung mit der beschriebenen Reduktion des maximalen spezifischen Methanvolumenstroms lohnend ist oder nicht.

3.6 Fazit

Im Rahmen der vorgestellten Analyse wurden verschiedene Reaktorkonfigurationen und Betriebskonzepte auf einer einheitlichen Grundlage miteinander verglichen. Zu diesem Zweck wurde die Darstellung in Form von Betriebscharakteristiken vorgeschlagen. Diese erlaubt, die möglichen Betriebspunkte bezüglich der erzielten Methanausbeute und des erzeugten Methanvolumenstroms in einem gemeinsamen Kontext zu bewerten. Darüber hinaus kann die Betriebscharakteristik auch zur Wahl eines geeigneten Betriebspunktes genutzt werden, falls die konkreten Kostenstrukturen für den Reaktor und das Substrat bekannt sind.

Der Vergleich der Konfigurationen und Betriebskonzepte wurde anhand eines einheitlichen Substrates und vergleichbarer Betriebsbedingungen durchgeführt. Dabei konnten die punktuellen Beobachtungen aus der Literatur erklärt, Widersprüche aufgedeckt und folgende modelltheoretische Hypothesen zum grundsätzlichen Einfluss der untersuchten Mechanismen aufgestellt werden.

Anhand der Modellanalyse wurde deutlich, dass sowohl die örtlich als auch die zeitlich verteilte Reaktionsführung zwei grundsätzliche Effekte haben. Zum einen wird die Methanausbeute erhöht und zum anderen wird der maximale spezifische Methanvolumenstrom verringert. Des Weiteren wurde für Systeme mit Biomasserückhaltung eine Erhöhung sowohl der Methanausbeute als auch des maximal erzeugten spezifischen Methanvolumenstrom gezeigt. Diese Effekte können je nach Reaktorkonfiguration auch überlagert werden.

Kapitel 4

Dynamischer Betrieb von Biogasanlagen

In den vorigen Kapiteln wurde ausschließlich das stationäre Verhalten von Biogasanlagen betrachtet. Dies ist von besonderer Wichtigkeit, da diese wegen der komplexen Wechselwirkungen und der langsam wachsenden mikrobiellen Biomasse meist möglichst konstant im gewünschten Arbeitspunkt betrieben werden. Betrachtet man Biogasanlagen jedoch als Teil des Energiesystems, ergeben sich weitere Möglichkeiten und Herausforderungen an die Betriebsführung.

Im Gegensatz zu anderen erneuerbaren Quellen elektrischer Energie, wie Photovoltaik- oder Windkraftanlagen, können aus Biogasanlagen gespeiste Blockheizkraftwerke bedarfsgerecht betrieben werden und damit Fluktuationen im elektrischen Versorgungsnetz kompensieren. Die verschiedenen Möglichkeiten der Flexibilisierung von Biogasanlagen wurden bereits in der Einleitung erläutert. Eine davon ist die bedarfsgerechte Erzeugung von Biogas, die vor allem im Fall von langfristigen saisonalen Schwankungen sinnvoll sein kann. Dies kann durch die Anpassung der Verdünnungsrate oder der Zusammensetzung des zugeführten Substrates erreicht werden (vgl. Abbildung 2.7 (c) in den Voruntersuchungen). Im Rahmen des aktuellen Kapitels wird der dynamische Betrieb durch Veränderung der Verdünnungsrate betrachtet, da dies die Eingangsgröße ist, die in realen Biogasanlagen am einfachsten verändert werden kann.

Bereits aus den Ergebnissen der zuvor gezeigten Analysen wurde deutlich, dass die Verdünnungsrate für einen produktiven Betrieb und damit verbunden auch der maximal zu erzeugende Methanvolumenstrom jeweils eine obere Grenze aufweisen (D^* bzw. $g_{\text{CH}_4}^*$). Wird die Verdünnungsrate über diese Betriebsgrenze hinaus erhöht, wird die mikrobielle Gemeinschaft derart gestört, dass die relevanten Mikroorganismen ausgewaschen werden und kein Methan erzeugt wird. In diesem Fall müsste der Reaktorinhalt gewechselt, dem Reaktor neue mikrobielle Biomasse zugeführt und eine aufwendige Anfahrprozedur durchlaufen werden, um zum alten erwünschten Betriebspunkt zurückzukehren. Die genaue Lage dieser Betriebsgrenze hängt vom verwendeten Substrat, der mikrobiellen Gemeinschaft und der technischen Realisierung des Prozesses ab und ist damit für konkrete Biogasanlagen nicht exakt bekannt. Aus diesem Grund ist beim dynamischen Betrieb besondere Vorsicht geboten, damit die Betriebsgrenze bei einem Lastwechsel nicht ungewollt

überschritten wird. Ein derartiges Überschreiten wird im Folgenden als unzulässiger Lastwechsel bezeichnet.

In der vorliegenden Analyse soll untersucht werden, ob am dynamischen Übergangverhalten ein unzulässiger Lastwechsel frühzeitig erkannt werden kann, bevor der Reaktor übersäuert und die bereits erwähnte Anfahrprozedur mit längeren Ausfallzeiten notwendig wäre. Ferner soll auch erörtert werden, welche Messgrößen für diese Diagnose relevant sind.

Eine Übersicht typischer Messgrößen in Biogasanlagen findet sich beispielsweise in Switzenbaum *et al.* (1990) oder Holm-Nielsen und Oleskowicz-Popiel (2013). Sie lassen sich im Hinblick auf das Messmedium gruppieren und sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. So werden in der Gasphase meist die Zusammensetzung des Biogases, insbesondere der Anteil von Methan und Kohlendioxid, und die produzierte Biogasmenge bzw. der Volumenstrom am Austritt bestimmt. In der flüssigen Phase gehören der pH-Wert und die Temperatur zu den am häufigsten eingesetzten Messgrößen. Daneben können aber auch Zwischenprodukte des anaeroben Abbaus wie z. B. Wasserstoff, anorganischer Kohlenstoff oder flüchtige Fettsäuren überwacht werden. Letztere geben frühzeitig Aufschluss über Störungen (Ahring *et al.*, 1995; Nielsen *et al.*, 2007), werden jedoch wegen des hohen Messaufwands in vielen Anlagen nicht bestimmt. In der festen Phase ist vorrangig die mikrobielle Biomasse von Interesse. So wird beispielsweise die Konzentration der methanogenen Mikroorganismen (Schoen *et al.*, 2009) oder die Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft, z. B. anhand von Proteinanalysen (Heyer *et al.*, 2013), bestimmt. Die Erfassung dieser Größen beinhaltet jedoch einen erhöhten Aufwand und erfordert spezielle Laborausstattungen. Derartige Online-Messungen sind derzeit noch nicht möglich.

Der Frage, welche dieser Messgrößen zum Erkennen von Prozessstörungen relevant sind, wurde in einzelnen experimentellen Arbeiten nachgegangen. Dabei wurden verschiedene Messgrößen nach Störungen der Verdünnungsrate oder der Zusammensetzung des Substrates analysiert (z. B. Mechichi und Sayadi (2005)). In einer umfassenden Arbeit von Angelidaki *et al.* (2010) wurden in einem CSTR im Labormaßstab, der mit Rindergülle betrieben wurde, verschiedene Störungen untersucht. Es zeigte sich, dass in diesem Fall die flüchtigen Fettsäuren, insbesondere Propionsäure, den Prozesszustand am besten charakterisieren. In einer ähnlichen Arbeit von Molina *et al.* (2009) wurde mithilfe statistischer Methoden ein minimaler Satz an Messgrößen bestimmt, um den Systemzustand zu diskriminieren. Demnach sollte zusätzlich die Alkalinität als Maß für die Pufferung des pH-Wertes einbezogen werden.

Tabelle 4.1: Typische Messgrößen in Biogasanlagen gruppiert nach dem Messmedium; Zusammenstellung auf Basis der Beiträge von Switzenbaum *et al.* (1990); FNR (2009); Holm-Nielsen und Oleskowicz-Popiel (2013).

Messgröße	Erfassung	Verbreitung	Kommentar
Gasphase			
Biogasvolumenstrom	online	weit	
Hauptkomponenten des Biogases (CH ₄ , CO ₂)	online	weit	
andere Komponenten des Biogases (H ₂ S, H ₂ , O ₂ , CO)	online	wenig	
Flüssige Phase			
Temperatur	online	weit	
pH- Wert	online	weit	
Redox-Potential	online	sehr wenig	
Carbonatalkalinität	on-/ offline	partiell	meist offline mit flüchtigen Fettsäuren (FOS/TAC)
Konzentration von Wasserstoff	online	wenig	
Gesamtkonzentration der flüchtigen Fettsäuren	on-/ offline	partiell	meist offline
Konzentration der einzelnen flüchtigen Fettsäuren	on-/ offline	wenig	meist offline
Konzentration des Ammoniumstickstoffs	on-/ offline	wenig	meist offline
Feste Phase			
Trockensubstanzgehalt, Anteil abbaubarer Stoffe, COD	offline	partiell	
Analysen der mikrobiellen Biomasse	offline	sehr wenig	verschiedene Methoden

Diese experimentellen Studien sind ein wichtiger erster Schritt bei der Auswahl geeigneter Messgrößen. Sie sind jedoch nur für die untersuchten Systeme an den analysierten Betriebspunkten und für die betrachteten Störungen gültig. Im Unterschied hierzu wird in der vorliegenden Arbeit das System umfänglich an unterschiedlichen Betriebspunkten und nach verschiedenen Lastwechseln systematisch analysiert. Dieses Vorgehen ist ausschließlich in Simulationsstudien sinnvoll möglich, da die Durchführung von Experimenten in diesem Stil zeitaufwendig und teuer wäre. Zusätzlich soll die vorliegende Untersuchung, ausgehend von den experimen-

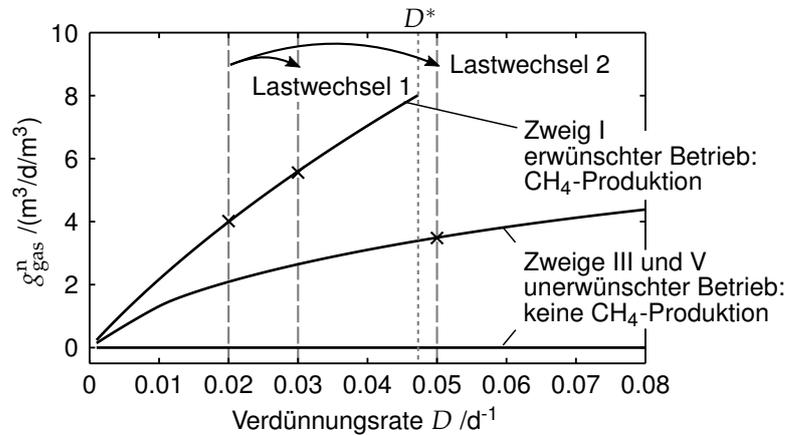


Abbildung 4.1: Stationäre, stabile Betriebspunkte (Lösungszweig I, III und V in Abbildung 2.7): erzeugter spezifischer Biogasvolumenstrom δ_{gas}^n in Abhängigkeit der Verdünnungsrate D . Markierte Lastwechsel entsprechen Abbildung 4.2.

tellen Befunden, weitere Einblicke in die relevanten Wechselwirkungen gewähren. Sie kann so eine Orientierung für den dynamischen Betrieb geben.

Mit diesem Ziel wird im ersten Schritt der folgenden Analyse das dynamische Übergangsverhalten bei Lastwechseln untersucht. Basierend auf diesen Ergebnissen wird anschließend eine Darstellung der Diagnosegüte in Form einer Diagnoselandkarte vorgeschlagen, die das Betriebsverhalten der Biogasanlage bezüglich der Diagnose mit einer bestimmten Messgröße wiedergibt. Anhand derer werden danach verschiedene Messgrößen verglichen. Abschließend werden die qualitativen Aussagen experimentellen Befunden gegenübergestellt. Die Ergebnisse des folgenden Kapitels basieren auf einer vorab veröffentlichten eigenen Arbeit (Bensmann *et al.*, 2015).

4.1 Dynamisches Systemverhalten

Im ersten Schritt der Analyse wird zunächst das dynamische Verhalten von Biogasanlagen anhand einzelner Simulationen untersucht, um daran im Folgenden die möglichen Diagnoseregeln und auch die Verbesserungen, die damit erreicht werden können, abzuleiten und bewerten zu können.

Abbildung 4.1 zeigt den spezifischen Biogasvolumenstrom am Austritt für stabile, stationäre Betriebspunkte. Es treten drei unterschiedliche Lösungszweige (I, III, V), entsprechend der Voruntersuchungen in Abbildung 2.7, auf. Zweig I bildet den gewünschten Betriebszustand, in dem Methan erzeugt wird, ab. An Zweig III wird

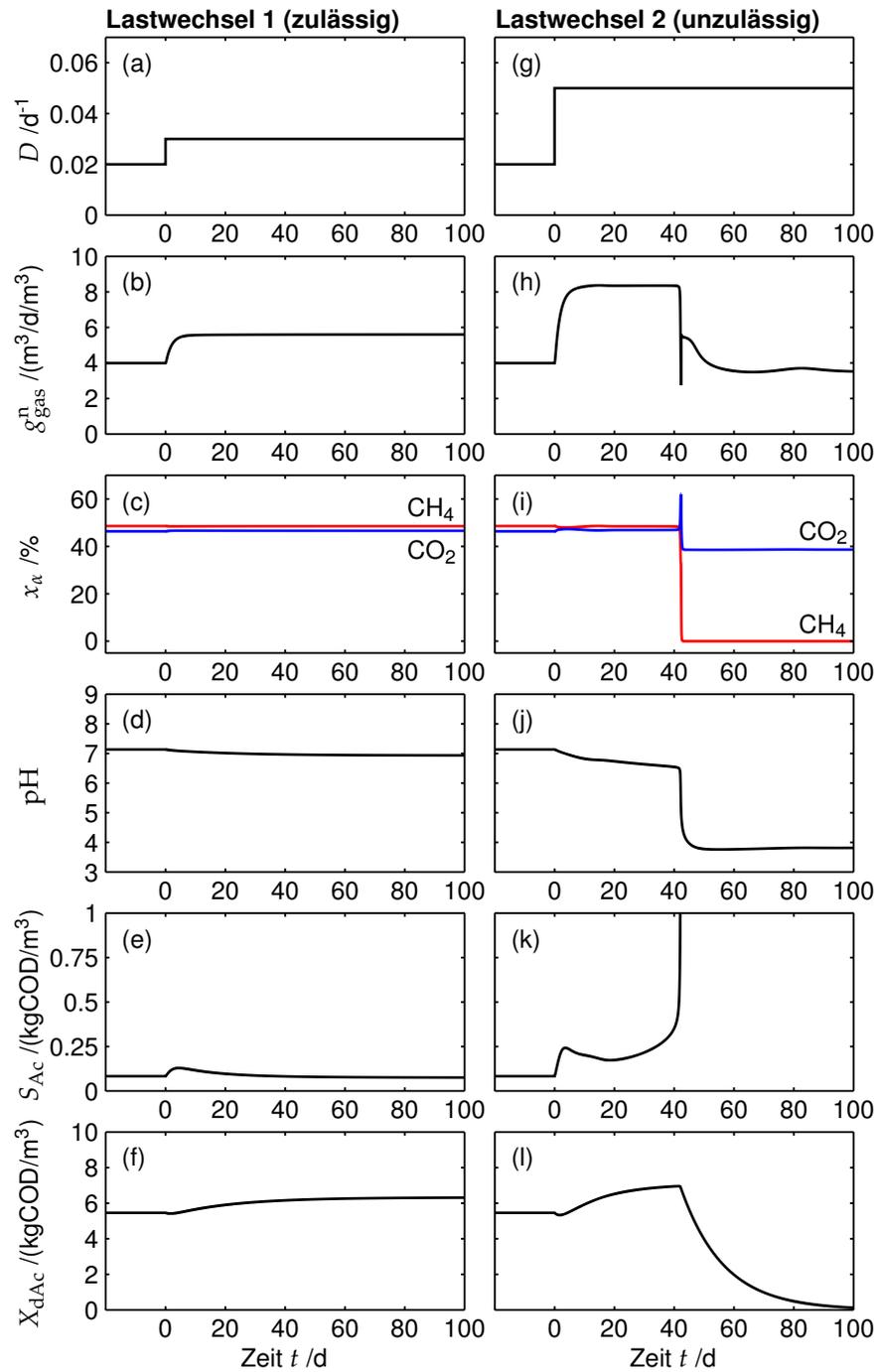


Abbildung 4.2: (a)–(f) Zeitverläufe von Lastwechsel 1, (g)–(l) Lastwechsel 2. (a)+(g) Verdünnungsrate D , (b)+(h) spezifischer Biogasvolumenstrom g_{gas}^n , (c)+(i) Stoffmengenanteil des Biogases x_{α} für CH_4 und CO_2 , (d)+(j) pH-Wert, (e)+(k) Konzentration der Essigsäure S_{Ac} , (f)+(l) Konzentration der Essigsäureabbauer X_{dAc} .

zwar Biogas erzeugt, jedoch besteht dieses nur aus Kohlendioxid und Wasserstoff. An Zweig V sind keine Mikroorganismen im System vorhanden und folglich wird kein Biogas erzeugt.

Ausgehend von einem Betriebspunkt auf dem erwünschten Lösungszweig I zeigt Abbildung 4.2 exemplarisch den zeitlichen Verlauf verschiedener Systemzustände nach zwei Lastwechseln. Die entsprechenden Verdünnungsraten sind auch in Abbildung 4.1 durch gestrichelte Linien eingezeichnet. Bereits daran ist zu erkennen, dass diese qualitativ unterschiedliche stationäre Endwerte haben und Lastwechsel 2 auf den unerwünschten Lösungszweig führt. Abbildung 4.2 gibt darüber hinaus Aufschlüsse über die zeitliche Abfolge der dynamischen Prozesse während dieser Lastwechsel.

Zunächst soll Lastwechsel 1 betrachtet werden. Hier erhöht sich der Biogasvolumenstrom innerhalb weniger Tage (Abbildung 4.2 (b)). Dabei verändert sich die Zusammensetzung des Biogases nur wenig und der pH-Wert sinkt leicht (Abbildung 4.2 (c) (d)). Die Essigsäurekonzentration zeigt ein leichtes Überschwingen nach ca. 5 Tagen (Abbildung 4.2 (e)). Dies ist durch die Wechselwirkungen zwischen der Substraterhöhung und der daraus resultierenden Erhöhung der Konzentrationen der Zwischenprodukte mit dem Wachstum der Essigsäureabbauer zu erklären. Die Zeitkonstante von letztgenanntem Prozess wird durch die Verdünnungsrate bestimmt und beträgt in diesem Fall ca. 33 Tage ($= 1/D$). Das System erreicht den neuen stationären Zustand nach 100–150 Tagen (Abbildung 4.2 (f)).

Der größere Lastwechsel (Lastwechsel 2) in Abbildung 4.2 (g)–(l) zeigt in den ersten Stunden qualitativ das gleiche Verhalten. Der Gasvolumenstrom steigt, die Zusammensetzung des Biogases und der pH-Wert ändern sich nur leicht und auch die Essigsäurekonzentration zeigt ein leichtes Überschwingen. Nach ca. 42 Tagen weichen die beiden Systemantworten jedoch voneinander ab. Der erzeugte Biogasvolumenstrom bricht schlagartig ein und enthält danach kein Methan mehr (Abbildung 4.2 (h) und (i)). Der pH-Wert sinkt schnell ab, während die Essigsäurekonzentration stark ansteigt. Die Konzentration der Essigsäureabbauer fällt, bis sie nach über 100 Tagen nicht mehr im System vorhanden sind.

Anhand des gezeigten dynamischen Übergangsverhaltens werden die typischen Zeitkonstanten der auftretenden Prozesse nach Lastwechseln deutlich. Darüber hinaus sind auch im Fall von unzulässigen Lastwechseln eine stark nichtlineare Dynamik und das abrupte Absinken der Biogaserzeugung zu erkennen.

Diese beiden diskutierten Lastwechsel stehen exemplarisch für das komplexe dynamische Antwortverhalten von Biogasanlagen. Für eine umfassende Untersuchung werden im nächsten Schritt wiederholte Experimente mit unterschiedlichen Lastwechseln durchgeführt. Dabei werden zum einen die Betriebspunkte vor dem Last-

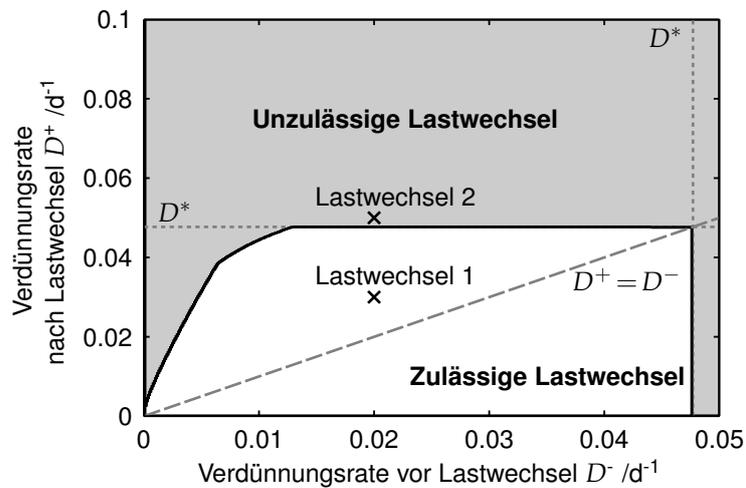


Abbildung 4.3: Ergebnisse dynamischer Lastwechsel von Verdünnungsrate D^- auf Verdünnungsrate D^+ . Klasse an zulässigen Lastwechseln (weiße Fläche) und unzulässigen Lastwechseln (graue Fläche).

wechsel (Verdünnungsrate D^-) und zum anderen das Ziel der Lastwechsel (Zielverdünnungsrate D^+) variiert. Die Vielzahl untersuchter Lastwechsel kann anschließend anhand des resultierenden stationären Zustandes klassifiziert werden. So werden Lastwechsel, die zu einem erwünschten Betriebspunkt führen, als zulässig und solche, nach denen die methanogene Biomasse ausgewaschen ist, als unzulässig bezeichnet.

Das Ergebnis dieser Simulationen ist in Abbildung 4.3 in einem Diagramm zusammengefasst. Dabei sind die Verdünnungsrate D^- auf der Abszisse und die Verdünnungsrate D^+ auf der Ordinate aufgetragen. Das weiße Gebiet beschreibt die Klasse der zulässigen Lastwechsel und das grau eingefärbte Gebiet jene, die das System in den unerwünschten Betriebszustand führen. Die zuvor diskutierten Lastwechsel sind in Abbildung 4.3 durch jeweils einen Punkt repräsentiert. Wie zuvor gezeigt, liegt Lastwechsel 1 im Gebiet der zulässigen Lastwechsel und Lastwechsel 2 im unzulässigen Gebiet.

Des Weiteren ist zu erkennen, dass unzulässige Lastwechsel nicht nur oberhalb der Betriebsgrenze D^* auftreten. Ausgehend von einem Betrieb bei kleinen Verdünnungsraten D^- können schon kleinere Lastwechsel zu einem unerwünschten Betriebspunkt führen, da an jenen Ausgangszuständen die Konzentration der mikrobiellen Biomasse niedriger ist (vgl. Abbildung 2.7 (a)). Erst nach längerer Zeit erreicht sie ein höheres Niveau (vgl. Abbildung 4.2 (f)), das den Abbau größerer Substrat-

mengen erlaubt. Dieses Phänomen ist bekannt und stellt im Rahmen des Anfahrvorgangs von Biogasanlagen eine Herausforderung dar, sodass die Verdünnungsrate langsam erhöht werden muss (z. B. Liu *et al.* (2004)).

Für Verdünnungsraten oberhalb von D^* ist somit kein zulässiger Betriebspunkt möglich (Abbildung 4.3).

4.2 Detektion unzulässiger Lastwechsel

Die Diskriminierung zwischen zulässigen und unzulässigen Lastwechseln kann, wie gezeigt, eindeutig durch den resultierenden stationären Betriebspunkt geschehen. In realen Systemen ist das Abwarten, ob die Versäuerung eintritt, jedoch nicht sinnvoll, da Ausfallzeiten der Biogasanlage zu vermeiden sind. Aus diesem Grund sollen unzulässige Lastwechsel mithilfe der dynamischen Systemantwort detektiert werden. Gegebenenfalls soll dann die Verdünnungsrate wieder reduziert werden, um das Auswaschen der mikrobiellen Biomasse zu verhindern.

Zur Detektion sind unterschiedliche Messgrößen und daraus abgeleitet Diagnoseregeln denkbar. Im Rahmen der Analyse werden exemplarisch Messgrößen ausgewählt, deren Messaufwand gering ist und die an vielen Biogasanlagen installiert sind, sodass die Übertragung auf großskalige Biogasanlagen möglich ist. Die Eignung dieser Größen zur Detektierung unzulässiger Lastwechsel wird im Folgenden verglichen. Dabei sind zwei Aspekte relevant. Dies ist zum einen der Zeitpunkt der Detektion und zum anderen die Zuverlässigkeit der Diagnose. Dabei sollte es vermieden werden, zulässige Lastwechsel als unzulässig zu klassifizieren, da ein fälschliches Eingreifen zu unnötigen Stillstandszeiten führen würde.

Für den Vergleich der verschiedenen Diagnoseregeln wird im Folgenden eine Diagnoselandkarte vorgeschlagen, mit deren Hilfe die beide genannten Aspekte für den gesamten Betriebsbereich visualisiert werden können. Im folgenden Abschnitt wird diese anhand der Diagnose durch den pH-Wert eingeführt und anschließend auch für andere Messgrößen ausgewertet.

4.2.1 Einführung der Diagnoselandkarte anhand des pH-Wertes

Messungen des pH-Wertes können online durchgeführt werden (Holm-Nielsen und Oleskowicz-Popiel, 2013) und entsprechende Messstellen sind weitverbreitet in großskaligen Biogasanlagen installiert. Die Sensoren sind relativ robust, zuverlässig und verhältnismäßig günstig (Liu *et al.*, 2004). Dennoch ist der pH-Wert in gut gepufferten Systemen nicht zur Diagnose geeignet, da er dort zeitverzögert reagiert (Björnsson *et al.*, 2000). Trotzdem soll an dieser Stelle der pH-Wert analysiert werden, da er

sich gut zur Einführung der Diagnoselandkarte eignet und somit auch als Referenzfall für einen späteren Vergleich dienen kann.

Als einführendes Beispiel für die weitere Betrachtung wird wieder der unzulässige Lastwechsel 2 aus Abbildung 4.2 herangezogen. Er ist in Abbildung 4.4 noch einmal in grau dargestellt. Nach Erhöhung der Verdünnungsrate sinkt der pH-Wert kontinuierlich, bis er den stationären Wert von 3,7 erreicht (Abbildung 4.4 (b)). Zur Detektion dieses unzulässigen Lastwechsels anhand des Zeitverlaufs muss zusätzlich eine Diagnoseregeln festgelegt werden. In diesem Fall wird ein einfacher Grenzwert verwendet. Unterschreitet der pH-Wert den festgelegten Wert pH^* (rote Linie in Abbildung 4.4 (b)) weist dies darauf hin, dass das System das unerwünschte Verhalten zeigt. Danach sollte die zugeführte Verdünnungsrate wieder verringert werden, um einen Systemausfall zu verhindern. Das resultierende Verhalten ist in Abbildung 4.4 in schwarz dargestellt.

Im Beispiel von Lastwechsel 2 wird der Wert $\text{pH}^* = 6,7$ zum Zeitpunkt $t^* = 28$ d erreicht. Wird darauf hin sofort die Verdünnungsrate auf einen sehr niedrigen Wert (hier $D = 10^{-3} \text{ d}^{-1}$) reduziert, ergibt sich der Zeitverlauf in Abbildung 4.4 (a)–(d) in schwarz. Der neue stationäre Endwert des pH-Wertes liegt mit $\text{pH} = 7,5$ in einem für Biogasanlagen typischen Bereich (Abbildung 4.4 (b)). Auf Grund der reduzierten Substratzufuhr sinken sowohl der erzeugte Biogasvolumenstrom als auch die Konzentration der methanogenen Biomasse (Abbildung 4.4 (c) und (d)). Letztere wird jedoch nicht vollständig ausgewaschen, sodass der Reaktor aus diesem Betriebspunkt direkt wieder angefahren werden kann.

Wird das Eingreifen zeitlich verzögert, beispielsweise aufgrund von Offline-Messungen, können zwei unterschiedliche Fälle auftreten. Abbildung 4.4 (e)–(h) zeigt im ersten Fall bei einem Eingreifen nach 42 Tagen einen vergleichbaren Verlauf der betrachteten Größen. Der resultierende Betriebspunkt ist ebenfalls durch den hohen pH-Wert und die vorhandene methanogene Biomasse gekennzeichnet. Im zweiten Fall erfolgt die Reduktion der Verdünnungsrate erst nach 50 Tagen (Abbildung 4.4 (i)–(l)). Hier konnte das Anfahren des unerwünschten Betriebszustands nicht verhindert werden. Am neuen stationären Punkt liegt der pH-Wert auf einem niedrigen Niveau ($\text{pH} = 4$), sodass ein direktes Anfahren der Biogasanlage aus dem Betriebspunkt nicht möglich ist. Der Reaktorinhalt müsste gewechselt und der Anfahrprozess mit neu zuzuführender mikrobieller Biomasse begonnen werden.

Dieser Überlegung folgend existiert ein Zeitpunkt, an dem durch die Reduktion der Verdünnungsrate gerade noch der gewünschte Betriebszustand erreicht werden kann. Ein späteres Eingreifen führt jedoch zu einem unerwünschten Betriebszustand. Im diskutierten Beispiel mit einer drastischen Intervention, nämlich dem fast vollständigen Aussetzen der Substratzufuhr ($D = 10^{-3} \text{ d}^{-1}$), beträgt diese $t^{\max} = 42$ d

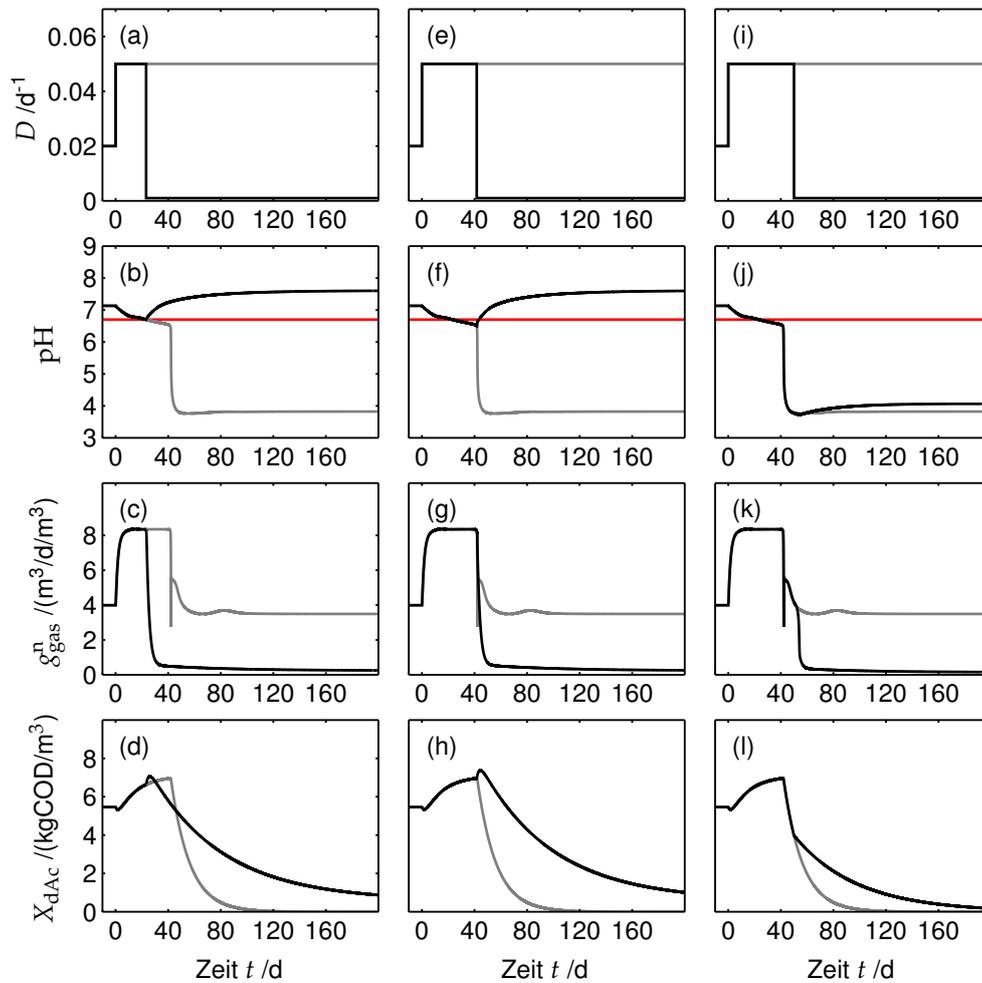


Abbildung 4.4: Zeitverläufe von Lastwechsel 2 nach Interventionen. (a)–(d) Rechtzeitige Intervention bei Detektion zum Zeitpunkt t^* , (e)–(h) spätest mögliche erfolgreiche Intervention zum Zeitpunkt t^{\max} , (i)–(l) verspätete Intervention. (a)+(e)+(i) Verdünnungsrate D , (b)+(f)+(j) pH-Wert, (c)+(g)+(k) spezifischer Bio-gasvolumenstrom δ_{gas}^n , (d)+(h)+(l) Konzentration der Essigsäureabbauer X_{dAc} .

und entspricht damit auch dem gezeigten Fall in Abbildung 4.4 (e)–(h). Das Zeitintervall zwischen der Detektion zum Zeitpunkt t^* und dem spätest möglichen Interventionszeitpunkt t^{\max} ist eine wichtige Kenngröße für die Güte der Diagnose. Sie wird im Folgenden maximale Reaktionszeit genannt und wird wie folgt bestimmt.

$$\Delta t = t^{\max} - t^* \quad (4.1)$$

Im Beispiel von Lastwechsel 2 mit der Diagnose durch den pH-Wert beträgt diese $\Delta t = 18$ d.

Anhand des Lastwechsels wurde die Detektion mit einer anschließenden Intervention verdeutlicht. Dabei ist neben der relevanten Messgröße auch eine Diagnoseregulierung für die Detektion festzulegen. Diese kann, wie hier für den pH-Wert gezeigt, einen einfachen Grenzwert umfassen. Es sind aber auch andere Vorschriften, wie eine starke Änderung oder ein bestimmtes Zusammenspiel von Messgrößen, denkbar. Des Weiteren ist die maximale Reaktionszeit ein wichtiges Gütemaß der Diagnose. Sie gibt an, wie viel Zeit von der Detektion bis zum spätesten noch erfolgreichen Eingriff verbleibt. Der späteste Interventionszeitpunkt t^{\max} hängt dabei auch von dem Wert ab, auf den die Verdünnungsrate reduziert wird. In der vorliegenden Analyse wird dieser Wert mithilfe eines linearen Suchalgorithmus bestimmt.

Im nächsten Schritt wird diese Untersuchung auch für verschiedene andere Lastwechsel von den Betriebspunkten D^- zu den Zielverdünnungsraten D^+ durchgeführt. Dabei wird jeweils der Zeitpunkt der Detektion t^* sowie jener der spätest möglichen Intervention t^{\max} bestimmt, daraus die maximale Reaktionszeit Δt berechnet und die Ergebnisse in das Diagramm aus Abbildung 4.3 eingezeichnet. Daraus resultiert Abbildung 4.5 für die erläuterte Diagnoseregulierung mit $\text{pH}^* = 6,7$. Da dieses Diagramm die wichtigsten Informationen über den Betrieb mit einer bestimmten Diagnoseregulierung zusammenfasst, wird es im Folgenden Diagnoselandkarte genannt.

In der Diagnoselandkarte in Abbildung 4.5 können vier verschiedene Bereiche unterschieden werden. Im weiß markierten Bereich sind Lastwechsel ohne Intervention möglich, da die Lastwechsel zulässig sind und durch die Diagnoseregulierung keine Intervention ausgelöst wird. Im grau schraffierten Bereich werden die zulässigen Lastwechsel fälschlich als unzulässig detektiert, sodass unnötigerweise die Intervention ausgeführt wird. Im gegenwärtigen Beispiel existiert ein Band von fälschlich detektierten Lastwechseln, da der stationäre pH-Wert für hohe Verdünnungsraten schon unterhalb des gewählten Grenzwertes pH^* liegt.

In Abbildung 4.5 ist der Bereich in blau dargestellt, in dem die Diagnose und die anschließende Intervention erfolgreich sind und am resultierenden Betriebspunkt die mikrobielle Biomasse im System vorhanden ist. Dabei repräsentiert die Farbe

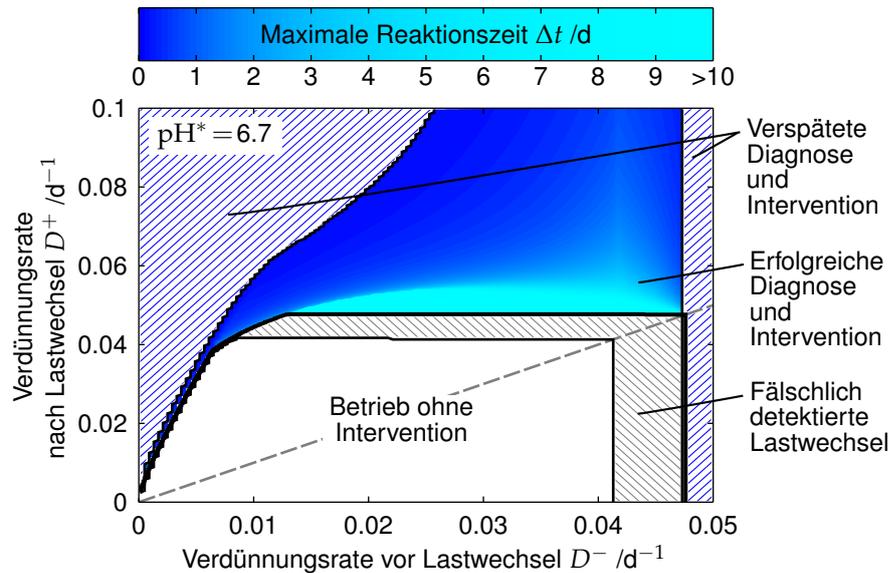


Abbildung 4.5: Diagnoselandkarte für Diagnoseregulierung $\text{pH}^* = 6,7$. Betrieb ohne Intervention (weißer Bereich), fälschlich detektierte Lastwechsel (grau schraffierter Bereich), erfolgreiche Diagnose und Intervention (blauer Bereich), Detektion zu spät (blau schraffierter Bereich). Farbe: maximale Reaktionszeit Δt .

den Wert der maximalen Reaktionszeit Δt und zeigt damit, wie viel Zeit von der Detektion bis zum spätest möglichen Zeitpunkt zur Intervention bleibt. In den dunkelblau dargestellten Fällen verbleibt nur wenig Zeit um einzugreifen, während in den helleren Gebieten mehrere Tage zur Intervention verbleiben. Diese Kenngröße ist besonders wichtig, falls die Messungen mit einer gewissen Abtastrate, beispielsweise einmal am Tag, durchgeführt werden. Dabei sollte die kleinste Reaktionszeit Δt mindestens der Abtastrate entsprechen, um eine erfolgreiche Diagnose und Intervention zu gewährleisten. Des Weiteren sollte bei dem Einsatz eines Signalfilters, der die Messwerte glättet, die Reaktionszeit nicht größer als das Filterfenster sein.

Der vierte Bereich in Abbildung 4.5 ist blau schraffiert. Dort werden unzulässige Lastwechsel zu spät detektiert, sodass die Intervention den Systemausfall nicht verhindern kann und der Reaktor letztlich neu angefahren werden muss.

Im gezeigten Beispiel der Diagnose mit einem Grenzwert des pH-Wertes entsteht ein Band von fälschlich detektierten zulässigen Lastwechseln. Trotzdem ist die Diagnose bis zu Verdünnungsraten von $D^- = 0,04 \text{ d}^{-1}$ erfolgreich. Beim Anfahren ausgehend von kleinen Verdünnungsraten werden die unzulässigen Lastwechsel zu spät detektiert. Somit ist die Diagnoseregulierung in diesem Bereich nicht geeignet. Des

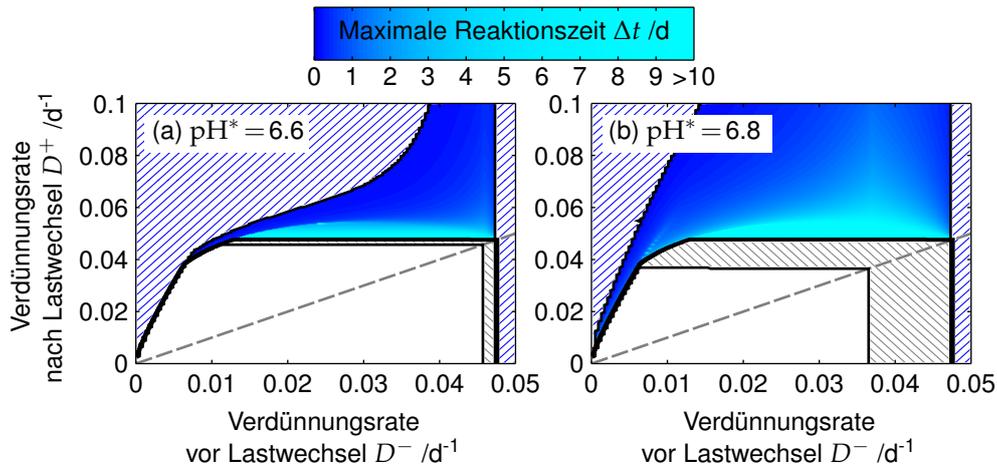


Abbildung 4.6: Diagnoselandkarte für verschiedene Diagnoseregeln: (a) $\text{pH}^* = 6,6$, (b) $\text{pH}^* = 6,8$. Betrieb ohne Intervention (weißer Bereich), fälschlich detektierte Lastwechsel (grau schraffierter Bereich), erfolgreiche Diagnose und Intervention (blauer Bereich), Detektion zu spät (blau schraffierter Bereich).

Weiteren führen große Lastwechsel oberhalb von $D^+ = 0,055 \text{ d}^{-1}$ zu verhältnismäßig kurzen maximalen Reaktionszeiten.

Bei der Auswertung der Diagnoselandkarte ist zu berücksichtigen, dass sie nur für den konkreten Wert von pH^* Gültigkeit hat. Die Analyse zeigt jedoch, dass auch für andere Grenzwerte das qualitative Muster der Diagnoselandkarte erhalten bleibt. Zur Verdeutlichung dieses Einflusses sind in Abbildung 4.6 die Diagnoselandkarten für $\text{pH}^* = 6,6$ bzw. $\text{pH}^* = 6,8$ dargestellt. Dabei führt ein niedriger Grenzwert zu weniger fälschlich detektierten zulässigen Lastwechseln. Jedoch werden die unzulässigen Lastwechsel auch später detektiert, sodass eine Intervention in vielen Fällen nicht mehr erfolgreich ist. Im anderen Fall eines höheren Grenzwertes (Abbildung 4.6 (b)) werden mehr zulässige Lastwechsel fälschlicherweise als unzulässig klassifiziert. Von daher ist eine Erhöhung des Grenzwertes im Einzelfall abzuwägen.

4.2.2 Weitere Messgrößen zur Diagnose

Die zuvor eingeführte Diagnoselandkarte vermittelt einen visuellen Eindruck von den Stärken und Schwächen der angewendeten Messgröße mit der dazu gewählten Diagnoseregeln. In analoger Weise sollen im Folgenden weitere Messgrößen und Diagnoseregeln untersucht werden, die in Tabelle 4.2 zusammengefasst sind. Sie wurden sowohl auf Grundlage der Ergebnisse der experimentellen Arbeiten von An-

Tabelle 4.2: Im Rahmen der Analyse untersuchte Messgrößen und Diagnoseregeln

Messgröße	Diagnoseregeln	Bekannte Probleme
pH-Wert	$\text{pH} < \text{pH}^*$	Der pH-Wert wird durch den Carbonatpuffer verzögert
FOS/TAC	$\Delta \text{FOS/TAC} > \Delta \text{FOS/TAC}^*$ mit $\Delta \text{FOS/TAC} = \frac{\text{FOS/TAC} - \text{FOS/TAC}(t=0)}{\text{FOS/TAC}(t=0)}$	Nicht online möglich; geschultes Personal notwendig
Wasserstoff-Partialdruck	$p_{\text{H}_2} > p_{\text{H}_2}^*$	Signal zeitverzögert durch das Volumen der Gasphase; keine Standard-Instrumentierung in Biogasanlagen
Überschwingen des Biogasvolumenstroms	$\frac{dq_{\text{gas}}}{dt} = 0 \wedge \frac{dq_{\text{gas}}^2}{dt^2} < 0 \wedge \frac{dpH}{dt} < 0$	
Methan-zu-Kohlendioxid-Verhältnis	$\gamma < \gamma^*$ mit $\gamma = \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{CO}_2}}$	Signal zeitverzögert durch das Volumen der Gasphase

gelidaki *et al.* (2010) und Molina *et al.* (2009) als auch wegen der Verfügbarkeit in großskaligen Biogasanlagen ausgewählt.

Dabei wurden vor allem Messgrößen der Gasphase berücksichtigt, die einfach messbar sind und ohne zusätzlichen Instrumentierungsaufwand an großskaligen Biogasanlagen Einsatz finden können. Außerdem wurden in der Flüssigphase der pH-Wert und das Verhältnis von flüchtigen Fettsäuren zur Alkalinität (FOS/TAC) als weitverbreitete Messgrößen berücksichtigt. Diese Messgrößen werden in den folgenden Abschnitten einzeln behandelt. Die zugehörigen Diagnoselandkarten sind in Abbildungen 4.7 und 4.8 dargestellt.

Verhältnis der flüchtigen Fettsäuren zu Alkalinität

Das Verhältnis FOS/TAC in der flüssigen Phase ist besonders in landwirtschaftlichen Biogasanlagen eine anerkannte Größe zum Monitoring (Holm-Nielsen und Oleskowicz-Popiel, 2013). Ein Anstieg der darin enthaltenen Konzentration der flüchtigen Fettsäuren (FOS) ist ein erstes Anzeichen für eine Versäuerung (vgl. Voruntersuchungen in Kapitel 2.3 und Switzenbaum *et al.* (1990)). Der zweite Bestandteil ist die Alkalinität (TAC), die die Pufferkapazität des Systems quantifiziert. Sie ist ein

Maß dafür, wie viel Säure sich noch bilden kann, bevor sich der pH-Wert verändert. Meist wird sie hauptsächlich durch die Kohlenstoffionen HCO_3^- und CO_3^{2-} beeinflusst, deshalb wird oft lediglich die Carbonatalkalinität verwendet. Werden auch andere auftretende Ionen berücksichtigt, spricht man von der Gesamtalkalinität.

Steigt in Folge einer Systemstörung die Konzentration der flüchtigen Fettsäuren und wird die Alkalinität reduziert, verändert sich der pH-Wert, was aus den erläuterten Zusammenhängen zu einem Systemausfall führen kann. Damit beschreibt der Indikator FOS/TAC die Ursache für eine pH-Wertänderung und reagiert in Systemen mit einer hohen Pufferkapazität vor dem pH-Wert selbst.

In vielen Anwendung wird der FOS/TAC offline durch Titration mit Schwefelsäure zu zwei ausgewählten pH-Werten ($\text{pH} = 4,4$ und $\text{pH} = 5$) und anschließend mit einer heuristischen Berechnungsvorschrift bestimmt (Rieger und Weiland, 2006).

$$\text{FOS/TAC} = \frac{\left((V_{\text{pH}4.4} - V_{\text{pH}5}) \cdot \frac{20}{V_{\text{probe}}} \cdot \frac{N_{\text{acid}}}{0,1} \cdot 1,66 - 0,15 \right) \cdot 500 \cdot V_{\text{probe}}}{0,5 \cdot N_{\text{acid}} \cdot V_{\text{pH}5} \cdot M_{\text{CaCO}_3} \cdot 1000} \quad (4.2)$$

Darin sind $V_{\text{pH}4.4}$ und $V_{\text{pH}5}$ die titrierten Schwefelsäurevolumen, V_{probe} das Probenvolumen, N_{acid} die Normalität der verwendeten Säure und M_{CaCO_3} die molare Masse von Calciumcarbonat.

Es wird empfohlen, diesen Wert im regulären Betrieb mindestens wöchentlich und, falls das Substrat oder die Verdünnungsrate geändert wird, täglich zu bestimmen. Da bekannt ist, dass das Niveau des FOS/TAC stark von der betrachteten Anlage und auch vom die Analyse durchführenden Personal abhängt, wird in dieser Untersuchung eine relative Änderung $\Delta\text{FOS/TAC}$ als Diagnoseregeln verwendet (siehe dazu Tabelle 4.2).

Die Diagnoselandkarte für einen relativen Grenzwert von $\Delta\text{FOS/TAC}^* = 50\%$ wird analog zum vorherigen Fall durch Simulationen bestimmt und ist in Abbildung 4.7 (a) dargestellt. Auch in diesem Fall treten die vier beschriebenen Bereiche auf. Das resultierende Muster unterscheidet sich aber qualitativ von der Diagnoselandkarte des pH-Wertes.

Für diese Diagnoseregeln führen Lastwechsel von kleinen Verdünnungsraten D^- zu fälschlicher Detektion von zulässigen Lastwechseln. Dadurch kann beim Anfahren die Verdünnungsrate nur in kleinen Schritten erhöht werden ohne eine Intervention auszulösen. Jedoch werden nahezu alle unzulässigen Lastwechsel rechtzeitig detektiert, sodass die Intervention erfolgreich ist. In diesen Fällen sind die maximalen Reaktionszeiten meist deutlich größer als ein Tag, was im Hinblick auf die Abtastrate auch notwendig ist. Lediglich Lastwechsel von relativ hohen Verdünnungsraten D^- ($D^- > 0,045 \text{ d}^{-1}$) werden spät detektiert.

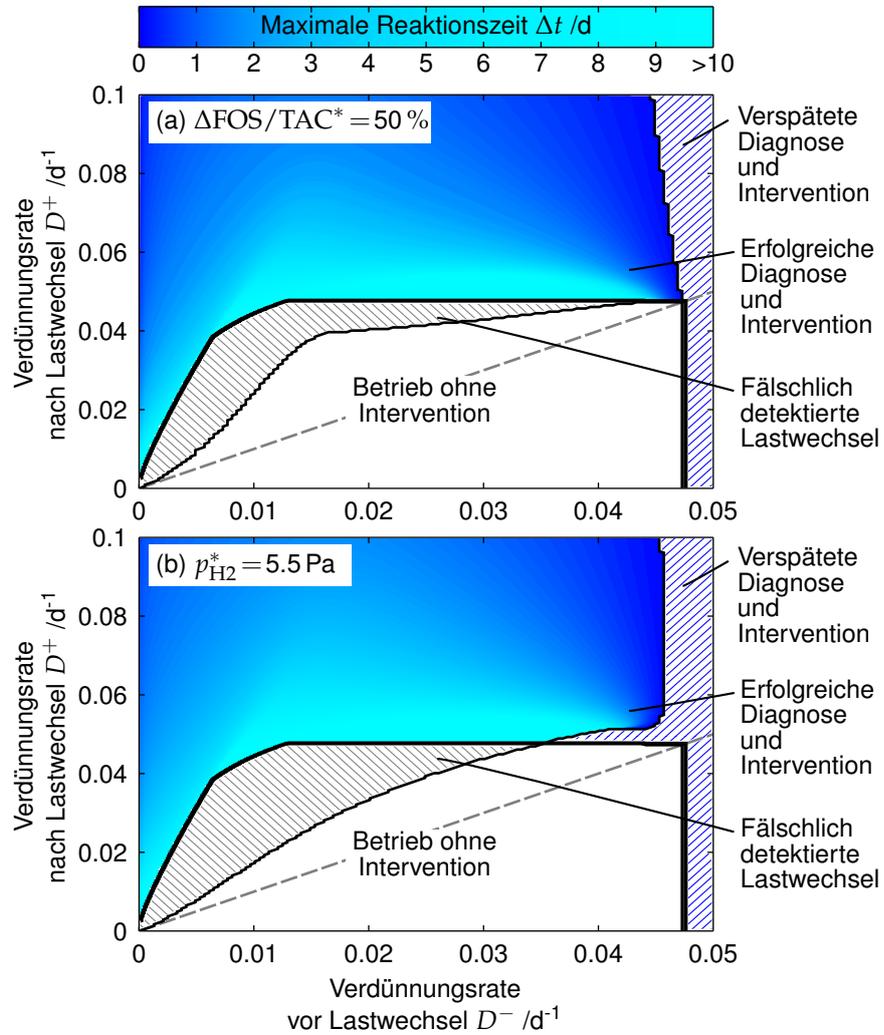


Abbildung 4.7: Diagnoselandkarten mit verschiedenen Diagnoseregeln. (a) $\Delta FOS/TAC^* = 50\%$, (b) $p_{H_2}^* = 5,5 \text{ Pa}$. Betrieb ohne Intervention (weißer Bereich), fälschlich detektierte Lastwechsel (grau schraffierter Bereich), erfolgreiche Diagnose und Intervention (blauer Bereich), Detektion zu spät (blau schraffierter Bereich).

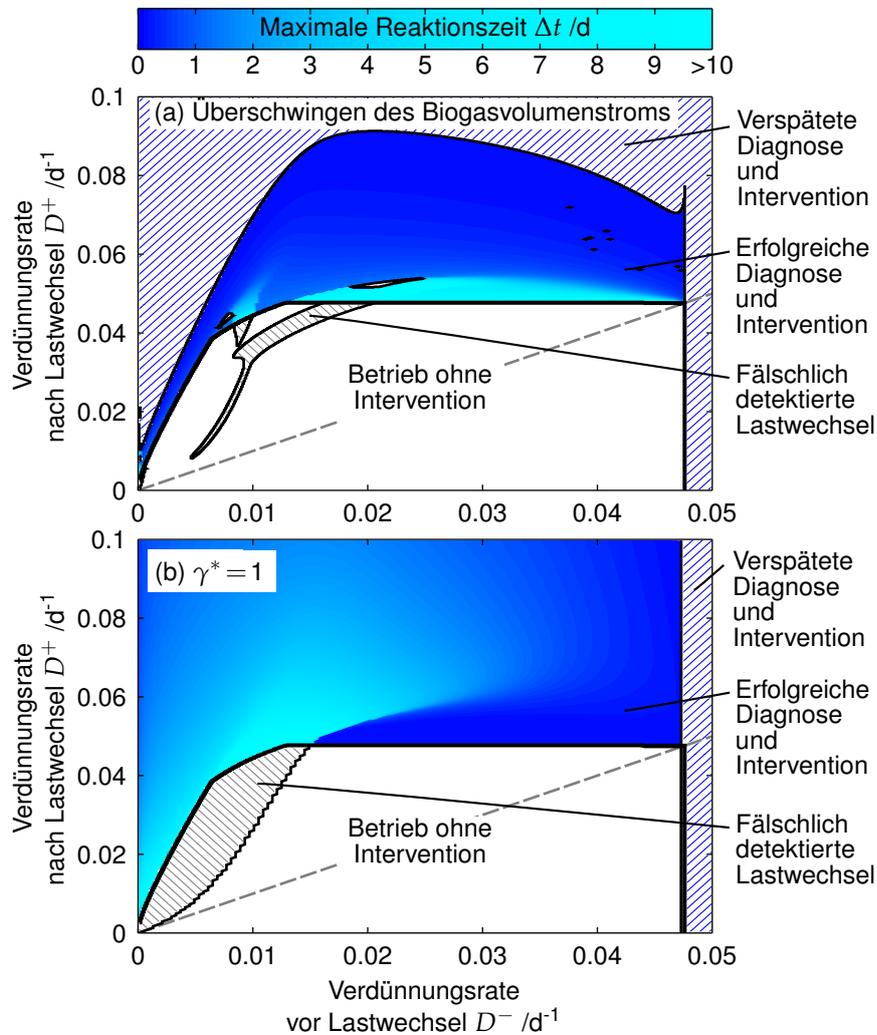


Abbildung 4.8: Diagnoselandkarten mit verschiedenen Diagnoseregeln. (a) Überschwingen des Biogasvolumenstroms σ_{gas}^n , (b) Methan-zu-Kohlendioxid-Verhältnis im Biogas $\gamma^* = 1$. Betrieb ohne Intervention (weißer Bereich), fälschlich detektierte Lastwechsel (grau schraffierter Bereich), erfolgreiche Diagnose und Intervention (blauer Bereich), Detektion zu spät (blau schraffierter Bereich).

Wasserstoff-Partialdruck

Wasserstoff ist ein weiteres Zwischenprodukt der anaeroben Vergärung. Es wird in der Acidogenese und der Acetogenese erzeugt und anschließend in der hydrogentrophen Methanogenese verbraucht (vgl. Abschnitt 2.1). Ist die Methanogenese gestört, steigt die Wasserstoffkonzentration in der flüssigen Phase und folglich auch in der Gasphase an. Falls der Wasserstoff in erhöhter Konzentration vorliegt, ist die Acetogenese thermodynamisch nicht mehr möglich. Die Akkumulation von Wasserstoff ist folglich ein Anzeichen für ein Ungleichgewicht der Abbauprozesse und für unzulässige Lastwechsel (Switzenbaum *et al.*, 1990).

Der Wasserstoff-Partialdruck kann in der Gasphase relativ einfach durch elektrochemische Methoden gemessen werden (Molina *et al.*, 2009). Jedoch sind entsprechende Sensoren an vielen Biogasanlagen nicht vorhanden (FNR, 2009), sodass die Umsetzung in großskaligen Biogasanlagen nicht direkt erfolgen könnte. Verschiedene Studien zeigen den Nutzen des Wasserstoff-Partialdrucks zur Diagnose (z. B. Switzenbaum *et al.* (1990)). Die Messgröße sei allerdings anfällig gegenüber regulären Fluktuationen (Kleybocker *et al.*, 2012) und reagiere durch die Messung in der Gasphase mit einer gewissen Verzögerung (Angelidaki *et al.*, 2010). Wegen der Widersprüche wird der Wasserstoff-Partialdruck auch in dieser Studie analysiert.

Für die Auswertung der Diagnoselandkarte wird an dieser Stelle ein Grenzwert von $p_{\text{H}_2}^* = 5,5 \text{ Pa}$ gewählt. Dies korrespondiert mit einer leichten Wasserstoff-Hemmung der Acetogenese (Batstone *et al.*, 2002). Abbildung 4.7 (b) zeigt die zugehörige Diagnoselandkarte. Ein großer Anteil der möglichen Lastwechsel wird fälschlicherweise als unzulässig detektiert (grau-schraffierter Bereich). Jedoch sind sowohl der große Bereich an erfolgreichen Interventionen als auch die großen maximalen Reaktionszeiten mit mehreren Tagen positiv zu erwähnen.

Bei hohen Verdünnungsraten ($D^- > 0,035 \text{ d}^{-1}$) zeigt sich eine Lücke zwischen dem Bereich der zulässigen und dem der erfolgreich detektierten Lastwechsel. Dies stellt für den realen Einsatz der Diagnose ein Risiko dar, kann jedoch für kleinere Grenzwerte verbessert werden. Allerdings vergrößert sich dadurch auch das Gebiet der fälschlich detektierten Lastwechsel.

Insgesamt ist die Diagnose durch Wasserstoff für kleine und mittlere Verdünnungsraten D^- zu konservativ und für große D^- risikobehaftet, da schon kleine Erhöhungen der Verdünnungsrate unter Umständen zu spät detektiert werden.

Überschwingen des Biogasvolumenstroms

Lastwechsel können auch anhand ihres Einflusses auf den austretenden Biogasvolumenstrom charakterisiert werden, da jener direkt wiedergibt, wie viel Biogas pro-

duziert wird. Er wird in den meisten Biogasanlagen gemessen (Holm-Nielsen und Oleskowicz-Popiel, 2013; Liu *et al.*, 2004) und ist deshalb ein Kandidat für eine korrespondierende Diagnoseregeln. Allerdings stellten Angelidaki *et al.* (2010) in einer experimentellen Studie fest, dass Änderungen der Biogaserzeugung kein guter Indikator für Prozessstörungen seien. Sie könnten jedoch langfristig Aufschluss über den Betriebszustand der Biogasanlage geben.

Im Allgemeinen steigt der erzeugte Biogasvolumenstrom nach Erhöhung der Verdünnungsrate, da mehr Substrat zur Verfügung steht. Im Fall von unzulässigen Lastwechseln fällt er jedoch schnell, wenn die Mikroorganismen gestört werden und kein Methan mehr produziert wird. Dieses charakteristische Verhalten wurde sowohl in der Simulation (Abbildung 4.2 (b) und (h)) als auch in Experimenten (Kleybocker *et al.*, 2012) beobachtet. Daraus kann eine Diagnoseregeln bezüglich dieses Überschwingens des Biogasvolumenstroms abgeleitet werden. Der formale Ausdruck ist in Tabelle 4.2 angegeben. Zusätzlich wird verlangt, dass gleichzeitig der pH-Wert fällt. Denn kleine Änderungen im pH-Wert beeinflussen die Löslichkeit des Kohlendioxids, sodass sich auch die austretende Menge an Biogas verändern kann, obwohl die Gasproduktion unverändert bleibt.

Ein erster Vorteil dieser Diagnoseregeln gegenüber den anderen analysierten ist, dass kein Grenzwert festgelegt werden muss. Das vereinfacht die Übertragung auf großskalige Biogasanlagen, da die Parametrisierung entfällt.

Die Diagnoselandkarte zu dieser Methode ist in Abbildung 4.8 (a) gezeigt. Sie wirkt auf den ersten Blick nicht so homogen wie die der zuvor diskutierten Fälle. Es werden nur wenige der zulässigen Lastwechsel fälschlicherweise als unzulässig detektiert. Die einzelnen auftretenden Fälle resultieren aus den komplexen Interaktionen der Reaktionen und den damit verbundenen Schwankungen im pH-Wert, sodass selbst bei zulässigen Lastwechseln kleine Überschwinger des Biogasvolumenstromes auftreten.

In einem breiten Band von Betriebsbedingungen werden unzulässige Lastwechsel erfolgreich detektiert. Lediglich für Lastwechsel mit großen Verdünnungsraten D^+ erfolgt die Detektion zu spät. Dies ist besonders ausgeprägt bei Betriebspunkten mit kleinen Verdünnungsraten D^- . Innerhalb des Gebiets der erfolgreichen Diagnose und Intervention treten zwei Bereiche auf, an denen die unzulässigen Lastwechsel zu spät detektiert werden. Dieses ist für den Betrieb sehr riskant, da im Voraus nicht abschätzbar ist, welche Lastwechsel erfolgreich detektiert werden können.

Insgesamt ist die Diagnose mithilfe des Biogasvolumenstroms sowohl durch das Muster der Diagnoselandkarte als auch durch die maximalen Reaktionszeiten den zuvor diskutierten Diagnoseregeln unterlegen.

Methan-zu-Kohlendioxid-Verhältnis

Die Biogaszusammensetzung gibt Einblicke in den Systemzustand (z. B. Switzenbaum *et al.* (1990)). Ist die Methanbildung gestört, sinkt der Methananteil im Biogas und der Anteil des Kohlendioxids steigt, da es nicht in der hydrogenotrophen Methanogenese umgesetzt wird (vgl. Abbildung 4.2 (d) und (i)). In den meisten experimentellen Studien werden diese beiden Gasanteile separat ausgewertet (z. B. in Angelidaki *et al.* (2010)). Basierend auf den Diskussionen mit Dirk Benndorf, eines Kollegen des Lehrstuhls für Bioprozesstechnik an der Otto-von-Guericke Universität, wird an dieser Stelle jedoch das Verhältnis der beiden Partialdrücke γ herangezogen:

$$\gamma = \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{CO}_2}} \quad (4.3)$$

Dadurch kann auch der Einfluss anderer Störungen, wie z. B. Leckagen, reduziert werden.

Die untersuchte Diagnoseregeln berücksichtigt einen absoluten Grenzwert (vgl. Tabelle 4.2). In diesem Fall ist er auf $\gamma^* = 1$ festgelegt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass dieses Verhältnis im Normalbetrieb von der Substratzusammensetzung, wie der Menge an Aminosäuren und Lipiden, abhängt. Der Grenzwert für die Diagnoseregeln sollte demzufolge in Abhängigkeit des Substrates gewählt werden.

Die zugehörige Diagnoselandkarte ist in Abbildung 4.8 (b) dargestellt. Alle relevanten, unzulässigen Lastwechsel werden rechtzeitig detektiert. Allerdings sind die maximalen Reaktionszeiten bei großen D^- verhältnismäßig kurz (kleiner als ein Tag) und der Bereich an fälschlicherweise detektierten, zulässigen Lastwechseln ist für kleine Verdünnungsraten D^- ($D^- < 0,015 \text{ d}^{-1}$) relativ groß. Dieses würde, wie in den vorher diskutierten Fällen, den Anfahrvorgang erschweren.

4.2.3 Diagnose mithilfe mehrerer Messgrößen

Im vorigen Abschnitt wurden verschiedene Messgrößen eingeführt und zusammen mit einfachen Diagnoseregeln ausgewertet. Eine weitere Möglichkeit die Diagnoselandkarte zu beeinflussen ist, zwei oder mehrere Messgrößen zu kombinieren und eine entsprechende Diagnoseregeln zu definieren. Ein Beispiel dafür soll an dieser Stelle gezeigt werden. Dafür werden der pH-Wert und die Gaszusammensetzung in Form des Wertes γ berücksichtigt, da diese über weite Bereiche komplementäre Diagnoselandkarten aufweisen.

$$\text{pH} < \text{pH}^* \quad \vee \quad \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{CO}_2}} < \gamma^* \quad (4.4)$$

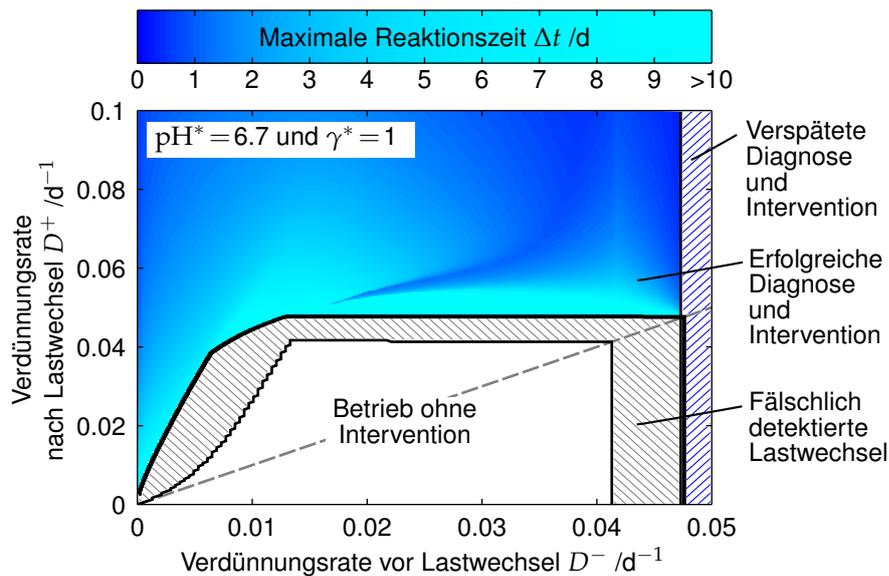


Abbildung 4.9: Diagnoselandkarte für die Diagnose mit $\text{pH}^* = 6,7$ und $\gamma^* = 1$. Die Flächen der einzelnen Diagnoselandkarten aus Abbildungen 4.5 und 4.8 (b) ergänzen sich.

Diese Diagnoseregeln detektiert folglich unzulässige Lastwechsel, falls eine der beiden vorher untersuchten Regeln zutrifft. Die zugehörige Diagnoselandkarte ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Sie ist eine Kombination aus den Diagnoselandkarten in Abbildungen 4.5 (e) ($\text{pH}^* = 6,7$) und 4.8 (b) ($\gamma^* = 1$).

Es werden in der resultierenden Diagnoselandkarte sowohl die Bereiche der fälschlich detektierten, zulässigen Lastwechsel als auch der erfolgreichen Detektion vereinigt. Damit ist das Diagnoseverfahren konservativer. Jedoch können die Bereiche der Lastwechsel, bei denen die Intervention fehlschlägt, reduziert werden. Daraus folgen auch deutlich längere maximale Reaktionszeiten im gesamten Betriebsgebiet, sodass auch bei seltener Messung die Intervention rechtzeitig eingeleitet werden kann.

4.3 Qualitativer Vergleich mit experimentellen Daten

Durch die gezeigten Diagnoselandkarten können die unterschiedlichen Diagnoseregeln qualitativ verglichen werden. Dabei sollte nicht die genaue Position einer Grenze, sondern die unterschiedlichen Stärken und Schwächen in Form der sich ergebenden Muster aufgezeigt werden. Aus diesem Grund ist lediglich eine experimentelle Flankierung, nicht jedoch ein detailliertes Nachmessen der Ergebnisse sinnvoll. Zum Vergleich mit den hier gezeigten Untersuchungen wurde daher mithilfe eines La-

borfermenters der qualitative Unterschied des dynamischen Antwortverhaltens zwischen zulässigen und unzulässigen Lastwechseln analysiert. Diese experimentellen Messungen wurden im Rahmen einer Kooperation mit dem Lehrstuhl für Bioproszess-technik an der Otto-von-Guericke Universität von Robert Heyer, Fabian Kohrs und Corina Siewert durchgeführt.

Zu diesem Zweck wurde ein kontinuierlich betriebener, gerührter 1 l-Laborfermenter mit einem synthetischen Substrat untersucht, das Glukose als Kohlenstoffquelle enthält. Der experimentelle Aufbau und die Details zur Durchführung finden sich in der gemeinsamen Veröffentlichung Bensmann *et al.* (2015). Für zwei beispielhafte Lastwechsel sind die dynamischen Systemantworten in Abbildung 4.10 dargestellt. Sie zeigt die untersuchten Messgrößen für einen zulässigen Lastwechsel (Abbildung 4.10 (a)–(e)) und einen unzulässigen Lastwechsel (Abbildung 4.10 (f)–(j)). Nur der Wasserstoff-Partialdruck im Biogas wurde in dieser Studie nicht bestimmt.

Die qualitativen Verläufe der Messgrößen ähneln denen der Simulation aus Abbildung 4.2 und 4.5. So werden auch die Unterschiede zwischen dem zulässigen und dem unzulässigen Lastwechsel deutlich. Im zulässigen Fall verändert sich der pH-Wert und das Verhältnis FOS/TAC kaum. Der Biogasvolumenstrom steigt leicht an und das Verhältnis γ sinkt leicht. Werden die Grenzwerte aus der Simulationsstudie für eine Diagnoseregulierung angenommen (gestrichelte, horizontale Linien in Abbildung 4.10 (a)–(e)), wird dieser Lastwechsel in allen Fällen nicht detektiert.

Bei dem unzulässigen Lastwechsel fällt der pH-Wert kontinuierlich und unterschreitet den Grenzwert nach $t_{\text{pH}}^* = 9,9$ h. Das Verhältnis FOS/TAC steigt im Verlauf des Lastwechsels stark an und hat schon bei der ersten Messung den Grenzwert überschritten ($t_{\text{FOS/TAC}}^* = 3,3$ h). Auch der zeitliche Verlauf des Biogasvolumenstroms zeigt das erwartete Überschwingen. Dieses kann zum Zeitpunkt $t_{\text{gas}}^* = 16,4$ h erfasst werden. Das Verhältnis von Methan zu Kohlendioxid γ sinkt nach dem Lastwechsel unter den Grenzwert ($t_{\gamma}^* = 6,9$ h).

In diesem Fall würde folglich die Diagnose mit dem Verhältnis FOS/TAC am frühesten ausgelöst, gefolgt vom Methan-zu-Kohlendioxid-Verhältnis und dem pH-Wert. Im erzeugten Biogasvolumenstrom war die Störung erst deutlich später zu bemerken. Dieses Ergebnis unterstreicht den Eindruck der Analyse der Diagnose-landkarten, dass sowohl der FOS/TAC-Wert als auch das Methan-zu-Kohlendioxid-Verhältnis eine wichtige Messgröße für den dynamischen Betrieb darstellen.

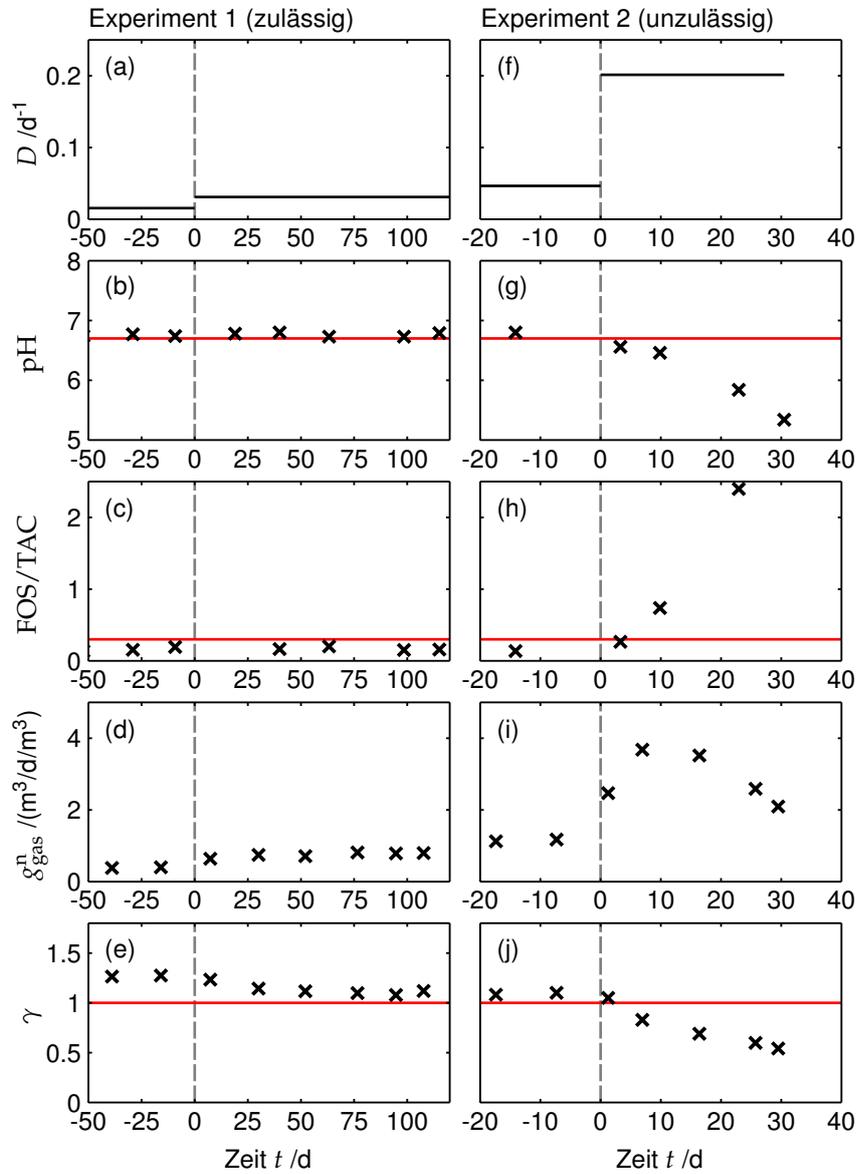


Abbildung 4.10: Zeitlicher Verlauf verschiedener Experimente mit dynamischen Lastwechseln. (a)–(e) Experiment I, (f)–(j) Experiment II. (a)+(f) Verdünnungsrate D , (b)+(g) pH-Wert, (c)+(h) Verhältnis von flüchtigen Fettsäuren zu Alkalinität FOS/TAC, (d)+(i) spezifischer Biogasvolumenstrom g_{gas}^n , (e)+(j) Methan-zu-Kohlendioxid-Verhältnis γ .

4.4 Fazit

Der dynamische Betrieb von Biogasanlagen birgt Risiken, da durch Lastwechsel ungewollt die Betriebsgrenze überschritten werden kann. Im Rahmen der gezeigten Analysen wurden verschiedene Messgrößen auf einer einheitlichen Basis verglichen. Zu diesem Zweck wurde ein Diagramm vorgeschlagen, in dem die Stärken und Schwächen der analysierten Messgrößen und Diagnoseregeln visualisiert werden.

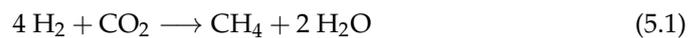
Es zeigte sich, dass sowohl der Wasserstoff-Partialdruck in der Gasphase als auch der Biogasvolumenstrom für die Diagnose in den meisten Fällen ungeeignet sind, da entweder zulässige Lastwechsel fälschlicherweise als unzulässig klassifiziert oder unzulässige Lastwechsel in weiten Bereichen verhältnismäßig spät erkannt werden. Als einzelne Messgrößen sind der pH-Wert und das Methan-zu-Kohlendioxid-Verhältnis γ in begrenzten Bereichen sinnvoll. So werden jeweils in einigen Fällen die unzulässigen Lastwechsel so spät detektiert, dass die Intervention nicht mehr erfolgreich eingesetzt werden kann. Die Kombination von pH-Wert und γ zeigt bezüglich der maximalen Reaktionszeit sehr gute Ergebnisse. Es treten dabei jedoch Bereiche von fälschlicherweise detektierten, zulässigen Lastwechseln auf. Damit ist die Diagnose konservativer als die mit den einzelnen Größen.

Das beste Ergebnis zeigte die Diagnose mithilfe des FOS/TAC-Wertes. Die unzulässigen Lastwechsel werden dabei frühzeitig detektiert. Aber auch in diesem Fall treten verhältnismäßig viele fälschlich als unzulässig detektierte Lastwechsel auf.

Kapitel 5

Methanisierung von Wasserstoff in Biogasreaktoren

Neben dem zuvor diskutierten dynamischen Betrieb mit dem Ziel der Flexibilisierung von Biogasanlagen gibt es weitere Möglichkeiten, wie diese zur Stabilisierung des elektrischen Versorgungsnetzes beitragen können. Eine wichtige Möglichkeit stellt dabei die Umwandlung von Überschussstrom durch Wasserelektrolyse in Wasserstoff und eine anschließende Methanisierung dar. Das erzeugte Gas kann über das existierende Erdgasnetz verteilt und dezentral genutzt werden. Dieses Konzept wird unter dem Begriff Power-to-Gas diskutiert (z. B. Sterner und Stadler (2014)). Für den Prozess der Methanisierung ist neben dem Wasserstoff auch eine Kohlenstoffquelle notwendig, wie aus der zugehörigen Nettoreaktionsgleichung zu sehen ist.



Da Biogas bis zu 50 % Kohlendioxid enthält, wird es häufig zu diesem Zweck herangezogen. In den verbreitetsten Prozessrouten wird in einem ersten Schritt Kohlendioxid, z. B. durch eine sog. Aminwäsche, aus dem Biogas getrennt und in einem zweiten Schritt zusammen mit Wasserstoff zu Methan umgewandelt. Dies kann entweder katalytisch, z. B. in einem Festbettreaktor, oder biologisch in geeigneten Fermentern ausgeführt werden. Je nach Prozessführung kann dabei der erste Schritt der Kohlendioxidabtrennung auch vermieden werden. Götz *et al.* (2016) führten jüngst einen umfassenden Vergleich der verschiedenen Prozessrouten durch.

In der folgenden Analyse soll eine weitere Möglichkeit der Methanisierung von Wasserstoff untersucht werden. Bei dieser wird die Methanisierungsreaktion direkt in der Biogasanlage durchgeführt, indem Wasserstoff in den Biogasreaktor eingebracht wird. Dies ist möglich, da auch im regulären Betrieb hydrogenotrophe Mikroorganismen Wasserstoff als ein Zwischenprodukt in Methan umwandeln (vgl. Abbildung 2.1). Da diese Mikroorganismen in Biogasreaktoren vorhanden sind, können sie prinzipiell auch zusätzlich eingespeisten Wasserstoff umsetzen. Vorteilhaft an diesem Konzept ist die Ausführung in vorhandenen Reaktoren, sodass das Abtrennen des Kohlendioxids und der zusätzliche Methanisierungsreaktor in diesem Fall entfallen. Das resultierende, mit Methan angereicherte Biogas kann im Idealfall

direkt nach der Abtrennung von Schwefelverbindungen und gegebenenfalls restlichem Kohlendioxid dem Erdgasnetz zugeführt werden.

Diese Betriebsweise ist jedoch auch risikobehaftet. Falls die Abbaurate der hydrogentrophen Methanbildner nicht hoch genug ist und es infolgedessen zu einem Anstieg der Wasserstoffkonzentration in der Flüssigkeit kommt, sind die acetogenen Abbauschritte thermodynamisch nicht mehr möglich und der reguläre Abbau könnte gestört werden.

Bisherige experimentelle Analysen zeigen die prinzipielle Machbarkeit eines Betriebs von Biogasanlagen mit Wasserstoffeinspeisung (Luo *et al.*, 2012). Des Weiteren wurden der Einfluss des zusätzlichen Wasserstoffs auf die mikrobielle Gemeinschaft (Luo und Angelidaki, 2013a) und unterschiedliche Gasverteilungssysteme (Luo und Angelidaki, 2013a,b) untersucht. Darauf aufbauend soll in diesem Kapitel der Einfluss des Wasserstoffs auf das Gesamtsystem im Rahmen einer Machbarkeitsstudie analysiert werden. Ferner sollen Möglichkeiten und Potentiale bezüglich der Betriebsführung aufgezeigt werden.

Im Folgenden werden zunächst die notwendigen Erweiterungen des Modells für diese Fragestellung erläutert. Im zweiten Teil stehen dann mögliche stationäre Betriebspunkte im Zentrum der Betrachtung. Es wird dabei analysiert, welcher Wasserstoffvolumenstrom kontinuierlich im System umgesetzt werden kann und welche Auswirkungen dies auf die regulären Abbauprozesse hat. In zukünftigen Anwendungen ist davon auszugehen, dass die verfügbare Wasserstoffmenge entsprechend dem Überschussstrom des elektrischen Versorgungsnetzes zeitlich variiert. Deshalb wird im letzten Abschnitt auf das dynamische Übergangsverhalten nach Änderung der Wasserstoffzugabe eingegangen. Die folgenden Analysen basieren auf einer eigenen, vorab veröffentlichten Arbeit (Bensmann *et al.*, 2014).

5.1 Erweiterung des Modells

Wird einem Biogasreaktor zusätzlich Wasserstoff zugeführt, liegt dieser zunächst am Fuß des Reaktors in Form von Blasen vor, die sich durch die flüssige Phase nach oben zum Kopfraum des Reaktors bewegen (vgl. Prinzipskizze in Abbildung 5.1 (a)). Zusätzlich bildet sich in der flüssigen Phase das Biogas als Produkt des anaeroben Abbaus. Auch dieses liegt zunächst in Form von Blasen vor und gelangt durch den Auftrieb in den Kopfraum des Reaktors. Für die im Folgenden ausgeführte Modell-erweiterung wird angenommen, dass die eingetragenen Wasserstoffblasen mit dem erzeugten Biogas koaleszieren oder dass das Biogas direkt in die Wasserstoffblasen diffundiert. Dann kann die Gesamtheit der Blasen als zusätzlicher Bilanzraum be-

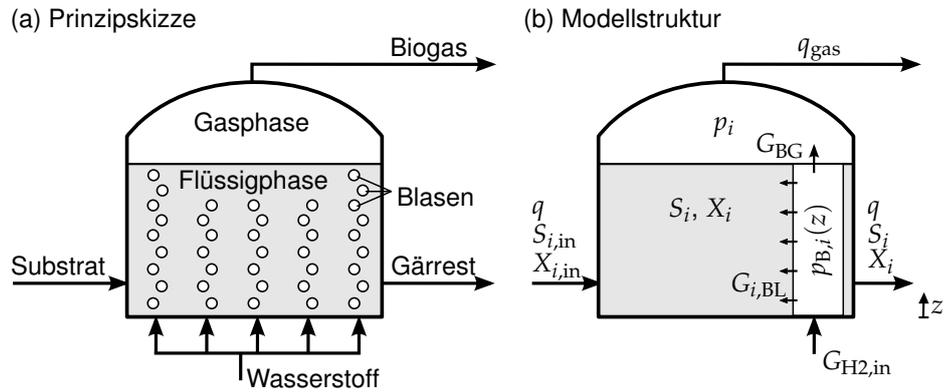


Abbildung 5.1: (a) Prinzipskizze der Wasserstoffzufuhr, (b) Struktur des erweiterten Modells.

trachtet werden (Abbildung 5.1 (b), Blasenphase). Durch die Vermischung des zugeführten Wasserstoffs mit dem erzeugten Biogas verändert sich die Zusammensetzung entlang der Reaktorhöhe, sodass die Triebkraft für den Stoffübergang des Wasserstoffs in die flüssige Phase von der vertikalen Position im Reaktor abhängt. Aus diesem Grund wird dieser Bereich im erweiterten Modell örtlich verteilt beschrieben.

Die Stoffmengenbilanzen der neu eingeführten Blasenphase für die gasförmigen Komponenten Methan, Wasserstoff und Kohlendioxid lauten wie folgt.

$$\epsilon \frac{1}{RT_R} \frac{\partial p_{B,i}}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial z} \left(g_B \frac{p_{B,i}}{p_B} \right) + k_L a \cdot \left(\frac{S_i}{M_{\text{COD},i}} - k_{H,i} p_{B,i} \right)$$

für $i = \text{H}_2, \text{CH}_4, \text{CO}_2$ (5.2)

Darin ist ϵ das Volumenverhältnis zwischen Blasen- und flüssiger Phase, g_B der Stoffmengenstrom der aufsteigenden Blasen bezogen auf die Grundfläche der Flüssigkeit (in $\text{mol}/\text{m}^2/\text{d}$), $p_{B,i}$ der Partialdruck der Komponente i und p_B der Gesamtdruck innerhalb der Blasenphase. Der letzte Term auf der rechten Seite in Gleichung (5.2) beschreibt den Stoffübergang zwischen der Blasen- und der flüssigen Phase. Durch die Randbedingungen wird die Zusammensetzung des zugeführten Gases berücksichtigt. Enthält dieses ausschließlich Wasserstoff, ergeben sie sich zu

$$p_{B,\text{H}_2}(t, z = 0) = 1 \text{ bar} \quad (5.3)$$

$$p_{B,\text{CH}_4}(t, z = 0) = 0 \quad (5.4)$$

$$p_{B,\text{CO}_2}(t, z = 0) = 0 \quad (5.5)$$

Der spezifische Stoffmengenstrom der aufsteigenden Blasen g_B wird aus einer Gesamtstoffmengenbilanz bestimmt.

$$0 = -\frac{\partial}{\partial z} g_B + \sum_i k_L a \cdot \left(\frac{S_i}{M_{\text{COD},i}} - k_{H,i} p_{B,i} \right) \quad (5.6)$$

Diese wird quasistationär formuliert. Damit wird angenommen, dass sich das Volumen, der Gesamtdruck und die Temperatur der Blasenphase zeitlich nicht ändern. Die Randbedingung wird durch den zugeführten Stoffmengenstrom von Wasserstoff $G_{\text{H}_2,\text{in}}$ und die Grundfläche A_{liq} bestimmt.

$$g_B(t, z = 0) = \frac{G_{\text{H}_2,\text{in}}}{A_{\text{liq}}} \quad (5.7)$$

In der folgenden Analyse wird der zugeführte Wasserstoffstrom als Volumenstrom bei Standardbedingungen und auf das Volumen der Flüssigphase bezogen ausgedrückt.

$$g_{\text{H}_2,\text{in}}^n = \frac{G_{\text{H}_2,\text{in}}}{V_{\text{liq}}} \cdot \frac{RT^n}{P^n} \quad (5.8)$$

In einem zweiten Schritt müssen auch die Bilanzen für die flüssige Phase und die Gasphase aus ADM1 angepasst werden. Diese werden im erweiterten Modell ebenso wie in der ursprünglichen Formulierung örtlich konzentriert und damit als ideal durchmischt angenommen. Die genaue Verteilung des Strömungsregimes der flüssigen Phase ist im Allgemeinen nicht bekannt und eine numerische Bestimmung wäre komplex. Da das Ziel der vorliegenden Analyse das qualitative Aufzeigen von Grenzen und Potentialen ist, wird eine detaillierte Beschreibung der Konzentrationsverteilung im Reaktor nicht durchgeführt. Die damit einhergehenden Modellunsicherheiten werden an dieser Stelle akzeptiert.

In den Materialbilanzen der flüssigen Phase werden die Austauschterme mit der Blasenphase in Form des Integrals der ausgetauschten Stoffströme über der Reaktorhöhe eingeführt (Gleichung (5.9)).

$$V_{\text{liq}} \frac{dS_i}{dt} = q (S_{i,\text{in}} - S_i) + V_{\text{liq}} \sigma_i \dots - \underbrace{V_{\text{liq}} \cdot M_{\text{COD},i} \cdot \frac{1}{H_R} \int_0^{H_R} k_L a \cdot \left(\frac{S_i}{M_{\text{COD},i}} - k_{H,i} p_{B,i} \right) dz}_{G_{i,\text{BL}}} \quad (5.9)$$

Der Massenstrom, der von den Blasen in die Gasphase im Kopfraum gelangt, ergibt sich aus dem Gesamtstoffmengenstrom und der Zusammensetzung am Übergang (Gleichung (5.10)).

$$\frac{V_{\text{gas}}}{RT_{\text{R}}} \frac{dp_i}{dt} = - \frac{q_{\text{gas}}}{RT_{\text{R}}} p_i + \underbrace{A_{\text{liq}} \cdot g_{\text{B}}(z = H_{\text{R}})}_{G_{\text{BG}}} \cdot \frac{p_{\text{B},i}(z = H_{\text{R}})}{p_{\text{B}}} \quad (5.10)$$

Eine weitere Veränderung des Modells bezieht sich auf die kinetischen Beziehungen des Quellen- und Senkenterms (σ_i in Gleichung (5.9)). Durch die zusätzliche Zufuhr von Wasserstoff kann es zu einer Verarmung von anorganischem Kohlenstoff (S_{IC}) kommen, sodass die hydrogenotrophe Methanogenese nicht stattfinden kann. Dies ist in der ursprünglichen Formulierung von ADM1 nicht berücksichtigt, da bei der konventionellen Betriebsführung dieser Fall nicht auftritt. Im erweiterten Modell wird das durch den Inhibierungsfaktor $I_{\text{IC},\text{lim},12}$ berücksichtigt. Er hat die gleiche Struktur wie der Hemmfaktor der Stickstofflimitierung in ADM1.

$$I_{\text{IC},\text{lim},12} = \frac{1}{1 + 10^{-4} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} / S_{\text{IC}}} \quad (5.11)$$

Daraus ergibt sich die Reaktionsrate für den Wasserstoffabbau zu

$$r_{12} = k_{\text{m,H2}} \frac{S_{\text{H2}}}{K_{\text{S,H2}} + S_{\text{H2}}} X_{\text{dH2}} I_{\text{pH},12} I_{\text{IN},\text{lim},12} I_{\text{IC},\text{lim},12} \quad (5.12)$$

In Gleichung (5.11) wird für den Limitierungsfaktor der Wert 10^{-4} kmol/m^3 angenommen. Damit wird die Reaktion bei dieser Konzentration des anorganischen Kohlenstoffs um 50 % gehemmt. Die Simulationen zeigen, dass das Ergebnis nicht sensitiv bezüglich dieses Wertes ist, solange er niedriger ist als die im Normalbetrieb auftretende Konzentration ($S_{\text{IC}} \approx 0,05\text{--}0,25 \text{ kmol/m}^3$).

Zwei neu eingeführte Parameter müssen für die folgenden Simulationen festgelegt werden. Zum einen wird das Volumenverhältnis zwischen Blasen- und flüssiger Phase mit $\epsilon = 0.01$ und zum anderen der Druck innerhalb der Blasenphase mit einem Wert von $p_{\text{B}} = 1 \text{ bar}$ angenommen. Beide Werte haben nur einen geringen Einfluss auf die Simulationsergebnisse (hier nicht gezeigt).

Das Gleichungssystem des Modells besteht aus 3 partiellen und 30 gewöhnlichen Differentialgleichungen sowie 15 algebraischen Gleichungen. Für die numerische Lösung werden die partiellen Differentialgleichungen mithilfe der Finite-Volumen-Methode diskretisiert und so in einen Satz an gewöhnlichen Differentialgleichungen überführt (Details z. B. in Patankar (1980)). Für die folgenden Analysen werden 50 Diskretisierungselemente verwendet.

5.2 Stationärer Betrieb mit Wasserstoffeinspeisung

Durch die Analyse des beschriebenen erweiterten Modells soll im folgenden Abschnitt der Einfluss einer Wasserstoffeinspeisung auf den Betrieb von Biogasanlagen aufgezeigt werden. Für einen sinnvollen Betrieb müssen zwei Anforderungen berücksichtigt werden. Zum einen soll der reguläre anaerobe Abbau nicht gestört und zum anderen der eingespeiste Wasserstoff in Methan umgesetzt werden und nicht ungenutzt ins Biogas gelangen. Verbleibt ein zu großer Anteil im Biogas, kann dieses nicht dem Erdgasnetz zugeführt werden. Abhängig von der technischen Anwendung ist ein Wasserstoffanteil im Biogas von 1–10 % zulässig (DVGW, 2011). In der aktuellen Studie wird beispielhaft ein Grenzwert von 5 % festgelegt. Weitere Anforderungen an Qualität und Reinheit des erzeugten Gases zur Einspeisung in das Erdgasnetz werden in der gegenwärtigen Studie nicht explizit berücksichtigt, da davon auszugehen ist, dass entsprechende Apparaturen zur Aufreinigung, z. B. bezüglich des Schwefelwasserstoffs, in den Biogasanlagen vorhanden sind.

Die genannten Anforderungen an das System werden grundsätzlich durch zwei Prozesse beeinflusst. Zum einen werden die erreichbaren Abbauraten des Wasserstoffs durch den Stoffwechsel der mikrobiellen Gemeinschaft bestimmt. Zum anderen wird der Umsatz durch den Stofftransport des Wasserstoffs in die flüssige Phase begrenzt. Aus diesem Grund ist die folgende Analyse zweistufig aufgebaut. Im ersten Schritt wird ausschließlich der Einfluss des zugeführten Wasserstoffs auf die mikrobielle Gemeinschaft und die sich daraus ergebenden maximal möglichen Abbauraten untersucht. Zu diesem Zweck wird zunächst der Stoffübergang als ideal und nicht limitierend angenommen. Im zweiten Schritt wird dann auch der Einfluss des Stoffübergangs berücksichtigt.

5.2.1 Einfluss der Wasserstoffeinspeisung ohne Limitierung durch den Phasenübergang

Für den ersten Teil der Analyse wird der spezifische Stoffübergangskoeffizient $k_{L,a}$ als groß angenommen, sodass der Phasenübergang nicht limitierend ist. Zunächst wird der Einfluss des zugeführten Wasserstoffs für eine feste Verdünnungsrate von $D = 0,01 \text{ d}^{-1}$ untersucht. Abbildung 5.2 (a)–(d) zeigt die stationären Betriebspunkte in Abhängigkeit des zugeführten Wasserstoffvolumenstroms.

Der erzeugte Methanvolumenstrom liegt ohne zugeführten Wasserstoff bei ca. $1,1 \text{ m}^3/\text{d}/\text{m}^3$ und steigt mit zunehmender Wasserstoffzufuhr an (Abbildung 5.2 (a)). Abbildung 5.2 (b) zeigt den Einfluss auf die Zusammensetzung des Biogases. Der Wasserstoffanteil bleibt konstant auf einem sehr niedrigen Niveau. Der zugeführte

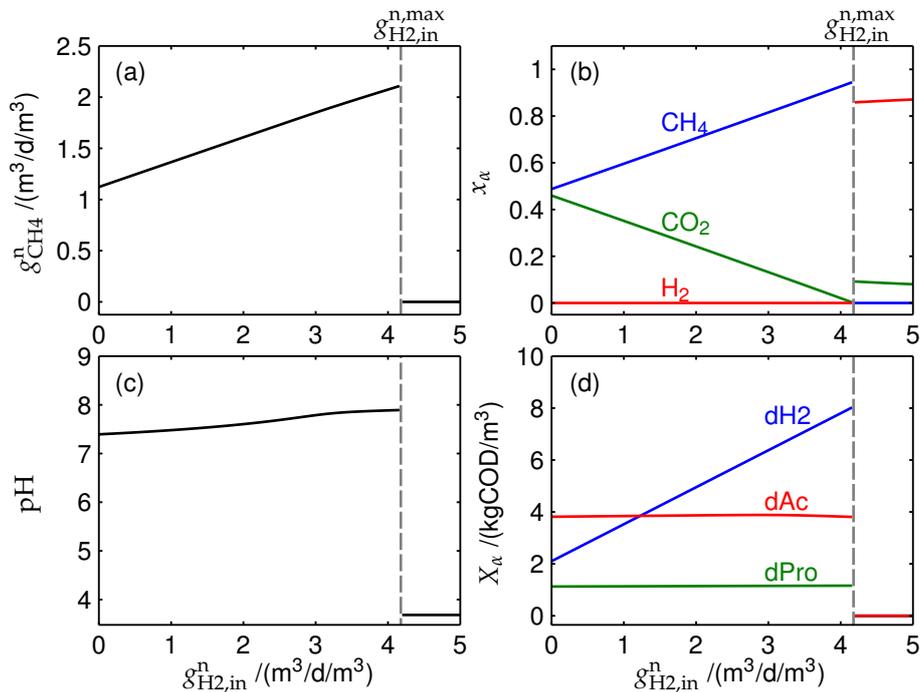


Abbildung 5.2: Stationäre Betriebspunkte in Abhängigkeit des zugeführten Wasserstoffvolumenstroms $\delta_{H_2,in}^n$ bei einer Verdünnungsrate von $D = 0,01$ d. (a) Erzeugter spezifischer Methanvolumenstrom $g_{CH_4}^n$, (b) Zusammensetzung des Biogases x_α bzgl. Methan (blau), Kohlendioxid (grün) und Wasserstoff (rot), (c) pH-Wert, (d) Biomassekonzentration X_α der Wasserstoff- (blau), Essigsäure- (rot) und Propionsäureabbauer (grün).

Wasserstoff wird folglich vollständig umgesetzt. Des Weiteren steigt der Methananteil, während der Kohlendioxidanteil mit zunehmender Wasserstoffeinspeisung sinkt. Dies verdeutlicht die Umwandlung des Wasserstoffs mit Kohlendioxid zu Methan, entsprechend der Nettoreaktionsgleichung (5.1). Mit zunehmendem Wasserstoffvolumenstrom steigt der pH-Wert leicht an (Abbildung 5.2 (c)). Der Einfluss auf die mikrobielle Gemeinschaft ist beispielhaft an einzelnen mikrobiellen Gruppen in Abbildung 5.2 (d) dargestellt. Die Konzentration der Wasserstoffabbauer steigt mit zunehmendem Wasserstoffvolumenstrom, da für diese mehr Substrat, in diesem Fall Wasserstoff, vorhanden ist. Die anderen Spezies, sowohl die acetogenen als auch die acetoklastischen methanogenen Mikroorganismen, werden durch die Wasserstoffzugabe nahezu nicht beeinflusst.

In allen vier Diagrammen ist zu erkennen, dass sich ein maximal abbaubarer Wasserstoffvolumenstrom $\delta_{H_2,in}^{n,max}$ ergibt. Wird dem System darüber hinaus Wasserstoff zugeführt, kommt der gesamte anaerobe Abbau zum Erliegen. In diesem Fall wird

kein Methan mehr produziert, der zugeführte Wasserstoff ist im Austrittsgas und die methanbildenden Mikroorganismen sind nicht mehr im System vorhanden (Abbildung 5.2). Diese Grenze des abbaubaren Wasserstoffvolumenstroms wird im Folgenden Stoffwechselgrenze genannt. In Abbildung 5.2 (b) ist zu erkennen, dass der Kohlendioxidanteil im Biogas nahe dieser Grenze sehr klein ist. Damit zeigt das Modell, dass das gesamte Kohlendioxid des Biogases zu Methan umgesetzt und somit die stöchiometrische Menge an Wasserstoff zugeführt werden kann.

Da die Stoffwechsellimitierung mit der Produktionsrate an Kohlendioxid korrespondiert, ist ein Zusammenhang mit den Betriebsbedingungen, wie der Verdünnungsrate, zu erwarten. Aus diesem Grund wird der maximal abbaubare Wasserstoffvolumenstrom $g_{\text{H}_2, \text{in}}^{n, \text{max}}$ für verschiedene Verdünnungsraten ausgewertet. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.3 (a) dargestellt. Konventionelle Biogasanlagen werden abhängig vom eingesetzten Substrat meist mit einer Verweilzeit von über 30 d ($D < 0,033 \text{ d}^{-1}$) betrieben (Weiland, 2006). Im Modell können auch kürzere Verweilzeiten (höhere Verdünnungsraten) ausgewertet werden. Dies ist in Abbildung 5.3 (a) durch den grauen Bereich markiert und wird weiter analysiert, um die unterschiedlichen qualitativen Einflüsse zu verdeutlichen.

Das Modell zeigt für kleine Verdünnungsraten ($D < 0,033 \text{ d}^{-1}$) einen Anstieg des maximal abbaubaren Wasserstoffvolumenstroms mit steigender Verdünnungsrate, da mit dem zugeführten Substrat auch die erzeugte Kohlendioxidmenge zunimmt. Somit erhöht sich auch die stöchiometrisch umsetzbare Wasserstoffmenge und die daraus resultierende Stoffwechselgrenze. Für größere Verdünnungsraten sinkt jedoch der maximal abbaubare Wasserstoffvolumenstrom, was nicht durch die zur Verfügung stehende Kohlendioxidmenge erklärt werden kann. Aus diesem Grund wird der Einfluss des Wasserstoffs an zwei exemplarischen Verdünnungsraten ($D = 0,01 \text{ d}^{-1}$ und $D = 0,05 \text{ d}^{-1}$) einzeln diskutiert. Beide Verdünnungsraten sind in Abbildung 5.3 (a) jeweils in blau und grau markiert. Für diese Fälle zeigt Abbildung 5.3 (b)–(e) verschiedene Systemzustände in Abhängigkeit des Wasserstoffvolumenstroms.

Für den zuvor diskutierten Referenzfall (blau in Abbildung 5.3) wird der angesprochene Mechanismus noch einmal deutlich. Bei Erhöhung des Wasserstoffvolumenstroms reduziert sich der gelöste anorganische Kohlenstoff (Abbildung 5.3 (b)). Ist dieser vollständig umgesetzt, akkumuliert der restliche Wasserstoff in der flüssigen Phase (Abbildung 5.3 (c)). Dieser hemmt den Umsatz der syntrophen Mikroorganismen, sodass der pH-Wert sinkt (Abbildung 5.3 (e)) und der in den Voruntersuchungen diskutierte Wirkkreislauf angesprochen wird (Abbildung 2.9 in Abschnitt 2.3). Diese Wirkkette ist auch in Abbildung 5.3 (f) skizziert. Durch die Zugabe des Wasserstoffs steigt außerdem zunächst der pH-Wert, solange die Stoffwechsel-

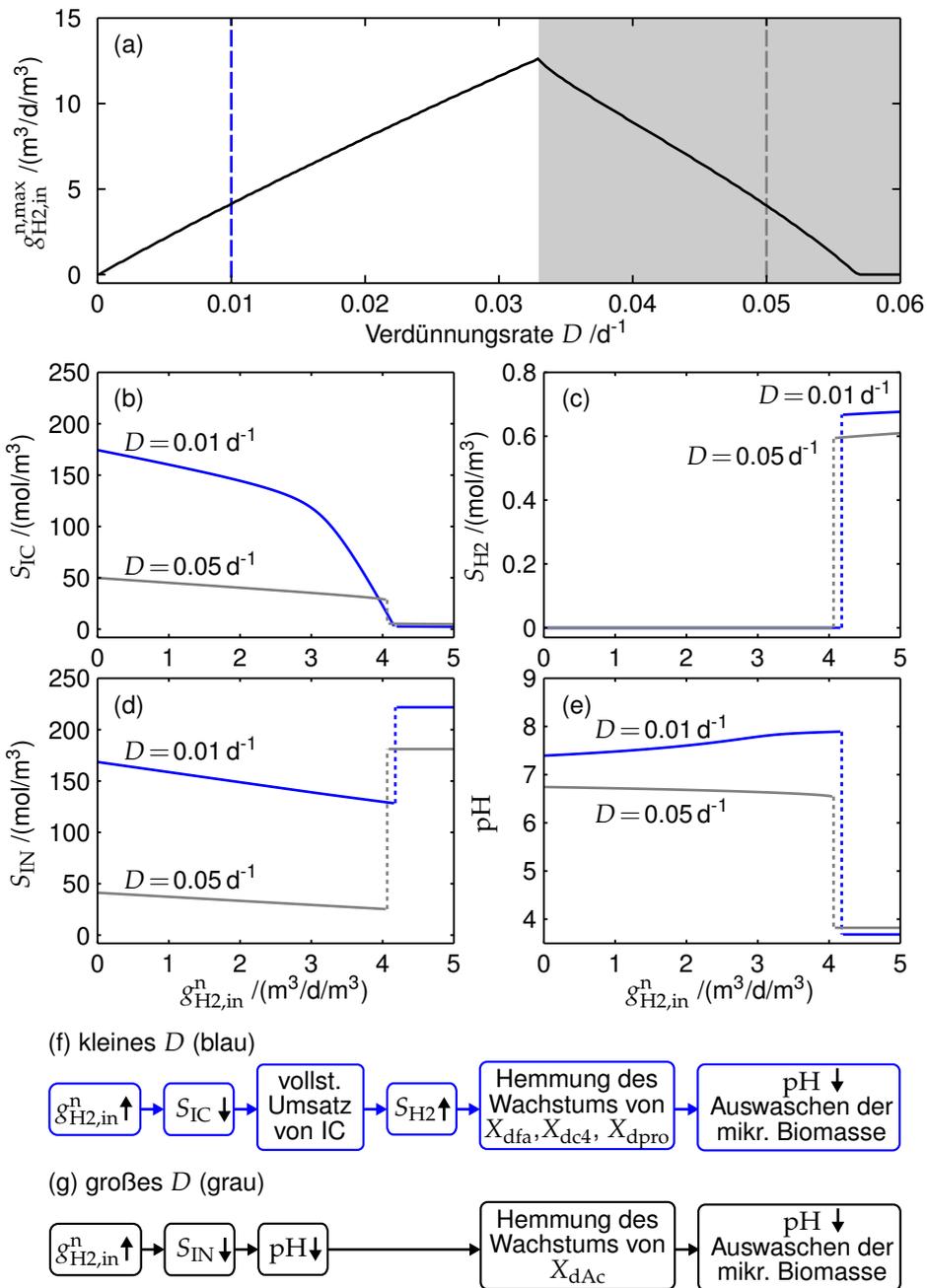


Abbildung 5.3: (a) Maximal abbaubarer Wasserstoffvolumenstrom $g_{H_2,in}^{n,max}$ in Abhängigkeit der Verdünnungsrate D . (b)–(e) Einfluss des zugeführten Wasserstoffvolumenstroms $g_{H_2,in}^n$ bei zwei Verdünnungsraten $D = 0,01$ d⁻¹ (blau) und $D = 0,05$ d⁻¹ (grau), (b) Konzentration des anorganischen Kohlenstoffs S_{IC} , (c) Wasserstoffkonzentration S_{H_2} , (d) Konzentration des anorganischen Stickstoffs S_{IN} , (e) pH-Wert. (f)+(g) Wirkketten, die bei den untersuchten Verdünnungsraten zur Auswaschung führen.

grenze nicht überschritten ist (Abbildung 5.3 (e)). Die Ursache dafür ist der Umsatz von anorganischem Kohlenstoff, dessen puffernde Wirkung nun reduziert wird. Dieser Einfluss der Wasserstoffzugabe auf den pH-Wert ist auch zuvor in experimentellen Arbeiten beobachtet worden (Luo *et al.*, 2012).

In dem anderen Fall, bei höheren Verdünnungsraten, kann die Grenze nicht durch eine Verarmung des anorganischen Kohlenstoff erklärt werden, da dieser nahe der Stoffwechsellimitierung noch in ausreichender Konzentration im System vorhanden ist (graue Kurve in Abbildung 5.3 (b)). Eine alternative Wirkkette, die unter diesen Betriebsbedingungen die Stoffwechsellimitierung beeinflusst, ist in Abbildung 5.3 (g) dargestellt. In diesem Fall sinkt der pH-Wert durch die Zugabe von Wasserstoff (Abbildung 5.3 (e)). Das führt direkt zum Ansprechen des diskutierten Auswaschmechanismus, bevor der anorganische Kohlenstoff aufgebraucht ist.

Wesentlicher Unterschied der beiden gezeigten Fälle ist die Änderung des pH-Wertes durch die Wasserstoffzugabe. Dieser Einfluss kann auch aus den Modellgleichungen analytisch hergeleitet werden und soll kurz gezeigt werden.

Die Protonenkonzentration in der flüssigen Phase S_{H^+} und damit der pH-Wert (nach Gleichung (2.31)) wird bei der Zugabe von Wasserstoff im Wesentlichen von der Konzentration des anorganischen Stickstoffs S_{IN} und des anorganischen Kohlenstoffs S_{IC} geprägt. Die Konzentrationen der flüchtigen Fettsäuren ändern sich durch die Wasserstoffeinspeisung nur wenig, sodass diese in der folgenden Betrachtung nicht explizit aufgeführt werden. Damit ergibt sich die Ladungsbilanz (Gleichung (2.30)) mit den Gleichungen für die Säure-Base-Gleichgewichte (Gleichungen (2.23)–(2.29)) zu

$$0 = f(S_{H^+}, S_{IN}, S_{IC}, \dots) = S_{H^+} + \frac{S_{H^+}}{S_{H^+} + K_{a,NH_4}} S_{IN} - \frac{K_{a,CO_2}}{S_{H^+} + K_{a,CO_2}} S_{IC} + \dots \quad (5.13)$$

Der Einfluss der Wasserstoffeinspeisung auf die Protonenkonzentration kann durch das totale Differential beschrieben werden.

$$\frac{dS_{H^+}}{d\delta_{H_2,in}^n} = \left(\frac{\partial S_{H^+}}{\partial S_{IN}} \right) \frac{dS_{IN}}{d\delta_{H_2,in}^n} + \left(\frac{\partial S_{H^+}}{\partial S_{IC}} \right) \frac{dS_{IC}}{d\delta_{H_2,in}^n} + \dots \quad (5.14)$$

Mithilfe des Satzes über implizite Funktionen folgt für die partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial S_{H^+}}{\partial S_{IN}} = - \left(\frac{\partial f}{\partial S_{H^+}} \right)^{-1} \left(\frac{\partial f}{\partial S_{IN}} \right) \quad (5.15)$$

$$\frac{\partial S_{H^+}}{\partial S_{IC}} = - \left(\frac{\partial f}{\partial S_{H^+}} \right)^{-1} \left(\frac{\partial f}{\partial S_{IC}} \right) \quad (5.16)$$

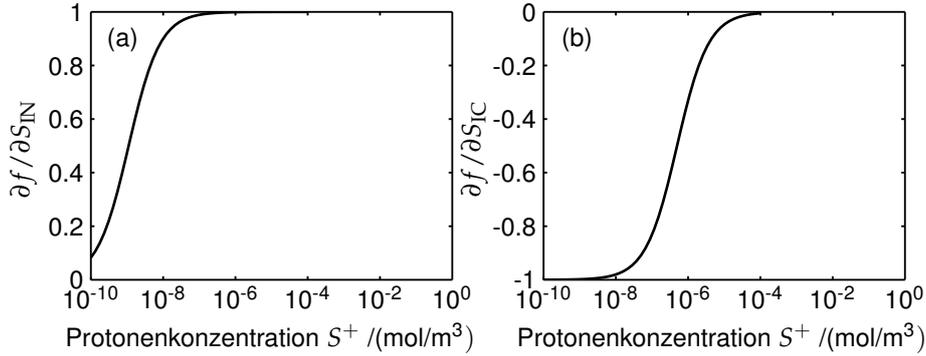


Abbildung 5.4: Einfluss der Protonenkonzentration S_{H^+} auf (a) $\frac{\partial f}{\partial S_{IN}}$ und (b) $\frac{\partial f}{\partial S_{IC}}$.

Die einzelnen Terme darin können analytisch aus Gleichung (5.13) explizit formuliert werden.

$$\frac{\partial f}{\partial S_{H^+}} = 1 + \frac{K_{a,NH_4}}{(S_{H^+} + K_{a,NH_4})^2} S_{IN} + \frac{K_{a,CO_2}}{(S_{H^+} + K_{a,CO_2})^2} S_{IC} + \dots \quad (5.17)$$

$$\frac{\partial f}{\partial S_{IN}} = \frac{S_{H^+}}{S_{H^+} + K_{a,NH_4}} \quad (5.18)$$

$$\frac{\partial f}{\partial S_{IC}} = -\frac{K_{a,CO_2}}{S_{H^+} + K_{a,CO_2}} \quad (5.19)$$

Damit ergibt sich Gleichung (5.14) zu

$$\begin{aligned} \frac{dS_{H^+}}{d\sigma_{H_2,in}^n} &= -\left(\frac{\partial f}{\partial S_{H^+}}\right)^{-1} \left(\frac{\partial f}{\partial S_{IN}} \frac{dS_{IN}}{d\sigma_{H_2,in}^n} + \frac{\partial f}{\partial S_{IC}} \frac{dS_{IC}}{d\sigma_{H_2,in}^n} \right) + \dots \\ &= -\left(\frac{\partial f}{\partial S_{H^+}}\right)^{-1} \left(\frac{S_{H^+}}{S_{H^+} + K_{a,NH_4}} \frac{dS_{IN}}{d\sigma_{H_2,in}^n} - \frac{K_{a,CO_2}}{S_{H^+} + K_{a,CO_2}} \frac{dS_{IC}}{d\sigma_{H_2,in}^n} \right) + \dots \end{aligned} \quad (5.20)$$

Die Terme $\frac{dS_{IC}}{d\sigma_{H_2,in}^n}$ und $\frac{dS_{IN}}{d\sigma_{H_2,in}^n}$ sind beide negativ, wie in Abbildung 5.3 (b) und (d) zu erkennen ist. Jedoch haben sie einen gegensätzlichen Einfluss auf die Protonenkonzentration (Gleichung (5.20)). Welcher Term das Verhalten des pH-Wertes dominiert, hängt von dem Level des pH-Wertes selbst ab. Um dies zu veranschaulichen, sind in Abbildung 5.4 die partiellen Ableitungen $\frac{\partial f}{\partial S_{IN}}$ und $\frac{\partial f}{\partial S_{IC}}$ in Abhängigkeit der Protonenkonzentration dargestellt.

Bei niedrigen Protonenkonzentrationen, und damit korrespondierend hohen pH-Werten, ist der Einfluss des anorganischen Stickstoffs gering (Abbildung 5.4 (a)), so dass die rechte Seite von Gleichung (5.20) negativ wird und die Protonenkonzen-

tration fällt. Folglich steigt der pH-Wert, wie zuvor in Abbildung 5.3 (e) beobachtet. Für höhere Protonenkonzentrationen, und damit niedrigere pH-Werte, überwiegt jedoch der Einfluss des anorganischen Stickstoffs, sodass Gleichung (5.20) positiv ist und der pH-Wert sinkt (vgl. Abbildung 5.3 (e)). Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten an den beiden Betriebspunkten ist also das Ausgangslevel des pH-Wertes. Für alle weiteren Analysen wird im Folgenden eine feste Verdünnungsrate von $D = 0,01 \text{ d}^{-1}$ gewählt.

Insgesamt ist festzustellen, dass bei regulären Betriebsbedingungen der gesamte anorganische Kohlenstoff durch Zugabe von Wasserstoff in Form von Methan gebunden werden kann. Die mikrobielle Gemeinschaft wird bis zur Stoffwechselgrenze dadurch nicht gestört. Falls der pH-Wert durch den Verbrauch von Stickstoff gesenkt wird, sollte dieser geregelt werden, damit es nicht zu einer Übersäuerung und dem Auswaschen der relevanten mikrobiellen Spezies vor dem stöchiometrisch maximal möglichen Betriebspunkt kommt.

5.2.2 Einfluss der Wasserstoffeinspeisung unter Berücksichtigung des Phasenübergangs

Wie in Abschnitt 5.1 eingeführt, wird der Stoffübergang zwischen der flüssigen und der Blasenphase durch den spezifischen Stoffübergangskoeffizienten $k_L a$ und die Konzentrationsdifferenzen der relevanten Stoffe zwischen der Flüssigkeit und der Blasenphase beschrieben. Detaillierte Erläuterungen zum Stoffübergang sowie zu der gewählten vereinfachten Beschreibung können Lehrbüchern wie z. B. Bird *et al.* (2002) und Villadsen *et al.* (2011) entnommen werden. An dieser Stelle sollen lediglich einige wichtige Zusammenhänge wiederholt werden.

Der spezifische Stoffübergangskoeffizient besteht aus den Komponenten k_L und a . Dabei hängt der Stoffübergangskoeffizient k_L von Strömungseigenschaften der Flüssigkeit und der Diffusivität des Gases ab. Die Größe a beschreibt die Austauschfläche zwischen der Flüssigkeit und den Blasen. Sie ist charakteristisch für ein auftretendes Strömungsregime und wird beispielsweise durch die Viskosität der Flüssigkeit und den Gasdiffusor beeinflusst. Beide Größen können nicht unabhängig voneinander bestimmt werden und werden aus diesem Grund meist zusammengefasst.

Für ein spezifisches Reaktordesign muss der $k_L a$ -Wert experimentell bestimmt werden oder kann für einen beschränkten Parameterbereich auch über Korrelationen berechnet werden (z. B. Trambouze und Euzen (2004)). Es wäre auch denkbar, das Strömungsregime zu simulieren und so den $k_L a$ -Wert für einen zu analysierenden Reaktor zu bestimmen. Im Fokus dieser Arbeit steht jedoch weniger die Ana-

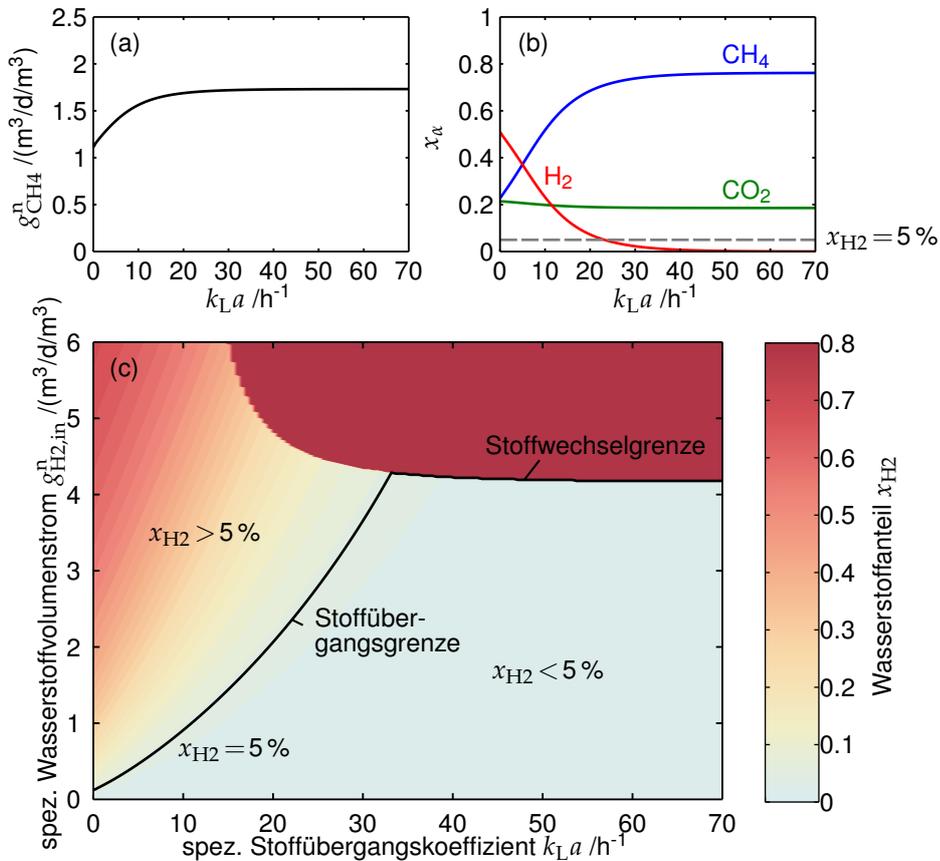


Abbildung 5.5: Einfluss des spezifischen Stoffübergangskoeffizienten $k_L a$ bei konstanter Verdünnungsrate von $D = 0,01 \text{ d}^{-1}$. (a) Methanvolumenstrom $g_{\text{CH}_4}^n$ bei konstantem zugeführtem Wasserstoffvolumenstrom $g_{\text{H}_2,\text{in}}^n = 2,5 \text{ m}^3/\text{d}/\text{m}^3$, (b) Zusammensetzung des Biogases x_α bei konstantem zugeführtem Wasserstoffvolumenstrom $g_{\text{H}_2,\text{in}}^n = 2,5 \text{ m}^3/\text{d}/\text{m}^3$, (c) Wasserstoffanteil x_{H_2} in Farbe in Abhängigkeit des zugeführten Wasserstoffvolumenstroms $g_{\text{H}_2,\text{in}}^n$. Isolinie mit $x_{\text{H}_2} = 5\%$ (schwarz).

lyse eines speziellen Reaktors, sondern es soll der Einfluss des $k_L a$ -Wertes auf die Gaszusammensetzung untersucht werden. So sind in Abhängigkeit des zugeführten Wasserstoffvolumenstroms Aussagen möglich, welchen Wert ein zukünftiger Reaktor mindestens erreichen sollte, um einen produktiven Betrieb zu ermöglichen.

Im nächsten Schritt wird der Einfluss des spezifischen Stoffübergangskoeffizienten mithilfe gezielter Simulationen untersucht. Abbildung 5.5 (a) und (b) zeigt diesen für einen Wasserstoffvolumenstrom von $g_{\text{H}_2,\text{in}}^n = 2,5 \text{ m}^3/\text{m}^3/\text{d}$. Für kleine spezifische Stoffübergangskoeffizienten wird kein zusätzliches Methan erzeugt. Der Wert des produzierten Methanvolumenstroms in Abbildung 5.5 (a) entspricht deshalb

dem in Abbildung 5.2 (a) ohne Wasserstoffeinspeisung. In Abbildung 5.5 (b) wird dies auch an der Zusammensetzung des Biogases deutlich. Es wird durch den zugeführten Wasserstoff lediglich verdünnt. Für größere spezifische Stoffübergangskoeffizienten wird schließlich die Methanmenge erzeugt, die auch in Abbildung 5.2 für den entsprechenden Wasserstoffvolumenstrom berechnet wird. Außerdem ist in Abbildung 5.5 (b) zu erkennen, dass kein Wasserstoff im Biogas zurückbleibt und somit vollständig umgesetzt wird.

Damit die Anforderung von weniger als 5 % Wasserstoff im Biogas erfüllt ist, kann für diesen Betriebspunkt ein minimaler spezifischer Stoffübergangskoeffizient abgelesen werden, der für einen erwünschten Betriebspunkt erreicht werden sollte. Er beträgt im Fall der analysierten Wasserstoffzufuhr von $g_{\text{H}_2,\text{in}}^n = 2,5 \text{ m}^3/\text{d}/\text{m}^3$ $k_L a = 23 \text{ h}^{-1}$.

Da dieser Grenzwert auch von dem zugeführten Wasserstoffvolumenstrom abhängt, wird dieser Aspekt näher untersucht. Abbildung 5.5 (c) zeigt den Wasserstoffanteil im Biogas in Abhängigkeit des spezifischen Stoffübergangskoeffizienten und des zugeführten Wasserstoffvolumenstroms. Darin sind drei qualitativ unterschiedliche Bereiche zu erkennen. Der hellblau gefärbte Bereich zeichnet sich durch einen geringen Wasserstoffanteil aus und stellt damit den erwünschten Betriebsbereich dar. In diesem Bereich ist der spezifische Stoffübergangskoeffizient ausreichend groß, sodass der zugeführte Wasserstoff in die flüssige Phase übertragen und dort zu Methan umgesetzt werden kann. Für kleine spezifische Stoffübergangskoeffizienten und zunehmende Wasserstoffvolumenströme nimmt auch der Wasserstoffanteil im Biogas zu (linker Bereich in Abbildung 5.5 (c)), da dieser nicht mehr in die flüssige Phase und damit zum Reaktionsort übertragen werden kann. Der dunkelrote Bereich tritt bei hohen zugeführten Wasserstoffvolumenströmen auf. Hier wird der Wasserstoff zwar in die flüssige Phase übertragen, kann dort jedoch aufgrund der Stoffwechsellimitierung, wie zuvor dargestellt, nicht zu Methan umgesetzt werden.

Zusätzlich ist in Abbildung 5.5 (c) die Grenzlinie von $x_{\text{H}_2} = 5\%$ eingezeichnet. Diese ist im linken Bereich durch den Stoffübergang in die flüssige Phase (Stoffübergangsgrenze) und für große Stoffübergangskoeffizienten durch den verfügbaren Kohlenstoff und damit durch die erläuterte Stoffwechselgrenze geprägt. Falls 5 % der maximal zulässige Anteil von Wasserstoff im Biogas ist, kann für jeden zugeführten Wasserstoffvolumenstrom der zugehörige minimale spezifische Stoffübergangskoeffizient bestimmt werden. Alternativ kann für einen gegebenen Reaktor mit einem bekannten spezifischen Stoffübergangskoeffizienten auch der maximal zulässige Wasserstoffvolumenstrom abgelesen werden.

Im diskutierten Fall ist ein spezifischer Stoffübergangskoeffizient von ca. $k_L a = 33 \text{ h}^{-1}$ notwendig, falls die größtmögliche Wasserstoffmenge umgesetzt werden und

Tabelle 5.1: Typische Werte für spezifische Stoffübergangskoeffizienten k_{La} in biochemischen und chemischen Systemen.

Quelle	k_{La} / h^{-1}	System	Kommentar
Luo und Angelidaki (2013a)	6,6–16,1	Wasserstoff in Biogasanlage mit Rindergülle und Molke $V_{\text{liq}} = 0.6 \text{ l}; F_{\text{H}_2, \text{in}} = 1,71 \text{ l/d}$	(1), (2)
Kapic <i>et al.</i> (2006)	72–288	CO (Synthesegas) in Wasser $v_s = 2 \cdot 10^{-3} - 7 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$	(2)
Bouaifi <i>et al.</i> (2001)	18–360	Luft in Wasser $v_s = 2,5 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$	(2)
Trambouze und Euzen (2004)	36–720	Blasensäule	(3)
Trambouze und Euzen (2004)	18–2880	Mechanisch gerührte Reaktoren	(3)

- (1): Leerrohrgeschwindigkeit nicht angegeben, abgeschätzt zu $v_s \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$.
(2): Bei der Auswertung wird angenommen, dass die Zusammensetzung des Gases in den Blasen konstant ist über die Reaktorhöhe.
(3): Größenordnung für industrielle chemische Reaktoren

damit der Betrieb nahe der Stoffwechselgrenze gewährleistet werden soll. Dieser Wert hängt auch von den Betriebsbedingungen wie der Verdünnungsrate und dem eingesetzten Substrat ab.

Zum Vergleich und zur besseren Einordnung dieses Wertes sind in Tabelle 5.1 spezifische Stoffübergangskoeffizienten für verschiedene Systeme angegeben. Eine wichtige Kenngröße für diese experimentell analysierten Systeme ist die Leerrohrgeschwindigkeit v_s . Sie ist definiert durch den Volumenstrom $F_{B, \text{in}}$ des Gases bezogen auf die Grundfläche des leeren Reaktors A_R (Trambouze und Euzen, 2004) und kann wie folgt umgeformt werden.

$$v_s = \frac{F_{B, \text{in}}}{A_R} = g_{B, \text{in}}^n \cdot \frac{H_R}{\epsilon + 1} \cdot \frac{T_R P^n}{T^n p_B} \quad (5.21)$$

Darin beschreibt $g_{B, \text{in}}^n$ den zugeführten Volumenstrom bei Standardbedingungen bezogen auf das Flüssigkeitsvolumen des Reaktors und H_R die Reaktorhöhe. Die Leerrohrgeschwindigkeit hängt also sowohl vom zugeführten spezifischen Wasserstoffvolumenstrom als auch von der Reaktorhöhe ab.

Zum Zeitpunkt der Recherche lag lediglich eine Veröffentlichung bezüglich des Stoffübergangs von Wasserstoff in einem Biogasreaktor vor. Luo und Angelidaki (2013a) maßen in einem Laborreaktor mit Wasserstoffeinspeisung die Wasserstoff-

konzentration in der Flüssig- und in der Gasphase für verschiedene Diffusoren. Die daraus errechneten spezifischen Stoffübergangskoeffizienten liegen ein wenig niedriger als die in der Simulationsstudie errechneten notwendigen Werte (Tabelle 5.1). Sie befinden sich jedoch in der gleichen Größenordnung, sodass der Betrieb von Biogasanlagen mit Wasserstoffeinspeisung potentiell möglich ist.

Die Studie von Luo und Angelidaki (2013a) wurde in einem Laborreaktor mit relativ kleinem Volumen durchgeführt, sodass vermutlich auch die Leerraumgeschwindigkeit verhältnismäßig niedrig war. In einem höheren Reaktor würde sich bei gleichem spezifischen Wasserstoffvolumenstrom nach Gleichung (5.21) eine höhere Leerrohrgeschwindigkeit einstellen. Dies führt im Allgemeinen zu höheren spezifischen Stoffübergangskoeffizienten (Kantarci *et al.*, 2005). Aus diesem Grund sind zum Vergleich in Tabelle 5.1 auch andere Studien mit höheren Leerrohrgeschwindigkeiten aufgeführt. Kapic *et al.* (2006) und Bouaifi *et al.* (2001) untersuchten den Stoffübergang von Kohlenmonoxid bzw. Luft in Wasser. Die bestimmten spezifischen Stoffübergangskoeffizienten liegen in der Größenordnung, die für die Wasserstoffeinspeisung in Biogasanlagen notwendig wäre. Auch in großskaligen chemischen Reaktoren wie Blasensäulen und mechanisch gerührten Reaktoren wird der gewünschte Stoffübergang erreicht (Trambouze und Euzen, 2004).

Bei dem Vergleich ist jedoch zu beachten, dass die unterschiedlichen Gase den Stoffübergang durch ihre Diffusivität beeinflussen. Da Wasserstoff einen höheren Diffusionskoeffizienten als Kohlenmonoxid oder Luft hat, ist mit größeren spezifischen Stoffübergangskoeffizienten zu rechnen. Dem entgegen steht der Einfluss der Viskosität der flüssigen Phase mit hohen partikulären Anteilen. Diese reduziert den Stoffübergangskoeffizienten (Kantarci *et al.*, 2005). Somit ist selbst eine qualitative Einschätzung nur schwer möglich.

Es könnte des Weiteren sinnvoll sein, einen Anteil des Produktgases wieder über den Diffusor in den Biogasreaktor zurückzuführen, um so die Leerrohrgeschwindigkeit zu erhöhen. Das würde jedoch auch die Konzentrationsdifferenz und damit die Triebkraft für den Stoffübergang reduzieren. Welcher dieser Effekte deutlicher zutage tritt, kann mit dem aktuellen Modell nicht vorhergesagt werden, da für den Zusammenhang zwischen Leerrohrgeschwindigkeit und spezifischen Stoffübergangskoeffizienten keine geeigneten Korrelationen vorliegen.

5.3 Dynamischer Betrieb mit Wasserstoffeinspeisung

Im ersten Teil der Analyse zur Methanisierung von Wasserstoff in Biogasanlagen konnte gezeigt werden, dass der stationäre Betrieb zwei verschiedenen Limitierun-

gen unterliegt. Zum einen führt ein Überschreiten der Stoffwechselgrenze zur Störung des regulären Abbauprozesses und zum anderen verhindert die Stofftransportlimitierung den Übergang des zugeführten Wasserstoffs in die flüssige Phase. Innerhalb dieser Grenzen ist folglich ein sinnvoller Betrieb unter stationären Bedingungen möglich.

Die Motivation zur Methanisierung von Wasserstoff resultiert aus der Wasserstoff-erzeugung zu Zeiten hoher Stromerzeugung von erneuerbaren Quellen und niedrigem Verbrauch. Folglich verändert sich die Produktionsrate des Wasserstoffs je nach Wetterlage und Nutzungsprofil der Verbraucher. In diesem Fall liegt nicht dauerhaft die gleiche Menge Wasserstoff für die Einspeisung in Biogasanlagen vor und es ergibt sich daraus die Notwendigkeit, das dynamische Antwortverhalten und die Betriebsführung dieses Reaktors zu untersuchen.

Im Folgenden wird zunächst das dynamische Antwortverhalten für einen Lastwechsel innerhalb des erwünschten Betriebsbereichs analysiert (vgl. schwarzes Kreuz in Abbildung 5.6). Im zweiten Teil werden drei Lastwechsel, die am stationären Endwert zu einem erhöhten Wasserstoffgehalt im Biogas führen, diskutiert (vgl. farbige Kreuze in Abbildung 5.6). Abschließend wird ein einfaches Regelungskonzept vorgeschlagen, durch dessen Einsatz das Anfahren unerwünschter Betriebspunkte ohne genaue Kenntnis der Limitierungen verhindert werden kann.

In den folgenden Analysen wird exemplarisch eine Verdünnungsrate von $D = 0,01 \text{ d}^{-1}$ und ein spezifischer Stoffübergangskoeffizient von $k_{L,a} = 50 \text{ h}^{-1}$ angenommen. Das qualitative Systemverhalten ist auch für andere Betriebsbedingungen vergleichbar, sodass diese Analyse repräsentativ für diese stehen kann.

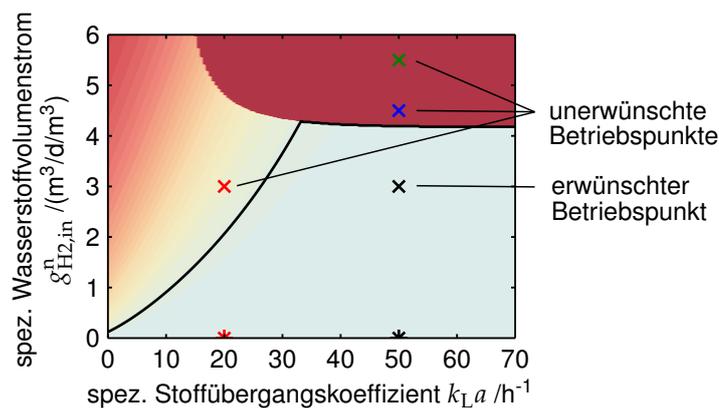


Abbildung 5.6: Übersicht der analysierten Lastwechsel anhand des stationären Verhaltens.

5.3.1 Lastwechsel des zugeführten Wasserstoffvolumenstroms innerhalb des erwünschten Betriebsbereichs

Zunächst wird das dynamische Übergangsverhalten nach der Erhöhung des Wasserstoffvolumenstroms von $g_{\text{H}_2,\text{in}}^n = 0 \text{ m}^3/\text{d}/\text{m}^3$ auf $g_{\text{H}_2,\text{in}}^n = 2,5 \text{ m}^3/\text{d}/\text{m}^3$ analysiert. Abbildung 5.7 zeigt den Zeitverlauf ausgewählter Zustandsgrößen. In Abbildung 5.7 (b) ist der Volumenstrom des Methans am Ausgang des Systems dargestellt. Der Endwert, der nach ca. 100 d erreicht wird, liegt oberhalb des Ausgangswertes (entsprechend der stationären Analyse, Abbildung 5.3).

Das Zuführen des Wasserstoffs bewirkt zuerst einen schnellen Anstieg des Methanvolumenstroms. Durch die als quasistationär angenommene Gesamtstoffmengenbilanz der Blasenphase (Gleichung (5.6)) erhöht sich instantan auch der Stoffmengenstrom, der in den Kopfraum des Reaktors gelangt, bewirkt dort eine Druckerhöhung und verursacht so den entsprechenden Anstieg. Die Rate der Methanerzeugung verändert sich jedoch zu diesem Zeitpunkt noch nicht. Als Nächstes wird der Wasserstoff in der flüssigen Phase (nicht gezeigt) und der Gasphase im Kopfraum sichtbar (Abbildung 5.7 (c)). Jedoch ist der absolute Wert des Wasserstoffanteils noch immer auf einem niedrigen Niveau (ca. $x_{\text{H}_2} \approx 5 \cdot 10^{-3}$). Danach sinken sowohl der Wasserstoffanteil als auch der des Kohlendioxids zur selben Zeit (Abbildung 5.7 (c) und (d)). Das sich daraus ergebende Überschwingen des Wasserstoffgehaltes ist charakteristisch für das dynamische Antwortverhalten nach Störungen durch die Wasserstoffzufuhr. Es wird durch die verschiedenen Löslichkeiten der gasförmigen Komponenten und damit durch die sich unterscheidende Dynamik in der Blasenphase verursacht. Zur gleichen Zeit steigt auch der austretende Methanvolumenstrom an, da die höhere Wasserstoffkonzentration zu einer Erhöhung der hydrogentropen Methanbildung führt.

Auch mehrere Tage nach dem Lastwechsel verändert sich der Wasserstoffanteil in der Gasphase leicht (Abbildung 5.7 (c)). Die Ursache hierfür liegt im Wachstum der hydrogentropen Methanbildner (Abbildung 5.7 (e)). Die Konzentration dieser steigt an, da mehr Substrat vorhanden ist. Diese Wirkung der Wasserstoffeinspeisung wurde auch experimentell beobachtet (Luo und Angelidaki, 2013a). Die Essigsäureabbauer werden durch diese Störung nur wenig beeinflusst, die Konzentration steigt jedoch leicht an (Abbildung 5.7 (e)). Deshalb erhöhen sich zu dieser Zeit auch die Kohlenstoffkonzentration und der Kohlendioxidanteil im Biogas leicht (Abbildung 5.7 (d)).

Der Zeitverlauf des pH-Wertes ist in Abbildung 5.7 (f) gezeigt. Er repräsentiert die dynamische Entwicklung der Säuren in der flüssigen Phase. Einige Stunden nach dem Lastwechsel steigt der pH-Wert aufgrund des beschriebenen Umsatzes des an-

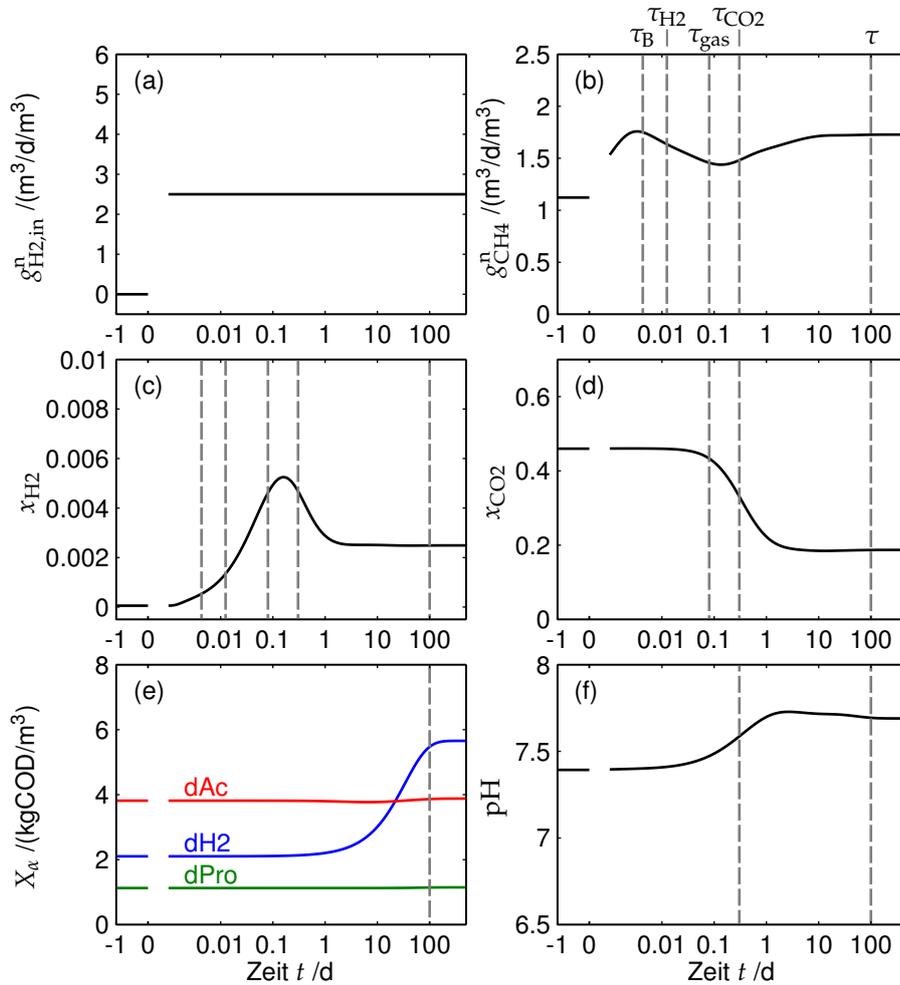


Abbildung 5.7: Zeitlicher Verlauf nach Änderung des zugeführten Wasserstoffvolumenstroms innerhalb des erwünschten Betriebsbereichs. (a) Zugeführter Wasserstoffvolumenstrom $g_{\text{H}_2,\text{in}}^n$, (b) Methanvolumenstrom $g_{\text{CH}_4}^n$, (c) Wasserstoffanteil x_{H_2} im Biogas, (d) Kohlendioxidanteil x_{CO_2} im Biogas, (e) Konzentration der mikrobiellen Biomasse X_α von Wasserstoff-, Essigsäure- und Propionsäureabbauer, (f) pH-Wert.

Tabelle 5.2: Charakteristische Antwortzeiten nach Änderungen des zugeführten Wasserstoffvolumenstroms

Charakteristische Antwortzeiten	Bestimmende Prozesse und Größen	Typischer Wertebereich
$\tau_{\text{meth}} = \frac{K_S}{k_m \cdot X_{\text{dH}_2}(t)}$	Kinetik der Methanogenese	0,02–0,06 s
$\tau_{\text{trans}} = \frac{1}{k_L a}$	Stoffübergangswiderstand	1,2 min
$\tau_B = \frac{V_B}{A_{\text{liq}} \cdot g_B(t, z=H_R) \cdot RT_R / p_B}$	Konvektiver Transportwiderstand der Blasen	1,9–6,1 min
$\tau_{\text{H}_2} = \frac{V_B + V_{\text{liq}} \cdot K_{\text{H}, \text{H}_2} \cdot RT_R}{A_{\text{liq}} \cdot g_B(t, z=H_R) \cdot RT_R / p_B}$	Kapazität der flüssigen Phase und der Blasen für H ₂	5,2–17,7 min
$\tau_{\text{CO}_2} = \frac{V_B + V_{\text{liq}} \cdot K_{\text{H}, \text{CO}_2} \cdot RT_R}{A_{\text{liq}} \cdot g_B(t, z=H_R) \cdot RT_R / p_B}$	Kapazität der flüssigen Phase und der Blasen für CO ₂	2,1–7,2 h
$\tau_{\text{gas}} = \frac{V_{\text{gas}}}{q_{\text{gas}}(t)}$	Kapazität der Gasphase	2–3 h
$\tau = \frac{V_{\text{liq}}}{q} = \frac{1}{D}$	Kapazität der flüssigen Phase	100 d

organischen Kohlenstoffs. Mit dem Wachstum der Mikroorganismen sinkt der pH-Wert wieder, da anorganischer Stickstoff in der mikrobiellen Biomasse gebunden wird. Insgesamt wird der pH-Wert aber nur wenig beeinflusst.

Dieses komplexe dynamische Übergangsverhalten kann aufgrund der Nichtlinearität nur schwer bis ins letzte Detail erklärt und durch Zeitkonstanten beziffert werden. Es lassen sich jedoch einzelne relevante Prozesse und damit korrespondierende Antwortzeiten identifizieren. Zu diesem Zweck werden im Folgenden geeignete lineare Teilsysteme analysiert und im Kontext mit dem komplexen nichtlinearen Modell diskutiert.

Die wichtigsten Prozesse und die zugehörigen Antwortzeiten sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst und in Abbildung 5.7 durch gestrichelte Linien markiert. Die kürzeste Antwortzeit ist durch die Kinetik der Methanogenese (τ_{meth}) geprägt. Danach folgt der Stoffübergang zwischen den Blasen und der flüssigen Phase (τ_{trans}). Beide sind in diesem Fall so schnell, dass sie bei den in Abbildung 5.7 gezeigten Prozessgrößen nicht zu sehen sind. Des Weiteren resultiert in den Blasen eine Erhöhung der Konzentration am Eintritt in einer Front, die mit der charakteristischen Antwortzeit von τ_B auftritt. Die Dynamik der einzelnen Komponenten hängt, falls der Stoffübergang schnell ist, von der Kapazität der Blasen und der flüssigen Phase ab. Diese unterscheiden sich wegen der unterschiedlichen Löslichkeiten zwischen den verschiedenen Stoffen. Dies ist im Modell durch die Henry-Konstanten entsprechend

berücksichtigt (vgl. Gleichung (5.2)). Aus diesem Grund ist der Lastwechsel zuerst in der Dynamik des Wasserstoffs zu sehen und erst später im Kohlendioxidanteil (vgl. Tabelle 5.2 und Abbildung 5.7). Die charakteristische Antwortzeit des Kohlendioxids τ_{CO_2} beeinflusst über die Kopplungen in den Blasen auch das Antwortverhalten des Wasserstoffanteils, wie in Abbildung 5.7 (c) zu erkennen ist.

Die Signale am Ausgang des Kopfraumes sind durch das Volumen des Kopfraums zeitverzögert (τ_{gas}). Schnellere Änderungen können dort prinzipiell nicht beobachtet werden. Der langsamste Prozess in diesem System ist das Wachstum der hydrogenotrophen Methanbildner. Dieses korrespondiert mit der Verweilzeit des Substrates in der flüssigen Phase τ und liegt in diesem Beispiel bei $\tau = 100$ d. Das diskutierte Übergangsverhalten und die charakteristischen Übergangszeiten können bei verschiedenen Lastwechseln des Wasserstoffvolumenstroms beobachtet werden.

In der gezeigten Analyse des dynamischen Übergangsverhaltens nach der Änderung des Wasserstoffvolumenstroms konnten verschiedene charakteristische Prozesse und dazu korrespondierende Antwortzeiten herausgestellt werden. Diese verdeutlichen, nach welcher Zeit Änderungen in den Zustandsgrößen zutage treten. Ein weiterer Aspekt dieser Analyse ist, dass sprunghafte Lastwechsel im gesamten zulässigen Gebiet möglich sind und auch nicht zur Störung der mikrobiellen Gemeinschaft führen. Lediglich Wasserstoffvolumenströme, die sehr nahe an der Stoffwechselgrenze liegen, sollten schrittweise angefahren werden, da das beobachtete, leichte Unterschwingen des Kohlendioxidanteils im Biogas in diesem Fall zu einer Störung des gesamten Prozesses führen könnte.

Das beschriebene Ergebnis könnte überraschend sein, da die Wachstumsrate der Mikroorganismen sehr klein ist, wie u. a. in Abbildung 5.7 (e) zu sehen ist. Jedoch ist die Konzentration der Wasserstoffabbauer auch im regulären Betrieb ohne Wasserstoffeinspeisung auf einem hohen Niveau. Im gegenwärtigen Beispiel werden kontinuierlich $1,5 \text{ m}^3/\text{d}/\text{m}^3$ Wasserstoff umgewandelt. Damit liegen die betrachteten Störungen durch die Zugabe von Wasserstoff in der gleichen Größenordnung und können von der vorhandenen mikrobiellen Biomasse umgesetzt werden. Diese Beobachtung stimmt auch mit experimentellen Befunden überein, nach denen die methanogenen Mikroorganismen regulär in großem Überschuss exprimiert sind (Shima und Thauer, 2005).

5.3.2 Lastwechsel des zugeführten Wasserstoffvolumenstroms in den unerwünschten Betriebsbereich

Aus der Analyse des stationären Betriebsverhaltens in Abschnitt 5.2 wurden zwei Grenzen für die Wasserstoffzugabe, die Stoffwechsel- und die Stoffübergangsgrenze, identifiziert. Zudem wurde gezeigt, welche Konsequenzen das Überschreiten dieser Grenzen für den sich einstellenden Betriebspunkt hat. Es wurde jedoch nicht untersucht, wie schnell dies passiert und ob ggf. auch für eine gewisse Zeit in diesem Bereich operiert werden kann.

Für diesen Zweck wurden deshalb drei weitere qualitativ verschiedene Simulationsszenarien analysiert. Abbildung 5.8 (a) und (b) zeigt den jeweiligen Wasserstoffvolumenstrom. Die dynamische Systemantwort ist durch den Wasserstoffanteil im Biogas (Abbildung 5.8 (c), (e) und (g)) und den Kohlendioxidanteil (Abbildung 5.8 (d), (f) und (h)) im Vergleich zum vorher diskutierten Referenzfall (schwarz in Abbildung 5.8) illustriert. Zusätzlich ist der Grenzwert für den Wasserstoffanteil im Biogas gestrichelt eingezeichnet.

Fall 1 Im ersten Fall wird die stationäre Stoffwechselgrenze verletzt (blau in Abbildung 5.8 (b)). In der Dynamik des Wasserstoffanteils im Biogas ist zunächst qualitativ das gleiche Verhalten wie im Referenzfall zu erkennen (Abbildung 5.8 (c)). Auch in diesem Fall schwingt der Wasserstoffanteil nach ca. 0,1 d über und sinkt dann wieder. Nach ca. 5 d steigt er jedoch sehr schnell an, da der anorganische Kohlenstoff zu diesem Zeitpunkt aufgebraucht ist (Abbildung 5.8 (d)) und dadurch der Abbauvorgang des Wasserstoffs gestört wird.

Der Reaktor kann demzufolge einige Tage mit der erhöhten Wasserstoffzufuhr betrieben werden. Jedoch sollte diese wieder reduziert werden, sobald der anorganische Kohlenstoff im System aufgebraucht ist. Die hierfür einzuhaltende Zeit kann durch die charakteristische Zeit τ_{CO_2} abgeschätzt werden.

Fall 2 Wird ein noch höherer Wasserstoffvolumenstrom zugeführt (grün in Abbildung 5.8 (b)), ist qualitativ das gleiche Verhalten wie in Fall 1 zu sehen (Abbildung 5.8 (e) und (f)). Jedoch wird die 5%-Grenze des Wasserstoffanteils schon während des charakteristischen Überschwingens verletzt. Damit kann das Gas vorübergehend nicht in das Erdgasnetz eingespeist werden und müsste entweder lokal genutzt oder ohne Erlös verworfen werden. Um dies zu verhindern, sollte der Wasserstoffvolumenstrom nur für sehr kurze Zeit zugeführt werden. Diese zulässige Zeitspanne liegt in der Größenordnung von Minuten oder wenigen Stunden und korrespondiert mit τ_{gas} .

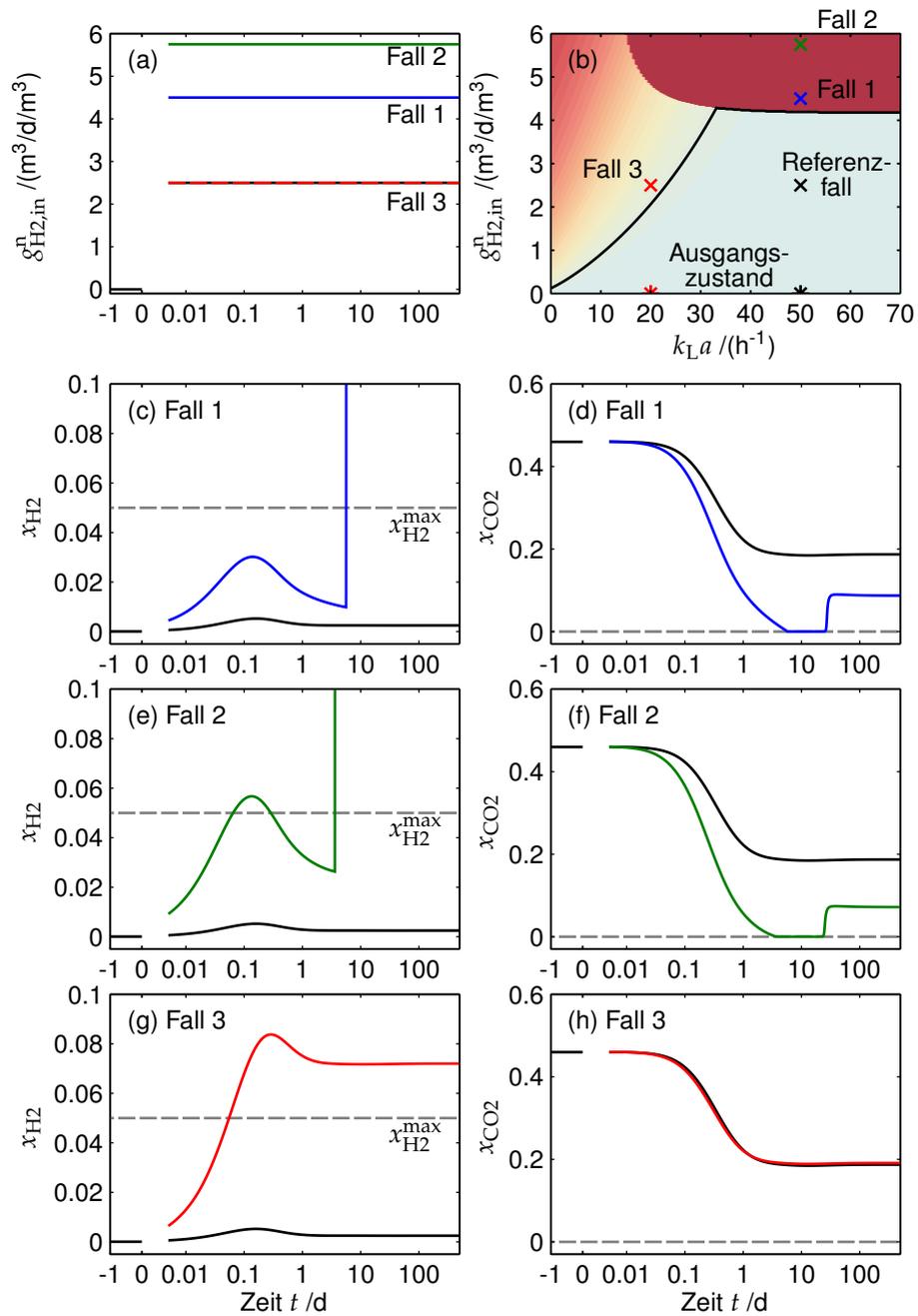


Abbildung 5.8: Zeitlicher Verlauf nach verschiedenen Änderungen des zugeführten Wasserstoffvolumenstroms. (a) Zugeführter Wasserstoffvolumenstrom $\delta_{H_2, in}^n$, (b) Wasserstoffanteil x_{H_2} in Abhängigkeit des spezifischen Stoffübergangskoeffizienten und des Wasserstoffvolumenstroms $\delta_{H_2, in}^n$. (c), (e), (g) Wasserstoffanteil x_{H_2} im Biogas, (d), (f), (h) Kohlendioxidanteil x_{CO_2} im Biogas. Fall 1 (blau), Fall 2 (grün), Fall 3 (rot), Referenzfall aus Abbildung 5.7 (schwarz).

Fall 3 Im dritten Fall wird ein kleinerer spezifischer Stoffübergangskoeffizient ($k_{La} = 20 \text{ h}^{-1}$) angenommen und der Wasserstoffvolumenstrom des Referenzfalles zugeführt, sodass die Stoffübergangsgrenze verletzt wird (rot in Abbildung 5.8 (b)). Analog zu den vorherigen Fällen zeigen Abbildung 5.8 (g) und (h) den Wasserstoff- und den Kohlendioxidanteil im Biogas. Das qualitative Verhalten gleicht dem des Referenzfalles. Jedoch liegt der Endwert des Wasserstoffanteils oberhalb der 5 %-Grenze, da der Übergang in die Flüssigphase nicht ausreicht. Die Antwortzeit dafür liegt wieder in der Größenordnung von τ_{gas} , sodass in diesem Fall der Grenzwert nach 1,7 h verletzt wird. Der Kohlendioxidanteil ist über den gesamten Zeitraum auf einem für den Betrieb sicheren Niveau. Auch in diesem Fall ist ein Betrieb im untersuchten Bereich nur für sehr kurze Zeitspannen möglich, ohne den Grenzwert an Wasserstoff im Biogas zu überschreiten.

Die drei exemplarisch gezeigten Fälle unterscheiden sich durch die Art der angesprochenen Limitierung und den Zeitpunkt, an dem diese eintritt. So ist mindestens im ersten Fall temporär ein Betrieb mit größeren als den stationär möglichen Wasserstoffvolumenströmen möglich. In den anderen Fällen tritt die Grenzwertüberschreitung schon sehr früh auf. Die gezeigten charakteristischen Unterschiede zwischen den dynamischen Antwortverhalten in den verschiedenen Fällen werden im Folgenden auch zur Herleitung eines geeigneten Regelungskonzeptes genutzt.

5.3.3 Konzept zur Regelung des zugeführten Wasserstoffvolumenstroms

Den Erkenntnissen aus dem vorigen Abschnitt folgend könnte ein kurzzeitiges Überschreiten der beobachteten Grenzen sinnvoll sein, um den Wasserstoff dem Biogasreaktor zeitnah und entsprechend der Produktion zuzuführen. Wie lange ein derartiger Betrieb möglich ist und welche der beschriebenen Grenzen zuerst limitierend wirkt, ist a priori nicht bekannt. Aus diesem Grund soll im Folgenden der Einsatz eines Reglers zum Einhalten der Grenzwerte erläutert werden.

Idee des Regelalgorithmus ist zum einen die Stoffübergangsgrenze durch Akkumulation von Wasserstoff in der Gasphase zu detektieren und zum anderen die Stoffwechselgrenze über den Kohlendioxidanteil im Biogas zu überwachen. Letzteres kann nicht ausschließlich über den Wasserstoffanteil im Biogas geschehen. Sobald dieser reagiert, ist ein Eingreifen oft nicht mehr möglich und es kommt zum Auswaschen der Mikroorganismen. Als Messgrößen für das Regelungskonzept werden die Stoffmengenanteile von Wasserstoff und Kohlendioxid im Biogas herangezogen, da diese relativ einfach messbar sind.

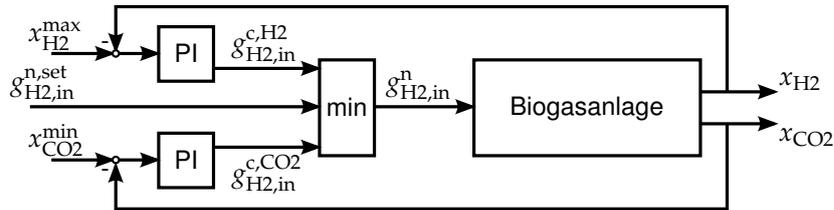


Abbildung 5.9: Regelungskonzept zur Einhaltung des Betriebsbereichs bei dynamischer Änderung des zugeführten Wasserstoffvolumenstromes.

Das daraus hergeleitete Regelungskonzept ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Darin ist der Wasserstoffvolumenstrom $g_{H2,in}^n$ die Stellgröße des Systems. Falls die Messgrößen nahe der Grenzwerte x_{H2}^{max} oder x_{CO2}^{min} sind, wird dieser durch einzelne untergeordnete Regler eingestellt und andernfalls auf den Sollwert $g_{H2,in}^{n,set}$ eingestellt. Letzterer ergibt sich aus externen Anforderungen, z. B. durch die Laufzeit des Elektrolyseurs als Wasserstoffquelle. In diesem illustrativen Beispiel werden die untergeordneten Regler durch einfache PI-Regler ausgeführt. In einem konkreten Anwendungsfall könnten aber auch andere Regler eingesetzt werden. Die geregelten Größen der untergeordneten PI-Regler $g_{H2,in}^{c,H2}$ und $g_{H2,in}^{c,CO2}$ werden im vorliegenden Beispiel wie folgt bestimmt.

$$g_{H2,in}^{c,H2} = k_{p,H2} \cdot \left(e_{H2} + \frac{1}{T_{i,H2}} \int_0^t e_{H2} d\theta \right) \quad \text{mit} \quad e_{H2} = x_{H2}^{max} - x_{H2} \quad (5.22)$$

$$g_{H2,in}^{c,CO2} = k_{p,CO2} \cdot \left(e_{CO2} + \frac{1}{T_{i,CO2}} \int_0^t e_{CO2} d\theta \right) \quad \text{mit} \quad e_{CO2} = x_{CO2} - x_{CO2}^{min} \quad (5.23)$$

Darin sind e_{H2} und e_{CO2} die jeweilige Regelabweichungen, x_{H2}^{max} der maximal zulässige Wasserstoffanteil und x_{CO2}^{min} der minimal erlaubte Kohlendioxidanteil im Biogas. Die Größen $k_{p,H2}$, $k_{p,CO2}$, $T_{i,H2}$ und $T_{i,CO2}$ sind die festzulegenden Reglerparameter.

Die beiden so berechneten Wasserstoffvolumenströme beschreiben jeweils den maximalen Wert bezüglich der zugehörigen Limitierung. Der kleinere Wert von beiden beschreibt folglich die zulässige Wasserstoffmenge $g_{H2,in}^c$.

$$g_{H2,in}^c = \min(g_{H2,in}^{c,H2}, g_{H2,in}^{c,CO2}) \quad (5.24)$$

Des Weiteren wird der Sollwert für den zuzuführenden Wasserstoffvolumenstrom $g_{H2,in}^{n,set}$ vom Betreiber eingestellt oder er ergibt sich aus anderen Anlagen. Ist dieser kleiner als der zuvor berechnete maximal zulässige Wert $g_{H2,in}^c$, kann der Wasserstoff mit dieser Rate in die Biogasanlage eingespeist werden. Im anderen Fall wird der

Tabelle 5.3: Parameter des Reglers für die Wasserstoffzufuhr in der Simulationsstudie.

Wasserstoffregler:		
Proportionale Verstärkung	$k_{p,H2}$	$5 \cdot 10^4 \text{ mol/m}^3/\text{d}$
Nachstellzeit	$T_{i,H2}$	0,05 d
Kohlendioxidregler:		
Proportionale Verstärkung	$k_{p,CO2}$	$5 \cdot 10^3 \text{ mol/m}^3/\text{d}$
Nachstellzeit	$T_{i,CO2}$	5 d
Sollwerte:		
Maximaler Wasserstoffanteil	x_{H2}^{\max}	0,05
Minimaler Kohlendioxidanteil	x_{CO2}^{\min}	0,01

zugeführte Volumenstrom auf den geregelten Wert entsprechend Gleichung (5.24) begrenzt. Dieser Zusammenhang wird durch folgende Gleichung abgebildet.

$$g_{H2,in}^n = \min(g_{H2,in}^{n,set}, g_{H2,in}^c) \quad (5.25)$$

Zusätzlich wird für die PI-Regler eine einfache Anti-Wind-Up-Methode verwendet, um so das Aufintegrieren der Abweichungen zu vermeiden, wenn eine Limitierung aktiv ist.

$$\frac{de_{H2}}{dt} = 0 \quad \text{falls } g_{H2,in}^n = g_{H2,in}^{c,CO2} \quad (5.26)$$

$$\frac{de_{CO2}}{dt} = 0 \quad \text{falls } g_{H2,in}^n = g_{H2,in}^{c,H2} \quad (5.27)$$

Das Prinzip des eingeführten Reglers wird im Folgenden anhand der vorherigen Beispielfälle demonstriert. Die dafür verwendeten Reglerparameter wurden zuvor empirisch bestimmt und sind in Tabelle 5.3 gegeben. Die Ergebnisse der Simulationsstudie für die drei zuvor diskutierten Fälle sind in Abbildung 5.10 zusammengefasst. Abbildung 5.10 (a) zeigt jeweils die Sollwerte für den zugeführten Wasserstoffvolumenstrom und Abbildung 5.10 (b) den durch den Regler bestimmten Wasserstoffvolumenstrom (Gleichung (5.22)–(5.25)). Die sich daraus ergebenden Wasserstoff- und Kohlendioxidanteile im Biogas sind in Abbildung 5.10 (c), (e), (g) bzw. (d), (f), (h) für die drei unterschiedlichen Fälle gegeben. Dabei sind auch die ungeregelten Fälle aus Abbildung 5.8 jeweils gestrichelt dargestellt. Zusätzlich sind in grau die gewählten Grenzwerte x_{H2}^{\max} und x_{CO2}^{\min} eingezeichnet.

Nicht dargestellt ist der geregelte Wasserstoffvolumenstrom für den Referenzfall, da dieser korrekterweise durch den Regler nicht beeinflusst wird.

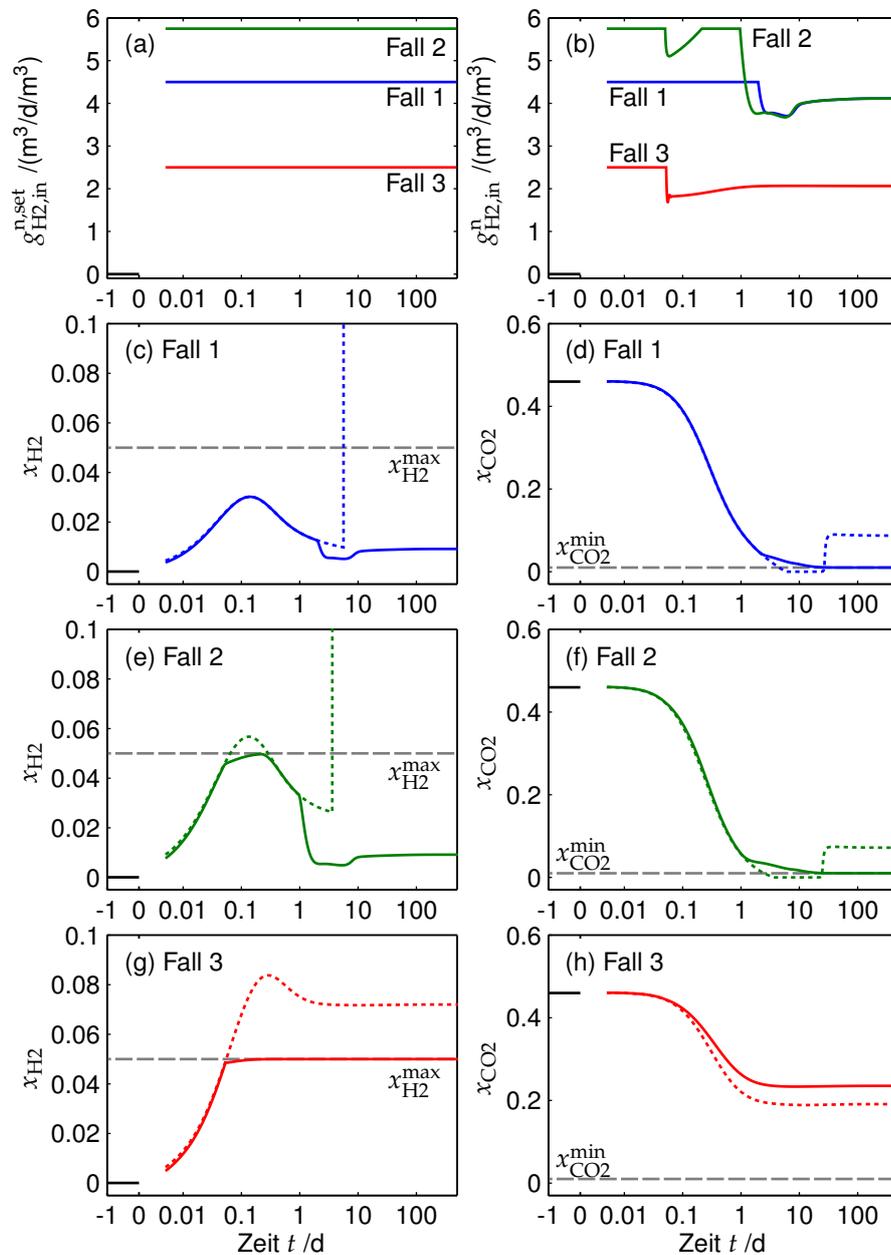


Abbildung 5.10: Zeitlicher Verlauf des geregelten Systems nach verschiedenen Änderungen des zuzuführenden Wasserstoffvolumenstroms. (a) Sollwerte des zuzuführenden Wasserstoffvolumenstroms $g_{\text{H}_2,\text{in}}^{\text{n,set}}$, (b) geregelte Werte des Wasserstoffvolumenstroms $g_{\text{H}_2,\text{in}}^{\text{n}}$. (c), (e), (g) Wasserstoffanteil x_{H_2} im Biogas, (d), (f), (h) Kohlendioxidanteil x_{CO_2} im Biogas. Fall 1 (blau), Fall 2 (grün), Fall 3 (rot), jeweils ungerichtete Fälle (gestrichelt).

Fall 1 Im ersten Fall wird die Stoffwechselgrenze wieder leicht überschritten. Dieser Fall ist in Abbildung 5.10 in blau dargestellt. Zunächst entspricht der geregelte Wasserstoffvolumenstrom dem Sollwert $g_{\text{H}_2,\text{in}}^{\text{set}}$, da beide Grenzwerte nicht erreicht werden. Bei $t = 1,9 \text{ d}$ nähert sich der Kohlendioxidanteil dem Grenzwert und der zugeführte Wasserstoffvolumenstrom wird reduziert, sodass der Sollwert des Kohlendioxids eingehalten wird (Abbildung 5.10 (b) und (d)). Der sich daraus ergebende stationäre Wasserstoffvolumenstrom liegt nahe der Stoffwechselgrenze, die in Abschnitt 5.2 gezeigt wurde.

Fall 2 Im zweiten Fall soll dem System ein größerer Wasserstoffvolumenstrom zugeführt werden (grün in Abbildung 5.10). Für 1,2 h entspricht der eingespeiste Wasserstoffvolumenstrom dem Sollwert, dann wird durch das zuvor beobachtete Überschwingen der Grenzwert für den Wasserstoffanteil im Biogas nahezu erreicht und der Regler reduziert den zugeführten Wasserstoffvolumenstrom. Nachdem das Überschwingen abgeklungen ist, kann wieder der gewünschte Wasserstoffvolumenstrom zugeführt werden. Der weitere Verlauf entspricht dem zuvor untersuchten Fall 1. Im gesamten Zeitraum wird der Grenzwert von 5 % Wasserstoffanteil im Biogas durch den Regler eingehalten.

Fall 3 Die Ergebnisse des dritten Falls mit einem reduzierten spezifischen Stoffübergangskoeffizienten sind in Abbildung 5.10 in rot dargestellt. Der zugeführte Wasserstoffvolumenstrom wird reduziert, wenn der maximale Wert für den Wasserstoffanteil nahezu erreicht ist (Abbildung 5.10 (b) und (g)). Der resultierende stationäre Wasserstoffvolumenstrom entspricht dem maximal möglichen Wert, der auch aus der stationären Analyse (Abbildung 5.5) ermittelt werden kann.

Insgesamt konnte durch die Fallstudie gezeigt werden, dass mithilfe des vorgeschlagenen Reglers sowohl die Stoffwechsel- als auch die Stoffübergangsgrenze eingehalten werden können, sodass auch ein vorübergehender Betrieb mit höheren Wasserstoffvolumenströmen möglich ist. Durch die einfache Reglerstruktur kann dieser ggf. leicht in realen Fällen zur Anwendung gebracht und auch durch andere untergeordnete Regler erweitert werden.

5.4 Fazit

Die diskutierte Simulationsstudie zeigt das Potential der Wasserstoffeinspeisung in Biogasanlagen auf. In der stationären Analyse konnten zwei qualitativ unterschiedliche Limitierungen festgestellt werden. Zum einen resultiert die Stoffwechselgrenze

aus der Limitierung von anorganischem Kohlenstoff für die hydrogenotrophe Methanisierungsreaktion. Zum anderen kann bei begrenztem Wasserstoffübergang in die flüssige Phase dieser nicht vollständig umgesetzt werden. Dabei wurden die mikrobielle Gemeinschaft durch den zugeführten Wasserstoff bis zu der Stoffwechsellgrenze nur wenig beeinflusst.

Im Rahmen der dynamischen Analyse wurden die unterschiedlichen Prozesse mit den zugehörigen Antwortzeiten diskutiert. Aus den qualitativen Unterschieden der dynamischen Systemantwort auf verschiedene Störungen wurde ein Regelungskonzept zur Einhaltung der identifizierten Grenzen vorgeschlagen.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Betriebsführung und Gestaltung von Biogasanlagen auf Basis des Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1). Hintergrund der Analysen ist die Möglichkeit der Flexibilisierung von Biogasanlagen, die sich aus der Notwendigkeit ergeben, Schwankungen in der Erzeugung elektrischer Energie aus Windkraft- oder Photovoltaikanlagen auszugleichen und so zu einer zuverlässigen Energieversorgung beizutragen. Konkret wurden in den gezeigten Untersuchungen jeweils ein Konzept zur Flexibilisierung von Biogasanlagen betrachtet.

Im ersten Konzept wird die Biogasanlage konstant in einem optimalen Arbeitspunkt betrieben, das erzeugte Biogas vor Ort gespeichert und bei Bedarf in einem Blockheizkraftwerk genutzt. Zur Auswahl dafür geeigneter Betriebspunkte wurde in der vorliegenden Arbeit eine einheitliche Darstellung des Betriebsverhaltens von Biogasanlagen vorgeschlagen. Mithilfe dieser Betriebscharakteristiken können die möglichen Betriebspunkte im Hinblick auf die Substratausnutzung (Methanausbeute) und die Leistungsdichte des Reaktors (spezifischer Methanvolumenstrom) beschrieben und so in Abhängigkeit der Substrat- und Investitionskosten ausgewählt werden. Des Weiteren erlauben die Betriebscharakteristiken eine einheitliche Bewertung von verschiedenen Reaktorkonzepten und können so zur Gestaltung von effizienten Biogasanlagen herangezogen werden. Dabei wurden die grundsätzlichen Einflüsse der Reaktionsführung aufgezeigt: Sowohl eine örtliche als auch eine zeitliche Verteilung der Reaktion führen zu einer Erhöhung der Methanausbeute. Gleichzeitig wird dabei aber auch die maximal zu erreichende Rate der Methanerzeugung reduziert. Außerdem wurde in der vorliegenden Arbeit verdeutlicht, dass in Systemen, die durch zusätzliche Apparate oder Einbauten die mikrobielle Biomasse länger im System halten, beträchtliche Erhöhungen des maximal erzeugbaren Methanstroms und auch höhere Methanausbeuten erzielt werden. Bei dem Einsatz ist jedoch zwischen dem apparativen und prozesstechnischen Mehraufwand der komplexeren Konfigurationen und den aufgezeigten Verbesserungspotentialen abzuwägen. Für ein jeweils betrachtetes Substrat kann mithilfe des gezeigten Ansatzes der Einfluss der Konfigurationen auch quantifiziert werden, sodass die Auswahl der Konfiguration auf dieser Grundlage fundiert erfolgen kann.

Die zweite Form der Flexibilisierung von Biogasanlagen, die im Rahmen der Arbeit betrachtet wurde, ist der dynamische Betrieb zur bedarfsgerechten Gaserzeugung. Jedoch ist die Erhöhung der Gasproduktion durch Anpassung des zugeführ-

ten Substratvolumenstroms nur bis zu einer bestimmten Grenze möglich. Das Überschreiten dieser würde zu längeren Systemausfallzeiten führen. Die genaue Lage dieser Betriebsgrenze ist in realen Anlagen jedoch unbekannt und kann folglich nicht direkt zur Betriebsführung herangezogen werden. Stattdessen wurde in der vorliegenden Arbeit der Ansatz verfolgt, aus dem dynamischen Übergangsverhalten bei Lastwechseln mithilfe verschiedener Messgrößen entsprechende Informationen abzuleiten. Ziel dabei war die frühzeitige Detektion des ungewollten Überschreitens der Betriebsgrenze und so die rechtzeitige Einleitung von entsprechenden Gegenmaßnahmen. In der Analyse konnte gezeigt werden, dass die Diagnose von Lastwechseln mithilfe des austretenden Biogasvolumenstroms oder des Wasserstoff-Partialdrucks in den meisten Fällen nicht sinnvoll ist. Es werden hierbei entweder eine Vielzahl von zulässigen Lastwechseln fälschlicherweise oder unerwünschte Lastwechsel zu spät detektiert. Die Verwendung des pH-Wertes oder des Methan-zu-Kohlendioxid-Verhältnisses im Biogas zur Diagnose von Lastwechseln führt zwar in vielen Fällen zum gewünschten Ergebnis, kann jedoch durch eine Kombination beider Größen deutlich verbessert werden. Insgesamt zeigte das Verhältnis zwischen der Konzentration der flüchtigen Fettsäuren und der Alkalinität (FOS/TAC) das beste Ergebnis. Diese Größe kann bei einer Vielzahl von Lastwechseln sinnvoll eingesetzt werden. Lediglich beim Anfahren werden auch zulässige Lastwechsel fälschlicherweise detektiert.

Gegenstand des dritten Kapitels der Arbeit ist die Flexibilisierung durch Aufwertung von Biogas zu Biomethan, welches anschließend in das Erdgasnetz eingespeist werden kann. Hierdurch kann die Nutzung sowohl zeitlich als auch örtlich von der Erzeugung entkoppelt werden. Eine Verfahrensvariante in diesem Kontext ist die direkte Einspeisung von Wasserstoff in Biogasanlagen und die Methanherzeugung durch ohnehin vorhandene Mikroorganismen. In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Prozesse untersucht, die im Betrieb limitierend wirken. Dies ist zum einen die Stoffwechsellimitierung, bei der der mikrobielle Abbau gestört wird, und zum anderen die Stoffübergangslimitierung, bei der der Wasserstoff nicht in ausreichendem Maß in die Flüssigkeit gelangt. In Abhängigkeit des erreichbaren Stoffübergangs in einem konkreten Reaktor ergibt sich daraus die maximal kontinuierlich abbaubare Wasserstoffmenge. Im zweiten Teil der Analyse wurde die dynamische Zufuhr von Wasserstoff betrachtet. Dabei wurde gezeigt, dass diese Grenzen auch vorübergehend überschritten werden können. Das dynamische Übergangsverhalten wurde analysiert und zugehörige charakteristische Antwortzeiten mit den korrespondierenden Prozessen aufgezeigt. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde des Weiteren ein Regelungskonzept vorgeschlagen, mit dem die Anforderungen an eine funk-

tionierende biologische Methanisierung des zusätzlichen Wasserstoffs gewährleistet werden kann.

Durch den Modelleinsatz konnte das komplexe System mit der Vielzahl an beteiligten Prozessen umfassend untersucht werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden dabei zwei wichtige Ergebnisse erzielt. Zum einen wurden grundsätzliche Mechanismen und Wechselwirkungen aufgezeigt und herausgestellt. Dies sind beispielsweise der Einfluss der örtlichen oder zeitlichen Verteilung der Reaktionsführung, die auftretende Dynamik nach Lastwechseln oder die Limitierungen bei der Einspeisung von zusätzlichem Wasserstoff. Die vorliegende Arbeit liefert damit hilfreiche Hinweise für experimentell arbeitende Gruppen bei der Deutung ihrer Befunde, aber auch für die Durchführung zukünftiger Experimente. Zum anderen wurden unter Zuhilfenahme des Modells wichtige Diagramme vorgeschlagen, die ausgehend von punktuell verfügbarem Expertenwissen das Betriebsverhalten der Reaktoren beschreiben. Sie können direkt zur Gestaltung und Betriebsführung von Biogasreaktoren herangezogen werden, bilden aber auch eine wichtige Basis für zukünftige Analysen. So ist die Darstellung des Betriebsverhaltens in Form von Betriebscharakteristiken auch für experimentelle Analysen sinnvoll. Im Rahmen derer könnten in folgenden Arbeiten auch weitere Faktoren, wie z. B. die Zusammensetzung des Substrates, berücksichtigt werden. Auch die Darstellung der Einflüsse von speziellen Diagnoseregeln für den dynamischen Betrieb durch die vorgeschlagenen Diagnoselandkarten sollte in folgenden Arbeiten wieder aufgegriffen werden. Sie kann auch für komplexere Diagnoseverfahren, wie z. B. für Regelungskonzepte, verwendet werden. In diesem Kontext sollte zukünftig auch das erneute Anfahren nach einer Intervention mit berücksichtigt werden.

Insgesamt gibt die vorliegende, modellbasierte Studie wichtige Hinweise für die Gestaltung und den Betrieb von Biogasanlagen. So können beispielsweise die Ergebnisse über Messgrößen zur Diagnose von unzulässigen Lastwechseln oder das Regelungskonzept für die Wasserstoffeinspeisung unmittelbar in großskaligen Anlagen Einsatz finden. Bezüglich anderer Aspekte bildet sie eine fundierte Basis für weiterführende Analysen.

Anhang A

Simulationsparameter

Tabelle A.1: Stöchiometrische Parameter für Abwasser aus Batstone *et al.* (2002) und Maissilage aus Wichern *et al.* (2008)

Prozess j	Parameter	Werte	
		Kap. 2 Abwasser	Kap. 3–5 Maissilage
1 Desintegration	$f_{s,I,C}$	0,1	0,0253
	$f_{p,I,C}$	0,2	0,0709
	$f_{Ch,C}$	0,2	0,7852
	$f_{Pr,C}$	0,2	0,0932
	$f_{Li,C}$	0,3	0,0253
4 Hydrolyse von Lipiden	$f_{Fa,Li}$	0,95	0,95
5 Abbau von Einfachzucker	$f_{H2,Su}$	0,19	0,19
	$f_{Bu,Su}$	0,13	0,13
	$f_{Pro,Su}$	0,27	0,27
	$f_{Ac,Su}$	0,41	0,41
	Y_{Su}	0,1	0,1
6 Abbau von Aminosäuren	$f_{H2,Aa}$	0,06	0,06
	$f_{Va,Aa}$	0,23	0,23
	$f_{Bu,Aa}$	0,26	0,26
	$f_{Pro,Aa}$	0,05	0,05
	$f_{Ac,Aa}$	0,4	0,4
	Y_{Aa}	0,08	0,08
7 Abbau von langkettigen Fettsäuren	Y_{Fa}	0,06	0,06
8,9 Abbau von Valerat und Butyrat	Y_{C4}	0,06	0,06
10 Abbau von Propionat	Y_{Pro}	0,04	0,04
11 Abbau von Acetat	Y_{Ac}	0,05	0,05
12 Abbau von Wasserstoff	Y_{H2}	0,06	0,06

Tabelle A.2: Kinetische Parameter für Abwasser aus Batstone *et al.* (2002) und Maissilage aus Wichern *et al.* (2008)

Prozess j	Parameter	Werte		Einheit	
		Kap. 2 Abwasser	Kap. 3-5 Maissilage		
1	Desintegration	k_{dis}	0,5	0,5	d^{-1}
2	Hydrolyse von Kohlenhydraten	$k_{hyd,Ch}$	10	10	d^{-1}
3	Hydrolyse von Proteinen	$k_{hyd,Pr}$	10	10	d^{-1}
4	Hydrolyse von Lipiden	$k_{hyd,Li}$	10	10	d^{-1}
5	Abbau von Einfachzucker	$k_{m,Su}$	30	30	$gCOD \cdot gCOD^{-1} \cdot d^{-1}$
		$K_{S,Su}$	0,5	0,5	$kgCOD \cdot m^{-3}$
6	Abbau von Aminosäuren	$k_{m,Aa}$	50	50	$gCOD \cdot gCOD^{-1} \cdot d^{-1}$
		$K_{S,Aa}$	0,3	0,3	$kgCOD \cdot m^{-3}$
7	Abbau von langkettigen Fettsäuren	$k_{m,Fa}$	6	6	$gCOD \cdot gCOD^{-1} \cdot d^{-1}$
		$K_{S,Fa}$	0,4	0,4	$kgCOD \cdot m^{-3}$
		$K_{I,H2,Fa}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$kgCOD \cdot m^{-3}$
8,9	Abbau von Valerat und Butyrat	$k_{m,C4}$	20	20	$gCOD \cdot gCOD^{-1} \cdot d^{-1}$
		$K_{S,C4}$	0,2	0,3	$kgCOD \cdot m^{-3}$
		$K_{I,H2,C4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$kgCOD \cdot m^{-3}$
10	Abbau von Propionat	$k_{m,Pro}$	13	4	$gCOD \cdot gCOD^{-1} \cdot d^{-1}$
		$K_{S,Pro}$	0,1	0,1	$kgCOD \cdot m^{-3}$
		$K_{I,H2,Pro}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$kgCOD \cdot m^{-3}$
11	Abbau von Acetat	$k_{m,Ac}$	8	4,1	$gCOD \cdot gCOD^{-1} \cdot d^{-1}$
		$K_{S,Ac}$	0,15	0,15	$kgCOD \cdot m^{-3}$
		$pH_{UL,11}$	7	7	
		$pH_{LL,11}$	6	6	
		$K_{I,NH3,Ac}$	0,0018	0,0018	$kmol \cdot m^{-3}$
12	Abbau von Wasserstoff	$k_{m,H2}$	35	5	$gCOD \cdot gCOD^{-1} \cdot d^{-1}$
		$K_{S,H2}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$kgCOD \cdot m^{-3}$
		$pH_{UL,12}$	6	6	
		$pH_{LL,12}$	5	5	
5-10		$pH_{UL,j}$	5,5	5,5	
		$pH_{LL,j}$	4	4	
5-12		$K_{S,IN,j}$	10^{-4}	10^{-4}	$kmol \cdot m^{-3}$
13-19	Absterben von mikr. Biomasse	$k_{dec,j}$	0,02	0,02	d^{-1}

Tabelle A.3: Physikalische Parameter und Zusammensetzung der bilanzierten Komponenten (Batstone *et al.*, 2002)

Parameter		Werte	Einheit
Säurekonstanten			
Valeriansäure	$K_{a,Va}$	$10^{-4,86}$	$\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$
Buttersäure	$K_{a,Bu}$	$10^{-4,82}$	$\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$
Propionsäure	$K_{a,Pro}$	$10^{-4,88}$	$\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$
Essigsäure	$K_{a,Ac}$	$10^{-4,76}$	$\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$
Ammonium-Ion	K_{a,NH_4}	$10^{-9,25} \cdot \exp\left(\frac{51965 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{R} \left(\frac{1}{298\text{K}} - \frac{1}{T}\right)\right)$	$\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$
Kohlensäure	K_{a,CO_2}	$10^{-6,35} \cdot \exp\left(\frac{7646 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{R} \left(\frac{1}{298\text{K}} - \frac{1}{T}\right)\right)$	$\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$
Ionenprodukt Wasser	K_w	$10^{-14} \cdot \exp\left(\frac{55900 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{R} \left(\frac{1}{298\text{K}} - \frac{1}{T}\right)\right)$	$(\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3})^2$
Henry-Konstanten			
Wasserstoff	K_{H,H_2}	$0,00078 \cdot \exp\left(\frac{-4180 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{R} \left(\frac{1}{298\text{K}} - \frac{1}{T}\right)\right)$	$\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{bar}^{-1}$
Methan	K_{H,CH_4}	$0,0014 \cdot \exp\left(\frac{-14240 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{R} \left(\frac{1}{298\text{K}} - \frac{1}{T}\right)\right)$	$\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{bar}^{-1}$
Kohlendioxid	K_{H,CO_2}	$0,035 \cdot \exp\left(\frac{-19410 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{R} \left(\frac{1}{298\text{K}} - \frac{1}{T}\right)\right)$	$\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{bar}^{-1}$
Rohrwiderrstand Gasauslass	k_p	$5 \cdot 10^4$	$\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$
spez. Stoffüber- gangskoeffizient	k_{La}	200	d^{-1}
Stickstoffgehalt			
Aminosäuren	N_{Aa}	0,007	$\text{kmol}\cdot\text{kgCOD}^{-1}$
mikrobielle Biomasse	N_{bac}	0,00625	$\text{kmol}\cdot\text{kgCOD}^{-1}$
Kohlenstoffgehalt			
Einfachzucker	C_{Su}	0,0313	$\text{kmol}\cdot\text{kgCOD}^{-1}$
Aminosäuren	C_{Aa}	0,03	$\text{kmol}\cdot\text{kgCOD}^{-1}$
Valerat	C_{Va}	0,024	$\text{kmol}\cdot\text{kgCOD}^{-1}$
Butyrat	C_{Bu}	0,025	$\text{kmol}\cdot\text{kgCOD}^{-1}$
Propionat	C_{Pro}	0,0268	$\text{kmol}\cdot\text{kgCOD}^{-1}$
Acetat	C_{Ac}	0,0313	$\text{kmol}\cdot\text{kgCOD}^{-1}$
Methan	C_{CH_4}	0,0156	$\text{kmol}\cdot\text{kgCOD}^{-1}$
Spez. COD-Gehalt			
Valerat	$M_{COD,Va}$	208	$\text{kgCOD}\cdot\text{kmol}^{-1}$
Butyrat	$M_{COD,Bu}$	160	$\text{kgCOD}\cdot\text{kmol}^{-1}$
Propionat	$M_{COD,Pro}$	112	$\text{kgCOD}\cdot\text{kmol}^{-1}$
Acetat	$M_{COD,Ac}$	64	$\text{kgCOD}\cdot\text{kmol}^{-1}$
Methan	M_{COD,CH_4}	64	$\text{kgCOD}\cdot\text{kmol}^{-1}$
Wasserstoff	M_{COD,H_2}	16	$\text{kgCOD}\cdot\text{kmol}^{-1}$

Literaturverzeichnis

- [Abbasi *et al.* 2012] ABBASI, T.; TAUSEEF, S. M.; ABBASI, S. A.: *SpringerBriefs in Environmental Science*. Bd. 2: *Biogas Energy*. New York u.a.: Springer, 2012. – ISBN 978-1-4614-1039-3
- [Ahring *et al.* 1995] AHRING, B. K.; SANDBERG, M.; ANGELIDAKI, I.: Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors. In: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 43 (1995), Nr. 3, S. 559–565
- [Angelidaki *et al.* 2010] ANGELIDAKI, I.; BOE, K.; BATSTONE, D. J.; STEYER, J. P.: State indicators for monitoring the anaerobic digestion process. In: *Water Res.* 44 (2010), Nr. 20, S. 5973–5980
- [Angelidaki *et al.* 1999] ANGELIDAKI, I.; ELLEGAARD, L.; AHRING, B. K.: A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas. In: *Biotechnol. Bioeng.* 63 (1999), Nr. 3, S. 363–372
- [Astals *et al.* 2011] ASTALS, S.; ARISO, M.; GALÍ, A.; MATA-ALVAREZ, J.: Co-digestion of pig manure and glycerine: Experimental and modelling study. In: *J. Environ. Manage.* 92 (2011), Nr. 4, S. 1091–1096
- [Athanasoulia *et al.* 2012] ATHANASOULIA, E.; MELIDIS, P.; AIVASIDIS, A.: Optimization of biogas production from waste activated sludge through serial digestion. In: *Renew. Energy* 47 (2012), S. 147–151
- [Bailey und Ollis 1986] BAILEY, J. E.; OLLIS, D. F.: *Biochemical engineering fundamentals*. 2 Aufl. New York u.a.: McGraw-Hill, 1986. – ISBN 978-0-07-003212-2
- [Barber und Stuckey 1999] BARBER, W. P.; STUCKEY, D. C.: The use of the anaerobic baffled reactor (ABR) for wastewater treatment: A review. In: *Water Res.* 33 (1999), Nr. 7, S. 1559–1578
- [Batstone 2006] BATSTONE, D. J.: Mathematical modelling of anaerobic reactors treating domestic wastewater: Rational criteria for model use. In: *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 5 (2006), Nr. 1, S. 57–71
- [Batstone *et al.* 2002] BATSTONE, D. J.; KELLER, J.; ANGELIDAKI, I.; KALYUZHNYI, S. V.; PAVLOSTATHIS, S. G.; ROZZI, A.; SANDERS, W. T. M.; SIEGRIST, H.; VAVILIN, V. A.: *Scientific and Technical Report*. Bd. 13: *Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1)*. London: IWA Publishing, 2002. – ISBN 978-1-900222-78-5

- [Batstone *et al.* 2006] BATSTONE, D. J.; KELLER, J.; STEYER, J. P.: A review of ADM1 extensions, applications, and analysis: 2002-2005. In: *Water Sci. Technol.* 54 (2006), Nr. 4, S. 1–10
- [Bensmann *et al.* 2015] BENSMANN, A.; HANKE-RAUSCHENBACH, R.; HEYER, R.; KOHRS, F.; BENNDORF, D.; KAUSMANN, R.; PLÖCHL, M.; HEIERMANN, M.; REICHL, U.; SUNDMACHER, K.: Diagnostic concept for dynamically operated biogas production plants: Eingereicht zur Veröffentlichung. In: *Renew. Energy* (2015)
- [Bensmann *et al.* 2014] BENSMANN, A.; HANKE-RAUSCHENBACH, R.; HEYER, R.; KOHRS, F.; BENNDORF, D.; REICHL, U.; SUNDMACHER, K.: Biological methanation of hydrogen within biogas plants: A model-based feasibility study. In: *Appl. Energy* 134 (2014), S. 413–425
- [Bensmann *et al.* 2013] BENSMANN, A.; HANKE-RAUSCHENBACH, R.; SUNDMACHER, K.: Reactor configurations for biogas plants - A model based analysis. In: *Chem. Eng. Sci.* 104 (2013), S. 413–426
- [Bequette 1998] BEQUETTE, B. W.: *Process dynamics: Modeling, analysis, and simulation*. New Jersey: Prentice Hall, 1998. – ISBN 978-0-13-206889-5
- [Bernard *et al.* 2001] BERNARD, O.; HADJ-SADOK, Z.; DOCHAIN, D.; GENOVESI, A.; STEYER, J. P.: Dynamical model development and parameter identification for an anaerobic wastewater treatment process. In: *Biotechnol. Bioeng.* 75 (2001), Nr. 4, S. 424–438
- [Bird *et al.* 2002] BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N.: *Transport phenomena*. 2 Aufl. New York: Wiley, 2002. – ISBN 978-0470115398
- [Björnsson *et al.* 2000] BJÖRNSSON, L.; MURTO, M.; MATTIASSON, B.: Evaluation of parameters for monitoring an anaerobic co-digestion process. In: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 54 (2000), Nr. 6, S. 844–849
- [Blumensaat und Keller 2005] BLUMENSAAT, F.; KELLER, J.: Modelling of two-stage anaerobic digestion using the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1). In: *Water Res.* 39 (2005), Nr. 1, S. 171–183
- [BMWi 2016] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie: *Gesamtausgabe der Energiedaten: Datensammlung des BMWi*. <http://www.bmwi.de/DE/Themen/Energie/Energiedaten-und-analysen/Energiedaten/energie-umwelt>.
Version: 2016-02-21

- [Bochmann und Montgomery 2013] BOCHMANN, G.; MONTGOMERY, L. F. R.: Storage and pre-treatment of substrates for biogas production. In: WELLINGER, A.; MURPHY, J.; BAXTER, D.: *The Biogas Handbook*. Oxford u.a.: Woodhead Publishing, 2013. – ISBN 978-0-85709-498-8, S. 85–103
- [Bornhöft *et al.* 2013] BORNHÖFT, A.; HANKE-RAUSCHENBACH, R.; SUNDMACHER, K.: Steady-state analysis of the Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1). In: *Nonlinear Dyn.* 73 (2013), Nr. 1-2, S. 535–549
- [Bouaifi *et al.* 2001] BOUAIFI, M.; HEBRARD, G.; BASTOUL, D.; ROUSTAN, M.: A comparative study of gas hold-up, bubble size, interfacial area and mass transfer coefficients in stirred gas-liquid reactors and bubble columns. In: *Chem. Eng. Process.* 40 (2001), Nr. 2, S. 97–111
- [Bouallagui *et al.* 2005] BOUALLAGUI, H.; TOUHAMI, Y.; CHEIKH, R. B.; HAMDY, M.: Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. In: *Process Biochem.* 40 (2005), Nr. 3-4, S. 989–995
- [Boubaker und Ridha 2007] BOUBAKER, F.; RIDHA, B. C.: Anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste in a tubular digester at mesophilic temperature. In: *Bioresour. Technol.* 98 (2007), Nr. 4, S. 769–774
- [Chong *et al.* 2012] CHONG, S. H.; SEN, T. K.; KAYAALP, A.; ANG, H. M.: The performance enhancements of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors for domestic sludge treatment - A State-of-the-art review. In: *Water Res.* 46 (2012), Nr. 11, S. 3434–3470
- [Dague *et al.* 1992] DAGUE, R. R.; HABBEN, C. E.; PIDAPARTI, S. R.: Initial studies on the anaerobic sequencing batch reactor. In: *Water Sci. Technol.* 26 (1992), Nr. 9-11, S. 2429–2432
- [Demirel und Yenigun 2002] DEMIREL, B.; YENIGUN, O.: Two-phase anaerobic digestion processes: a review. In: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77 (2002), Nr. 7, S. 743–755
- [Demirer und Chen 2005] DEMIRER, G. N.; CHEN, S.: Two-phase anaerobic digestion of unscreened dairy manure. In: *Process Biochem.* 40 (2005), Nr. 11, S. 3542–3549
- [Dhooge *et al.* 2003] DHOOGHE, A.; GOVAERTS, W.; KUZNETSOV, Y. A.: MATCONT: A MATLAB package for numerical bifurcation analysis of ODEs. In: *ACM Trans. Math. Softw.* 29 (2003), Nr. 2, S. 141–164
- [DVGW 2011] Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.: *DVGW 262(A): Technische Regel - Arbeitsblatt*. Bonn, 2011

- [EEG 2014] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie: *Bundesgesetzblatt: Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien (Erneuerbare-Energien-Gesetz – EEG 2014)*. 2014
- [Feng *et al.* 2006] FENG, Y.; BEHRENDT, J.; WENDLAND, C.; OTTERPOHL, R.: Implementation of the IWA anaerobic digestion model No. 1 (ADM1) for simulating digestion of blackwater from vacuum toilets. In: *Water Sci. Technol.* 53 (2006), Nr. 9, S. 253–263
- [FNR 2009] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.: *Biogas-Messprogramm II: 61 Biogasanlagen im Vergleich*. Gülzow, 2009
- [FNR 2013] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.: *Leitfaden Biogas: Von der Gewinnung zur Nutzung*. Gülzow, 2013
- [FNR 2015] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.: *Basisdaten Bioenergie Deutschland 2015*. Gülzow, 2015
- [Galí *et al.* 2009] GALÍ, A.; BENABDALLAH, T.; ASTALS, S.; MATA-ALVAREZ, J.: Modified version of ADM1 model for agro-waste application. In: *Bioresour. Technol.* 100 (2009), Nr. 11, S. 2783–2790
- [Götz *et al.* 2016] GÖTZ, M.; LEFEBVRE, J.; MÖRS, F.; MCDANIEL KOCH, A.; GRAF, F.; BAJOHR, S.; REIMERT, R.; KOLB, T.: Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. In: *Renew. Energy* 85 (2016), S. 1371–1390
- [Hahn *et al.* 2014] HAHN, H.; KRAUTKREMER, B.; HARTMANN, K.; WACHENDORF, M.: Review of concepts for a demand-driven biogas supply for flexible power generation. In: *Renew. Sustain. Energy Rev.* 29 (2014), S. 383–393
- [Heyer *et al.* 2013] HEYER, R.; KOHRS, F.; BENNDORF, D.; RAPP, E.; KAUSMANN, R.; HEIERMANN, M.; KLOCKE, M.; REICHL, U.: Metaproteome analysis of the microbial communities in agricultural biogas plants. In: *N. Biotechnol.* 30 (2013), Nr. 6, S. 614–622
- [Holm-Nielsen und Oleskowicz-Popiel 2013] HOLM-NIELSEN, J. B.; OLESKOWICZ-POPIEL, P.: Process control in biogas plants. In: WELLINGER, A.; MURPHY, J.; BAXTER, D.: *The Biogas Handbook*. Oxford u.a.: Woodhead Publishing, 2013. – ISBN 978-0-85709-498-8, S. 228–247
- [Isermeyer 2013] ISERMEYER, F.: Dilemma zwischen Energie- und Nahrungspflanzen? In: *Rolle der Wissenschaft im Globalen Wandel : Vorträge anlässlich der Jahresversammlung vom 22. bis 24. September 2012 in Berlin*. Halle: Dt. Akad. der Naturforscher Leopoldina, 2013. – ISBN 978-3-8047-3210-0, S. 223–248

- [Kalogo und Verstraete 1999] KALOGO, Y.; VERSTRAETE, W.: Development of anaerobic sludge bed (ASB) reactor technologies for domestic wastewater treatment: motives and perspectives. In: *World J. Microbiol. Biotechnol.* 15 (1999), Nr. 5, S. 523–534
- [Kaltschmitt *et al.* 2016] KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H.; HOFBAUER, H.: *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*. Heidelberg u.a.: Springer, 2016. – ISBN 978-3-662-47437-2
- [Kantarci *et al.* 2005] KANTARCI, N.; BORAK, F.; ULGEN, K. O.: Bubble column reactors. In: *Process Biochem.* 40 (2005), Nr. 7, S. 2263–2283
- [Kaparaju *et al.* 2009] KAPARAJU, P.; ELLEGAARD, L.; ANGELIDAKI, I.: Optimisation of biogas production from manure through serial digestion: Lab-scale and pilot-scale studies. In: *Bioresour. Technol.* 100 (2009), Nr. 2, S. 701–709
- [Kapic *et al.* 2006] KAPIC, A.; JONES, S. T.; HEINDEL, T. J.: Carbon monoxide mass transfer in a syngas mixture. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006), Nr. 26, S. 9150–9155
- [Kleerebezem und van Loosdrecht 2006] KLEEREBEZEM, R.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.: Critical analysis of some concepts proposed in ADM1. In: *Water Sci. Technol.* 54 (2006), Nr. 4, S. 51–57
- [Kleybocker *et al.* 2012] KLEYBOCKER, A.; LIEBRICH, M.; VERSTRAETE, W.; KRAUME, M.; WURDEMANN, H.: Early warning indicators for process failure due to organic overloading by rapeseed oil in one-stage continuously stirred tank reactor, sewage sludge and waste digesters. In: *Bioresource Technol.* 123 (2012), S. 534–541
- [Koch *et al.* 2010] KOCH, K.; LUBKEN, M.; GEHRING, T.; WICHERN, M.; HORN, H.: Biogas from grass silage - Measurements and modeling with ADM1. In: *Bioresource Technol.* 101 (2010), Nr. 21, S. 8158–8165
- [Köppel und Graf 2013] KÖPPEL, W.; GRAF, F.: Nachhaltigkeitsaspekte bei der Biogaseinspeisung. In: *energie | wasser-praxis* (2013), Nr. 7/8, S. 40–44
- [Kratat *et al.* 2010] KRATAT, N.; WESTPHAL, A.; SCHMIDT, S.; SCHERER, P.: Anaerobic digestion of renewable biomass: Thermophilic temperature governs methanogen population dynamics. In: *Appl. Environ. Microbiol.* 76 (2010), Nr. 6, S. 1842–1850
- [Lauwers *et al.* 2013] LAUWERS, J.; APPELS, L.; THOMPSON, I. P.; DEGREVE, J.; VAN IMPE, J. E.; DEWIL, R.: Mathematical modelling of anaerobic digestion of biomass and waste: Power and limitations. In: *Prog. Energy Combust. Sci.* 39 (2013), Nr. 4, S. 383–402

- [Lettinga 1995] LETTINGA, G.: Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. In: *Antonie van Leeuwenhoek. Int. J. Gen. Mol. Microbiol.* 67 (1995), Nr. 1, S. 3–28
- [Linhart und Dhungel 2013] LINHART, E.; DHUNGEL, A.-K.: Das Thema Vermaisung im öffentlichen Diskurs. In: *Berichte über Landwirtschaft: Zeitschrift für Agrarpolitik und Landwirtschaft* 91 (2013), Nr. 2
- [Liu *et al.* 2004] LIU, J.; OLSSON, G.; MATTIASSON, B.: Monitoring and control of an anaerobic upflow fixed-bed reactor for high-loading-rate operation and rejection of disturbances. In: *Biotechnol. Bioeng.* 87 (2004), Nr. 1, S. 43–53
- [Lokshina *et al.* 2001] LOKSHINA, L. Y.; VAVILIN, V. A.; KETTUNEN, R. H.; RINTALA, J. A.; HOLLIGER, C.; NOZHEVNIKOVA, A. N.: Evaluation of kinetic coefficients using integrated monod and haldane models for low-temperature acetoclastic methanogenesis. In: *Water Res.* 35 (2001), Nr. 12, S. 2913–2922
- [Lübken *et al.* 2007] LÜBKEN, M.; WICHERN, M.; SCHLATTMANN, M.; GRONAUER, A.; HORN, H.: Modelling the energy balance of an anaerobic digester fed with cattle manure and renewable energy crops. In: *Water Res.* 41 (2007), Nr. 18, S. 4085–4096
- [Luo und Angelidaki 2013a] LUO, G.; ANGELIDAKI, I.: Co-digestion of manure and whey for in situ biogas upgrading by the addition of H₂: Process performance and microbial insights. In: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 97 (2013), Nr. 3, S. 1373–1381
- [Luo und Angelidaki 2013b] LUO, G.; ANGELIDAKI, I.: Hollow fiber membrane based H₂ diffusion for efficient in situ biogas upgrading in an anaerobic reactor. In: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 97 (2013), Nr. 8, S. 3739–3744
- [Luo *et al.* 2012] LUO, G.; JOHANSSON, S.; BOE, K.; XIE, L.; ZHOU, Q.; ANGELIDAKI, I.: Simultaneous hydrogen utilization and in situ biogas upgrading in an anaerobic reactor. In: *Biotechnol. Bioeng.* 109 (2012), Nr. 4, S. 1088–1094
- [LWG 2015] Bayerische Landesanstalt für Weinbau und Gartenbau: *Energetische Verwertung von kräuterreichen Ansaaten in der Agrarlandschaft: Eine ökologische und wirtschaftliche Alternative bei der Biogasproduktion (Phase II)*. Veitshöchheim, 2015
- [Marsili-Libelli und Beni 1996] MARSILI-LIBELLI, S.; BENI, S.: Shock load modelling in the anaerobic digestion process. In: *Ecol. Modell.* 84 (1996), Nr. 1-3, S. 215–232
- [Mechichi und Sayadi 2005] MECHICHI, T.; SAYADI, S.: Evaluating process imbalance of anaerobic digestion of olive mill wastewaters. In: *Process Biochem.* 40 (2005), Nr. 1, S. 139–145

- [Molina *et al.* 2009] MOLINA, F.; CASTELLANO, M.; GARCIA, C.; ROCA, E.; LEMA, J. M.: Selection of variables for on-line monitoring, diagnosis, and control of anaerobic digestion processes. In: *Water Sci. Technol.* 60 (2009), Nr. 3, S. 615–622
- [Müller-Erlwein 2015] MÜLLER-ERLWEIN, E.: *Chemische Reaktionstechnik*. 3. Aufl. Heidelberg u.a.: Springer, 2015. – ISBN 978–3658093952
- [Murphy und Thamsiriroj 2013] MURPHY, J. D.; THAMSIRIROJ, T.: Fundamental science and engineering of the anaerobic digestion process for biogas production. In: WELLINGER, A.; MURPHY, J.; BAXTER, D.: *The Biogas Handbook*. Oxford u.a.: Woodhead Publishing, 2013. – ISBN 978–0–85709–498–8, S. 104–130
- [Nasir *et al.* 2012a] NASIR, I. M.; GHAZI, T. I. M.; OMAR, R.: Anaerobic digestion technology in livestock manure treatment for biogas production: A review. In: *Eng. Life Sci.* 12 (2012), Nr. 3, S. 258–269
- [Nasir *et al.* 2012b] NASIR, I. M.; GHAZI, T. I. M.; OMAR, R.: Production of biogas from solid organic wastes through anaerobic digestion: A review. In: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 95 (2012), Nr. 2, S. 321–329
- [Nielsen *et al.* 2007] NIELSEN, H. B.; UELLEND AHL, H.; AHRING, B. K.: Regulation and optimization of the biogas process: Propionate as a key parameter. In: *Biomass Bioenergy* 31 (2007), Nr. 11-12, S. 820–830
- [Nizami und Murphy 2010] NIZAMI, A. S.; MURPHY, J. D.: What type of digester configurations should be employed to produce biomethane from grass silage? In: *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14 (2010), Nr. 6, S. 1558–1568
- [Palatsi *et al.* 2010] PALATSI, J.; ILLA, J.; PRENAFETA-BOLDÚ, F. X.; LAURENI, M.; FERNANDEZ, B.; ANGELIDAKI, I.; FLOTATS, X.: Long-chain fatty acids inhibition and adaptation process in anaerobic thermophilic digestion: Batch tests, microbial community structure and mathematical modelling. In: *Bioresour. Technol.* 101 (2010), Nr. 7, S. 2243–2251
- [Patankar 1980] PATANKAR, S. V.: *Numerical heat transfer and fluid flow*. New York u.a.: McGraw-Hill, 1980. – ISBN 978–0891165224
- [Ramirez *et al.* 2009] RAMIREZ, I.; MOTTET, A.; CARRERE, H.; DELERIS, S.; VEDRENNE, F.; STEYER, J. P.: Modified ADM1 disintegration/hydrolysis structures for modeling batch thermophilic anaerobic digestion of thermally pretreated waste activated sludge. In: *Water Res.* 43 (2009), Nr. 14, S. 3479–3492

- [Rieger und Weiland 2006] RIEGER, C.; WEILAND, P.: Prozesstörungen frühzeitig erkennen. In: *Biogas Journal* 4 (2006), Nr. 6, S. 18–20
- [Rincon *et al.* 2009] RINCON, A.; ANGULO, F.; OLIVAR, G.: Control of an anaerobic digester through normal form of fold bifurcation. In: *J. Process Control* 19 (2009), Nr. 8, S. 1355–1367
- [Rodriguez *et al.* 2006] RODRIGUEZ, J.; LEMA, J. M.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; KLEEREBEZEM, R.: Variable stoichiometry with thermodynamic control in ADM1. In: *Water Sci. Technol.* 54 (2006), Nr. 4, S. 101–110
- [Rosen und Jeppsson 2006] ROSEN, C.; JEPSSON, U.: Aspects on ADM1 Implementation within the BSM2 Framework. In: *Technischer Bericht des Department of Industrial Electrical Engineering and Automation, Lund University* (2006), Nr. 7224, S. 1–35
- [Rosenwinkel *et al.* 2014] ROSENWINKEL, K.-H.; KROISS, H.; DICHTL, N.; SEYFRIED, C. F.; WEILAND, P.: *Anaerobtechnik: Abwasser-, Schlamm- und Reststoffbehandlung, Biogasgewinnung*. 3. Aufl. Heidelberg u.a.: Springer Vieweg, 2014. – ISBN 978–3–642–24895–5
- [Schoen *et al.* 2009] SCHOEN, M. A.; SPERL, D.; GADERMAIER, M.; GOBERNA, M.; FRANKE-WHITTLE, I.; INSAM, H.; ABLINGER, J.; WETT, B.: Population dynamics at digester overload conditions. In: *Bioresour. Technol.* 100 (2009), Nr. 23, S. 5648–5655
- [Shen *et al.* 2007] SHEN, S. W.; PREMIER, G. C.; GUWY, A.; DINSDALE, R.: Bifurcation and stability analysis of an anaerobic digestion model. In: *Nonlinear Dyn.* 48 (2007), Nr. 4, S. 391–408
- [Shima und Thauer 2005] SHIMA, S.; THAUER, R. K.: Methyl-coenzyme M reductase and the anaerobic oxidation of methane in methanotrophic archaea. In: *Curr. Opin. Microbiol.* 8 (2005), Nr. 6, S. 643–648
- [Siegrist *et al.* 2002] SIEGRIST, H.; VOGT, D.; GARCIA-HERAS, J. L.; GUJER, W.: Mathematical model for meso- and thermophilic anaerobic sewage sludge digestion. In: *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002), Nr. 5, S. 1113–1123
- [Silveston *et al.* 2008] SILVESTON, P. L.; BUDMAN, H.; JERVIS, E.: Forced modulation of biological processes: A review. In: *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008), Nr. 20, S. 5089–5105
- [Singh und Srivastava 2011] SINGH, M.; SRIVASTAVA, R. K.: Sequencing batch reactor technology for biological wastewater treatment: A review. In: *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 6 (2011), Nr. 1, S. 3–13

- [Speece 1983] SPEECE, R. E.: Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. In: *Environ. Sci. Technol.* 17 (1983), Nr. 9, S. 416A–27A
- [Sternner und Stadler 2014] STERNER, Michael; STADLER, Ingo: *Energiespeicher: Bedarf, Technologien, Integration*. Berlin: Springer Vieweg, 2014. – ISBN 9783642373794
- [Sung und Dague 1995] SUNG, S. W.; DAGUE, R. R.: Laboratory studies on the anaerobic sequencing batch reactor. In: *Water Environ. Res.* 67 (1995), Nr. 3, S. 294–301
- [Switzenbaum *et al.* 1990] SWITZENBAUM, M. S.; GIRALDO-GOMEZ, E.; HICKEY, R. F.: Monitoring of the anaerobic methane fermentation process. In: *Enzyme Microb. Technol.* 12 (1990), Nr. 10, S. 722–730
- [Tauseef *et al.* 2013] TAUSEEF, S. M.; ABBASI, T.; ABBASI, S. A.: Energy recovery from wastewaters with high-rate anaerobic digesters. In: *Renew. Sustain. Energy Rev.* 19 (2013), S. 704–741
- [Thauer *et al.* 1977] THAUER, R. K.; JUNGERMANN, K.; DECKER, K.: Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. In: *Bacteriol. Rev.* 41 (1977), Nr. 1, S. 100–180
- [Trambouze und Euzen 2004] TRAMBOUZE, P.; EUZEN, J.-P.: *Chemical reactors: From design to operation*. Paris: Editions Technip, 2004 (Institut français du pétrole publications)
- [UBA 2014] Umweltbundesamt: *Emissionsbilanz erneuerbarer Energieträger: Bestimmung der vermiedenen Emissionen im Jahr 2013*. Dessau-Roßlau, 2014
- [Van Lier *et al.* 1996] VAN LIER, J. B.; GROENEVELD, N.; LETTINGA, G.: Development of thermophilic methanogenic sludge in compartmentalized upflow reactors. In: *Biotechnol. Bioeng.* 50 (1996), Nr. 2, S. 115–124
- [Villadsen *et al.* 2011] VILLADSEN, J.; NIELSEN, J. H.; LIDÉN, G.: *Bioreaction engineering principles*. 3. Aufl. New York u.a.: Springer, 2011
- [Volcke *et al.* 2010] VOLCKE, E. I. P.; SBARCIOG, M.; NOLDUS, E. J. L.; DE BAETS, B.; LOCCUFIER, M.: Steady state multiplicity of two-step biological conversion systems with general kinetics. In: *Math. Biosci.* 228 (2010), Nr. 2, S. 160–170
- [WBGU 2008] Wissenschaftlicher Beirat der Bundesregierung Globale Umweltveränderungen: *Welt im Wandel: Zukunftsfähige Bioenergie und nachhaltige Landnutzung*. Berlin, 2008

- [Weiland 2006] WEILAND, P.: Biomass digestion in agriculture: A successful pathway for the energy production and waste treatment in Germany. In: *Eng. Life Sci.* 6 (2006), Nr. 3, S. 302–309
- [Weiland 2010] WEILAND, P.: Biogas production: Current state and perspectives. In: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 85 (2010), Nr. 4, S. 849–860
- [Wen *et al.* 2007] WEN, Z.; FREAR, C.; CHEN, S.: Anaerobic digestion of liquid dairy manure using a sequential continuous-stirred tank reactor system. In: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82 (2007), Nr. 8, S. 758–766
- [Wichern *et al.* 2008] WICHERN, M.; LÜBKEN, M.; KOCH, K.; GEHRING, T.; HORN, H.; FISCHER, K.; SCHLATTMANN, M.; GRONAUER, A.: Eignung des Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM 1) zur Prozesssteuerung landwirtschaftlicher Biogasanlagen. In: *Gülfzower Fachgespräche, Messen, Steuern, Regeln bei der Biogaserzeugung* Bd. 27, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), 2008, S. 172–194
- [Zaiat *et al.* 2001] ZAIAT, M.; RODRIGUES, J. A. D.; RATUSZNEI, S. M.; DE CAMARGO, E. F. M.; BORZANI, W.: Anaerobic sequencing batch reactors for wastewater treatment: a developing technology. In: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 55 (2001), Nr. 1, S. 29–35
- [Zhang *et al.* 2006] ZHANG, J.; CHUA, H. C.; ZHOU, J.; FANE, A. G.: Factors affecting the membrane performance in submerged membrane bioreactors. In: *J. Memb. Sci.* 284 (2006), Nr. 1-2, S. 54–66

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Vereinfachtes Schema des anaeroben Abbaus von komplexen Makromolekülen; Abbildung in Anlehnung an Murphy und Tham-siriroj (2013).	7
Abb. 2.2	Schema einer beispielhaften Biogasanlage mit den wichtigsten Prozessschritten und Apparaten	11
Abb. 2.3	Biochemische Prozesse und Substanzen, die im Modell ADM1 abgebildet sind.	14
Abb. 2.4	Prinzipskizze des Modells mit den berücksichtigten Bilanzierungsbereichen des Biogasreaktors.	15
Abb. 2.5	Übersicht des analysierten Systems, berücksichtigte Eingangsgrößen, Zustandsgrößen, Parameter und Kenngrößen.	30
Abb. 2.6	Stationäre Lösungen des Beispielsystems in Abhängigkeit der Verdünnungsrate D und der Eingangskonzentration S_{in}	36
Abb. 2.7	Stationäre Lösungen von ADM1 in Abhängigkeit der Verdünnungsrate D	39
Abb. 2.8	Betriebsgrenze D^* in Abhängigkeit der Eingangskonzentration des Substrates $X_{C,in}$	41
Abb. 2.9	Limitierender Mechanismus bzgl. der Verdünnungsrate.	42
Abb. 3.1	Übersicht verschiedener Reaktorkonfigurationen und Betriebskonzepte	45
Abb. 3.2	Stationäre, stabile, methanerzeugende Betriebspunkte eines CSTR.	48
Abb. 3.3	Stationäre, stabile, methanerzeugende Betriebspunkte von zwei in Reihe geschalteten CSTRs mit $V_1/V_2 = 1/5$	51
Abb. 3.4	Betriebscharakteristik von zwei in Reihe geschalteten CSTRs.	53
Abb. 3.5	Betriebscharakteristik von mehreren in Reihe geschalteten CSTRs in Annäherung eines PFTR.	54
Abb. 3.6	Betriebscharakteristik von in Reihe geschaltetem CSTR und PFTR.	55
Abb. 3.7	Betriebscharakteristik von zwei in Reihe geschalteten CSTRs mit Rückführung.	56
Abb. 3.8	Betriebscharakteristik von Batchreaktoren.	58
Abb. 3.9	Betriebscharakteristik von halbkontinuierlich betriebenen CSTRs.	61
Abb. 3.10	Einstufige Reaktoren mit Biomasserückhaltung.	63

Abb. 3.11 Betriebscharakteristik von Reaktoren mit Biomasserückhaltung und mehreren Stufen.	64
Abb. 3.12 Betriebscharakteristik von Batchreaktoren mit Absetzzeit.	65
Abb. 3.13 Vergleich verschiedener Reaktorkonfigurationen	67
Abb. 4.1 Stationäre, stabile Betriebspunkte: erzeugter spezifischer Biogasvolumenstrom g_{gas}^n in Abhängigkeit der Verdünnungsrate D	74
Abb. 4.2 Zeitverläufe von Lastwechsel 1 und Lastwechsel 2	75
Abb. 4.3 Ergebnisse dynamischer Lastwechsel von Verdünnungsrate D^- auf Verdünnungsrate D^+	77
Abb. 4.4 Zeitverläufe von Lastwechsel 2 nach Interventionen.	80
Abb. 4.5 Diagnoselandkarte für die Diagnose mit pH-Wert.	82
Abb. 4.6 Diagnoselandkarte für die Diagnose mit verschiedenen pH-Werten.	83
Abb. 4.7 Diagnoselandkarten für die Diagnose mit FOS/TAC und Wasserstoff-Partialdruck p_{H_2}	86
Abb. 4.8 Diagnoselandkarten für die Diagnose mit Überschwingen des Biogasvolumenstroms und Methan-zu-Kohlendioxid-Verhältnis γ	87
Abb. 4.9 Diagnoselandkarte für die Diagnose mit $\text{pH}^* = 6,7$ und $\gamma^* = 1$	91
Abb. 4.10 Zeitlicher Verlauf verschiedener Experimente mit dynamischen Lastwechseln.	93
Abb. 5.1 (a) Prinzipskizze der Wasserstoffzufuhr, (b) Struktur des erweiterten Modells.	97
Abb. 5.2 Stationäre Betriebspunkte in Abhängigkeit des zugeführten Wasserstoffvolumenstroms $g_{\text{H}_2, \text{in}}$ bei einer Verdünnungsrate von $D = 0,01 \text{ d}$	101
Abb. 5.3 Analyse der Stoffwechsellimitierung bei der Wasserstoffeinspeisung in Abhängigkeit der Verdünnungsrate.	103
Abb. 5.4 Einfluss der Protonenkonzentration S_{H^+} auf (a) $\frac{\partial f}{\partial S_{\text{IN}}}$ und (b) $\frac{\partial f}{\partial S_{\text{IC}}}$	105
Abb. 5.5 Einfluss des spezifischen Stoffübergangskoeffizienten $k_L a$ auf den Wasserstoffanteil im Biogas.	107
Abb. 5.6 Übersicht der analysierten Lastwechsel anhand des stationären Verhaltens.	111
Abb. 5.7 Zeitlicher Verlauf nach Änderung des zugeführten Wasserstoffvolumenstroms innerhalb des erwünschten Betriebsbereichs.	113
Abb. 5.8 Zeitlicher Verlauf nach verschiedenen Änderungen des zugeführten Wasserstoffvolumenstroms.	117

- Abb. 5.9 Regelungskonzept zur Einhaltung des Betriebsbereichs bei dynamischer Änderung des zugeführten Wasserstoffvolumenstromes. 119
- Abb. 5.10 Zeitlicher Verlauf des geregelten Systems nach verschiedenen Änderungen des zuzuführenden Wasserstoffvolumenstroms. . . . 121

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1	Bilanzierte partikelförmige Komponenten in der flüssigen Phase.	16
Tab. 2.2	Bilanzierte gelöste Komponenten in der flüssigen Phase.	17
Tab. 2.3	Bilanzierte Komponenten der Gasphase im Kopfraum des Reaktors.	18
Tab. 2.4	Einträge der stöchiometrischen Matrix ν der biochemischen Prozesse für partikelförmige Komponenten und Mikroorganismen. .	20
Tab. 2.5	Einträge der stöchiometrischen Matrix ν der biochemischen Prozesse für gelöste Stoffe.	21
Tab. 2.6	Einträge der stöchiometrischen Matrix ν der biochemischen Prozesse für gelöste Stoffe (Fortsetzung).	22
Tab. 2.7	Kinetische Gleichungen für die Reaktionsraten r der biochemischen Prozesse.	25
Tab. 2.8	Einträge der stöchiometrischen Matrix ν_T der Phasenübergänge. .	26
Tab. 2.9	Physikalische und geometrische Parameter des Biogasreaktors . .	31
Tab. 2.10	Parameter der Substratzusammensetzung	33
Tab. 4.1	Typische Messgrößen in Biogasanlagen	73
Tab. 4.2	Im Rahmen der Analyse untersuchte Messgrößen und Diagnoseregeln	84
Tab. 5.1	Typische Werte für spezifische Stoffübergangskoeffizienten $k_L a$ in biochemischen und chemischen Systemen.	109
Tab. 5.2	Charakteristische Antwortzeiten nach Änderungen des zugeführten Wasserstoffvolumenstroms	114
Tab. 5.3	Parameter des Reglers für die Wasserstoffzufuhr in der Simulationsstudie.	120
Tab. A.1	Stöchiometrische Parameter für Abwasser aus Batstone <i>et al.</i> (2002) und Maissilage aus Wichern <i>et al.</i> (2008)	127
Tab. A.2	Kinetische Parameter für Abwasser aus Batstone <i>et al.</i> (2002) und Maissilage aus Wichern <i>et al.</i> (2008)	128
Tab. A.3	Physikalische Parameter und Zusammensetzung der bilanzierten Komponenten (Batstone <i>et al.</i> , 2002)	129