Universität Rostock Traditio et Innovatio

Praxisnahe Modellierung von Biogasanlagen

Systematische Vereinfachung des Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1)

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

an der Professur für Abfall- und Stoffstromwirtschaft
der Agrar- und Umweltwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

Rostock, 2017

vorgelegt von

Sören Weinrich aus Leipzig,
geboren am 1. März 1985 in Bonn

urn:nbn:de:gbv:28-diss2018-0010-1

Gutachter:

Prof. Dr. Michael Nelles
Professur für Abfall- und Stoffstromwirtschaft,
Agrar- und Umweltwissenschaftliche Fakultät, Universität Rostock

Prof. Dr. Martin Kranert
Lehrstuhl für Abfallwirtschaft und Abluft,
Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Universität Stuttgart

Prof. Dr. Christine Wahmkow
Informatik im Maschinenbau,
Fachbereich Maschinenbau, Fachhochschule Stralsund

Dr. Jan Liebetrau
Bereich Biochemische Konversion,
Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH

Datum der Einreichung: 03. März 2017

Datum der Verteidigung: 27. Oktober 2017

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis **V**

Tabellenverzeichnis **VIII**

Abkürzungsverzeichnis **IX**

Einleitung **XIII**

1 Grundlagen **1**
1.1 Der anaerobe Abbauprozess . . . 1
1.1.1 Hydrolyse . . . 1
1.1.2 Acidogenese . . . 3
1.1.3 Acetogenese . . . 5
1.1.4 Methanogenese . . . 8
1.2 Mikrobiologische Einflussfaktoren . . . 9
1.2.1 Nährstoffversorgung . . . 10
1.2.2 Temperatur . . . 14
1.2.3 pH-Wert und organische Säuren . . . 17
1.2.4 Inhibitoren . . . 21

2 Modellbildung **29**
2.1 Grundlagen der Modellierung . . . 29
2.1.1 Reaktionsgleichungen . . . 30
2.1.2 Reaktionskinetiken und Wachstumshemmung . . . 31
2.1.3 Physikochemische Reaktionen . . . 37
2.2 Modellauswahl . . . 39
2.2.1 Literaturrecherche . . . 39
2.2.2 Modellentwicklung . . . 45
2.2.3 Modellimplementierung und Simulationsumgebung . . . 56

3 Modellanwendung **58**
3.1 Versuchsdaten . . . 58
3.1.1 Substratcharakterisierung . . . 60
3.1.2 Versuchsaufbau und -durchführung . . . 66
3.1.3 Modelleingang . . . 69
3.2 Parameteridentifikation . . . 70
3.2.1 Parameterauswahl . . . 71
3.2.2 Parametergrenzen . . . 73
3.2.3 Zielfunktion . . . 76
3.2.4 Optimierungsverfahren . . . 77

4 Ergebnis und Diskussion **82**
4.1 Modellstruktur . . . 82
4.1.1 Biogasbildungspotentiale . . . 84
4.1.2 Biomasseertragskoeffizienten . . . 89
4.1.3 Zusammensetzung von Mikroorganismen . . . 90
4.1.4 Literaturvergleich . . . 92
4.2 Parameterverteilung . . . 93
4.3 Simulationsergebnisse . . . 98
4.3.1 Versuch 1: Maissilage und Rindergülle . . . 99
4.3.2 Versuch 2: Maissilage, Zuckerrübensilage und Roggenkorn . . . 109
4.3.3 Versuch 3: Getreideschlempe . . . 119
4.4 Modell- und Methodenvergleich . . . 128
4.4.1 Zielfunktion und Gütekriterium . . . 130
4.4.2 Parameteridentifikation . . . 134
4.4.3 Inhibitoren . . . 135
4.4.4 Gesamtsäurekonzentration . . . 138
4.4.5 Gasqualität . . . 139
4.4.6 Fermentationsquotienten . . . 141

5 Resümee **145**
5.1 Zusammenfassung . . . 145
5.2 Ausblick . . . 152

Literaturverzeichnis **154**

Anhang **188**
A Modellstrukturen . . . 188
B Modellparameter . . . 220
C Messwerte . . . 226
D Modelleingang . . . 228
E Literaturübersicht . . . 229

Thesen **250**
A Zielstellung der Arbeit . . . 250
B Hauptaussagen der Arbeit . . . 252
C Wissenschaftliche Wertung der Ergebnisse . . . 254
D Allgemeine Bedeutung der Ergebnisse . . . 256

Abbildungsverzeichnis

1 Primärenergieverbrauch (13 307 PJ) in Deutschland im Jahr 2015 XIII
2 Konversionsverfahren zur energetischen Nutzung von Biomasse XIV
3 Vergleich der Produktbildung bei der aeroben und anaeroben Behandlung XV
4 Massenspezifischer Substrateinsatz in deutschen Biogasanlagen im Jahr 2014 XVI
5 Vereinfachtes Verfahrensschema einer landwirtschaftlichen Biogasanlage XVII
6 Allgemeine Modellierungsmöglichkeiten dynamischer Systeme XIX
7 *Peer-Review* Publikationen zur Modellierung der anaeroben Vergärung XX

1.1 Charakteristische Abbauphasen der anaeroben Vergärung 1
1.2 Hydrolyse von Kohlenhydraten (Cellobiose) 2
1.3 Hydrolyse von Proteinen (Dipeptid) 2
1.4 Hydrolyse von Fetten (Triglycerid) 3
1.5 Fermentativer Abbau von Glucose 4
1.6 Gekoppelte *Stickland-Reaktion* von Alanin und Glycin 5
1.7 Zyklus der *β-Oxidation* langkettiger Fettsäuren 6
1.8 Syntrophe Oxidation der Buttersäure (Wasserstoffaustausch) 6
1.9 Einfluss des Wasserstoffpartialdruckes auf die freie Enthalpie $\Delta G^{\circ\prime}$ 7
1.10 Taxonomische Einteilung bekannter Mikroorganismen der anaeroben Vergärung 9
1.11 Klassifizierung der elementaren Nährstoffe im Periodensystem 10
1.12 Richtwerte für das optimale Verhältnis der Makronährstoffe (Substrat) 11
1.13 Nährstoffeinfluss auf die mikrobielle Wachstumsrate 12
1.14 Richtwerte für optimale Nährstoffkonzentrationen (Gärmedium) 13
1.15 Versorgung und Verfügbarkeit von Mikronährstoffen in Biogasanlagen 14
1.16 Einfluss der Temperatur auf die methanogene Wachstumsrate 15
1.17 Optimale pH-Bereiche der anaeroben Vergärung 17
1.18 Wirkungsbereiche einzelner Puffersysteme der anaeroben Vergärung 19
1.19 Einflussfaktoren auf die Dissoziation und Hemmwirkung von Ammoniak 22
1.20 Ammoniakhemmung der Methanbildung in Abhängigkeit von der Temperatur 23
1.21 Einfluss sulfatreduzierender Bakterien auf die Methanbildung 24
1.22 Schwefelwasserstoff- und Sulfidhemmung der Methanbildung 26
1.23 Dissoziationsgleichgewicht und Hemmwirkung kurzkettiger Fettsäuren 27
1.24 Produkt- und Substrathemmung (Limitierung) organischer Fettsäuren 27

2.1 Schematische Bilanzierung einer Biogasanlage 29
2.2 Wachstumsphasen einer diskontinuierlichen Kultur 32
2.3 Verlauf unterschiedlicher Wachstumsfunktionen der anaeroben Vergärung 34
2.4 Verlauf der ein- oder zweiseitigen pH-Hemmung der anaeroben Vergärung 36
2.5 Klassifizierung von äußeren Anforderung und inneren Modelleigenschaften 39
2.6 Klassifizierung der Modelle anhand der charakteristischen Stoffgruppen 40

2.7 Schematische Darstellung der Komponenten und Abbauphasen des ADM1 49
2.8 Schematische Herleitung der Komponenten und Abbauphasen des ADM1-R1 51
2.9 Schematische Herleitung der Komponenten und Abbauphasen des ADM1-R2 52
2.10 Schematische Herleitung der Komponenten und Abbauphasen des ADM1-R3 53
2.11 Schematische Herleitung der Komponenten und Abbauphasen des ADM1-R4 54
2.12 MATLAB-Programme zur Modellimplementierung und Prozesssimulation 56

3.1 Allgemeines Verfahren zur Parameteridentifikation dynamischer Modelle 58
3.2 Anteil unterschiedlicher kinetischer Fraktionen an der Biogasproduktionsrate 61
3.3 Regressionsfunktion für die unverdaulichen Rohkohlenhydrate von Mais 65
3.4 Versuchsaufbau der kontinuierlichen Laborversuche 66
3.5 Versuch 1: Substratzufuhr und Raumbelastung 68
3.6 Versuch 2: Substratzufuhr und Raumbelastung 68
3.7 Versuch 3: Substratzufuhr und Raumbelastung 69
3.8 Zuordnung der Substratanalysen für die Zulaufcharakterisierung (Modelleingang) . . . 70
3.9 Allgemeines Blockschaltbild zur Parameteridentifikation 70
3.10 Grundlegende Funktionsweise des gradientenfreien Simplexverfahrens 79
3.11 Vorgehensweise zur Parameteridentifikation der implementierten Modellvarianten . . . 80

4.1 Schematischer Vergleich der implementierten Modellstrukturen 82
4.2 Biogasbildungspotentiale der fermentierbaren Nährstoffe 86
4.3 Schematische Darstellung zur Verwertung abgestorbener Mikroorganismen 86
4.4 Zusätzlicher Gasertrag durch den Zerfall von Mikroorganismen im ADM1 87
4.5 Effektiver Biomasseertrag beim Zerfall von Mikroorganismen im ADM1 90
4.6 Boxplot zur Literaturauswertung der Reaktionskonstanten erster Ordnung 94
4.7 Boxplot zur Literaturauswertung der maximalen Wachstumsraten 95
4.8 Boxplot zur Literaturauswertung der Halbsättigungskonstanten 96
4.9 Boxplot zur Literaturauswertung der Biomasseertragskoeffizienten 97
4.10 Versuch 1: Simulationsergebnisse des ADM1-R4 und Substratmodells 100
4.11 Versuch 1: Simulationsergebnisse des ADM1-R3 103
4.12 Versuch 1: Simulationsergebnisse des ADM1-R2 und DBFZ-Modells 106
4.13 Versuch 1: Wertebereiche zur Parametrierung der Acidogenese im ADM1-R1 107
4.14 Versuch 1: Vergleich unterschiedlicher Möglichkeiten zur Parametrierung des ADM1 . . 108
4.15 Versuch 2: Simulationsergebnisse des ADM1-R4 und Substratmodell 110
4.16 Versuch 2: Simulationsergebnisse des ADM1-R3 114
4.17 Versuch 2: Simulationsergebnisse des ADM1-R2 und DBFZ-Modells 116
4.18 Versuch 2: Wertebereiche zur Parametrierung der Acidogenese im ADM1-R1 117
4.19 Versuch 2: Vergleich unterschiedlicher Möglichkeiten zur Parametrierung des ADM1 . . 118
4.20 Versuch 3: Simulationsergebnisse des ADM1-R4 und Substratmodells 121
4.21 Versuch 3: Simulationsergebnisse des ADM1-R3 123
4.22 Versuch 3: Simulationsergebnisse des ADM1-R2 und DBFZ-Modell 125
4.23 Versuch 3: Wertebereiche zur Parametrierung der Acidogenese im ADM1-R1 127
4.24 Versuch 3: Vergleich unterschiedlicher Möglichkeiten zur Parametrierung des ADM1 . . 128
4.25 Simulierte Prozessgrößen der unterschiedlichen Modellvarianten und Versuche 129
4.26 Vergleich unterschiedlicher Zielfunktionen bei der Parameteridentifikation 131
4.27 Gütekriterien der ausgewerteten Modellvarianten und Versuche 133
4.28 Vergleich unterschiedlicher Freiheitsgrade bei der Parameteridentifikation 135

4.29 Wirksame Inhibierungsfunktionen der unterschiedlichen Modellvarianten 137
4.30 Simulation der Gesamtsäurekonzentration (Titration nach Kapp) 139
4.31 Vergleich des Methangehalts und Gasertrags in Abhängigkeit vom pH-Wert 140
4.32 Simulierter Methangehalt der unterschiedlichen Modellvarianten und Versuche 141
4.33 Vergleich der Biogasproduktion bei unterschiedlichen Fermentationsquotienten 143

5.1 Prozessphasen und Komponenten der entwickelten Modellvarianten des ADM1 146

A.1 Benutzeroberfläche zur Modellerstellung 218
A.2 Simulationsumgebung zur Modellanwendung 219

Tabellenverzeichnis

1.1 Stöchiometrische Abbauwege bei der Fermentation von Glucose 4
1.2 Stöchiometrie und freie Enthalpie $\Delta G^{\circ\prime}$ der Acetogenese 7
1.3 Stöchiometrie und freie Enthalpie $\Delta G^{\circ\prime}$ der Methanogenese 8
1.4 Bedeutung der Makronährstoffe in der anaeroben Vergärung 11
1.5 Vorteile der mesophilen und thermophilen Vergärung 16
1.6 Dissoziationsgleichgewicht wirksamer Puffersysteme der Vergärung 18
1.7 Stöchiometrie und freie Enthalpie $\Delta G^{\circ\prime}$ der Sulfatreduktion 25

2.1 Mikrobielle Wachstumskinetiken der anaeroben Vergärung 33
2.2 Hemmfunktionen des mikrobiellen Wachstums der anaeroben Vergärung 35
2.3 Berechnung des pH-Werts anhand einer Ionenbilanz 37
2.4 Charakteristische Henry-Koeffizienten der Vergärung 38
2.5 Eigenschaften charakteristischer Modelle für die Vergärung eines Einzelsubstrats 41
2.6 Eigenschaften charakteristischer Modelle für die Vergärung von Komplexsubstraten . . 43
2.7 Stöchiometrische Reaktionsgleichungen des ADM1 47
2.8 Kinetische Modellparameter des ADM1 auf CSB- und Massenbasis 48
2.9 Identifikation stöchiometrischer Parameter bei der Anwendung des ADM1 50

3.1 Messgrößen und analytische Verfahren zur Prozessüberwachung 59
3.2 Schätzgrößen für die Nährstoffausscheidung im Verdauungsversuch 64
3.3 KTBL-Richtwerte und Fermentationsquotienten von Wirtschaftsdüngern 66
3.4 Analytische Zusammensetzung der verwendeten Substrate 67
3.5 Identifikation kinetischer Parameter bei der Anwendung des ADM1 72
3.6 Literaturauswertung zu kinetischen Parametern der anaeroben Vergärung 74
3.7 Kennzahlen und Gütekriterien zur Bewertung der Modellabweichung 76
3.8 Auswahl und Anwendung typischer Optimierungsverfahren 78

4.1 Charakteristische Eigenschaften der implementierten Modellversionen 83
4.2 Stöchiometrische Modellsubstrate der partikulären Nährstoffe und gelösten Monomere . 83
4.3 Biogasbildungspotentiale der fermentierbaren Nährstoffe 85
4.4 Vergleich der mikrobiellen Biomasseertragskoeffizienten 89
4.5 Vergleich der Zellzusammensetzung von Mikroorganismen 91
4.6 Systemgrößen der unterschiedlichen Versuche 98
4.7 Versuch 1: Identifizierte Parameter des ADM1-R4 und Substratmodells 99
4.8 Versuch 1: Identifizierte Parameter des ADM1-R3 102
4.9 Versuch 1: Identifizierte Parameter des ADM1-R2 und DBFZ-Modells 104
4.10 Versuch 1: Identifizierte Parameter des Angelidaki-Modells 107
4.11 Versuch 2: Identifizierte Parameter des ADM1-R4 und Substratmodells 111

4.12 Versuch 2: Identifizierte Parameter des ADM1-R3 113
4.13 Versuch 2: Identifizierte Parameter des ADM1-R2 und DBFZ-Modells 115
4.14 Versuch 2: Identifizierte Parameter des Angelidaki-Modells 117
4.15 Versuch 3: Identifizierte Parameter des ADM1-R4 und Substratmodells 120
4.16 Versuch 3: Identifizierte Parameter des ADM1-R3 122
4.17 Versuch 3: Identifizierte Parameter des ADM1-R2 und DBFZ-Modells 124
4.18 Versuch 3: Identifizierte Parameter des Angelidaki-Modells 126
4.19 Gütekriterien der ausgewerteten Modellvarianten und Versuche 132
4.20 Implementierte Inhibitoren der unterschiedlichen Modellvarianten 136
4.21 Fermentations- und Verdauungsquotienen der verwendeten Futtermittel 142
4.22 Fermentationsquotienten der verwendeten Rindergülle 143

5.1 Zusammenfassung der stöchiometrischen Modelleigenschaften 147
5.2 Zusammenfassung der identifizierten Modellparameter 149
5.3 Zusammenfassung der verwendeten Fermentationsquotienten 150
5.4 Zusammenfassung der Literaturauswertung der Modellparameter 151

A.1 Bilanzgleichungen und Lösung eines einfachen Reaktionsmodells 188
A.2 Charakteristische Summenformel und Eigenschaften der Referenzsubstrate des ADM1 . 190
A.3 Stöchiometrische Berechnung der Reaktionsgleichungen des ADM1-R1 191
A.4 Stöchiometrische Berechnung der Reaktionsgleichungen des ADM1-R2 192
A.5 Stöchiometrische Berechnung der Reaktionsgleichungen des ADM1-R3 193
A.6 Stöchiometrische Berechnung der Reaktionsgleichungen des ADM1-R4 194
A.7 Modellstruktur des ursprünglichen ADM1 auf CSB-Basis 195
A.8 Modellstruktur des massenbasierten ADM1 (variable Stöchiometrie) 198
A.9 Modellstruktur des massenbasierten ADM1 (feste Stöchiometrie) 202
A.10 Modellstruktur des massenbasierten ADM1-R1 205
A.11 Modellstruktur des massenbasierten ADM1-R2 208
A.12 Modellstruktur des massenbasierten ADM1-R3 210
A.13 Modellstruktur des massenbasierten ADM1-R4 211
A.14 Modellstruktur des Angelidaki-Modells 212
A.15 Modellstruktur des DBFZ-Modells 215
A.16 Modellstruktur des Substratmodells 217

B.1 Modellparameter des ursprünglichen ADM1 auf CSB-Basis 220
B.2 Modellparameter des massenbasierten ADM1 (variable Stöchiometrie) 221
B.3 Modellparameter des massenbasierten ADM1 (feste Stöchiometrie) 222
B.4 Modellparameter des massenbasierten ADM1-R1 222
B.5 Modellparameter des massenbasierten ADM1-R2 223
B.6 Modellparameter des massenbasierten ADM1-R3 224
B.7 Modellparameter des massenbasierten ADM1-R4 224
B.8 Modellparameter des Angelidaki-Modells 224
B.9 Modellparameter des DBFZ-Modells 225
B.10 Modellparameter des Substratmodells 226

C.1 Analytische Labormethoden und messtechnische Ausstattung 226
C.2 Einzelanalysen der im Versuch 1 eingesetzten Substrate 227

C.3 Einzelanalysen der im Versuch 2 eingesetzten Substrate 227
C.4 Einzelanalysen der im Versuch 3 eingesetzten Substrate 227

D.1 Modelleingang zur Prozesssimulation der einzelnen Versuchsreihen 228

E.1 Literaturübersicht: Desintegrationskonstanten 229
E.2 Literaturübersicht: Hydrolysekonstanten von Kohlenhydrate 230
E.3 Literaturübersicht: Hydrolysekonstanten von Proteinen 231
E.4 Literaturübersicht: Hydrolysekonstanten von Lipiden 232
E.5 Literaturübersicht: Parameter der Acidogenese von Monosacchariden 233
E.6 Literaturübersicht: Parameter der Acidogenese von Aminosäuren 234
E.7 Literaturübersicht: Parameter der Acidogenese von langkettigen Fettsäuren 234
E.8 Literaturübersicht: Parameter der Acetogenese von Valeriansäure 235
E.9 Literaturübersicht: Parameter der Acetogenese von Buttersäure 236
E.10 Literaturübersicht: Parameter der Acetogenese von Propionsäure 236
E.11 Literaturübersicht: Parameter der acetoklastischen Methanogenese 238
E.12 Literaturübersicht: Parameter der hydrogenotrophen Methanogenese 240
E.13 Literaturübersicht: Desintegrations- und Hydrolysekonstanten im ADM1 241
E.14 Literaturübersicht: Parameter der Acidogenese von Monosacchariden im ADM1 243
E.15 Literaturübersicht: Parameter der Acidogenese von Aminosäuren im ADM1 244
E.16 Literaturübersicht: Parameter der Acidogenese von Fettsäuren im ADM1 245
E.17 Literaturübersicht: Parameter der Acetogenese von Valerian- | Buttersäure im ADM1 . 246
E.18 Literaturübersicht: Parameter der Acetogenese von Propionsäure im ADM1 247
E.19 Literaturübersicht: Parameter der acetoklastischen Methanogenese im ADM1 248
E.20 Literaturübersicht: Parameter der hydrogenotrophen Methanogenese im ADM1 249

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
Acyl	Acylgruppe
ADM1	*Anaerobic Digestion Model No. 1*
ADP	Adenosindiphosphat
AMP	Adenosinmonophosphat
ASM	*Activate Sludge Model*
ATP	Adenosintriphosphat
BHKW	Blockheizkraftwerk
CoA	Coenzym A
CSTR	*Continuously Stirred Tank Reactor*
DBFZ	Deutsches Biomasseforschungszentrum
DLG	Deutsche Landwirtschaftsgesellschaft
DLV	Deutscher Landwirtschaftsverlag
DNA	Desoxyribonukleinsäure
EEG	Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energie
FAD	Flavinadenindinukleotid
FBA	*Flux Balance Analysis*
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
HPLC	*High Performance Liquid Chromatography*
IC	Ionenchromatographie
ICP-MS	*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*
ICP-OES	*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*
IR	Infrarot
IWA	*International Water Association*
KTBL	Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft
MPB	Methanproduzierenden Bakterien
NAD	Nicotinamidadenindinukleotid
NADP	Nicotinamidadenindinukleotidphosphat
NIRS	Nahinfrarotspektrokopie
OED	*Optimal Experimental Design*
PME	Pflanzenölmethylester (Biodiesel)
RNA	Ribonukleinsäure
SRB	Sulfatreduzierende Bakterien
TMR	Totale Mischration
UASB	*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*
UV	Ultraviolett
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
VDLUFA	Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten

Symbole

a | b | c	allgemeine Konstanten und Parameter	
B	Wachstumsparameter	[-]
C	Kohlenstoffgehalt	[mol C g^{-1} CSB]
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf	[g O_2 mol^{-1}] | [g O_2 g^{-1}]
D	Verdünnungsrate	[d^{-1}]
e(t)	Fehler | Modellabweichung	
eNSE	erweiterte NASH-SUTCLIFFE-Effizienz	[-]
eXC	Kohlenhydrate endogenen Ursprungs	[g kg^{-1} TS]
eXL	Fette endogenen Ursprungs	[g kg^{-1} TS]
eXP	Proteine endogenen Ursprungs	[g kg^{-1} TS]
f	massenbasierter Ertragskoeffizient	[g g^{-1}] | [g CSB g^{-1} CSB]
FM	Frischmasse	[kg]
FOS	Summe an flüchtigen organischen Säuren	[g l^{-1}]
FoTS	fermentierbare organische Trockensubstanz	[g kg^{-1} TS]
FQ	Fermentationsquotient	[% oTS]
FXC	fermentierbare Kohlenhydrate	[g kg^{-1} TS]
FXF	fermentierbare Fette	[g kg^{-1} TS]
FXP	fermentierbare Proteine	[g kg^{-1} TS]
H	Enthalpie	[kJ]
HRT	Hydraulische Verweilzeit	[d]
I	Inhibierungsfunktion	[-]
IQR	Interquartilsabstand	
J_{opt}	Zielfunktion | Zielwert	
k	Reaktionskonstante erster Ordnung	[d^{-1}]
K_a	Dissoziationskonstante	[mol l^{-1}]
k_{AB}	kinetische Dissoziationsrate	[l mol^{-1} d^{-1}]
K_H	HENRY-Konstante	[mol l^{-1} bar^{-1}]
K_I	Inhibierungskonstante	[g l^{-1}] | [g CSB l^{-1}]
k_{La}	volumetrischer Stoffübergangskoeffizient	[d^{-1}]
k_m	maximale Aufnahmerate	[g g^{-1} d^{-1}] | [g CSB g^{-1} CSB d^{-1}]
k_p	Rohrreibungskoeffizient	[l bar^{-1} d^{-1}]
K_S	Halbsättigungskonstante	[g l^{-1}] | [g CSB l^{-1}]
K_W	Ionenprodukt des Wassers	[mol l^{-1}]
m	Masse	[kg]
M	molare Masse	[g mol^{-1}]
MAE	mittlere absolute Abweichung	
MLSE	mittlere logarithmische quadratische Abweichung	
MSE	mittlere quadratische Abweichung	
N	Stickstoffgehalt	[mol N g^{-1} CSB]
n	Stichprobenumfang | Anzahl	[-]
n(t)	Störgröße	
NfE	Stickstofffreie Extraktstoffe	[g kg^{-1} TS]
NSE	NASH-SUTCLIFFE-Effizienz	[-]
oTS	organische Trockensubstanz	[% TS]
p	Druck | allgemeiner Modellparameter	[bar]
pK_a	negativ logarithmische Dissoziationskonstante	[-]
pH_{LL} | pH_{UL}	untere und obere pH-Grenze	[-]
Q	Quantil	
q	Volumenstrom bei Normbedingungen (293 K und 1,01325 bar)	[l d^{-1}]

R	universelle Gaskonstante	[bar l mol^{-1} K^{-1}]
R^2	Bestimmtheitsmaß	[-]
RMSE	Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung	
S	gelöste oder gasförmige Zustandsgröße	[g l^{-1}] | [g CSB l^{-1}] | [mol l^{-1}]
s	Standardabweichung	
T	Temperatur	[°C] | [K]
t	diskrete Zeit	[d]
TAC	Pufferkapazität	[g l^{-1}]
TS	Trockensubstanz	[% FM]
u(t)	Eingangsgrößen	
uXC	unverdauliche Rohkohlenhydrate	[g kg^{-1} TS]
uXL	unverdauliche Rohfette	[g kg^{-1} TS]
uXP	unverdauliche Rohproteine	[g kg^{-1} TS]
V	Volumen	[l]
v	stöchiometrisches Biogasbildungspotential	[l kg^{-1}]
VQ	Verdauungsquotient	[% oTS]
X	partikuläre Zustandsgröße	[g l^{-1}] | [g CSB l^{-1}] | [mol l^{-1}]
XA	Rohasche	[g kg^{-1} TS]
XC	Rohkohlenhydrate	[g kg^{-1} TS]
XF	Rohfaser	[g kg^{-1} TS]
XL	Rohfette	[g kg^{-1} TS]
XP	Rohproteine	[g kg^{-1} TS]
Y	massenbasierter Biomasseertragskoeffizient	[g g^{-1}] | [g CSB g^{-1} CSB]
y(t)	Prozessausgabe | Messwerte	
$\hat{y}$(t)	Modellausgabe | Simulationsergebnis	
—		
α	molarer Biomasseertragskoeffizient	[mol mol^{-1}]
ΔH	Lösungsenthalpie	[J mol^{-1}]
$\Delta G^{\circ\prime}$	freie Enthalpie bei Standardbedingungen (pH 7 und 293 K)	[kJ mol^{-1}]
ΔG_f°	freie Bildungsenthalpie bei Standardbedingungen (293 K)	[kJ mol^{-1}]
μ	Wachstumsrate	[d^{-1}]
μ_m	maximale Wachstumsrate	[d^{-1}]
ν	stöchiometrischer Koeffizient	[-]
ρ	Prozessrate | Reaktionsrate	[g l^{-1} d^{-1}] | [g CSB l^{-1} d^{-1}] | [mol l^{-1} d^{-1}]
ρ_T	Transferrate (Phasenübergang)	[g l^{-1} d^{-1}] | [g CSB l^{-1} d^{-1}] | [mol l^{-1} d^{-1}]
ρ_{FM}	Dichte der Frischmasse	[kg l^{-1}]
θ	Modellparameter	

Allgemeine Indizes

aa	Aminosäuren | Acido- und Acetogenese
ac	Essigsäure
an^-	Anionen
as	Aminosäuren und Zucker
atm	Atmosphäre
bac	Mikroorganismen
bu	Buttersäure
c4	Valerian- und Buttersäure
cat^+	Kationen
ch	Kohlenhydrate

ch4	Methan
co2	Kohlenstoffdioxid
dec	Sterbeterm
dis	Desintegration
et	Ethanol
fa | lcfa	langkettige Fettsäuren
gas	Gasphase
h2	Wasserstoff
hyd	Hydrolyse
IC	anorganischer Kohlenstoff
IN	anorganischer Stickstoff
in	Eingang | Zufuhr
ion	Ionen
la	Milchsäure
li	Lipide | Fette
liq	Flüssigphase | Fest-Flüssigphase
out	Ausgang | Entnahme
OS	organische Substanzen
pr	Proteine
pro	Propionsäure
S	Substrat
sI	gelöste Inertstoffe
sOS	gelöste organische Substanzen
su	Zucker
Tca	Kohlensäure, Hydrogencarbonat und Carbonat
va	Valeriansäure
vfa	flüchtige organische Säuren
X	Mikroorganismen
xc	partikuläres Komplexsubstrat
xI	partikuläre Inertstoffe
xOS	partikuläre organische Substanzen

Einleitung

Bis heute stützt sich ein Großteil der deutschen Primärenergieversorgung auf fossile Brennstoffe [777], Abbildung 1. Diese Brennstoffe zeichnen sich dadurch aus, dass sie bereits in geologischer Vorzeit aus den natürlichen Abbauprodukten abgestorbener Phyto- und Zoomasse entstanden sind. Durch den rapiden Abbau und die anschließende Verfeuerung dieser Energieträger ist in den letzten hundert Jahren ein immer größer werdendes Ungleichgewicht im globalen Kohlenstoffkreislauf entstanden [617, 554]. Fossile Brennstoffe, welche über einen sehr langen Zeitraum verdichtet wurden, werden nun in kurzer Zeit erschlossen, energetisch genutzt und in Form klimarelevanter Treibhausgase in die Atmosphäre freigesetzt. [1]

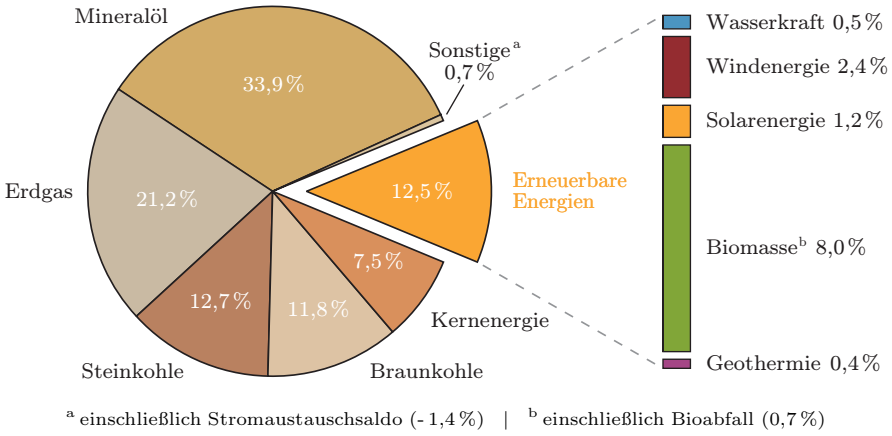


Abbildung 1: Primärenergieverbrauch (13 307 PJ) in Deutschland im Jahr 2015 [777]

Um den Konsequenzen endlicher Energiereserven und der zunehmenden Umweltbelastung langfristig vorzubeugen, ist als direkte Reaktion ein sparsamer Energieverbrauch sowie eine effiziente Nutzung der vorhandenen Energiereserven notwendig. Dazu zählt eine bewusste Energie- und Umweltpolitik als auch intensive Forschung im Bereich moderner bzw. effizienter Energiewandlungsverfahren. Dennoch lösen diese Handlungsansätze das Problem einer einseitigen Primärenergiebereitstellung durch fossile Brennstoffe letztlich nicht, sondern verlängern dieses nur. So ist eine langfristige und gezielt geplante Substitution fossiler Primärenergieträger durch erneuerbare Energien die in Zukunft wichtigste Alternative zur konventionellen Energiewirtschaft [320, 731].

Als erneuerbare oder regenerative Energien werden die Primärenergieformen gekennzeichnet, welche nach menschlichen Maßstäben als nachhaltig bzw. unerschöpflich gelten. Im Allgemeinen wird damit die aus Sonne, Wind, Wasser, Erdwärme, Biomasse oder Gezeiten gewandelte Energie als regenerativ

[1] So gilt mittlerweile die Verfeuerung fossiler Brennstoffe sowie die Auswirkungen der Landnutzungsänderung als eine der Hauptursachen für den rezenten Anstieg der Kohlendioxidkonzentration in der Atmosphäre [655]. In welcher Form bzw. wie stark sich der anthropogene Treibhauseffekt dabei langfristig auf das Klima und die Umwelt auswirken, ist aufgrund der komplexen Abhängigkeiten bis heute nicht eindeutig geklärt [438, 617], sodass die Berechnungen der vielfältigen Klimamodelle mitunter unterschiedlich schwerwiegende Folgen prognostizieren [627].

bezeichnet [320]. So verspricht eine nachhaltige Erschließung und konsequente Nutzung erneuerbarer Brennstoffe den anthropogenen Zuwachs einflussreicher Treibhausgase durch eine klimaneutrale Energiebereitstellung langfristig zu verringern. Dabei ist die flächen- oder volumenspezifische Energiedichte dieser Energieträger vergleichsweise gering, sodass zum einen großflächige Anlagen benötigt werden, welche zum anderen stark von den konkreten Umgebungsbedingung abhängen. So sind viele regenerative Energien nur diskontinuierlich nutzbar, da die umgeformte Energiemenge in Abhängigkeit von den jeweiligen Standorten, dem Wetter oder der Jahreszeit stark variiert [320, 731, 706].

Energie aus Biomasse

Den größten Anteil an der Primärenergiebereitstellung aus erneuerbaren Energien besitzt die Biomasse, Abbildung 1. Grundsätzlich werden sämtliche Stoffe organischer Herkunft – also kohlenstoffhaltige Materie – unter dem Begriff der Biomasse zusammengefasst.[2] Vor dem Hintergrund einer gezielten Nutzung erneuerbarer Energieträger beinhaltet dies vor allem Energiepflanzen, Ernterückstände sowie organische Nebenprodukte und Abfälle. Um die chemisch gebundene Energie der Biomasse in Form fester, gasförmiger oder flüssiger Brennstoffe bereitzustellen und schließlich als Wärme oder Kraft technisch zu nutzen, stehen heute vielfältige Konversionstechnologien zur Verfügung, Abbildung 2.

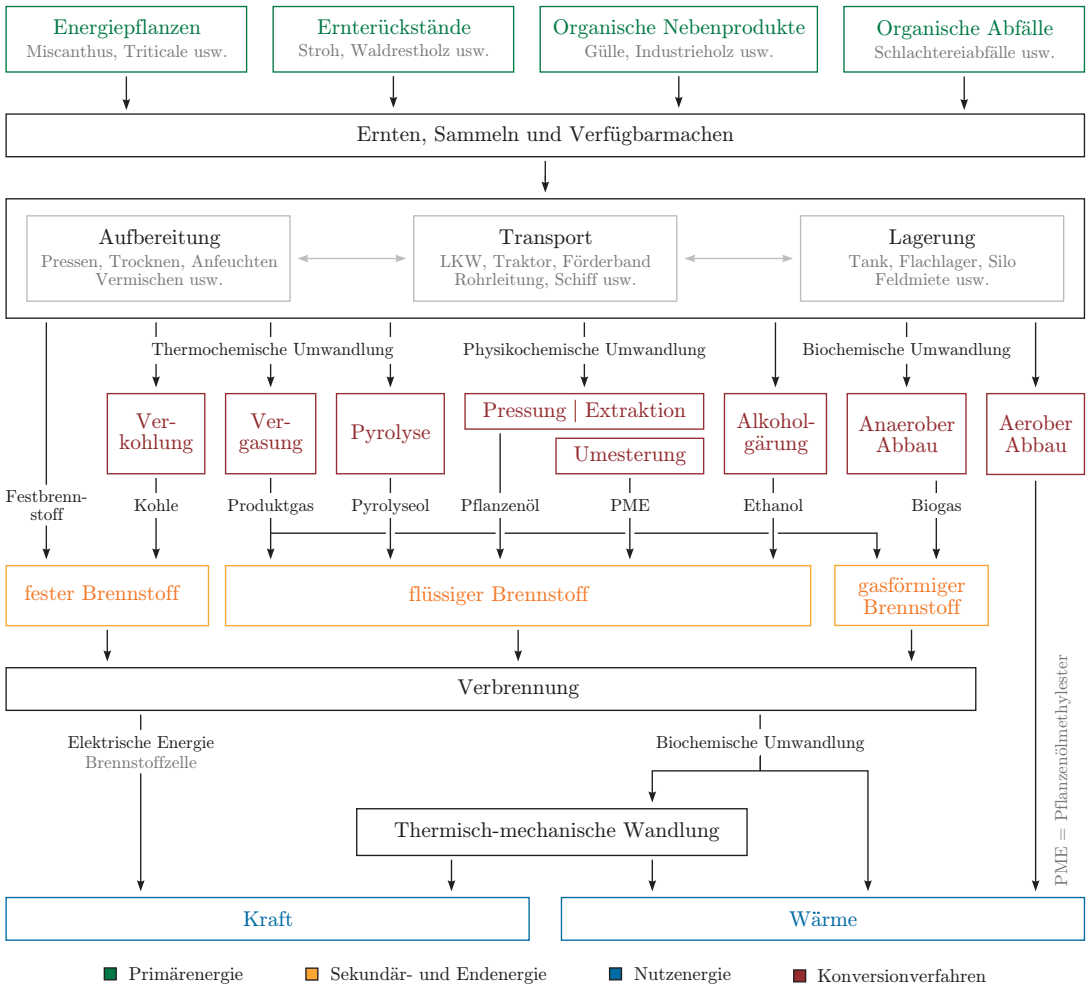
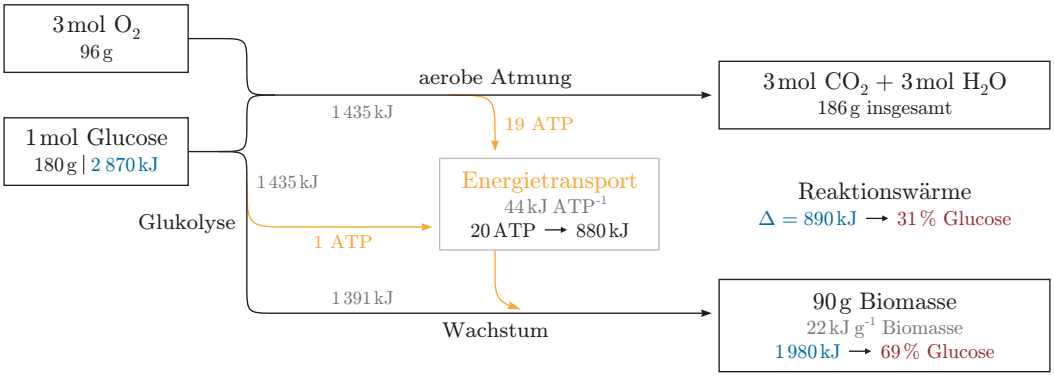


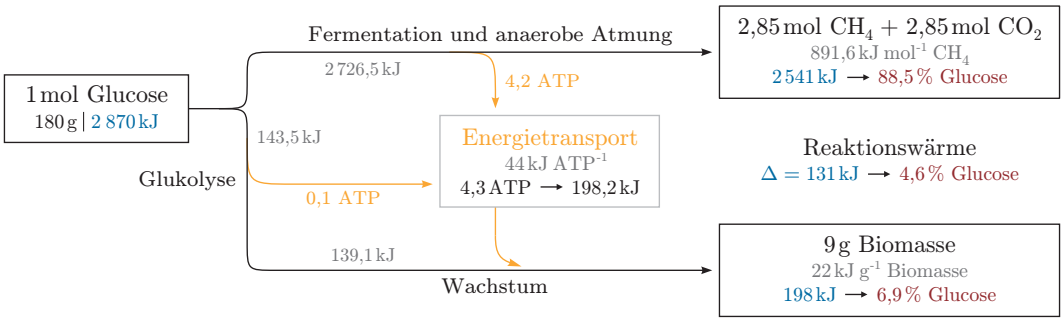
Abbildung 2: Konversionsverfahren zur energetischen Nutzung von Biomasse [319]

[2] „Die Abgrenzung der Biomasse gegenüber den fossilen Energieträgern beginnt beim Torf, dem fossilen Sekundärprodukt der Verrottung. Damit zählt Torf im strengeren Sinn dieser Begriffsabgrenzung nicht mehr zur Biomasse.“ [319, S. 2]

Dabei entscheiden die stofflichen Eigenschaften und die Verfügbarkeit der organischen Ausgangsstoffe sowie die daraus resultierenden technischen, ökologischen und ökonomischen Anforderungen oder Rahmenbedingungen über die Auswahl einer konkreten Bereitstellungstechnologie [319]. Hingegen feste und lignocellulosehaltige Bioenergieträger mit einem niedrigen Wassergehalt beispielsweise durch thermochemische Verkohlung, Vergasung oder Pyrolyse energetisch verfügbar gemacht werden, lassen sich Substrate mit einem hohem Wassergehalt in biochemischen Konversionsverfahren zur Sekundär- bzw. Endenergiebereitstellung effizient nutzen. Neben dem gezielten Einsatz von Energiepflanzen wie Mais- oder Getreidesilagen eignen sich somit vor allem komplexe Abfälle und Nebenprodukte aus der Landwirtschaft, Industrie (Lebensmittel-, Pharma- oder Papierindustrie) oder kommunalen Entsorgung für eine anaerobe oder aerobe Behandlung. Dabei unterscheiden sich beide Verfahren in ihren konkreten Reaktionsbedingungen, beteiligten Mikroorganismen und prozessspezifischen Abbauprodukten, Abbildung 3.



(a) Massen- und Energiedissipation bei der aeroben Veratmung von Glucose (pH-Wert = 7)



(b) Massen- und Energiedissipation bei der anaeroben Fermentation von Glucose (pH-Wert = 7)

Abbildung 3: Vergleich der Produktbildung bei der aeroben und anaeroben Behandlung [212]

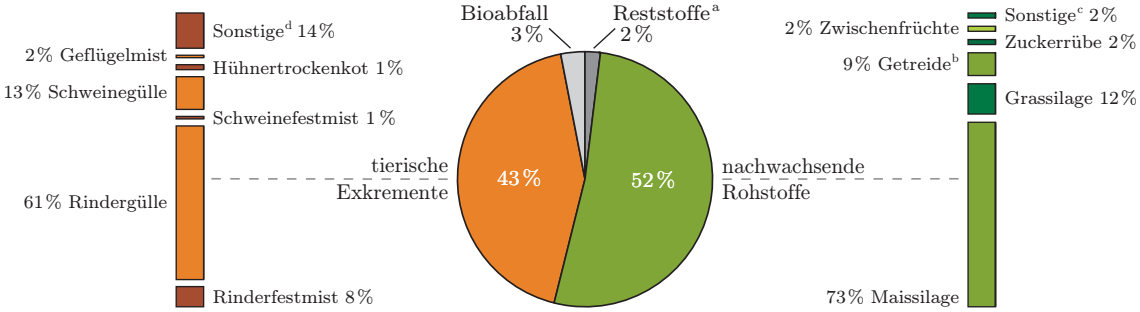
Für die biochemische Umwandlung von einem Mol bzw. 180 g Glucose steht bei kompletter Oxidation eine freie Enthalpie von $\Delta G^{\circ\prime} = 2780$ kJ zur Verfügung [614]. Bei einer hohen Raumbelastung und einem zusätzlichen Bedarf von 96 g Sauerstoff werden durch den aeroben Abbau insgesamt 50 % der Glucose zu 186 g Kohlenstoffdioxid und Wasser umgesetzt, Abbildung 3a.[3] Dabei ermöglichen die vielfältigen Reaktionspfade der Glykolyse (Embden-Meyerhof-Weg) und aeroben Atmung über die Bildung von bis zu 20 mol ATP das Wachstums von 90 g mikrobieller Biomasse. Bei einem Energiegehalt von 22 kJ je g Biomasse findet sich die potentielle Enthalpie der Glucose unter diesen Reaktionsbedingungen somit zu 69 % in der Biomasse und zu 31 % in der Reaktionswärme wieder [212]. Im

[3] Grundsätzlich verschiebt sich das Produktverhältnis aus Atmung und Bakterienwachstum in Abhängigkeit von der Durchsatzrate des Prozesses. So kann bei geringer Raumbelastung unter Verwendung von 4,3 mol bzw. 137,6 g Sauerstoff bis zu 70 % der Glucose zu Kohlenstoffdioxid und Wasser oxidiert werden [212].

anaeroben Vergärungsprozess wird durch die Fermentation von Glucose insgesamt lediglich 4,3 mol ATP gebildet, sodass den beteiligten Mikroorganismen nur vergleichsweise wenig Energie für Wachstumsprozesse zur Verfügung steht, Abbildung 3b. Somit wird ein Großteil (88,5 %) der freien Enthalpie der Glucose in einem energiereichen Abbauprodukt als Methan gespeichert.
Grundsätzlich werden aerobe Konversionsverfahren somit üblicherweise für die stoffliche Behandlung in der Abwasser- und Abfallwirtschaft eingesetzt, hingegen der anaerobe Biogasprozess für eine gezielte und hochwertige Energiebereitstellung aus organischen bzw. fermentierbaren Substraten oder Abfällen geeignet ist [319].

Biogastechnologie in Deutschland

Mit mehr als 8 000 großtechnischen Vergärungsanlagen leistet die Biogastechnologie einen bedeutenden Beitrag für eine nachhaltige Energiebereitstellung in Deutschland. Bei einer installierten elektrischen Gesamtleistung von rund 4 389 MW_{el} (Vor-Ort-Verstromung) betrug die Stromerzeugung aus Biogas im Jahr 2015 etwa 31,6 TWh (einschließlich 2,2 TWh aus Biomethan) und umfasst damit über 62 % der gesamten Stromerzeugung aus Biomasse [101, 401].
In Deutschland werden Biogasanlagen überwiegend mit nachwachsenden Rohstoffen und tierischen Exkrementen (Gülle und Mist) betrieben, Abbildung 4. Die Vergärung kommunaler Bioabfälle oder industrieller, gewerblicher und landwirtschaftlicher Reststoffe stellt dabei nur einen sehr geringen Anteil (rund 5 %) am massenspezifischen Substrateinsatz in Deutschland dar [599].



[a] Reststoffe aus Industrie, Gewerbe und Landwirtschaft | [b] Getreideganzpflanzensilage (7 %) und Getreidekorn (2 %)
[c] nachwachsende Rohstoffe (unspezifiziert, inkl. 1 % Landschaftspflegematerial) | [d] Gülle und Festmist (unspezifiziert)

Abbildung 4: Massenspezifischer Substrateinsatz in deutschen Biogasanlagen im Jahr 2014 [599]

So werden in einer landwirtschaftlichen Biogasanlage üblicherweise Energiepflanzen wie Mais, Gras oder Getreide nach entsprechender Substrataufbereitung und Lagerung (Silierung) gemeinsam mit der anfallenden Rinder- oder Schweinegülle eingesetzt, Abbildung 5. Durch entsprechende Temperierung und Durchmischung des Gärmediums sind dann geeignete Milieubedingungen für die anaerobe Vergärung der fermentierbaren Substratbestandteile zu Biogas geschaffen.
Dabei ist Biogas ein Gasgemisch, welches zu 45 bis 75 Vol.-% aus Methan und zu 25 bis 45 Vol.-% aus Kohlenstoffdioxid besteht [618]. In Abhängigkeit von den verwendeten Substraten und der anlagenspezifischen Prozessführung kann das Gas zudem störende und schädliche Bestandteile wie Wasserdampf, Schwefelwasserstoff oder Ammoniak – sowie weitere Spurengase an halogenierten Kohlenwasserstoffen oder Siloxanen – enthalten, welche die direkten Nutzungsmöglichkeiten des Energieträgers limitieren [618, 781]. So muss das Rohgas für die Einspeisung in das lokale Erdgasnetz durch geeignete Reinigungs- und Trennungsverfahren auf Erdgasqualität (Biomethan) aufbereitet und konditioniert werden [31, 624, 4].

Üblicherweise wird das Biogas bei entsprechender Entschwefelung [310, 781, 170, 728] und Trocknung direkt vor Ort in einem Blockheizkraftwerk (BHKW) zu Strom um Wärme gewandelt. Ein Teil der Energie lässt sich dabei für den Eigenstrom- und wärmebedarf der Anlage verwenden, hingegen der restliche Anteil in das lokale Stromnetz eingespeist sowie für die Beheizung der örtlichen Wohnhäuser und Stallungen oder die Nahwärmeversorgung verwendet wird.[4] Der ausgefaulte Gärrest lässt sich – unter Berücksichtigung der spezifischen Nähr- und Schadstoffgrenzwerte [15, 151] – zur weiteren Verwertung als Dünger einsetzen.

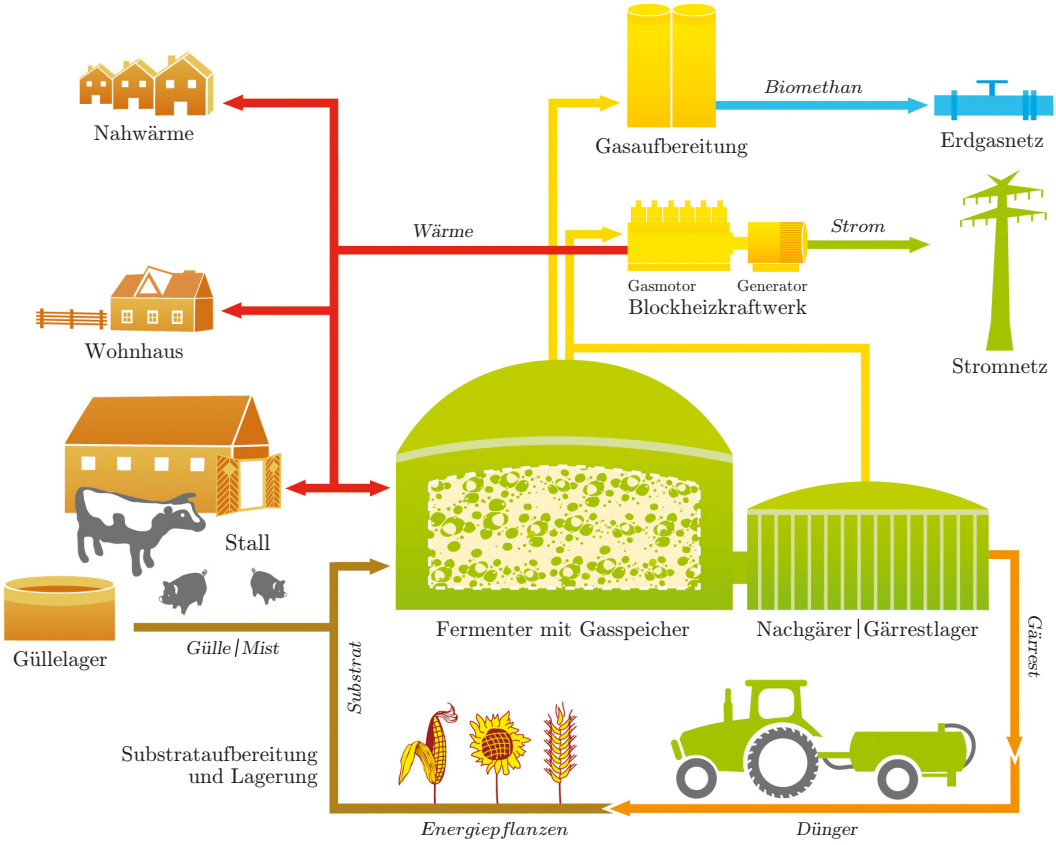


Abbildung 5: Vereinfachtes Verfahrensschema einer landwirtschaftlichen Biogasanlage [187]

Mit dem Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien (Erneuerbare-Energien-Gesetz, EEG) hat sich der Biogasanlagenbestand in Deutschland von rund 1.000 Anlagen im Jahr 2000 bis heute auf das Achtfache vergrößert [598, 599]. Durch die andauernde Novellierung des EEG ist die ursprüngliche Attraktivität für den weiteren Zubau von landwirtschaftlichen Biogasanlagen mittlerweile jedoch erheblich gesunken. So entfällt bereits mit dem EEG 2012 die hohe Vergütung für den Einsatz nachwachsender Rohstoffe und innovativer Anlagentechnik (einschließlich Abwärmenutzung) [99]. In der aktuellen Fassung des EEG 2014 wird die einsatzstoffbezogene Vergütung vollständig abgeschafft, sodass unabhängig von der verwendeten Technologie und Biomasse die gleiche Grundvergütung gezahlt wird [100]. Lediglich Güllekleinanlagen und Abfallvergärungsanlagen profitieren weiterhin von der ursprünglichen Vergütungssystematik des EEG 2012. Erhöhte Förderung besteht zudem für die Biogasaufbereitung zur Einspeisung in das Erdgasnetz (Biomethan) und die Teilnahme an der Direktvermarktung (Markt- und Flexibilitätsprämie).

[4] Durch die vielfältigen Anlagenkonzepte und Messmethoden schwankt der genaue Anteil der benötigen Strom- und Wärmemengen mitunter erheblich [185, 599]. So lässt sich für den Betrieb der Rührwerke, Pumpen, Einbringtechnik und Blockheizkraftwerke insgesamt ein Eigenstrombedarf zwischen 1,7 und 23,6 % (Betreiberumfragung 2015 [599] im Mittel 7,6 %) der erzeugten Strommenge feststellen [151]. Zusätzlich wird für die Fermenterbeheizung eine Wärmemenge zwischen 5,5 und 52,6 % (Betreiberumfragung 2015 [599] im Mittel 27,2 %) der Abwärme benötigt [151, 599].

Die aktuellen Förderbedingungen führen somit bewusst zu einem erheblichen Rückgang im Anlagenzubau und lenken den Anwendungsbereich der Biogastechnologie gezielt auf eine dezentrale sowie flexible Stromerzeugung aus biogenen Rest- und Abfallstoffen. Der andauernde gesellschaftliche und politische Diskurs zeigt damit deutlich, dass eine dauerhafte Akzeptanz für einen Ausbau der Biogastechnologie nur unter Berücksichtigung der individuellen Potentiale der unterschiedlichen Substrate und Abfälle sowie der charakteristischen Vorteile ihrer energetischen Nutzung in einer Biogasanlage möglich ist.
Gewöhnlich werden landwirtschaftliche Biogasanlagen unter Berücksichtigung der saisonal schwankenden Substratverfügbarkeit bei nahezu gleichbleibender Raumbelastung und Verweilzeit hinsichtlich einer konstanten Biogasproduktion betrieben. Aktuelle Untersuchungen belegen, dass durch den herkömmlichen Betrieb das Potential und der mögliche Beitrag der Biogastechnologie im zukünftigen Energiesystem erheblich unterschätzt wird. So lassen sich Biogasanlagen bei entsprechender Anlagenkonfiguration und Prozessführung auch für die bedarfsgerechte Bereitstellung von positiver oder negativer Regelenergie verwenden [251, 284, 242, 402]. Weiterhin ist das verfügbare Potential und die verfahrenstechnische Umsetzung für eine effiziente Vergärung kommunaler und industrieller Abfälle [597, 201, 200] sowie die Nutzung alternativer Energiepflanzen [186] zu prüfen, welche – entgegen dem Einsatz von klassischen Futtermitteln wie Mais oder Getreide – durch eine eindeutigere bzw. alternativlose energetische Verwertung gekennzeichnet sind.
Um einen dynamischen aber sicheren Anlagenbetrieb bei stark schwankenden Substratqualitäten bzw. -quantitäten zu ermöglichen und die Biogastechnologie damit gezielt unter den vorhandenen Energieträgern platzieren zu können, werden sowohl aussagekräftige analytische Verfahren zur Substrat- und Prozesscharakterisierung als auch praxisnahe Methoden zur Effizienzbewertung, Prozessüberwachung und Regelung benötigt.

Modellierung von Biogasanlagen

Für eine realitätsnahe Anlagenplanung und optimale Prozessführung ist die Kenntnis über das Abbauverhalten der vielfältigen Substrate bei unterschiedlichen Prozessbedingungen von entscheidender Bedeutung. Dabei bietet die dynamische Modellierung von Biogasanlagen – gemeinsam mit den prozessbegleitenden Messwerten und Laboranalysen – eine belastbare Grundlage für die Abbildung oder Vorhersage der charakteristischen Kenngrößen und Prozessindikatoren. Grundsätzlich können die Simulationsergebnisse für eine

- realitätsnahe Anlagenauslegung und Effizienzbewertung der Gärstrecke
- detaillierte Zustandsanalyse und gezielte Prozessoptimierung
- modellbasierte Prozessregelung und Zustandsüberwachung in Echtzeit
- Planung oder den Ersatz kostenintensiver und aufwendiger Versuchsreihen
- Erforschung bio- bzw. physikochemischer Zusammenhänge und Funktionen

verwendet werden [siehe auch 348, 40]. Im Praxisbetrieb kann eine Modellrechnung somit lediglich als Entscheidungshilfe für den Anlagenfahrer dienen oder aber als Fundament für eine automatisierte Prozessführung und Zustandsüberwachung zur flexiblen bzw. bedarfsgerechten Biogaserzeugung eingesetzt werden. Entsprechend werden belastbare Modellansätze zur dynamischen Prozesssimulation von Biogasanlagen benötigt.

Ein dynamisches Modell ist eine vereinfachte Abbildung eines komplexen Systems und dient dazu, die charakteristischen Eigenschaften anhand mathematischer Funktionen zeitabhängig zu beschreiben [298, 169]. In Abhängigkeit von den verfügbaren Messdaten und vorhandenen Informationen über die physikalischen und biochemischen Prozesse der anaeroben Vergärung stehen der Modellierung dabei verschiedene Werkzeuge zur Verfügung, Abbildung 6.

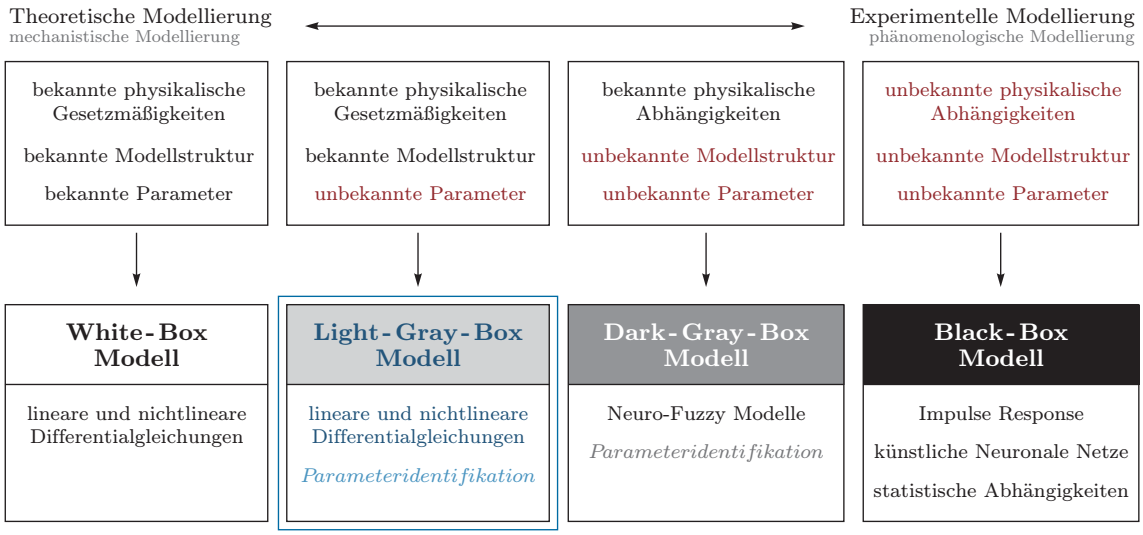


Abbildung 6: Allgemeine Modellierungsmöglichkeiten dynamischer Systeme [301]

So ist die Entwicklung mechanistischer *White-Box* Modelle für die Simulation des Biogasprozesses aufgrund der vielschichtigen und zum Teil unbekannten bzw. unscharfen Abhängigkeiten bis heute unmöglich. Als scheinbar logische Konsequenz wird der Biogasprozess häufig noch als *Black-Box* angesehen. Auch wenn sich beispielsweise mithilfe künstlicher neuronaler Netze grundsätzlich gute Simulationsergebnisse erzielen lassen [659, 286, 287, 289, 2, 657], ist die Anwendung rein experimenteller Modellierungsmethoden nur bedingt sinnvoll. So lassen sich empirische Erkenntnisse und physikalische Abhängigkeiten nur umständlich in die phänomenologischen Modelle integrieren. Zudem ist das Abbildungsverhalten allein vom Informationsgehalt der zur Modellbildung (Training bzw. Adaption) verwendeten Messdaten abhängig und folglich nur begrenzt auf andere Anlagen, Substrate oder Betriebszustände übertragbar [772]. Folglich bieten die unterschiedlichen Schattierungen der *Gray-Box* Modelle einen guten Kompromiss aus konkretem theoretischen Fachwissen und experimentellen Untersuchungsmöglichkeiten. Hingegen *Dark-Gray-Box* Modelle den Verlauf wichtiger Prozessgrößen anhand unscharfer linguistischer Aussagen [484, 538] oder adaptiver Neuro-Fuzzy Modelle [666, 465] ermöglichen, verwenden *Light-Gray-Box* Modelle lineare und nichtlineare Differentialgleichungen, welche durch geeignete Parameteridentifikationsverfahren an den jeweiligen Prozesszustand angepasst werden.

Seit Ende der 60er Jahren sind eine Vielzahl dynamischer Modelle zur Berechnung unterschiedlicher Kenngrößen der anaeroben Biogaserzeugung entwickelt worden, Abbildung 7. Die verschiedenen Modellansätze unterscheiden sich dabei stark in der Anzahl der modellierten Zustandsgrößen und Prozessstufen [216, 428]. Einfache Modelle sind mitunter stark an den jeweiligen Prozesszustand gebunden und lassen sich nur begrenzt auf abweichende Substrate oder Betriebsbedingungen übertragen. Komplexe Modelle – wie beispielsweise das *Anaerobic Digestion Model No. 1* (ADM1) [42] – sind häufig strukturell nicht identifizierbar [162] und können bis heute nicht automatisiert an Praxisanlagen eingesetzt werden, da gewöhnlich nur ein Bruchteil der für die Modellanpassung notwendigen Messdaten in der erforderlichen Quantität und Qualität vorhanden ist [741, 721].

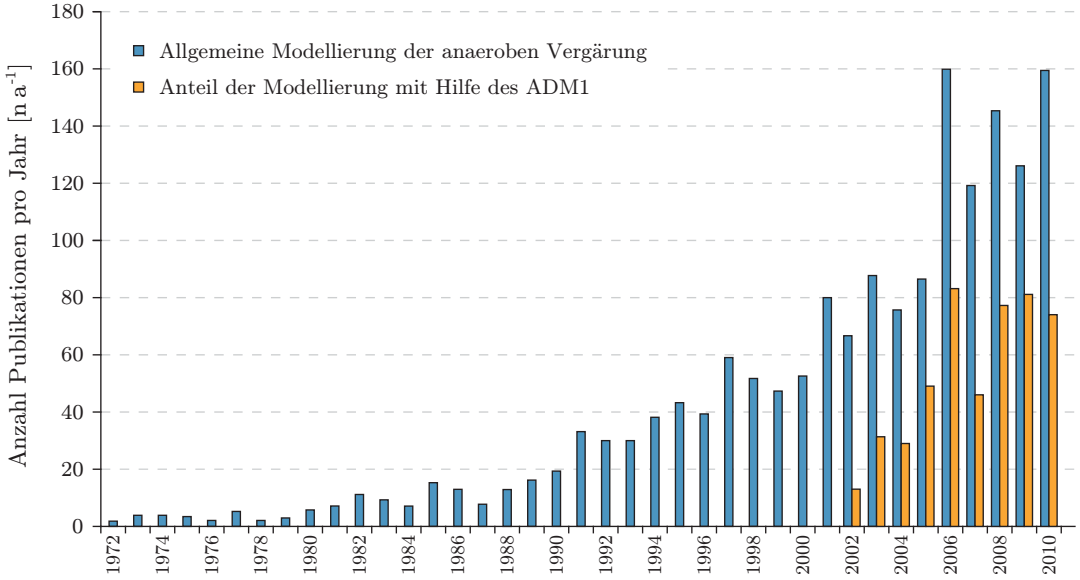


Abbildung 7: *Peer-Review* Publikationen zur Modellierung der anaeroben Vergärung [46, 41]

Obwohl bereits detailliertes Wissen und langjährige Erfahrung in der mathematischen Modellierung [428, 216, 41, 48] und Prozessüberwachung [309, 496] der anaeroben Fermentation existiert, lassen sich modellbasierte Zustandsbeobachter oder Regelungsverfahren aufgrund der komplexen Modellstrukturen und der individuellen Anpassung zur Parameteridentifikation oder Substratcharakterisierung nicht standardisiert an landwirtschaftlichen Biogasanlagen einsetzen. Aktuelle Untersuchungen zur Simulation der Vergärung typischer Energiepflanzen und Wirtschaftsdünger [612, 382, 352, 609, 398, 208] beschränken sich üblicherweise auf den wissenschaftlichen Einsatz des etablierten ADM1 und bieten für die robuste Anwendung im großtechnischen Anlagenbetrieb keine praxisnahen Handlungsansätze. Im Rahmen der Substrat- oder Effizienzbewertung ermöglichen einstufige Modellstrukturen und Bruttobilanzen die kinetische Auswertung von diskontinuierlichen Vergärungsversuchen [92, 165] oder eine allgemeine Massenbilanzierung im stationären Betriebszustand [371, 727]. Die spezialisierten Modellansätze lassen sich jedoch nicht für die Simulation dynamischer Prozesse nutzen. So fehlt bis heute eine vergleichende Auswertung bzw. Entwicklung geeigneter Modellstrukturen, um eine praxisnahe Prozesssimulation im großtechnischen Anlagenbetrieb bei einfacher Modellanpassung und hinreichend genauen Simulationsergebnissen zu ermöglichen.[5]

Zielstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die systematische Entwicklung vereinfachter Modellstrukturen für die dynamische Prozesssimulation von landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Um die vorhandenen stöchiometrischen, kinetischen und physikochemischen Grundlagen der verfahrenstechnischen Modelltheorie nutzen und weiterentwickeln zu können, fokussiert sich die Modellbildung auf den Einsatz gewöhnlicher Differenzialgleichungen bzw. sogenannter *Light-Gray-Box* Modelle, Abbildung 6.
Auf Basis einer umfassenden Literaturauswertung zur Entwicklung und Anwendung charakteristischer Prozessmodelle der Vergärung sollen geeignete Modellstrukturen für eine aussagekräftige Simulation von landwirtschaftlichen Biogasanlagen identifiziert werden. Mithilfe von Bruttobilanzen sind

[5] Grundsätzlich existieren in der Abwassertechnik unterschiedliche Praxismodelle und vereinfachte Simulationsverfahren, um die Prozesse der anaeroben Abwasserbehandlung automatisiert überwachen, steuern oder regeln zu können [38, 158, 157, 496]. Entsprechende Modelle lassen sich jedoch aufgrund der typischen Bezugseinheit des chemischen Sauerstoffbedarfs sowie der spezialisierten Modellstrukturen nur bedingt für die Simulation der Vergärung landwirtschaftlicher Substrate und Reststoffe nutzen (siehe Kapitel 2.2.1 und Kapitel 4.1.4).

die stöchiometrischen Abbauwege (Reaktionen) und vielfältigen Zwischenprodukte (Zustandsgrößen) der komplexen Simulationsmodelle hinsichtlich einer praxisnahen und robusten Anwendung im großtechnischen Anlagenbetrieb systematisch zu vereinfachen. Die entwickelten Modellansätze werden anhand repräsentativer Laborversuche zur Vergärung typischer Energiepflanzen, Wirtschaftsdünger und industrieller Abfallprodukte landwirtschaftlichen Ursprungs (Getreideschlempe) ausgewertet; die Modellanpassung (Parameteridentifikation) erfolgt sowohl auf Basis einer umfangreichen Monte-Carlo-Analyse im gesamten Wertebereich der einzelnen Parameter als auch mithilfe numerischer Optimierungsverfahren. In der Ergebnisdiskussion sind die stöchiometrischen Modelleigenschaften der implementierten Modellvarianten gezielt mit den etablierten Kennzahlen aus der Praxis- und Grundlagenliteratur zu vergleichen. Weiterhin werden die Simulationsergebnisse und identifizierten Modellparameter der vorliegenden Laborversuche detailliert ausgewertet. Die charakteristischen Unterschiede der einzelnen Modellvarianten und verwendeten Simulationsverfahren sind abschließend darzustellen.
Der allgemeine Aufbau und die thematischen Schwerpunkte der einzelnen Kapitel werden im Folgenden zusammenfassend erläutert:

Kapitel 1: Grundlagen
Das erste Kapitel umfasst die biochemischen Grundlagen der charakteristischen Prozessphasen und Einflussgrößen bei der Vergärung von Biomasse.

Kapitel 2: Modellbildung
Auf Basis der einschlägigen Methoden zur Modellierung von Biogasanlagen und einer umfangreichen Literaturauswertung der verfügbaren Reaktionsmodelle werden vereinfachte Modellstrukturen für die praxisnahe Prozesssimulation hergeleitet. Die einzelnen Entwicklungsschritte sowie die benötigten Modellparameter und die konkrete Implementierung der unterschiedlichen Modellstrukturen werden ausführlich dokumentiert.

Kapitel 3: Modellanwendung
Die experimentelle Datenbasis wird von den verfügbaren Methoden zur Substratcharakterisierung bis zum konkreten Aufbau der kontinuierlichen Laborversuche für die Prozesssimulation der Vergärung landwirtschaftlicher Substrate und Reststoffe beschrieben. Weiterhin werden die verwendeten Methoden zur numerischen Identifikation der kinetischen Modellparameter dargestellt.

Kapitel 4: Ergebnis und Diskussion
Für eine aussagekräftige Modellbewertung werden die strukturellen und stöchiometrischen Eigenschaften wie auch die konkreten Simulationsergebnisse und identifizierten Parameter der entwickelten Modellvarianten im Detail diskutiert. Der abschließende Modell- und Methodenvergleich beinhaltet die systematische Auswertung signifikanter Einflussfaktoren der verwendeten Modellierungs- und Simulationsverfahren.

Kapitel 5: Resümee
Im letzten Kapitel werden die Hauptaussagen und zentralen Forschungsergebnisse der Arbeit zusammengefasst sowie notwendiger Forschungsbedarf zur praxisnahen Prozesssimulation von Biogasanlagen definiert.

Kapitel 1

Grundlagen

1.1 Der anaerobe Abbauprozess

Während der anaeroben Vergärung zersetzen vielfältige Bakterien und Archaeen das organische Ausgangssubstrat vorwiegend zu Methan und Kohlenstoffdioxid [62, 221, 728, 618]. Im Allgemeinen wird der anaerobe Abbauprozess in vier charakteristische Teilschritte – Hydrolyse, Acetogenese, Acidogenese und Methanogenese – unterteilt, welche sich durch die jeweiligen Reaktionspfade und Stoffwechselprodukte der beteiligten Mikroorganismen unterscheiden, Abbildung 1.1. Dabei verlaufen die einzelnen Abbauschritte in einem einstufigen, kontinuierlichen Reaktor zeitgleich, sodass sich für

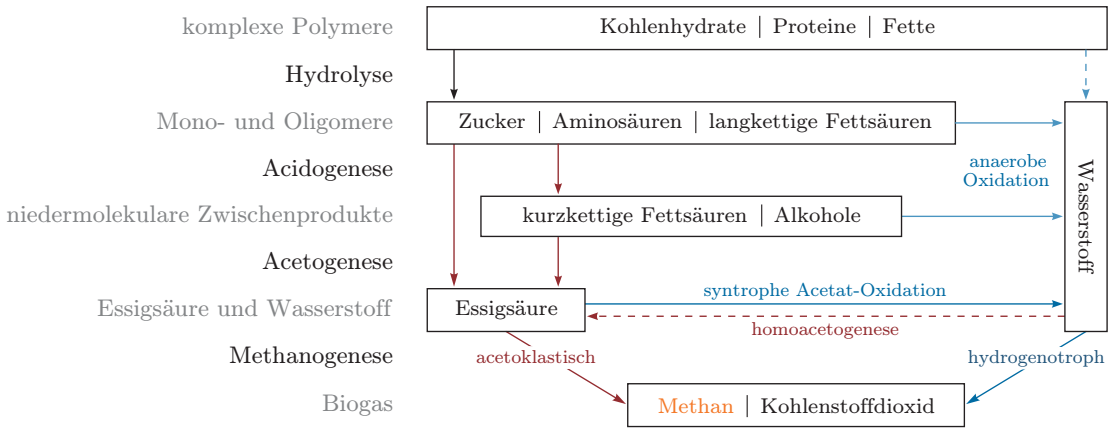


Abbildung 1.1: Charakteristische Abbauphasen der anaeroben Vergärung [248, 42, 607]

einen gemeinsamen und syntrophen Abbau der komplexen Substrate mitunter enge Grenzen und hohe Anforderungen an die konkreten Milieu- bzw. Betriebsbedingungen ergeben. Somit ist das detaillierte Verständnis über die Eigenschaften und Einflussgrößen der verschiedenen Abbauwege sowohl für die Prozessmodellierung als auch für eine gezielte Prozessoptimierung von entscheidender Bedeutung.

1.1.1 Hydrolyse

Während der Hydrolyse werden hochmolekulare organische Polymere wie Kohlenhydrate, Proteine oder Fette durch hydrolytische Bakterien in ihre niedermolekularen Bausteine zerlegt. Die Spaltung der strukturstärkenden Bindungen wird dabei durch extrazelluläre Enzyme (Hydrolasen) der beteiligten Mikroorganismen katalysiert. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung und Bioverfügbarkeit des jeweiligen Substrats entstehen während der Hydrolyse somit unterschiedliche Anteile an Zuckern, Aminosäuren, Glycerin und langkettigen Fettsäuren [586, 593].

Hydrolyse von Kohlenhydraten

Zu der Stoffgruppe der Kohlenhydrate gehören sowohl Einfachzucker (Monosaccharide) als auch komplexere Oligo- und Polysaccharide, welche überwiegend durch die Verkettung bzw. Polykondensation einfacher Monosaccharide gebildet werden [475]. Dabei bestehen die häufigsten natürlichen Kohlenhydrate aus langkettigen Polysacchariden wie Cellulose (Hemi- und Lignocellulose), Pektin und Stärke [215]. Diese werden dann während der Hydrolyse wieder in ihre monomeren Grundbausteine gespalten, Abbildung 1.2. So lassen sich einfache Disaccharide wie Saccharose oder Maltose

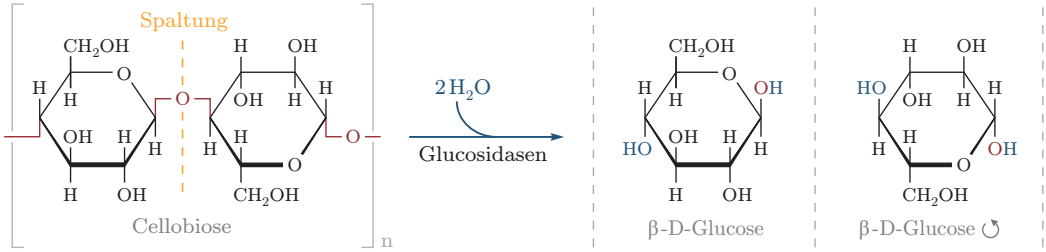


Abbildung 1.2: Hydrolyse von Kohlenhydraten (Cellobiose)

vergleichsweise schnell abbauen, hingegen die Hydrolyse von Cellulose oder Pektin entsprechend langsamer verläuft [62]. Komplexe lignocellulosehaltige Verbindungen lassen sich nur schwer und unvollständig hydrolysieren, da Lignin anaerob nicht gespalten werden kann [586].

Hydrolyse von Proteinen

Proteine sind langkettige Makromoleküle, welche durch die unterschiedliche Verknüpfung der 20 charakteristischen Aminosäuren gebildet werden. Dabei bestimmt die jeweilige Sequenz der Aminosäuren die Struktur und Eigenschaften des einzelnen Proteins [475]. Während der Hydrolyse werden Proteine

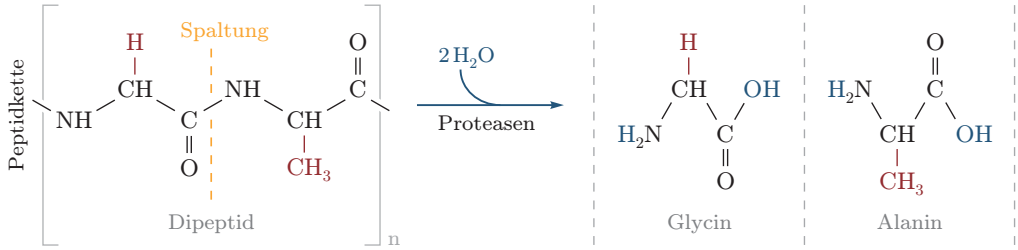


Abbildung 1.3: Hydrolyse von Proteinen (Dipeptid)

durch proteolytische Enzyme (Proteasen) wieder zu Polypeptiden und Aminosäuren gespalten [54], Abbildung 1.3. Durch ihren komplexen Aufbau lassen sich Proteine im Allgemeinen schlechter hydrolysieren als einfache Kohlenhydrate [270, 215]. Die tatsächliche Abbaugeschwindigkeit hängt jedoch stark von der jeweilige Struktur bzw. der Löslichkeit des Proteins sowie dem pH-Wert ab [216].

Hydrolyse von Fetten

Fette und Öle sind Ester des Alkohols Glycerin mit langkettigen Fettsäuren (Monocarbonsäuren). Dabei sind 98 % aller natürlichen Fette und Öle Gemische verschiedener Triglyceride, bei denen jede der drei Hydroxygruppen des Glycerins mit jeweils einer Fettsäure verestert ist [578, 475]. Während der Hydrolyse werden Fette enzymatisch durch Lipasen (Esterasen) wieder zu Glycerin und den einzelnen langkettigen Fettsäuren gespalten [523], Abbildung 1.4. So können Fette vollständig, allerdings nur langsam hydrolysiert werden [62].

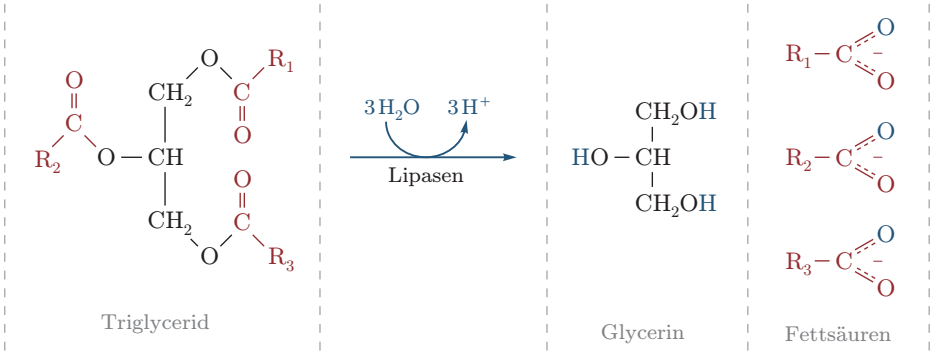


Abbildung 1.4: Hydrolyse von Fetten (Triglycerid) [54]

Die einzelnen Inhaltsstoffe der verwendeten Substrate bestimmen damit nicht nur die Verteilung der jeweiligen Zwischenprodukte, sondern auch die Geschwindigkeit der Hydrolyse. Gelöste organische Verbindungen, wie sie beispielsweise in kommunalem Klärschlamm, Schweine- oder Rindergülle vorhanden sind, können dabei direkt im weiterführenden Gärprozess verwertet werden, hingegen die Hydrolyse land- und abfallwirtschaftlicher Substrate mit komplexen, partikulären und nur schwer abbaubaren Inhaltsstoffen bzw. Gerüstsubstanzen häufig den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt im Gesamtprozess darstellt [504, 168, 688, 677]. Ferner hängt die Hydrolysegeschwindigkeit nicht nur von der Substratzusammensetzung ab, sondern auch von der Biomassekonzentration, welche zur Produktion der katalysierenden Enzyme proportional ist [239]. Das Forschungsgebiet zur Anwendung unterschiedlicher Aufschlussverfahren [265, 364, 108, 621] und die gezielte Zugabe hydrolytischer Enzyme [68, 353, 261, 522] soll in Zukunft auch den Einsatz bisher schwer fermentierbarer Substrate und Abfallstoffe ermöglichen.
Durch den hydrolytischen Aufschluss können die gelösten Zwischenprodukte nun über die Zellmembranen der Mikroorganismen aufgenommen werden und stehen somit dem intrazellulären Stoffwechsel und weiterem anaeroben Abbau zur Verfügung [523, 215].

1.1.2 Acidogenese

Während der Acidogenese werden die verfügbaren Hydrolyseprodukte von verschiedenen fermentativen Bakterien überwiegend zu kurzkettigen organischen Säuren, Wasserstoff, Kohlendioxid, Ethanol, Ammoniak und Schwefelwasserstoff vergoren. Der Abbau durch die Mikroorganismen erfolgt entlang vielfältiger Stoffwechselwege und wird dabei stark von den jeweiligen Milieubedingungen wie dem Wasserstoffpartialdruck oder der Temperatur beeinflusst [62, 586].

Acidogenese von Monosacchariden

Für die stöchiometrische Beschreibung der Acidogenese gelöster Kohlenhydrate (Monosaccharide) wird häufig Glucose als Referenzmolekül verwendet [43, 477, 321, 471]. Die für den anaeroben Abbau von Glucose benötigte Energie wird durch Substratphosphorylierung (Glycolyse) gewonnen. Durch die Oxidation des Substrats und Übertragung des abgespaltenden Elektrons H^+ auf das Trägermolekül NAD^+ kann dabei die zur Regeneration von ADP zu ATP erforderliche Energie erhalten werden [551]. So lässt sich der Katabolismus der Fermentation von Glucose zu Acetat, Propionat und Butyrat schematisch nachvollziehen, Abbildung 1.5.
Die Verteilung der Gärprodukte wird dabei unter anderem von dem Wasserstoffpartialdruck [477, 94, 672], pH-Wert [782, 190, 668] und der Temperatur [783] beeinflusst. Beispielsweise werden bei einem hohem Wasserstoffpartialdruck mehr Propion- und Buttersäure und folglich weniger Essigsäure,

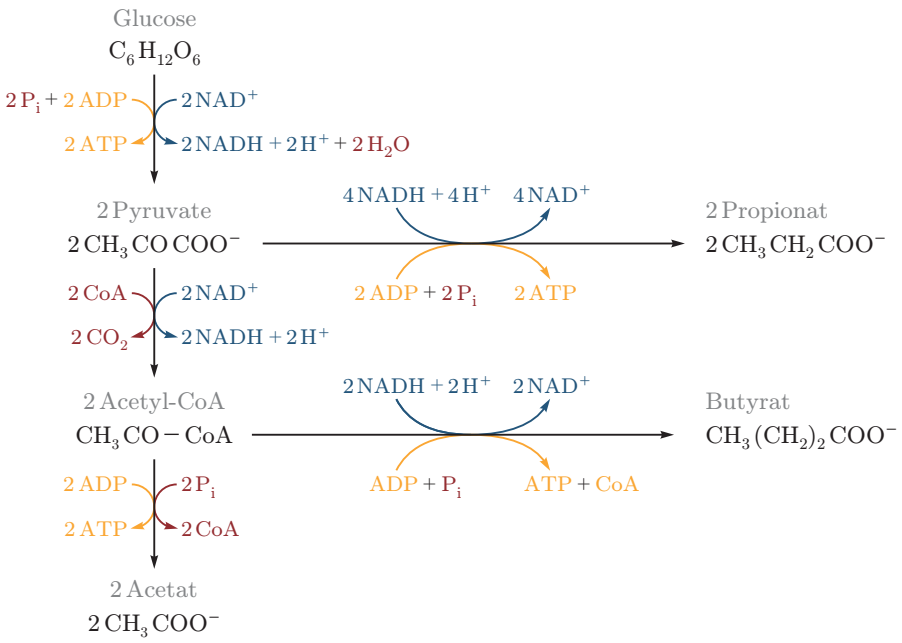


Abbildung 1.5: Fermentativer Abbau von Glucose [477, 551]

Wasserstoff und Kohlendioxid gebildet, als bei niedrigem Wasserstoffpartialdruck [586, 551, 461]. Zusätzlich zu den zuvor beschriebenen Abbauwegen existieren abweichende Reaktionspfade, welche zu weiteren Zwischenprodukten, wie Ethanol oder Milchsäure, führen, Tabelle 1.1.

Tabelle 1.1: Stöchiometrische Abbauwege bei der Fermentation von Glucose [42, 484]

Essigsäure	$C_6H_{12}O_6 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,CH_3\,COOH + 2\,CO_2 + 4\,H_2$
Propionsäure	$C_6H_{12}O_6 + 2\,H_2 \longrightarrow 2\,CH_3\,CH_2\,COOH + 2\,H_2O$
Essig- | Propionsäure	$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow CH_3\,CH_2\,COOH + CH_3\,COOH + CO_2 + H_2$
Buttersäure	$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow CH_3\,[CH_2]_2\,COOH + 2\,CO_2 + 2\,H_2$
Ethanol	$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2\,CH_3\,CH_2\,OH + 2\,CO_2$
Ethanol | Essigsäure	$C_6H_{12}O_6 + H_2O \longrightarrow CH_3\,CH_2\,OH + CH_3\,COOH + 2\,CO_2 + 2\,H_2$
Milchsäure	$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2\,CH_3\,CH\,OH\,COOH$
Milchsäure | Ethanol	$C_6H_{12}O_6 + H_2O \longrightarrow CH_3\,CH_2\,OH + CH_3\,CH\,OH\,COOH + CO_2$

Acidogenese von Aminosäuren

Der anaerobe Abbau von Aminosäuren erfolgt entweder paarweise, als *Stickland-Reaktion* [654] oder einzeln, durch die Dehydrierung einer Aminosäure mithilfe von externen Elektronenakzeptoren [548]. Da die gekoppelte *Stickland-Reaktion* allerdings schneller abläuft als die Oxidation einer einzelnen Aminosäure [35], wird dieser Abbauweg häufig als theoretische Grundlage bei der Modellierung der Acidogenese von Aminosäuren verwendet [42]. In Abhängigkeit von der Konzentration und Struktur der unterschiedlichen Aminosäuren können dabei verschiedene kurzkettige Fettsäuren, Kohlendioxid, Ammoniak, Wasserstoff und vereinzelt Schwefelwasserstoff gebildet werden [547]. Inwieweit sich dabei dennoch externe Elektronenakzeptoren (wasserstoffverwertende Bakterien) am Abbau einzelner Aminosäuren beteiligen, ist bisher noch unklar. [1]

[1] Hier widersprechen sich zwei Untersuchungen, welche entweder einen großen [548] oder einen geringen Einfluss [487] der wasserstoffverwertenden methanogenen Bakterien auf das Abbauverhalten der Aminosäuren belegen.

Die *Stickland-Reaktion* beschreibt eine Redoxreaktion, bei der die Oxidation einer Aminosäure an die Reduktion einer anderen Aminosäure gebunden ist, sodass die verschiedenen Aminosäuren sich entweder als Elektronendonatoren oder Elektronenakzeptoren an der Reaktion beteiligen [548]. In mehreren Reaktionsschritten werden die Aminosäuren somit durch Desaminierung und Decarboxylierung unter Energiegewinnung von ATP abgebaut, Abbildung 1.6. Dabei entsteht während der

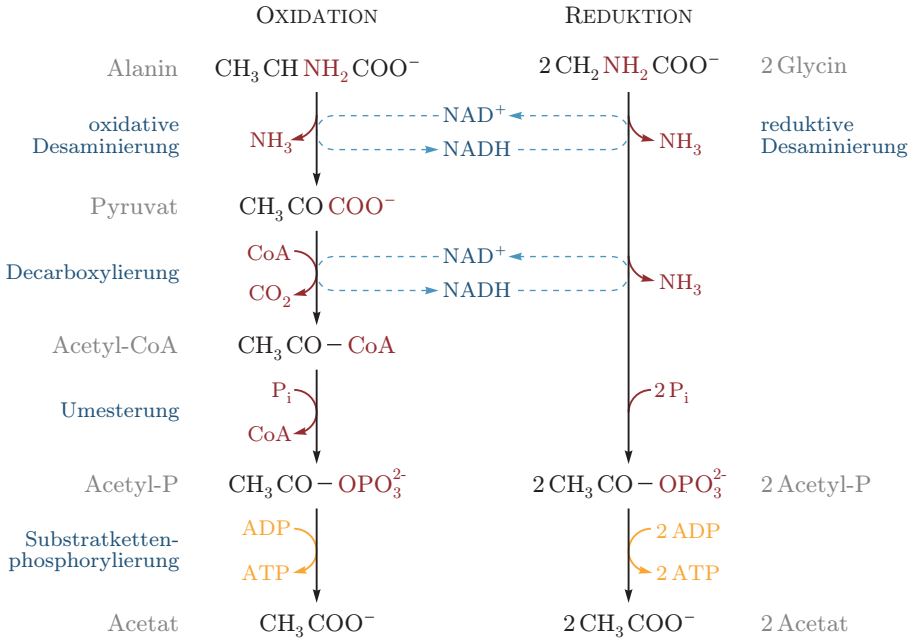


Abbildung 1.6: Gekoppelte *Stickland-Reaktion* von Alanin und Glycin [432]

Oxidation neben Kohlendioxid und Ammoniak immer auch eine Carbonsäure, welche ein Kohlenstoffatom weniger besitzt, als die ursprüngliche Aminosäure: Alanin → Acetat. Die wasserstoffverwertende Aminosäure wird üblicherweise zu Ammoniak und einer Carbonsäure gleicher Kettenlänge reduziert: Glycin → Acetat.

Acidogenese von langkettigen Fettsäuren

Langkettige Fettsäuren werden in Abhängigkeit von der Anzahl ihrer Kohlenstoffatome und der Lage bzw. Konfiguration ihrer möglichen Doppelbindungen nach dem Mechanismus der *β-Oxidation* abgebaut. So wird während der Acidogenese geradzahliger Fettsäuren überwiegend Essigsäure produziert, hingegen bei ungeradzahligen Fettsäuren zusätzlich Propionsäure entsteht [523, 461].
Um den mikrobiellen Abbau der reaktionsträgen Fettsäuren zu ermöglichen, werden die Fettsäuren mithilfe katalytischer Acyl-CoA-Synthetasen durch die Bildung einer energiereichen Thioesterbindung zwischen der Carboxylgruppe der Fettsäure und dem Coenzym A zu Acyl-CoA aktiviert. Während der eigentlichen *β-Oxidation* werden die aktivierten Fettsäuren dann durch Oxidation, Hydratation und Thiolyse (Abspaltung von Acetyl-CoA) pro Reaktionszyklus um zwei Kohlenstoffatome verkürzt, Abbildung 1.7. Um langkettige Fettsäure somit vollständig zu Essig- und Propionsäure abzubauen, muss dieser Zyklus häufig mehrmals durchlaufen werden [578, 126, 508].

1.1.3 Acetogenese

Die vielfältigen Stoffwechselprodukte der vorherigen Abbaustufen werden während der Acetogenese überwiegend zu Essigsäure (Acetat), Wasserstoff und Kohlendioxid (Hydrogencarbonat) abgebaut. Entsprechend der positiven freien Enthalpie $\Delta G^{\circ\prime}$ sind viele der säurebildenden Reaktionen unter

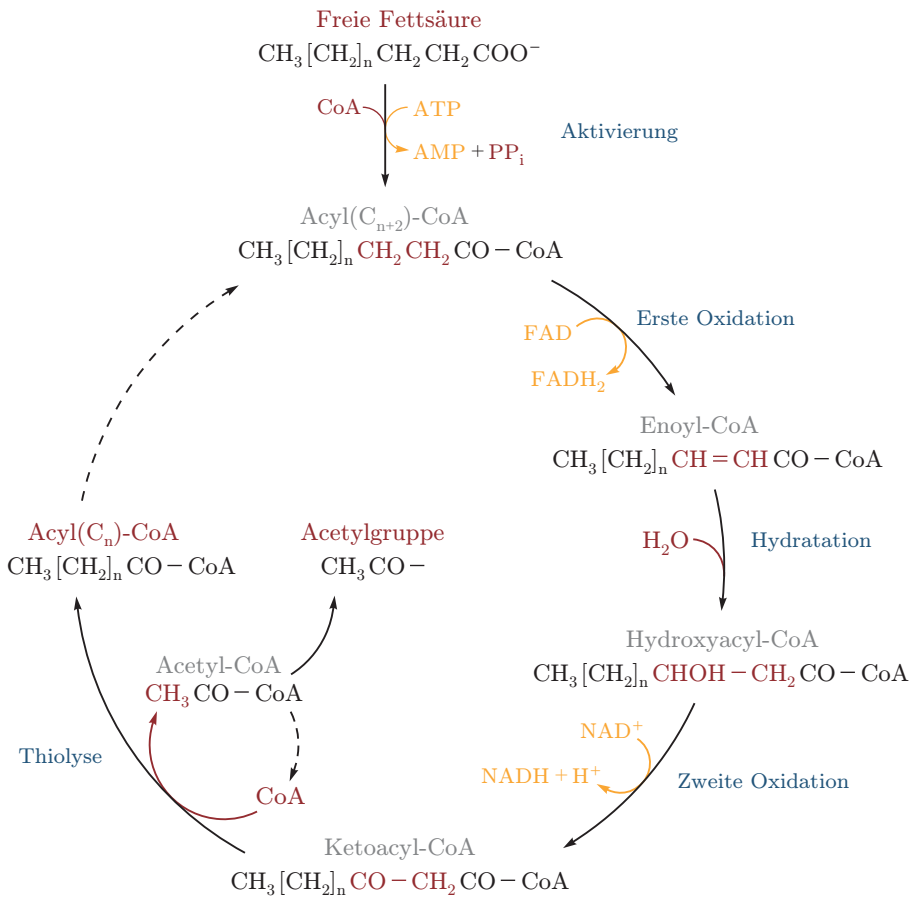


Abbildung 1.7: Zyklus der *β-Oxidation* langkettiger Fettsäuren [619, 483, 126]

Standardbedingungen endergon und verlaufen folglich nicht spontan, Tabelle 1.2. Damit sich der Gleichgewichtszustand verschiebt und die Reaktionen exergon werden, muss der entstehende Wasserstoff kontinuierlich verbraucht werden [608]. Die acetogenen Bakterien sind somit auf eine enge symbiotische Gemeinschaft mit den wasserstoffverwertenden Archaeen der Methanogenese angewiesen [96, 462, 755]. So kann beispielsweise der Wasserstoff, welcher bei der Oxidation von Buttersäure entsteht, direkt für die hydrogenotrophe Methanbildung verwendet werden, Abbildung 1.8. Um einen

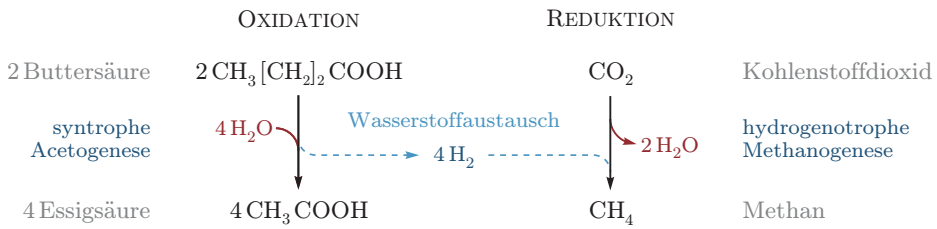


Abbildung 1.8: Syntrophe Oxidation der Buttersäure (Wasserstoffaustausch)

direkten Wasserstoffaustausch (*Interspecies Hydrogen Transfer*) zwischen den beteiligten Mikroorganismen zu ermöglichen, wird dabei neben einem geringen interbakteriellem Abstand [73] auch ein enger Bereich für den Wasserstoffpartialdruck [257] vorausgesetzt, um sowohl für die Säurebildung als auch für die wasserstoffverwertende Methanbildung thermodynamisch günstige Bedingungen zu schaffen, Abbildung 1.9.

Grundsätzlich stehen für den syntrophen Abbau verschiedene Reaktionspartner zur Verfügung, welche um den vorhandenen Wasserstoff konkurrieren, Tabelle 1.2. Während der Homoacetogenese [152, 497] kann der verfügbare Wasserstoff somit auch für die Reduktion von Kohlendioxid zu Essigsäure (Acetat) verwendet werden. Im Gesamtprozess ist diese Reaktion jedoch ein schwacher

Tabelle 1.2: Stöchiometrie und freie Enthalpie $\Delta G^{\circ\prime}$ der Acetogenese

Edukt	Reaktion	$\Delta G^{\circ\prime}$
Propionat	$CH_3CH_2COO^- + 3H_2O \longrightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + 3H_2$	76,5
Butyrat	$CH_3[CH_2]_2COO^- + 2H_2O \longrightarrow 2CH_3COO^- + H^+ + 2H_2$	48,3
Valeriat	$CH_3[CH_2]_3COO^- + 2H_2O \longrightarrow CH_3COO^- + CH_3CH_2COO^- + H^+ + 2H_2$	48,3
Capronat	$CH_3[CH_2]_4COO^- + 4H_2O \longrightarrow 3CH_3COO^- + 2H^+ + 4H_2$	97,7
Laktat	$CH_3CHOHCOO^- + 2H_2O \longrightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + H^+ + 2H_2$	-4,0
Ethanol	$CH_3CH_2OH + H_2O \longrightarrow CH_3COO^- + H^+ + 2H_2$	9,6
Glycerin	$C_3H_8O_3 + 2H_2O \longrightarrow CH_3COO^- + HCO_3^- + 2H^+ + 3H_2$	-73,1
Wasserstoffverwertende Reaktionen		
Hydrogenotrophe Methanbildung	$4H_2 + CO_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O$	-130,7
Homoacetogenese	$4H_2 + 2CO_2 \longrightarrow CH_3COO^- + H^+ + 2H_2O$	-94,9
Sulfatreduktion	$4H_2 + SO_4^{2-} + H^+ \longrightarrow HS^- + 4H_2O$	-152,1

Freie Enthalpie $\Delta G^{\circ\prime}$ bei Standardbedingungen (pH = 7 und T = 293 K) in kJ je Reaktion nach [672, 608, 385] mit $\Delta G^{\circ\prime} = \sum \Delta G_f^{\circ}(\text{Produkte}) - \sum \Delta G_f^{\circ}(\text{Edukte}) \pm n\,\Delta G_f^{\circ\prime}(H^+)$ | n = Anzahl der Protonen

Wasserstoffkonkurrent [134] und besitzt lediglich unter besonderen Umgebungsbedingungen einen Einfluss auf den Wasserstoffhaushalt. So haben beispielsweise die homoacetogenen Bakterien in saurem Milieu [531] und bei niedrigen Temperaturen [131] einen energetischen Vorteil gegenüber den hydrogenotrophen Methanbildnern, sodass ein Großteil des verfügbaren Wasserstoffs dann für die Acetatbildung verwendet wird. Auch die Reduktion von Sulfat zu Schwefelwasserstoff (Hydrogensulfid) kann zu einer Limitierung des verfügbaren Wasserstoffs führen. Unter Umständen steht den Methanbildnern somit weniger Substrat für ihren Stoffwechsel zur Verfügung, sodass gerade bei ho-

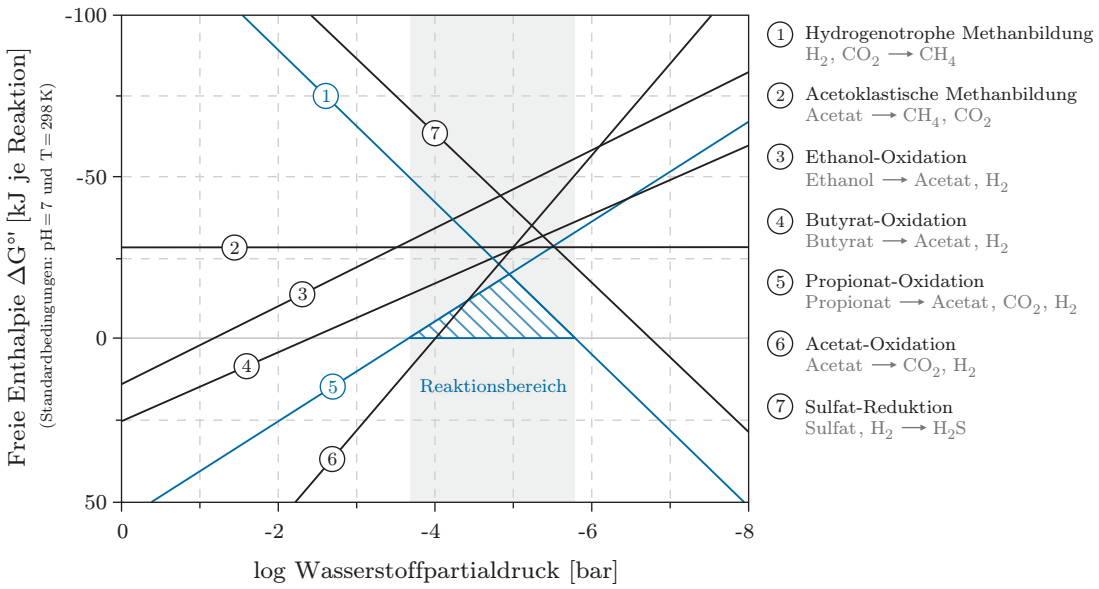


Abbildung 1.9: Einfluss des Wasserstoffpartialdruckes auf die freie Enthalpie $\Delta G^{\circ\prime}$ [601]

hen Sulfatkonzentrationen mit einer verringerten Biogasausbeute zu rechnen ist (siehe Kapitel 1.2.4). In welcher Weise der Wasserstoff letztendlich weiter verwendet wird, ist dabei stark von der vorhandenen Biozönose, den Substrateigenschaften und den jeweiligen Prozessbedingungen abhängig, sodass sich für den Praxisbetrieb nur bedingt allgemeingültige Aussagen ableiten lassen.

1.1.4 Methanogenese

Während der Methanogenese werden vor allem Essigsäure, Wasserstoff und Kohlendioxid von obligat anaeroben Bakterien zu Methan, Wasser und Kohlendioxid umgewandelt. Prinzipiell existieren hier vielfältige Bildungsmöglichkeiten, sodass Methan auch durch die Reduktion von Kohlenstoffdioxid mit Formiat oder durch die Disproportionierung von Methanol bzw. verschiedener Methylamine gebildet werden kann [127]. Gewöhnlich entsteht Methan jedoch vor allem über die acetoklastische und hydrogenotrophe Methanogenese, Tabelle 1.3.

Tabelle 1.3: Stöchiometrie und freie Enthalpie $\Delta G^{\circ\prime}$ der Methanogenese

Edukt	Reaktion	$\Delta G^{\circ\prime}$
Acetat	$CH_3COO^- + H_2O \longrightarrow CH_4 + HCO_3^-$	-31,0
Wasserstoff	$4H_2 + HCO_3^- + H^+ \longrightarrow CH_4 + 3H_2O$	-135,5
Formiat	$HCOO^- + H^+ + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O$	-134,2
Methanol	$CH_3OH + H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$	-112,5
Acetatverwertende Reaktion		
Acetat-Oxidation	$CH_3COO^- + 4H_2O \longrightarrow 2HCO_3^- + 4H_2 + H^+$	104,5

Freie Enthalpie $\Delta G^{\circ\prime}$ bei Standardbedingungen (pH = 7 und T = 293 K) in kJ je Reaktion nach [672, 445] mit $\Delta G^{\circ\prime} = \sum \Delta G_f^{\circ}(\text{Produkte}) - \sum \Delta G_f^{\circ}(\text{Edukte}) \pm n\,\Delta G_f^{\circ\prime}(H^+)$ | n = Anzahl der Protonen

In natürlicher Umgebung wird dabei ein Großteil des Methans direkt über die Spaltung von Essigsäure gewonnen [395, 196]. So können sich die acetoklastischen Methanbildner bei langen Verweilzeiten und geringen Acetatkonzentrationen, trotz ihrer geringeren Wachstumsraten, durch die starke Affinität zu Acetat gegenüber den hydrogenothrophen Methanbildnern behaupten [308]. Dies entspricht auch den üblichen Literaturangaben zur Methanogenese der Klärschlammvergärung. Hier werden im Allgemeinen 70 % des gebildeten Methans über die Spaltung von Essigsäure und lediglich 30 % über die Reduktion von Kohlendioxid durch Wasserstoff gebildet [248, 638, 307].
Unter bestimmten Milieubedingungen kann die verfügbare Essigsäure jedoch auch über die Acetat-Oxidation zu Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid (Hydrogencarbonat) abgebaut werden, Tabelle 1.3. Bei hohen Säurekonzentrationen [255, 628] oder starker Ammoniakbelastung [325, 732, 628, 616] wird die Aktivität der empfindlichen acetoklastischen Methanbildner stark gehemmt, sodass der anaerobe Abbau zwangsläufig über die synthrophe Acetat-Oxidation und hydrogenotrophe Methanbildung erfolgt. Hohe Temperaturen verschaffen wiederum der Acetat-Oxidation lediglich bei geringen Säurekonzentrationen einen Vorteil gegenüber der direkten acetoklastischen Methanogenese [7, 778]. Aufgrund der vielschichtigen Abhängigkeiten und der aufwändigen analytischen Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der einzelnen Abbauwege ist es bisher nicht möglich, konkrete Anhaltswerte und allgemeingültige Aussagen für den Praxisbetrieb abzuleiten. Aktuelle Untersuchungen zeigen dennoch deutlich, dass sich bei der Vergärung nachwachsender Rohstoffe, bei hoher Raumbelastung und niedrigen Verweilzeiten, der Abbauweg der Essigsäure über die Acetat-Oxidation erheblich in Richtung der hydrogenotrophen Methanbildung verschiebt [50, 349, 350, 552, 142, 386, 365, 603, 494].

1.2 Mikrobiologische Einflussfaktoren

Um die jeweiligen Reaktionspfade und Produkte der einzelnen Abbaustufen genau bewerten, optimieren oder modellieren zu können, ist das Verständnis über die Zusammensetzungen und Einflussgrößen der mikrobiellen Gemeinschaft von entscheidender Bedeutung [749]. Grundsätzlich existiert eine Vielzahl an Veröffentlichungen, welche die physiologischen Zusammenhänge (Stoffwechsel) und phylogenetische Verwandtschaftsbeziehungen (Taxonomie) der mikrobiellen Gemeinschaft in einer

Abbaustufen	Domäne	Stamm	Klasse | Ordnung
komplexe Polymere	Bacteria	Firmicutes	Clostridia Bacilli Erysipelotrichi
Hydrolyse			
Mono- und Oligomere		Proteobacteria	Alphaproteobacteria Deltaproteobacteria Gammaproteobacteria
Acidogenese		Bacteroidetes	Bacteroidia
Fettsäuren und Alkohole		Actinobacteria	Actinobacteria
Acetogenese		Spirochaetes	Spirochaetes
		Thermotogae	Thermotogae
Essigsäure und Wasserstoff	Archaea	Euryarchaeota	Methanomicrobia Methanosarcinales, Methanomicrobiales
Methanogenese			Methanobacteria Methanobacteriales, Methanococcales
Biogas			

Häufig bestimmte Klassen nach [26, 53, 232, 349, 365, 367, 415, 51, 603, 610, 647, 730, 734, 749, 786]

Abbildung 1.10: Taxonomische Einteilung bekannter Mikroorganismen der anaeroben Vergärung

Biogasanlage beschreiben, sodass unter Berücksichtigung der individuellen Prozessbedingungen bereits vielfältige Arten unterschiedlicher Mikroorganismen bekannt geworden sind, Abbildung 1.10. Gemäß der phylogenetischen Einteilung aller lebenden Organismen lässt sich die gesamte Biozönose somit in fermentative Bakterien und methanbildende Archaeen unterteilen.

Fermentative Bakteria

Für die einzelnen Abbauprozesse der Hydrolyse, Acidogenese und Acetogenese sind vielfältige Vertreter fakultativ oder obligat anaerober Bakterien verantwortlich [610, 221]. Häufig lassen sich einzelne Arten der Stämme *Firmicutes*, *Proteobacteria* oder *Bacteroidetes* nachweisen, Abbildung 1.10. Dabei ermöglichen unterschiedliche Vertreter aus der Klasse der *Clostridien* die Hydrolyse cellulosehaltiger Substrate und beinhalten zudem häufig einen Großteil der vorhandenen Bakterienarten [749, 610, 349, 367, 365].

Methanogene Archaea

Methanbildende Mikroorganismen sind obligat anaerobe Archaeen *(Euryarchaeota)* und können kohlenstoff-, methyl- oder acetatbasierte Substrate zu Kohlendioxid und Methan abbauen [432]. Im Vergleich zu den fermentativen Bakterien lässt sich für die Gruppe der stark spezialisierten Methanbildner häufig nur eine begrenzte Artenvielfalt nachweisen [111, 349, 552, 610, 53, 603]. So stammen die bekannten methanogenen Archaeen überwiegend aus der Klasse der *Methanomicrobia* und *Methanobacteria* [734], Abbildung 1.10. Dabei belegen unterschiedliche Studien einen dominierenden Anteil der Gattung *Methanoculleus (Methanomicrobia Methanomicriobales)* innerhalb der methanogenen Gemeinschaft großtechnischer Biogasanlagen [494, 367, 415, 53, 749, 365].

Unabhängig von dem individuellen Nachweis einzelner Organismen sind bis heute ein Großteil der vielfältigen Arten und funktionalen Zusammenhänge der beteiligten Mikroorganismen im Gesamtprozess immer noch unbekannt und lassen sich häufig keiner bekannten taxonomischen Gruppe zuordnen [349, 610, 26, 647, 365, 552, 415].
In Abhängigkeit von den jeweiligen Modell- bzw. Komplexsubstraten und den spezifischen Betriebsbedingungen schwankt der durchschnittliche Anteil der beiden Domänen zwischen 15 - 30 % Bakterien und 85 - 70 % Archaeen [26, 749, 604]. Da sich allerdings die Zusammensetzung der komplexen Biozönose auch im dynamischen Prozessverlauf kontinuierlich verändert [195, 142, 386, 647, 603], ist es nur begrenzt möglich, die individuellen Erkenntnisse mikrobiologischer Untersuchungen auf den Praxisbetrieb in landwirtschaftlichen oder industriellen Biogasanlagen zu übertragen. Dennoch lassen sich, unabhängig von der detaillierten Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft, die prozessspezifischen Kenngrößen und grundlegenden Abhängigkeiten des Biogasprozesses diskutieren und im Rahmen einer praxisnahen Modellierung – soweit wie möglich – sinnvoll nutzen.

1.2.1 Nährstoffversorgung

Wie jedes Lebewesen sind auch aerobe und anaerobe Mikroorganismen auf eine ausreichende und vielfältige Versorgung von unterschiedlichen Nährstoffen angewiesen [94]. Die jeweilige Konzentration und Bioverfügbarkeit der benötigten Nährstoffe hat somit auch im Biogasprozess einen großen Einfluss auf das Abbauverhalten der beteiligten Bakterien und Archaeen. So führt ein Nährstoffmangel üblicherweise zu verringertem mikrobiellen Wachstum, niedrigen Biogasraten und hohen Säurekonzentrationen und ist damit – neben anderen Einflussgrößen – häufig die erste Ursache für einen gehemmten und instabilen Prozess [143, 694, 595, 388]. Gerade bei der Monovergärung von Energiepflanzen wie Mais oder Getreide wurde häufig eine sehr einseitige Verteilung der Nährstoffe festgestellt [1, 533], sodass die Zugabe von nährstoffhaltigen Kosubstraten oder ergänzenden Spurenelementlösungen zu empfehlen ist, um eine ausgeglichene Konzentration der einzelnen Nährstoffe und somit einen stabilen Abbauprozess zu gewährleisten [605, 773].

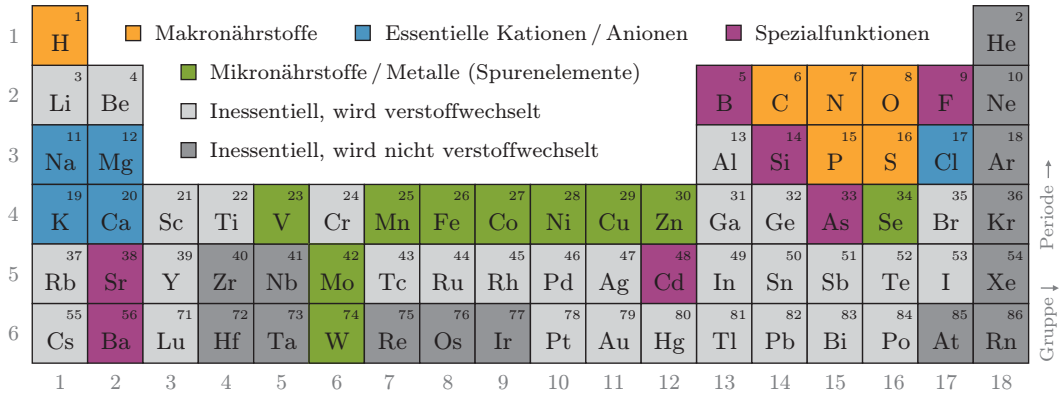


Abbildung 1.11: Klassifizierung der elementaren Nährstoffe im Periodensystem [700, 432]

Die verschiedenen Nährstoffe werden unter Berücksichtigung ihrer benötigten Konzentration und elementaren Bedeutung für die Mikroorganismen in Makro- und Mikronährstoffe unterteilt, Abbildung 1.11. Nährstoffe, welche in größeren Mengen benötigt werden, werden als Makronährstoffe bezeichnet, hingegen Elemente, welche nur in geringen Konzentrationen erforderlich sind, als Mikronährstoffe bzw. Spurenelemente gekennzeichnet werden [432].

Makronährstoffe und essentielle Kationen / Anionen

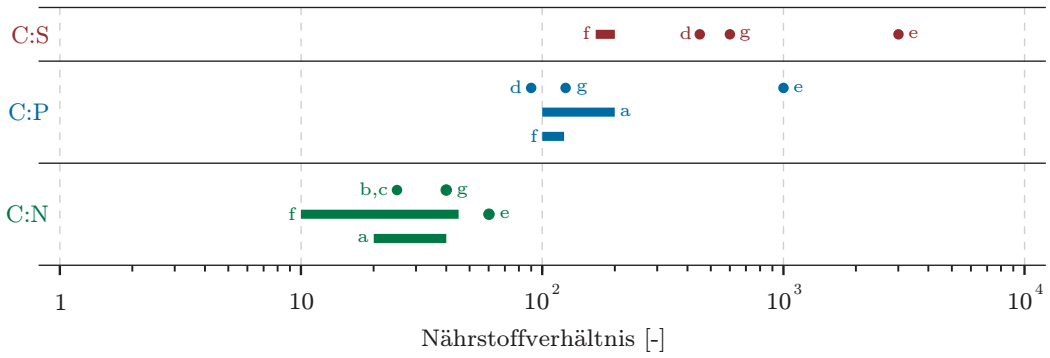
Die verschiedenen Makronährstoffe und Ionen sind für die Mikroorganismen von entscheidender Bedeutung. Sie sind an der Synthese der Energieträger ATP / NADP, sowie wichtiger Enzyme beteiligt und bilden den wesentlichen Bestandteil des Zellmaterials, Tabelle 1.4. Da aufgrund der geringen Wachstumsraten während der Vergärung jedoch nur wenig Biomasse gebildet wird, ist auch der Bedarf an Makronährstoffen vergleichsweise gering und wird häufig schon ausreichend durch das zugeführte Substrat gedeckt [722, 62]. Dennoch kann beispielsweise bei der einseitigen Monovergärung

Tabelle 1.4: Bedeutung der Makronährstoffe in der anaeroben Vergärung

Makroelemente	
C	· wesentlicher Bestandteil des Zellmaterials [a,b,c] · Hauptenergiequelle der Mikroorganismen [b,c]
N	· Bestandteil vieler Proteine, Nukleinsäuren und Enzyme [b,c,d]
P	· Synthese der Energieträger ATP und NADP [c,d] · Bestandteil vieler Nukleinsäuren, Phospholipide und Enzyme [a,b,c]
S	· Bestandteil der Aminosäuren Cystein und Methionin [a,d] · Cofaktor und Bestandteil vieler Enzyme [a,b,c]
Kationen und Anionen	
K	· unterstützt den Nährstofftransport und Energiehaushalt [b,c] · wichtiges anorganisches Kation [a,b,c]
Ca	· Bestandteil von Exoenzymen (Amylasen und Proteasen) [a]
Mg	· Cofaktor und Aktivator vieler Enzyme [a,c] · Bestandteil von Ribosomen, Membranen und Zellwänden [a]
Na	· Bildung von ATP (Natrium-Kalium-Pumpe) [c,d] · Nährstofftransport innerhalb der Zelle [a,c]
Cl	· wichtiges anorganisches Anion [a]

[a] Gottschalk [236] [b] Kayhanian und Rich [333] [c] Takashima et al. [664] [d] Vintiloiu et al. [694]

von Futterrüben auch ein Nährstoffmangel von Phosphor und Schwefel die Prozessstabilität und Gasproduktion stark beeinflussen [605]. Dabei existieren nur vereinzelt konkrete Untersuchungen zur optimalen Verteilung der Makronährstoffe im zugeführten Substrat, welche sich zudem mitunter stark voneinander unterscheiden, Abbildung 1.12. Grundsätzlich sollte ein ausgewogenes Nährstoffverhältnis von ungefähr C : N : P : S = 3000 : 50 : 3 : 1 [602] bis 600 : 15 : 5 : 1 [722] eingehalten werden.



[a] Bauer et al. [51] [b] Gerardi [221] [c] Hills [277] [d] Kaiser et al. [316]
[e] Scherer [602] [f] Weiland [720] [g] Weiland [722]

Abbildung 1.12: Richtwerte für das optimale Verhältnis der Makronährstoffe (Substrat)

Mikronährstoffe (Spurenelemente)

Viele Mikronährstoffe sind am Aufbau und an der Aktivierung wichtiger Cofaktoren und Enzyme der Mikroorganismen beteiligt [102, 236, 516, 664, 767]. Zudem dienen bestimmte Metalle, wie Eisen oder Mangan, als Elektronenakzeptoren in Redoxreaktionen oder vermindern durch die Ausfällung von Sulfiden deren Hemmwirkung auf den anaeroben Abbauprozess [516, 333, 756]. Auch wenn die einzelnen Elemente dabei nur in geringen Mengen benötigt werden, fördern sie entscheidend den Stoffwechsel der mikrobiellen Gemeinschaft und besitzen somit auch einen großen Einfluss auf den Biogasprozess.
Vergleichende Untersuchungen an unterschiedlichen Biogasanlagen belegen, dass sich die Nährstoffkonzentrationen in Abhängigkeit von den jeweiligen Prozessbedingungen und verwendeten Substraten stark unterscheiden [694, 595, 393, 412]. Grundsätzlich ist bei der Vergärung von komplexen Reststoffen wie Essensabfällen, Schweine- oder Rindergülle mit höheren Nährstoffgehalten zu rechnen, als bei der Monovergärung von beispielsweise Mais-, Gras- oder Rübensilage [393, 595, 280].
So wurde häufig ein Spurenelementmangel der Elemente Eisen, Nickel, Cobalt, Molybdän, Selen oder Wolfram festgestellt, sodass erst die gezielte Zugabe der benötigten Nährstoffe wieder zu einem stabilen Anlagenbetrieb mit hoher Gasbildungsrate und niedrigen Säurekonzentrationen geführt hat [183, 34, 533, 694, 418, 304, 780, 388]. Dabei kann eine überhöhte und somit unnötige Zugabe von Spurenelementen in einen Prozess, der ohnehin schon eine hohe Konzentrationen an Nährstoffen besitzt, zu einer Verringerung der Wachstumsrate bis hin zur Hemmung der beteiligten Mikroorganismen führen [183, 418, 194], Abbildung 1.13. Anhand einer Spurenelementanalyse des Gärmediums sollte somit, beispielsweise nach der Methode von Oechsner et al. [512], die jeweils erforderliche Menge der benötigten Spurenelemente ermittelt werden.

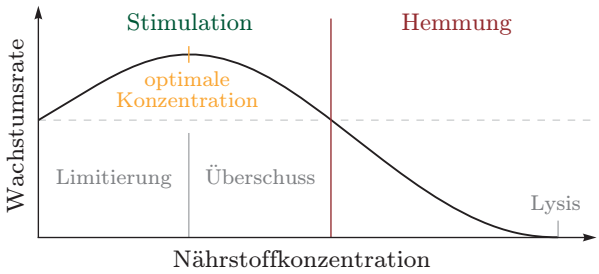
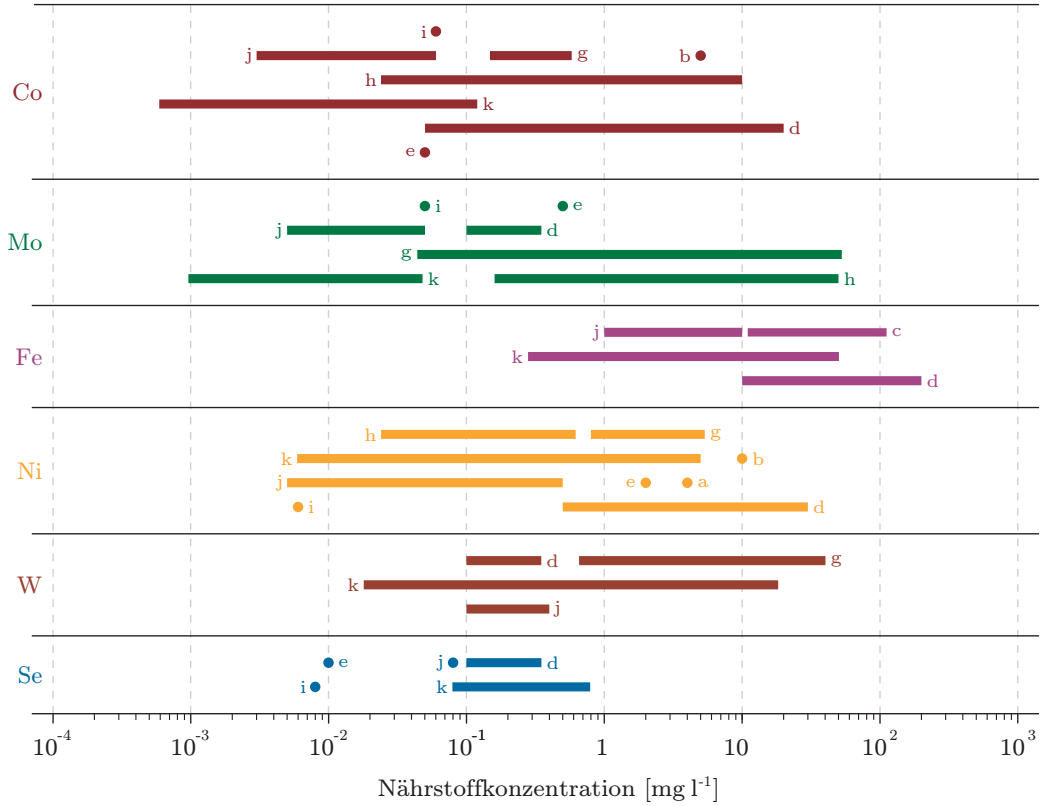


Abbildung 1.13: Nährstoffeinfluss auf die mikrobielle Wachstumsrate [454, 516]

Da allerdings trotz der vielfältigen Untersuchungen zur Nährstoffversorgung im anaeroben Biogasprozess immer noch unklar ist, welchen genauen Einfluss einzelne Spurenelemente bzw. komplexe Spurenelementmischungen auf die Aktivität und den Stoffwechsel der Mikroorganismen haben, existieren bis heute immer noch viele verschiedene Meinungen zur genauen Bedeutung und optimalen Dosierung zusätzlicher Additive bei der Vergärung üblicher Substrate, Abbildung 1.14. Für die meisten Mikronährstoffe lässt sich somit lediglich ein sinnvoller Konzentrationsbereich zwischen 0,01 und 10 $mg\,l^{-1}$ definieren. Dabei wird Eisen offensichtlich in größeren Mengen (bis 200 $mg\,l^{-1}$) benötigt, als andere Spurenelemente [432].
Bis heute lassen sich keine allgemeingültigen Aussagen über die komplexen synergistischen und antagonistischen Effekte der unterschiedlichen Nährstoffe auf die artenreiche mikrobielle Gemeinschaft der anaeroben Vergärung treffen [118]. So kann die ideale Spurenelementlösungen einer bestimmten Reinkultur eine andere Spezies stark hemmen [516]. In manchen Fällen hat die gezielte Zugabe eines einzelnen Nährstoffes eine erhöhte Gasausbeute verursacht, hingegen die Zugabe einer Komplexlösung keine Verbesserung hervorrief [780]. Andere Untersuchungen zeigen, dass gerade eine



[a] Altas [14] [b] Gikas [226] [c] Hoban und Berg [282] [d] Kloss [351] in Schattauer et al. [595]
[e] Lebuhn und Gronauer [387] [f] Lin und Shei [411] [g] Lo et al. [418] [h] Pobeheim et al. [533]
[i] Sahm [586] [j] Seyfried und Bode [625] [k] Takashima et al. [664] [l] Yue et al. [763]

Abbildung 1.14: Richtwerte für optimale Nährstoffkonzentrationen (Gärmedium)

vielfältige Verteilung und Kombination verschiedener Nährstoffe (Spurenelementmischung) aufgrund positiver Synergieeffekte eine bessere Wirkung auf den Biogasprozess besitzt, als die Zugabe einzelner Elemente [183, 694].

Die Zugabe von Spurenelementen hat einen signifikanten Einfluss auf die Zusammensetzung der methanogenen Archaeen, welche empfindlicher auf einen Nährstoffmangel reagieren, als fermentative Bakterien [192]. Beispielsweise wurde nach der Zugabe von Eisen, Kupfer und Nickel eine erhöhte Konzentration der acetoklastischen Methanbildner gemessen, sodass eine Hemmung dieser Spezies unter Umständen auch auf eine nährstoffbedingte Wachstumsbegrenzung zurückzuführen ist [329].

Unabhängig von der Gesamtkonzentration beeinflusst die Bioverfügbarkeit der jeweiligen Spurenelemente die Nährstoffversorgung der Mikroorganismen und damit auch den eigentlichen Effekt der Nährstoffe auf den Biogasprozess [693, 516, 780]. Grundsätzlich gelangen Spurenelemente und andere Schwermetalle durch das zugegebene Substrat, Materialabrieb oder explizit durch Prozessadditive in gebundener und biologisch häufig nicht verfügbarer Form in den Fermenter, Abbildung 1.15. Diese werden erst durch den biochemischen Aufschluss gelöst, um dann von den beteiligten Mikroorganismen aufgenommen und gebunden werden zu können [51]. Dabei wird die Bioverfügbarkeit der Nährstoffe durch die jeweiligen Umgebungsbedingungen, wie dem pH-Wert oder Redoxpotential und der Ausfällung oder Chelation der Metallionen, beeinflusst [105, 516]. So fördert ein hoher pH-Wert in Gegenwart von freiem Phosphat, Sulfid oder Carbonat die Bildung von schwer löslichen Verbindungen, welche lediglich über die Ausschleusung von Komplexbildnern wieder verfügbar gemacht werden können [51]. Zudem hat die Rezirkulation häufig einen positiven Effekt auf den Nährstoffhaushalt, da einzelne Spurenelemente somit länger im Prozess verweilen [304].

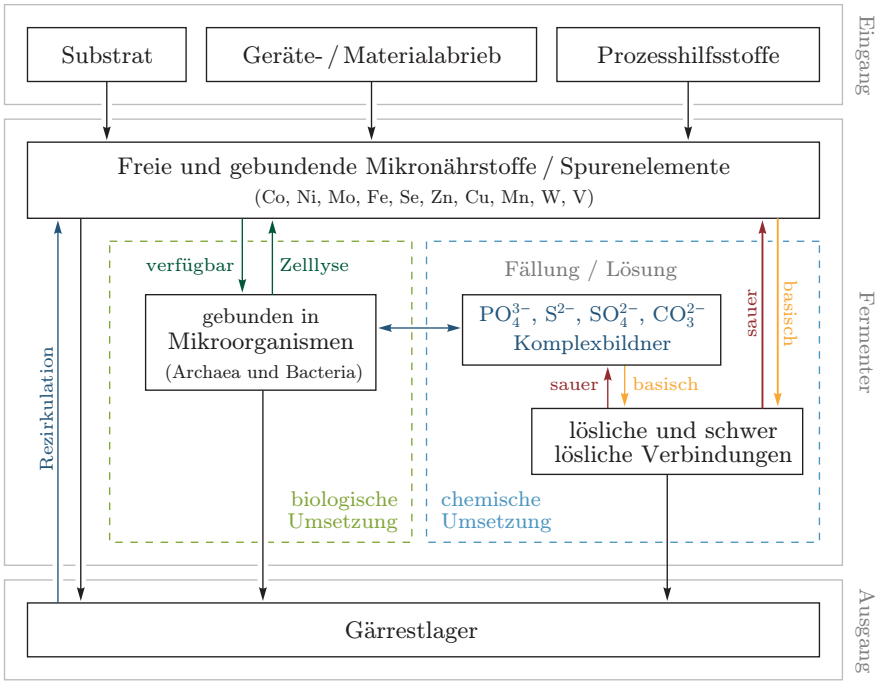


Abbildung 1.15: Versorgung und Verfügbarkeit von Mikronährstoffen in Biogasanlagen [51]

Sowohl die hohe Varianz der Nährstoffkonzentrationen verschiedener Fermenterproben als auch die unterschiedlichen Richtwerte für eine optimale Nährstoffverteilung (Abbildung 1.14) spiegeln die starken Unterschiede des Prozesszustands der untersuchten Systeme wider. Auch wenn immer wieder der positive Einfluss von verschiedenen Additiven auf die Vergärung und Aktivität der methanogenen Mikroorganismen betont wird, unterscheiden sich die jeweiligen Effekte in Abhängigkeit von den verwendeten Substraten, Inokula und Betriebsbedingungen mitunter sehr stark. Da sich die Konzentration und Verfügbarkeit somit auch während des Betriebs verändert, lassen sich keine allgemeingültigen Handlungsempfehlungen oder „Wundermittel" entwickeln, sondern ist vielmehr im jeweiligen Bedarfsfall anhand des konkreten Prozesszustands und Anlagenkonzepts zu entscheiden, ob und wie zusätzliche Nährstoffe – entweder in Form von Spurenelementmischungen oder durch die Zugabe nährstoffhaltiger Kosubstrate – bereitgestellt werden müssen [143].

1.2.2 Temperatur

Neben der Nährstoffversorgung ist die Temperatur eine der wichtigsten Einflussgrößen für das Wachstum und die Aktivität der beteiligten Mikroorganismen. Grundsätzlich laufen die chemischen und enzymatischen Reaktionen innerhalb der Zelle bei steigender Temperatur mit höheren Geschwindigkeiten ab, sodass sich das Wachstum und die metabolischen Vorgänge der Spezies bis zu einer maximalen Wachstumsrate stetig erhöhen [432]. Oberhalb dieser Temperatur können bestimmte Proteine irreversibel denaturieren und so die Zellfunktion bis zum endgültigen thermischen Zerfall stark einschränken, Abbildung 1.16. Grundsätzlich erfolgt somit auch der anaerobe Abbau bei höheren Temperaturen mit schnelleren Wachstumsraten und folglich höheren Gasbildungsraten bei kürzeren Verweilzeiten. Dabei lassen sich die meisten Biogasanlagen in Abhängigkeit von der jeweiligen Betriebstemperatur in psychrophile, mesophile und thermophile Vergärungsstufen unterteilen.

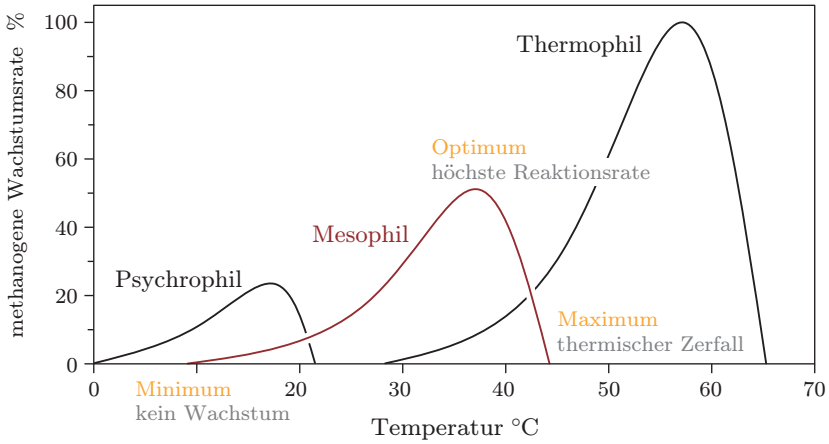


Abbildung 1.16: Einfluss der Temperatur auf die methanogene Wachstumsrate [432, 409]

Psychrophile Vergärung (10-20°C)

Aufgrund der geringen Wachstumsraten wurden bei der psychrophilen Vergärung häufig hohe Säurekonzentrationen (niedriger pH-Wert) und schlechte Abbauraten bei niedriger Gasbildung beobachtet, sodass im Allgemeinen bei psychrophilen Temperaturen mit einer geringeren Prozessstabilität und schlechten biochemischen Bedingungen für den anaeroben Abbau unterschiedlicher Substrate gerechnet werden muss [12, 640, 409, 230].

Mesophile Vergärung (30-40°C)

Im Vergleich zur psychophilen Vergärung kann bei mesophilen Temperaturen von einer besseren Hydrolysierbarkeit komplexer Substrate [355], schnelleren Abbauraten und höherer Raumbelastung [443] bei hohen Gasbildungsraten und Methangehalten ausgegangen werden [112]. In Bezug auf den Gasertrag ergeben sich bei längeren Verweilzeiten keine großen Unterschiede zur thermophilen Vergärung bei höheren Temperaturen [220]. Zudem bedingt die große Diversität der mesophilen Mikroorganismen [111, 623] eine ausgeglichene Biozönose und einen stabilen Prozessverlauf der Fermentation [618]. Die mesophile Vergärung scheint somit ein guter Kompromiss aus schnellen Abbauraten bei hohen Methankonzentrationen, guter Prozessstabilität und vertretbarem Energieaufwand zu sein und ist damit auch die übliche Betriebstemperatur in deutschen Biogasanlagen [184, 185].

Thermophile Vergärung (50-60°C)

Neben den technologischen Vorteilen wie der Abtötung patogener Keime (Hygenisierung) und einem niedrigeren Homogenisierungsaufwand aufgrund geringer Viskosität [414], ermöglicht die thermophile Vergärung schnelle Abbaugeschwindigkeiten und eine hohe organische Raumbelastung bei kurzen Verweilzeiten [692, 343, 220, 76, 408, 80, 176, 785, 431]. Dabei wurde aufgrund der Temperaturgrenzen der empfindlichen methanogenen Archaea bei Temperaturen über 60°C – trotz einzelner Ergebnisse einer stabilen und effizienten hyperthermophilen Vergärung [8, 408] – häufig ein Einbruch der Gasproduktion bei geringem Methangehalt und hoher Säurekonzentration beobachtet, sodass sich die optimale Betriebstemperatur für die thermophile Vergärung üblicher Substrate unterhalb von 60°C befindet [355, 8, 299, 343, 745, 408, 639, 6]. Durch die erhöhte Hydrolyserate [175] ergibt sich üblicherweise ein höheres Grundniveau der organischen Zwischenprodukte und Säuren [83, 579, 8], welches neben der stark spezialisierten und eingeschränkten Biozönose somit zu einer empfindlicheren Prozessstabilität führt [692, 746, 344, 343].

Starke Schwankungen und kurzzeitige Einbrüche der Prozesstemperatur führen in der Regel zu einer erhöhten Säurekonzentration und stark reduzierten Biogasrate [511, 75, 112, 122, 6, 378, 176]. In Abhängigkeit von der Dauer und Höhe der Temperaturänderung konnte jedoch bei angepasster Fütterung nach Erreichen der ursprünglichen Betriebstemperatur der Prozess schon nach wenigen Stunden bis Tagen wieder stabilisiert werden, ohne Langzeitschäden innerhalb der mikrobiellen Gemeinschaft zu hinterlassen [511, 176, 75, 112, 122, 6, 378]. Zudem lässt sich bei Temperaturänderungen innerhalb der Temperaturgrenzen der beteiligten Mikroorganismen häufig eine gute Prozessstabilität und nur vereinzelt ein geringer Anstieg der organischen Säuren nachweisen [122, 83]. Wird die Temperatur beispielsweise sehr langsam mit 6 °C a^{-1} von 53,9 auf 57,28 °C gesteigert [299], belegen konstante Prozessparameter und ein stabiler Anlagenbetrieb die gute Temperaturanpassungsfähigkeit der Mikroorganismen [299, 112].
Bei einer signifikanten Temperaturumstellung ist dennoch mit einem Einbruch der Gasbildung und einer starken Ansammlung der organischen Säuren (insbesondere der Propionsäure) zu rechnen [122, 83, 413]. Vor allem im Übergangsbereich der Temperaturzonen zwischen 42 und 48 °C resultiert aus dem thermischen Zerfall mesophiler Bakterien und der noch geringen Aktivität thermophiler Bakterien ein niedriges Wachstum innerhalb der methanogenen Population, Abbildung 1.16. So wird davon ausgegangen, dass bei einer Umstellung einzelne mesophile Bakterien sich nicht an höhere Temperaturzonen anpassen [111], sondern dass vielmehr thermophile Bakterienstämme, welche schon während der mesophilen Vergärung im Fermenter enthalten sind, die Dominanz innerhalb der Population gewinnen und somit ein Artenwechsel innerhalb der Biozönose stattfindet [117, 408, 111, 83]. Grundsätzlich kann sich der Biogasprozess bei geeigneter Fütterung trotz des Populationswechsels langfristig an eine neue Temperaturzone anpassen [122]. Da bei einer starken Temperaturumstellung jedoch ohnehin mit einem Einbruch der Biogasproduktion und Prozessstabilität gerechnet werden muss, ist ein schneller Temperaturwechsel (Temperatursprung) zu bevorzugen, da so die kritische Umstellungszeit verkürzt wird und sich der Prozess wieder schneller stabilisiert [83, 414].

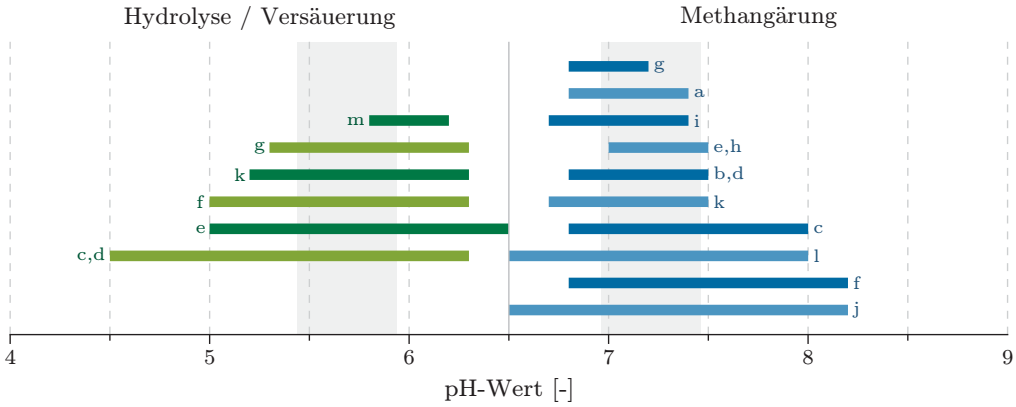
Tabelle 1.5: Vorteile der mesophilen und thermophilen Vergärung [618]

Mesophile Vergärung	Thermophile Vergärung
· hohe Prozessstabilität	· hohe Reaktionsgeschwindigkeiten
· geringe Heizenergie	· kurze Verweilzeiten
· geringe Ammoniakhemmung	· Hygenisierung
· geringer Wasserdampfgehalt im Biogas	· geringe Viskosität
· geringer CO_2-Gehalt im Biogas	· Reduktion des Schlammvolumens

Im Allgemeinen existiert kein generelles Temperaturoptimum für die anaerobe Vergärung organischer Substrate und Abfälle [414]. Aufgrund der hohen Temperaturabhängigkeit der methanogenen Archaeen ist es vielmehr wichtig, ein konstantes Temperaturniveau der Anlage zu garantieren, um einen stabilen und effizienten Abbauprozess zu gewährleisten [112, 692]. In Abhängigkeit von den verwendeten Substraten und den technologischen Rahmenbedingungen des gesamten Anlagenkonzepts [445] besitzt sowohl die mesophile als auch thermophile Vergärung im jeweiligen Anwendungsfall konkrete Vorteile, Tabelle 1.5. Neben dem grundsätzlichen Hygenisierungsbedarf hat dabei auch die Ammoniumkonzentration [23, 210, 211] oder das Selbsterhitzungspotential [413, 413] der einzelnen Substrate einen entscheidenden Einfluss auf die Wahl der Betriebstemperatur. Zusätzlich bietet die Temperatur durch thermische Vorbehandlung [220] oder gezielte Temperaturanpassung des Nachgärers [71] die Möglichkeit, das Gasbildungspotential der jeweiligen Substrate besser auszuschöpfen oder olfaktorische Parameter, wie die Geruchsbildung durch Schwefel, zu verringern [745].

1.2.3 pH-Wert und organische Säuren

Der pH-Wert der Vergärung resultiert aus der Reaktion basisch oder sauer reagierender Stoffwechselprodukte und Substratbestandteile [87]. In Abhängigkeit von der Stärke (Dissoziationsfähigkeit) und Konzentration der einzelnen Säuren und Basen, sowie des vorhandenen Puffersystems ändert sich die Konzentration bzw. Aktivität der freien Wasserstoffionen und damit der pH-Wert. So besitzt der pH-Wert einen direkten Einfluss auf das Wachstum und die Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft [178] und regelt zudem die Aktivität, Stabilität und Löslichkeit wichtiger Enzyme [116]. Dabei kann eine Änderung des pH-Werts sowohl die Morphologie und Struktur der Zelle beeinflussen als auch den Wirkungsgrad vieler metabolischer Funktionen der Substrat- und Energieumwandlung verändern [178]. Neben den direkten stoffwechselregulatorischen Funktionen steuert der pH-Wert zudem die Dissoziation wichtiger saurer oder basischer Zwischenprodukte und beeinflusst damit deren hemmende oder stimulierende Wirkung auf das Abbauverhalten der Mikroorganismen [87].
Jeder Organismus besitzt einen eingeschränkten pH-Bereich, in dessen Wachstum und Stoffwechsel möglich ist [432], sodass sich allein für die unterschiedlichen acetogenen Bakterien verschiedene pH-Optima definieren lassen. Beispielsweise werden Proteine (Gelatine) üblicherweise im neutralen Bereich um pH ≈ 7 abgebaut [90], hingegen Kohlenhydrate (Glucose) bevorzugt bei pH-Werten zwischen 5,8 und 6,2 fermentiert werden [783]. In Abhängigkeit von der Aktivität der beteiligten Mikroorganismen und Enzyme ändert sich damit auch die Verteilung der Zwischen- und Endprodukte des Biogasprozesses [168, 178, 783].



[a] Braun [87] [b] Eastman und Ferguson [168] [c] Eder und Schulz [170] [d] Kaiser et al. [316]
[e] Scholwin et al. [618] [f] Lemmer und Oechsner [392] [g] Mundrack und Kunst [483] [h] O'Flaherty et al. [514]
[i] Sahm [586] [j] Speece [649] [k] Weiland [720] [l] Wellinger et al. [728] [m] Zoetemeyer et al. [783]

Abbildung 1.17: Optimale pH-Bereiche der anaeroben Vergärung

Innerhalb der vielfältigen mikrobiellen Gemeinschaft der Vergärung haben sich dabei zwei pH-Bereiche etabliert, siehe Abbildung 1.17. Während die säurebildenden Bakterien leicht saure Umgebungsbedingungen bevorzugen, befindet sich der optimale pH-Wert für die Methanbildner im neutralen Bereich. Da allerdings die säurebildenden Bakterien in der Lage sind, auch in großen pH-Bereichen zu agieren [400, 652] und lediglich die methanogenen Archaeen durch ein stark saures oder basisches Milieu gehemmt werden, stellt sich bei einstufigen Verfahren häufig automatisch ein pH-Wert im optimalen Bereich zwischen 7 und 7,5 ein [618, 62]. Wird allerdings aufgrund der Anlagenkonzeptionierung ein zweistufiges Verfahren gewählt, ist es gegebenenfalls möglich, den pH-Bereich durch die Zugabe von Hydrogenchlorid [314, 774], Calciumhydroxid [455] oder Natriumcarbonat [62] anzupassen und somit für die jeweilige Prozessphase optimale Umgebungsbedingungen zu schaffen. [2]

[2] In der Vergangenheit wurde der pH-Wert dabei mitunter auch als Führungsgröße (Sollwert) in einfachen Regelungen eingesetzt, um so optimale Prozessbedingungen für die beteiligten Mikroorganismen zu garantieren [263].

Pufferkapzität

Während der anaeroben Vergärung wirken unterschiedliche Puffersystems einer starken und abrupten Änderung des pH-Werts entgegen, Tabelle 1.6. Ein starker Puffer enthält dabei eine relativ hohe Konzentration einer schwachen Säure und ihrer konjugierten Base, sodass die Wirkung saurer oder basischer Substratbestandteile und Stoffwechselprodukte durch die Reaktion der freien H^+ bzw. OH^- Ionen mit der vorhandenen Base bzw. Säure ausgeglichen wird [475, 54]. Im wirksamen pH-Bereich des jeweiligen Puffersystems verschiebt sich somit lediglich das Dissoziationsgleichgewicht der beteiligten Komponenten, hingegen der pH-Wert nur geringfügig verändert wird, Abbildung 1.18.

Tabelle 1.6: Dissoziationsgleichgewicht wirksamer Puffersysteme der Vergärung

		pK_a
Carbonatpuffer	$[CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3] \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	6,35
	$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	10,33
Ammoniumpuffer	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	9,25
Sulfatpuffer	$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$	6,99
	$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$	12,89

Negativ logarithmische Dissoziationskonstante pK_a bei $T = 293\,K$ nach [528]

Für die Methangärung ist vor allem ein ausreichender Carbonatpuffer von entscheidender Bedeutung [87, 455]. Im Betrieb landwirtschatlicher Anlagen besitzt unter Umständen auch der Ammoniumpuffer bei hohen Stickstoffgehalten einen stabilisierenden Effekt auf den pH-Wert [23, 369, 728]. Dabei stärken insbesondere nährstoffhaltige Substrate wie Gülle [722, 773, 728] oder Küchenabfälle [154] das Puffervermögen der anaeroben Vergärung.
In der Praxis wird die Pufferkapazität häufig als TAC über die Titration einer Fermenterprobe mit Schwefelsäure bestimmt [559, 699, 506]. Anhand der verbrauchten Säuremenge lässt sich somit auf die Gesamtwirkung der vorhandenen Puffer schließen, welche einer Versäuerung (Titration) bis zu einem pH-Wert von 5,0 entgegenwirkt.[3] In Abhängigkeit von den verwendeten Substraten ist die Pufferkapazität damit ein wichtiger Prozessparameter, um einen nachhaltig konstanten pH-Wert und somit stabilen Anlagenbetrieb bewerten und gewährleisten zu können [369, 662].

Organische Säuren

Die verschiedenen organischen Säuren, wie vor allem Essig-, Propion- und Buttersäure sind wichtige Zwischenprodukte der anaeroben Vergärung. In einer idealen Stoffwechselkette werden die Fettsäuren, sobald sie entstehen, von den acetogenen und methanogenen Mikroorganismen abgebaut, sodass ein ausgeglichener Prozess üblicherweise nur geringe Säuregehalte aufweist [237, 542, 510].
Eine hohe Säurekonzentration bzw. ein starker Anstieg einzelner Säuren gilt im Allgemeinen als sicheres Zeichen für eine Prozessstörung [460, 451, 542, 9, 237]. Dabei ist unter Umständen schwer zu unterscheiden, ob die einzelnen Säuren lediglich ein Indikator oder sogar selbst die Ursache der Störung sind. So kann bei einer starken Säurebelastung der resultierende pH-Wert zu einem gehemmten Prozesszustand führen [652, 237, 9, 705]. Zudem wird das Wachstum der betroffenen Mikroorganismen mitunter durch Substrat- oder Produkthemmung einzelner Säuren direkt beeinflusst, siehe Kapitel 1.2.4.

[3] Die ursprüngliche Bedeutung von TAC als *Totales Anorganisches Carbonat* ist somit für die heutige Anwendung in der Biogastechnologie nur bedingt gültig, da bei der Titration unter Umständen auch die Wirkung weiterer Puffersysteme, wie beispielsweise der Ammoniumpuffer, erfasst wird [699].

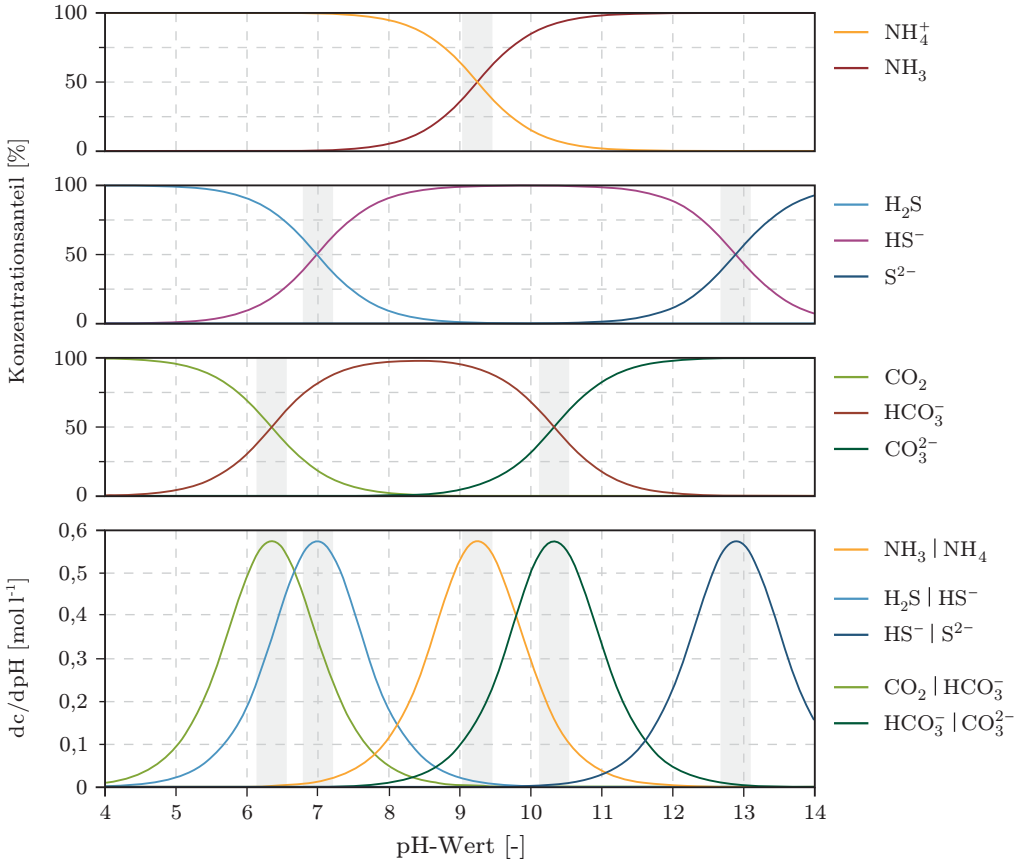


Abbildung 1.18: Wirkungsbereiche einzelner Puffersysteme der anaeroben Vergärung

Da die organischen Säuren somit Auskunft über den aktuellen Prozesszustand und das Abbauverhalten geben, wird häufig ein direkter Zusammenhang zwischen der Prozessstabilität und der jeweiligen Säurekonzentration bzw. Säureverteilung im Fermenter hergestellt [275, 276, 9, 460, 369]. In Kombination mit anderen Einflussgrößen, wie der Pufferkapazität oder dem pH-Wert, können die einzelnen Säuren dabei als wichtige Parameter zur Überwachung von Biogasanlagen verwendet werden [662, 433, 70, 532, 9]. Allerdings ist immer noch unklar, wie und welche Säuren sinnvoll zur Prozessbewertung einzusetzen sind, sodass in Abhängigkeit von den untersuchten Anlagen und Substraten bis heute viele verschiedene Meinungen über die Aussagekraft der einzelnen Säuren und abgeleiteten Kenngrößen (Säureverhältnisse) existieren:

Gesamtsäure

Der Einfluss der unterschiedlichen flüchtigen organischen Säuren wird in der Praxis häufig über den Summenparameter FOS anhand der Titration einer Fermenterprobe bis zu einem pH-Wert von 4,0 [326, 98] oder 4,4 [506, 559] erfasst [699]. So liefert der Momentanwert und aber vor allem der Verlauf der Gesamtsäurekonzentration häufig einen ersten Eindruck über den Prozesszustand. Allerdings muss eine hohe Säurekonzentration nicht zwangsläufig ein Indikator für einen instabilen Prozess sein. Um den vorhandenen Säuregehalt somit in Abhängigkeit des wirksamen Puffers einzuschätzen, ist es daher üblich, die Gesamtsäurekonzentration (FOS) der Pufferkapazität (TAC) gegenüberzustellen. Für das FOS-TAC-Verhältnis wird im Allgemeinen ein kritischer Grenzbereich zwischen 0,1 und 0,4 definiert [776, 392, 722]. Dabei konnte gerade bei der Vergärung nachwachsender Rohstoffe auch ein stabiler Prozessbetrieb bei höheren FOS-TAC-Gehalten bis 0,6 nachgewiesen werden [721, 559, 151]. Da zudem bei der Probenvor-

behandlung und manuellen Titration starke Unterschiede in den jeweiligen Verfahren auftreten, ist auch hier der zeitliche Verlauf für eine verlässliche Prozessüberwachung von größerer Bedeutung, als die Überschreitung fester Grenzwerte [699, 559]. Grundsätzlich konnte das FOS-TAC-Verhältnis bereits erfolgreich zur Prozessüberwachung [85] oder als Führungsgröße innerhalb einer Regelung [470] eingesetzt werden.

Propionsäure

Propionsäure (Propionat) gilt im Allgemeinen als zuverlässiger und empfindlicher Prozessindikator [500, 451, 679, 648]. Häufig lässt sich ein Anstieg der Propionsäure vor einem Absturz oder einer Hemmung des Prozesses beobachten, sodass der Gehalt bzw. die Änderung der Propionsäurekonzentration bereits erfolgreich als Indikator zur Überwachung und Frühwarnung eingesetzt wurde [72, 500]. Dabei können beispielsweise durch einen starken Glucoseabbau, auch unter stabilen Betriebsbedingungen, hohe Konzentrationen an Propionsäure entstehen und so zu einer Falschaussage (Fehlalarm) der Prozessbewertung führen [542]. Um somit die empfindliche Propionsäure anhand der Essigsäure zu skalieren, wird ein Propiont-Acetat-Verhältnis von größer als 1,4 zur Kennzeichnung einer Prozesshemmung vorgeschlagen [275] und erfolgreich angewendet [439, 276]. Dennoch kann es auch bei einem Säureverhältnis von weit unter 1,4 zu einem Prozessabsturz kommen [500], sodass unter Umständen auch der Quotient von Propionat zu Acetat nur wenig Aussagekraft besitzt [9].

Buttersäure

Auch Buttersäure (Butyrat) besitzt in seiner Isoform gute Eigenschaften für die Prozessüberwachung [276, 274] und lässt sich im Verhältnis von Butyrat zu Isobutyrat ebenfalls als frühzeitigen Prozessindikator verwenden [9]. Aufgrund der wenigen Literaturquellen lassen sich dennoch auch für diesen Parameter keine allgemeingültige Aussagen ableiten.

Aufgrund ihrer hohen Aussagekraft wurden die organischen Säuren dabei auch als Führungsgröße in verschiedenen Regelungen verwendet [263]. So konnte beispielsweise anhand einer Fuzzy-Regelung [544] oder einer modellbasierten, adaptiven Regelung [556] durch die Anpassung der Substratzufuhr (Verdünnungsrate) die Säurekonzentration im Fermenter geregelt werden. Ebenso lässt sich der Säureverlauf erfolgreich zur Optimierung und Trennung der Hydrolyse- und Methanisierungsphase einer zweistufigen Vergärungsanlage einsetzen [673]. Da allerdings im Allgemeinen die Biogasrate (Methangehalt) die Zielgröße des Prozesses ist und zudem auch schnell auf eine Änderung der Substratzufuhr reagiert, ist für die großtechnische Anlagenpraxis die Gasproduktion besser zur Prozessführung geeignet, als beispielsweise die Propion- oder Gesamtsäurekonzentration. Dennoch lassen sich einzelne Säuren – wie Propionsäure – als zusätzliche Zustandsindikatoren oder Alarmgrößen sinnvoll innerhalb einer Regelung oder Prozessüberwachung nutzen [72].
In der Vergangenheit sind anhand der verschiedenen organischen Säuren vielfältige Kenngrößen und kritische Konzentrationen zur Bewertung der Prozessstabilität entwickelt worden. Dabei konnte ein stabiler Betrieb häufig auch außerhalb der festgelegten Grenzen beobachtet werden [23, 8, 499] und so ist für einen vielseitigen Anlagenbetrieb bisher noch kein allgemeingültiges Verfahren zur Überwachung und Regelung des Biogasprozesses unter Verwendung der organischen Säuren bekannt [500]. Dennoch dient der dynamische Verlauf einzelner Säuren als Grundlage für eine aussagekräftige Prozessbewertung und ist damit auch ein Kernelement der etablierten Prozessmodelle.

1.2.4 Inhibitoren

Als Inhibitoren werden Substanzen bezeichnet, welche einen hemmenden Einfluss auf das Wachstum und die Produktbildung der mikrobiellen Gemeinschaft besitzen [118]. So können Inhibitoren bereits als schädliche Inhaltsstoffe der jeweiligen Substrate dem Prozess zugeführt werden oder aber in Abhängigkeit von den konkreten Betriebsbedingungen und Reaktionspfaden als Zwischenprodukte während der anaeroben Fermentation entstehen. Neben spezifischen Abbauprodukten können damit auch Antibiotika, Desinfektionsmittel, Herbizide, Salze oder Schwermetalle einen hemmenden Einfluss auf den Vergärungsprozess besitzen [728, 316, 170].
Grundsätzlich ist der hemmende Einfluss primär von der wirksamen bzw. gelösten und undissozierten Konzentration der jeweiligen Substanzen abhängig, sodass selbst essentielle Nährstoffe oder Spurenelemente – wie beispielsweise Stickstoff oder Schwefel – in hohen Konzentrationen zur Prozesshemmung führen [454, 516, 372, 202, 62, 316], Abbildung 1.13. So existieren vielfältigen Mechanismen, welche durch

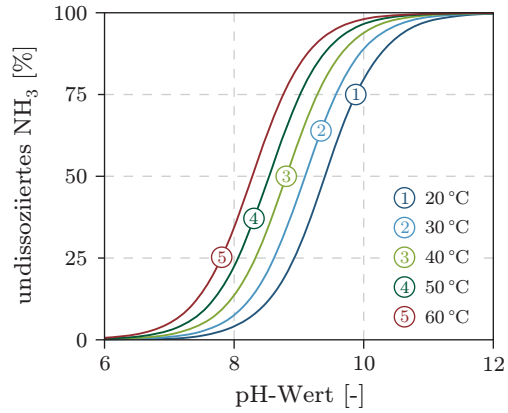
- chemische Reaktionen mit einem oder mehreren Zellbestandteilen
- Adsorption oder Komplexbildung mit Enzymen, Coenzymen oder Substraten
- Störung wichtiger Reaktionsfolgen und Steuerungsfunktionen der Zelle
- Änderung der physikochemischen Umgebungsbedingungen

die Aktivität der betroffenen Zelle und Enzyme mitunter stark beeinflussen [171]. Der konkrete funktionale Zusammenhang wird dabei üblicherweise über die kritische Konzentration der jeweiligen Hemmstoffe bei einer definierten Aktivität (50%) der Methanbildner bzw. der resultierenden Biogasproduktion im stationären Prozesszustand bestimmt [361, 369].
In der Literatur sind mittlerweile eine Vielzahl an unterschiedlichen Untersuchungsergebnissen und Grenzwerten bekannt, welche sich aufgrund der vielschichtigen Synergien / Antagonismen, Adaptionszeiten und Komplexbildungen der einzelnen Hemmstoffe in Abhängigkeit von den unterschiedlichen Betriebs- bzw. Milieubedingungen stark voneinander unterscheiden [118, 618]. Im jeweiligen Anwendungsfall ist somit anhand einer detaillierten Prozessanalyse zu entscheiden, ob die Konzentration eines potentiellen Hemmstoffes beispielsweise durch zusätzliche Additive, verlängerte Adaptionszeiten oder eine gezielten Substrat- bzw. Rezirkulatbehandlung zu verringern ist [454].

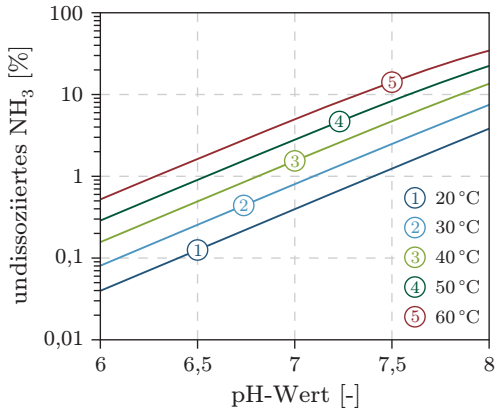
Stickstoff (Ammoniak)

Stickstoff ist ein essentieller Nährstoff der Mikroorganismen und wird überwiegend während der Hydrolyse und Fermentation proteinhaltiger Substrate in Form von Ammonium / Ammoniak freigesetzt. Damit führt vor allem die Vergärung von tierischen Exkrementen, Bioabfällen oder Reststoffen aus der Lebensmittelindustrie zu hohen Stickstoffkonzentrationen im Fermenter [106, 660].
Während das Ammoniumion NH_4^+ von den meisten Bakterien zur Stickstoffversorgung synthetisiert wird [87], besitzt das undissoziierte Ammoniak NH_3 hingegen einen hemmenden Einfluss auf den Stoffwechsel und die Aktivität der Mikroorganismen [459, 369, 88, 29, 768, 359, 23, 534]. Ammoniak diffundiert frei durch die Zellmembran und kann so zu einer Änderung des intrazellulären pH-Werts, einem erhöhten Energiebedarf oder einer Hemmung spezifischer Enzymreaktionen der Zelle führen [751]. Die hemmende Wirkung betrifft dabei überwiegend die empfindlichen methanogenen Archaeen [360, 564, 254, 59]. Vergleichende Untersuchungen innerhalb der methanogenen Gemeinschaft belegen zudem, dass eine hohe Ammoniakkonzentration vor allem das Wachstum der acetoklastischen Methanbildner stark beeinflusst [22, 79, 327, 106, 534, 360]. [4]

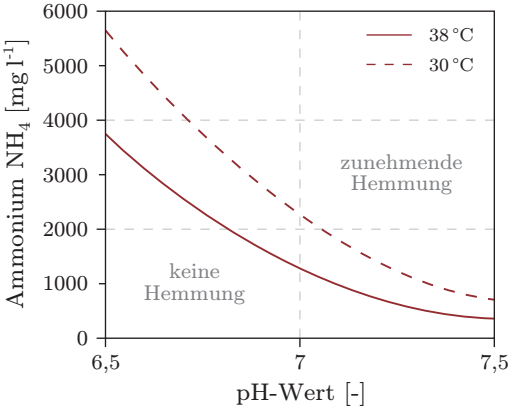
[4] Lediglich Wiegant und Zeeman konnten im thermophilen Betrieb unter hohen Ammoniakkonzentrationen eine stärkere Hemmung der hydrogenotrophen Methanbildner nachweisen [739].



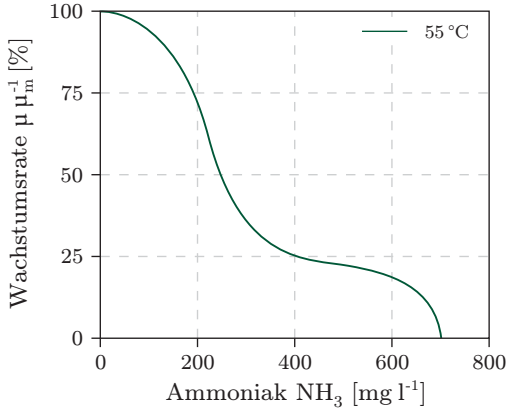
(a) Temperaturabhängigkeit des Dissoziationsgleichgewichts $NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+$ im pH-Bereich von 6 bis 12



(b) Temperaturabhängigkeit des Dissoziationsgleichgewichts $NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+$ im pH-Bereich von 6 bis 8



(c) Zulässige Ammoniumkonzentration NH_4^+ bei zwei unterschiedlichen Temperaturen [370]



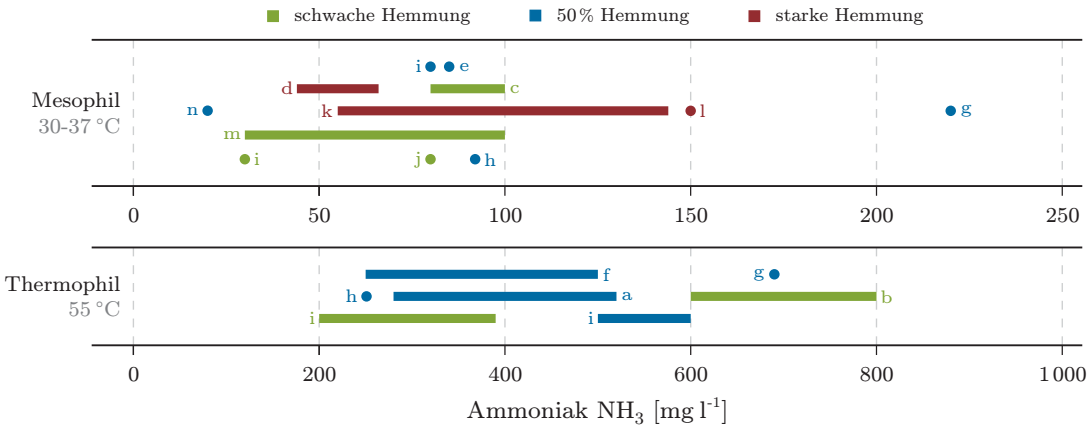
(d) Ammoniakhemmung der relativen Wachstumsrate acetoklastischer Methanbildner [22, 79]

Abbildung 1.19: Einflussfaktoren auf die Dissoziation [528] und Hemmwirkung von Ammoniak

Die wirksame Ammoniakkonzentration ergibt sich dabei aus dem jeweiligen Dissoziationsverhältnis zwischen Ammonium $\rightleftharpoons$ Ammoniak, sodass die Hemmwirkung mitunter stark vom pH-Wert und der Temperatur beeinflusst wird [528], Abbildung 1.19a. Im pH-Bereich zwischen 6 und 8 ist die Ammoniakkonzentration und damit die Hemmwirkung bei höheren Temperaturen und pH-Werten stärker, Abbildung 1.19b. Dennoch liegt dabei der überwiegende Teil des anorganischen Stickstoffs in diesem pH-Bereich in Salzen des Ammoniumions NH_4^+ vor [87]. In Abhängigkeit vom pH-Wert lässt sich somit im mesophilen Betrieb eine zulässige Ammoniumkonzentration definieren, Abbildung 1.19c. Im thermophilen Betrieb wurde in Abhängigkeit von der Ammoniakkonzentration zudem häufig ein stufiger Verlauf der Hemmwirkung auf das Wachstums und den Stoffwechsel der acetoklastischen Methanbildner nachgewiesen [22, 79, 534, 254], Abbildung 1.19d.

Unter Berücksichtigung der Temperatur existiert nun eine Vielzahl an verschiedenen Grenzwerten für die Ammoniakhemmung der Methanbildung, Abbildung 1.20. Aufgrund der unterschiedlichen Versuchsbedingungen, eingesetzten Substrate, Inokula und Bakterienkulturen unterscheiden sich die Konzentrationsangaben mitunter sehr stark. Da zudem häufig nur ungenaue Angaben zur Art bzw. Stärke der Hemmung und möglichen Adaptionszeiten der Mikroorganismen vorhanden sind, ist ein systematischer Vergleich der zum Teil widersprüchlichen Grenzwerte nur bedingt möglich. Im Allgemeinen ist im mesophilen Betrieb ab einer Ammoniakkonzentration zwischen 20 und 150 mg l^{-1} NH_3 mit einer kontinuierlichen Zunahme der Ammoniakhemmung zu rechnen. Auch wenn üblicherweise

davon ausgegangen wird, dass höhere Temperaturen zu einer stärken Ammoniakbelastung führen [88, 258, 23, 254], ist dabei zu berücksichtigen, dass thermophile Mikroorganismen offensichtlich auch in der Lage sind, wesentlich höhere Ammoniakkonzentrationen zu tolerieren [211, 210]. Für den thermophilen Betrieb lässt sich somit ein sinnvoller Konzentrationsbereich zwischen 200 und 800 mg l^{-1} NH_3 für den Beginn einer Ammoniakhemmung definieren.



[a] Angelidaki und Ahring [22] [b] Angelidaki und Ahring [23] [c] De Baere et al. [29]
[d] Bhattacharya und Parkin [59] [e] Boardman und McVeigh [67] [f] Borja et al. [79]
[g] Gallert und Winter [211] [h] Gallert et al. [210] [i] Hashimoto [258] [j] Koster et al. [362]
[k] Koster und Lettinga [360] [l] McCarty und McKinney [459]
[m] Seyfried und Bode [625] [n] Soubes et al. [646]

Abbildung 1.20: Ammoniakhemmung der Methanbildung in Abhängigkeit von der Temperatur

Grundsätzlich ist es den methanogenen Mikroorganismen möglich, sich durch langsame Akklimatisation an sehr hohe Ammoniumkonzentrationen zu gewöhnen und die Hemmschwelle somit anzuheben [689, 357, 768, 106, 29, 22, 210]. So konnte in der Vergangenheit bereits ein stabiler Betrieb bei Konzentrationen bis zu 11 831 mg l^{-1} NH_4^+ [361] oder 1 100 mg l^{-1} NH_3 [254] nachgewiesen werden. Allerdings ist zu beachten, dass derartig hohe Ammoniakkonzentrationen den Prozess – trotz stabiler Prozessparameter – mitunter stark hemmen und folglich nur mit einer verringerten Methanausbeute zu rechnen ist.

Prinzipiell lässt sich die Ammoniakhemmung anhand der aufgezeigten Abhängigkeiten verringern bzw. kontrollieren. So kann beispielsweise ein gezieltes Absenken der Temperatur [23, 88] oder des pH-Werts [656, 357, 359, 88] zu einer geringeren Ammoniakbelastung und stabileren Prozessbedingungen führen. Auch die Verfügbarkeit einzelner Metallionen wie Mg^{2+}, Ca^{2+} oder Na^+ kann die Hemmwirkung von Ammoniak verringern [459, 78, 650]. Um die Mikroorganismen zudem langfristig an hohe Ammoniakkonzentrationen zu gewöhnen, sollten stickstoffhaltige Substrate bei geringer Raumbelastung, großem C:N-Verhältnis und langen Verweilzeiten in den Prozess eingeführt werden [59, 88, 332]. Da in der Praxis üblicherweise die Temperatur und der pH-Wert möglichst konstant gehalten werden, lassen sich hier anhand einer gezielten Anpassung der Fütterung die Auswirkungen hoher Ammoniakkonzentrationen auf den Biogasprozess begrenzen [210].

Schwefel (Schwefelwasserstoff) [5]

Hohe Schwefelkonzentrationen lassen sich vor allem in industriellen Abwässern aus der Papierproduktion oder bei der Lebensmittelverarbeitung von Melasse, Alkoholen, Zitronensäure, Speiseöl oder Meeresfrüchten nachweisen [394]. So ist Schwefel ein Bestandteil wichtiger Enzyme und in Form unterschiedlicher Sulfidverbindungen ein essentieller Nährstoff für das Wachstum und die Aktivität der beteiligten Mikroorganismen [340, 362]. Untersuchungen der Reinkultur *Methanosarcina barkeri* zeigen, dass sich bei einem akuten Nährstoff- bzw. Schwefelmangel schon geringe Sulfidmengen positiv auf die Methanbildung auswirken [478, 606]. Zudem kann die Zugabe von Sulfid oder Sulfidbildnern die Verfügbarkeit verschiedener Schwermetalle wie Cobalt, Zink, Nickel oder Eisen durch deren Ausfällung als Metallsulfide verringern, um somit Konzentrationen unterhalb der toxischen Grenzwerte zu garantieren [380]. Allerdings können überhöhte Schwefel- bzw. Sulfatkonzentrationen auch negative Auswirkungen auf den Biogasprozess besitzen [399, 179, 452]:

- Sulfatreduzierende Bakterien und Archaeen (Desulfurizierer) konkurrieren mit den versäuernden und methanbildenden Mikroorganismen um die gleichen Substrate, sodass unter Umständen die einzelnen Abbaustufen verlangsamt und die Methanbildung gehemmt wird.
- Bei der Reduktion von Sulfat (Desulfurikation) entsteht Sulfid bzw. Schwefelwasserstoff, welches einen hemmenden Einfluss auf das Wachstum anaerober Bakterien und Archaeen besitzt.
- Die Ausfällung von Metallionen (Metallsulfid) kann die Verfügbarkeit wichtiger Spurenelemente und somit die mikrobielle Aktivität begrenzen.
- Ein hoher Schwefelwasserstoffanteil im Biogas ist schädlich und kann Korrosion in den betroffenen technischen Aggregaten (Gasleitung und Verbrennungsmotor) hervorrufen.
- Hohe Sulfidkonzentrationen im Gärrest können die weitere Verwendung (beispielsweise als Dünger) durch Toxizitäts- und Geruchsprobleme stark einschränken.

Mittlerweile wird davon ausgegangen, dass vor allem die Konkurrenz um verfügbare Elektronen im vorhandenen Substrat die entscheidende Ursache für eine Prozesshemmung bei hohen Sulfatkonzentrationen ist [453]. Dieser wachstumslimitierende Einfluss wird dann zudem durch die Reduktion von Sulfat zu Sulfid bzw. Schwefelwasserstoff verstärkt, welche sowohl das Wachstum der methanogenen als auch der sulfatreduzierenden Bakterien zusätzlich hemmen, Abbildung 1.21.

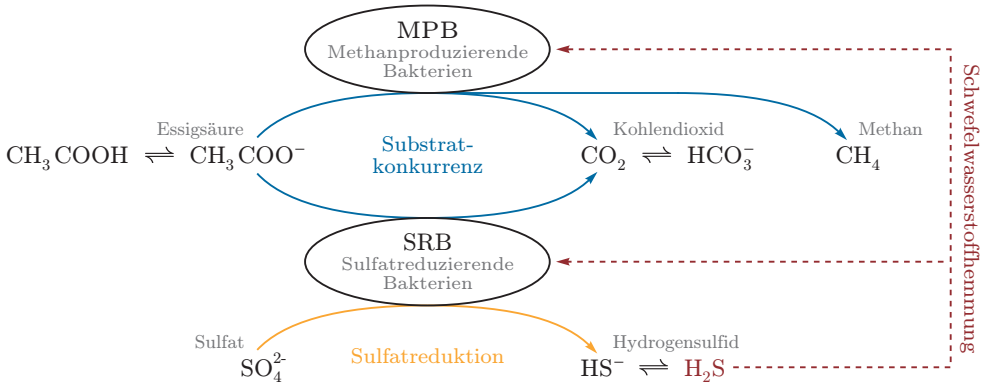


Abbildung 1.21: Einfluss sulfatreduzierender Bakterien auf die Methanbildung [686]

[5] Über den vielschichtigen Einfluss unterschiedlicher Schwefelverbindungen auf den anaeroben Abbauprozess existiert eine Vielzahl ausführlicher Untersuchungen und umfassende Literatur [394, 130, 179, 696, 118].

Im Vergleich zu den methanogenen Archaeen besitzen sulfatreduzierende Bakterien eine höhere Vielfalt an metabolischen Reaktionsmöglichkeiten [179] und konkurrieren während der Aceto- und Methanogenese dabei um wichtige Zwischenprodukte im anaeroben Biogasprozess, Tabelle 1.7. So ist bei der Umsetzung von Wasserstoff, niederen Fettsäuren oder Alkoholen unter Standardbedingungen aufgrund der besseren thermodynamischen Bedingungen (vgl. freie Standardenthalpie aus Tabelle 1.2 und 1.3) ein Abbau durch die sulfatreduzierenden Bakterien zu erwarten [452, 399, 747, 256]. Auch die Untersuchungen der kinetischen Abbaufaktoren einzelner Bakteriengruppen zeigen, dass die unterschiedlichen sulfatreduzierenden Bakterien eine größere Substrataffinität (kleine K_S-Werte) und häufig auch schnellere Wachstumsraten (große μ_m-Werte) besitzen, sodass bei geringen Substratkonzentrationen aufgrund der besseren kinetischen Wachstumsbedingungen (großes μ_m-K_S-Verhältnis) die einzelnen Substrate und Zwischenprodukte bevorzugt von sulfatreduzierende Bakterien abgebaut werden [368, 615, 762, 256, 565, 60].

Tabelle 1.7: Stöchiometrie und freie Enthalpie $\Delta G^{\circ\prime}$ der Sulfatreduktion

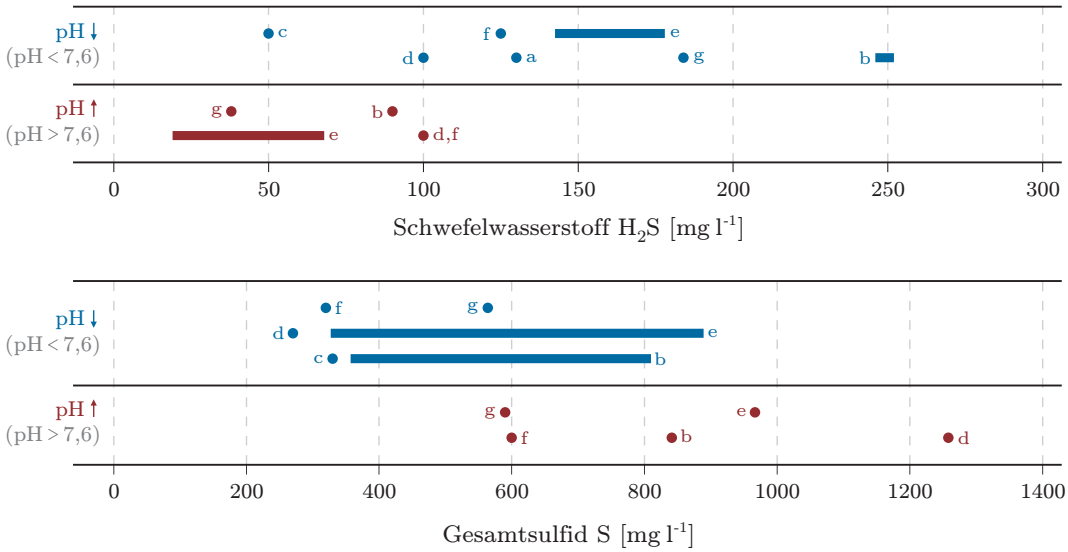
Edukt	Reaktion	$\Delta G^{\circ\prime}$
Wasserstoff	$4\,H_2 + SO_4^{2-} + H^+ \longrightarrow HS^- + 4\,H_2O$	- 152,1
Acetat	$CH_3\,COO^- + SO_4^{2-} \longrightarrow HS^- + 2\,HCO_3^-$	- 47,6
Propionat	$CH_3\,CH_2\,COO^- + {}^3/_4\,SO_4^{2-} \longrightarrow {}^3/_4\,HS^- + CH_3\,COO^- + HCO_3^- + {}^1/_4\,H^+$	- 37,6
Butyrat	$CH_3\,[CH_2]_2\,COO^- + {}^1/_2\,SO_4^{2-} \longrightarrow {}^1/_2\,HS^- + 2\,CH_3\,COO^- + {}^1/_2\,H^+$	- 27,8
Laktat	$CH_3\,CH\,OH\,COO^- + {}^1/_2\,SO_4^{2-} \longrightarrow {}^1/_2\,HS^- + CH_3\,COO^- + HCO_3^- + {}^1/_2\,H^+$	- 80,1
Ethanol	$CH_3\,CH_2\,OH + {}^1/_2\,SO_4^{2-} \longrightarrow {}^1/_2\,HS^- + CH_3\,COO^- + H_2O + {}^1/_2\,H^+$	- 66,4

Freie Enthalpie $\Delta G^{\circ\prime}$ bei Standardbedingungen (pH = 7 und T = 293 K) in kJ je Reaktion nach [672, 179, 394] mit $\Delta G^{\circ\prime} = \sum \Delta G_f^{\circ}(\text{Produkte}) - \sum \Delta G_f^{\circ}(\text{Edukte}) \pm n\,\Delta G_f^{\circ\prime}(H^+)$ | n = Anzahl der Protonen

Dabei ist zu beachten, dass sich die jeweiligen Konkurrenzreaktionen nicht grundsätzlich gegenseitig beeinträchtigen, sondern bei hohen Substratkonzentrationen auch parallel bei maximaler Wachstumsrate stattfinden können. Sobald jedoch das jeweils limitierende Substrat begrenzt wird, entscheiden die besseren Reaktionsbedingungen der jeweiligen Spezies über den konkreten Abbauweg [368, 60]. Bei der Verwertung von Wasserstoff wird dann ein großer Teil des Substrats durch sulfatreduzierende Bakterien abgebaut, sodass den hydrogenotrophen Methanbildnern nur noch ein begrenzter Anteil an Wasserstoff zur Verfügung steht und die Biogasausbeute durch fehlendes Substrat stark verringert wird [513, 256, 95, 13]. Auch die Oxidation von Propionsäure wird bevorzugt von Sulfatreduzierern durchgeführt, sodass häufig sogar ein verstärkter Abbau der Propionsäure bei hohen Sulfatkonzentrationen beobachtet wurde [256, 697, 514, 676]. Im Gegensatz dazu wurde bei der Verwertung von Acetat trotz der starken Substrataffinität nur selten ein Vorteil der sulfatreduzierenden gegenüber den methanogenen Mikroorganismen beobachtet [13]. Häufig konnte ein Großteil des Acetats direkt durch die methanogenen Archaeen abgebaut werden [697, 256, 513, 676], was vereinzelt durch höhere Wachstumsraten dieser Spezies [762] oder aber durch die konkreten Versuchsbedingungen und verwendeten Reaktortypen begründet wird [513].

Analog zur Ammoniakhemmung oder dem Einfluss der organischen Säuren wird auch dem Schwefel in seiner undissoziierten Form als Schwefelwasserstoff H_2S die hemmende Wirkung zugeschrieben, da das neutrale Molekül leicht die Zellmembran durchdringen kann [515, 179, 362, 130, 514]. Bei niedrigen pH-Werten $< 7{,}6$ kann somit in einem Bereich von ungefähr 50 bis 250 $mg\,l^{-1}$ H_2S mit einer 50%-Hemmung der Methanbildner gerechnet werden, Abbildung 1.22. Dabei ist es den beteiligten Mikroorganismen auch möglich, sich durch Adaption an hohe Schwefelkonzentrationen zu gewöhnen,

sodass eine signifikante Hemmung unter Umständen erst bei über 1 000 mg l^{-1} H_2S eintritt [300]. Im basischen Milieu liegt allerdings ein Großteil des Schwefels in dissoziierter Form vor, Abbildung 1.18. Somit gilt ab einem pH-Wert > 7,6 die Gesamtsulfidkonzentration im Bereich von 600 bis 1 200 mg l^{-1} als ausschlaggebende Einflussgröße [362, 514], Abbildung 1.22.



[a] Karhadkar et al. [328] [b] Koster et al. [362] [c] Li et al. [399] [d] McCartney und Oleszkiewicz [453]
[e] O'Flaherty et al. [514] [f] Oleszkiewicz et al. [515] [g] Visser et al. [698] in Lens et al.[394]

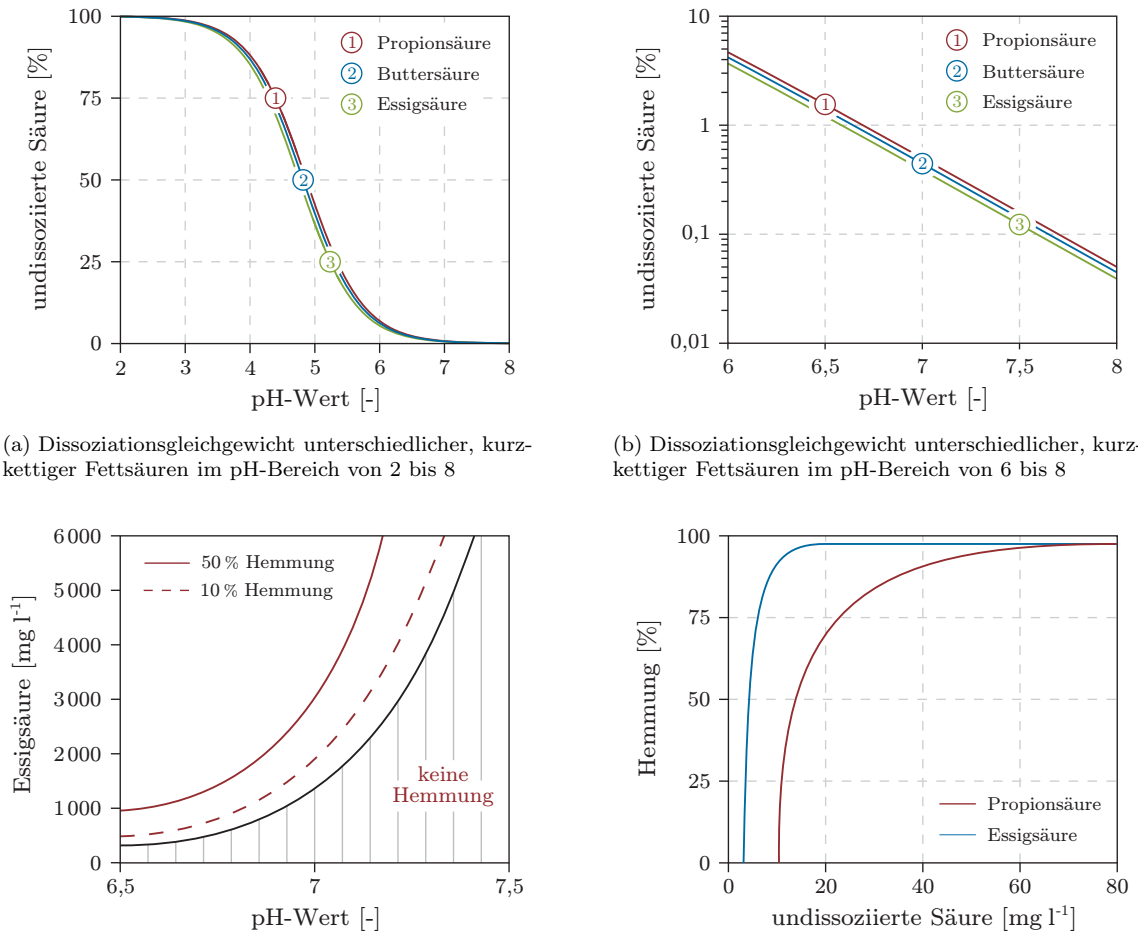
Abbildung 1.22: Schwefelwasserstoff- und Sulfidhemmung der Methanbildung

Grundsätzlich existieren nun unterschiedliche Verfahren, um die hemmende Schwefelkonzentration in der Flüssig- und Gasphase zu begrenzen [310, 540, 170, 728]. In der landwirtschaftlichen Praxis haben sich dabei vor allem robuste und einfache Methoden der chemischen und biologischen Entschwefelung bewährt. So wird der Schwefelwasserstoff üblicherweise durch gezieltes Einblasen der Außenluft zu elementarem Schwefel gewandelt und zusätzlich anhand der chemischen Entschwefelung durch die Zugabe von Eisensalzen in schwerlöslichen Eisensulfiden gebunden [310, 723]. In Abhängigkeit von den Anforderungen an die erforderliche Gasqualität können unter Umständen auch aufwändigere bzw. kostenintensivere Verfahren, wie beispielsweise Aktivkohleentschwefelung oder Gaswäsche, zum Einsatz kommen [341, 31].

Organische Fettsäuren

Über den hemmenden Einfluss hoher Säurekonzentrationen auf den anaeroben Abbauprozess existieren vielseitige und mitunter kontroverse Untersuchungsergebnisse [460, 369]. Häufig wird der aus einer hohen Säurekonzentration resultierende niedrige pH-Wert als Grund für einen gehemmten Prozesszustand verantwortlich gemacht, Kapitel 1.2.3. Dennoch besitzen einzelne Säuren auch eine direkte Hemmwirkung auf das Wachstum und die Produktbildung der beteiligten Mikroorganismen [460, 784, 480, 5, 451]. Dabei wird die Hemmung auch hier über den undissoziierten Konzentrationsanteil der jeweiligen Fettsäuren verursacht [264], sodass der inhibierende Einfluss bei unterschiedlichen pH-Werten stark variiert, Abbildung 1.23a. Im üblichen pH-Bereich zwischen 6 und 8 liegt dabei nur ein Bruchteil (< 90%) der Gesamtsäurekonzentration in undissoziierter und somit hemmender Form vor, Abbildung 1.23b.

Im Allgemeinen sind säurebildende Bakterien resistenter und können vergleichsweise mehr Säuren produzieren bzw. tolerieren bevor eine Produkthemmung eintritt [652]. So wurde eine Hemmung der Methanbildner häufig durch eine erhöhte Propionsäurekonzentration nachgewiesen [36, 283, 5, 507].



(a) Dissoziationsgleichgewicht unterschiedlicher, kurzkettiger Fettsäuren im pH-Bereich von 2 bis 8

(b) Dissoziationsgleichgewicht unterschiedlicher, kurzkettiger Fettsäuren im pH-Bereich von 6 bis 8

(c) Zulässige Gesamtkonzentration der Essigsäure im pH-Bereich zwischen 6,5 und 7,5 [370]

(d) Hemmung der undissoziierten Propion- und Essigsäure auf die Methanbildung [370]

Abbildung 1.23: Dissoziationsgleichgewicht [356] und Hemmwirkung kurzkettiger Fettsäuren

Dabei können hohe Konzentrationen an Essigsäure zusätzlich auch einen hemmenden Einfluss auf den Propion- und Buttersäureabbau selbst besitzen [11, 407, 206, 235, 451, 784]. Grundsätzlich lässt sich unter Berücksichtigung der jeweiligen Wirkrichtung zwischen Produkt- oder Substratinhibierung der jeweiligen Fettsäure bzw. des hemmenden Zwischenprodukts unterscheiden, Abbildung 1.24. Für die Gesamtkonzentration der Essigsäure ergibt sich somit in Abhängigkeit vom pH-Wert ein kritischer Grenzbereich für einen gehemmten Prozesszustand, Abbildung 1.23c. Die wirksame Konzentration der undissoziierten Säure bestimmt dabei die Stärke der jeweiligen Hemmung der betroffenen Bakterien bzw. der resultierenden Methanbildung, Abbildung 1.23d. Üblicherweise kann die wirksame Konzentration für eine allgemeine Hemmung der Methanbildung zwischen 1 000 und 3 000 mg l^{-1} Gesamtessigsäure [451, 11, 705, 720] bzw. 14 und 80 mg l^{-1} undissoziierter Säure [451, 369, 370] variieren. Dabei belegen einzelne Untersuchungen mitunter auch einen stabilen Prozesszustand bei weitaus höheren Säurekonzentrationen bis zu 10 000 mg l^{-1} [5].

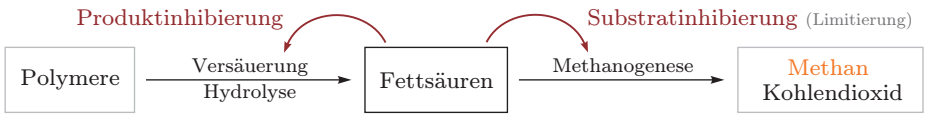


Abbildung 1.24: Produkt- und Substrathemmung (Limitierung) organischer Fettsäuren [681]

Grundsätzlich nimmt die Hemmwirkung mit der Kettenläge der unterschiedlichen organischen Säuren zu. So können einzelne langkettige Fettsäuren bereits in geringen Konzentrationen sowohl den anaeroben Abbau von Butter- oder Propionsäure als auch die Methanbildung stark hemmen [253, 21, 519, 358, 560, 507]. [6] Dabei kann die Hemmung einer einzelnen Säure bei einer ungünstigen Kombination unterschiedlicher langkettiger Fettsäuren durch synergetische Effekte zusätzlich verstärkt werden [358]. Im Allgemeinen wird der hemmende Einfluss langkettiger Fettsäuren einer Anhaftung der jeweiligen Säure an der Zellwand zugeschrieben, welche so wichtige Transport- und Schutzfunktionen der Zellmembran beeinflussen und limitieren [297, 527]. Ursprünglich wurde von einer permanent toxischen Wirkung und irreversiblen Zellschädigung der beteiligten acetogenen und methanogenen Mikroorganismen ausgegangen [21, 560]. Mittlerweile belegen aktuelle Studien, dass die Hemmung langkettiger Fettsäuren mitunter reversibel ist und sich die mikrobielle Gemeinschaft auch nach starker Säurebelastung wieder regeneriert [527].
Dabei ist es den beteiligten Mikroorganismen auch möglich, sich durch geeignete Adaptionszeiten an hohe Konzentrationen langkettiger Fettsäuren anzupassen [498, 109, 520, 519]. Jedoch ist bis heute unklar, ob der Adaptionsprozess durch einen strukturellen Populationswechsel der mikrobiellen Gemeinschaft oder aber durch eine phenotypische Adaption der existierenden Population an hohe Fettsäurekonzentrationen (physiologische Akklimatisation) ermöglicht wird [519].
Aufgrund der individuellen Abbaubedingungen und Adaptionsprozesse ist es somit nur bedingt sinnvoll absolute Grenzwerte für kritische Säurekonzentrationen zu definieren [9]. Dennoch ergeben sich in Abhängigkeit von der konkreten Substratzusammensetzung und den jeweiligen Betriebsbedingungen aus der Literatur unterschiedliche Konzentrationsbereiche, welche sich zumindest für eine erste, quantitative Einordnung der konkreten Reaktorprobe zur Prozessbewertung verwenden lassen. Grundsätzlich sollten fetthaltige Substrate dabei langsam und kontinuierlich in den anaeroben Biogasprozess eingeführt werden, um sowohl einer Anpassung der Biozönose als auch den langsamen Abbau der langkettigen Fettsäuren zu ermöglichen [109]. Zusätzlich lassen sich hohe Fettkonzentrationen im Substrat bereits bei der Substrataufbereitung durch ein zusätzlichen Fettabscheider verringern [507].

[6] Durch ihre starke Hemmwirkung auf den natürlichen Fermentationsprozess werden lang- bzw. mittelkettige Fettsäuren häufig für die Lebensmittelkonservierung verwendet [315 in 21, 358] oder aber auch als Futterzugabe bei der Tierzucht eingesetzt, um die Methanbildung bzw. Treibhausgasemissionen bei Wiederkäuern zu verringern [65, 160, 644, 430].

Kapitel 2

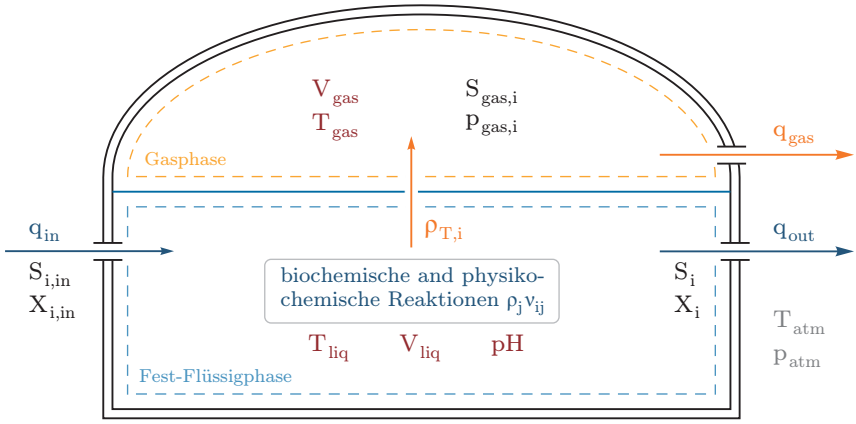
Modellbildung

2.1 Grundlagen der Modellierung

Die Modellierung der Stoff- und Massenströme bietet vielfältige Möglichkeiten, um die einflussreichen Komponenten und entscheidenden Reaktionen der Vergärung anhand biochemischer und physikalischer Abhängigkeiten zu bilanzieren. Im Allgemeinen beschränkt sich die Simulation der anaeroben Biogaserzeugung auf die Modellierung kontinuierlicher, idealer Rührkessel *(Continuous Stirred Tank Reactor)*.[1] Da somit die räumliche Verteilung der modellierten Kenngrößen vernachlässigt werden kann, lässt sich der Prozessverlauf anhand gewöhnlicher Differentialgleichungen erster Ordnung beschreiben [158, 42]. Grundsätzlich ergibt sich die zeitliche Änderung einer beliebigen Komponente innerhalb der System- bzw. Phasengrenze damit zu

$$\underset{\text{Ableitung}}{\text{Änderung}} = \underset{\text{Stofftransport}}{\text{Zufluss} - \text{Abfluss}} + \underset{\text{biochemische Reaktionen}}{\text{Produktion} - \text{Verbrauch}} \pm \underset{\text{Phasenübergang}}{\text{Ausgasung}} \; .$$

Für einen einzelnen Fermenter lässt sich die Bilanzierung der Fest-Flüssig- bzw. Gasphase unter Verwendung der gebräuchlichen Kenngrößen und Symbolik des ADM1 mithilfe von Abbildung 2.1 schematisch nachvollziehen [42].



Temperatur T in °C, Druck p in bar, Konzentration gelöster oder gasförmiger Komponenten S in $g\,l^{-1}$, Konzentration partikulärer Komponenten X in $g\,l^{-1}$, Volumen V in l, Volumenstrom q in $l\,d^{-1}$, kinetische Reaktions- oder Transferrate ρ in $g\,l^{-1}\,d^{-1}$ und stöchiometrische Ertragskoeffizienten ν in $g\,g^{-1}$

Abbildung 2.1: Schematische Bilanzierung eines Biogasfermenters

[1] Im Bereich der Anaerobtechnik existieren in Abhängigkeit von der Reaktorbauweise für Rührkessel, Festbett-, Wirbelschicht- oder UASB-Reaktoren nur wenige Modelle, welche die räumlichen Ableitungen der Zustandsgrößen anhand partieller Differentialgleichungen *(Distributed Parameter Systems)* beschreiben [207, 482, 481, 665, 748, 156].

Die Änderung einer Zustandsgröße S_i (oder X_i) in der Fest-Flüssigphase ergibt sich entsprechend der Massenbilanz aller relevanten Einflussgrößen, Abbaureaktionen und Phasenübergangsprozesse zu

$$\frac{d\,(V_{liq}S_i)}{dt} = q_{in} \cdot S_{i,in} - q_{out} \cdot S_i + V_{liq} \cdot \sum_j \rho_j \nu_{ij} - V_{liq} \cdot \rho_{T,i} \ .$$

Durch die vereinfachende Annahme einer volumenbeständigen Abbaureaktion mit konstantem Füllstand bei identischem Zu- und Ablauf ($q_{in} = q_{out} = q_{liq}$) entfällt die zeitliche Abhängigkeit des Reaktionsvolumens V_{liq} und die Berechnung resultiert in Gleichung 2.1a. Im Allgemeinen ist bei der Bilanzierung ungelöster Komponenten X_i zudem der direkte Übergang in die Gasphase (Sublimation) mit $\rho_{T,j} = 0$ zu vernachlässigen, Gleichung 2.1b. Die gasförmigen Zustandsgrößen werden mit der zusätzlichen Einschränkung, dass keine biochemischen Reaktionen im Gasraum stattfinden und kein externer Gaszufluss existiert, anhand von Gleichung 2.2 bestimmt.

Allgemeine Bilanzgleichungen

$V_{liq} = \text{const.}$ und $V_{gas} = \text{const.}$

Fest-Flüssigphase

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{q_{liq}}{V_{liq}} \cdot (S_{i,in} - S_i) + \sum_j \rho_j \nu_{ij} - \rho_{T,j} \qquad 2.1a$$

$$\frac{dX_i}{dt} = \frac{q_{liq}}{V_{liq}} \cdot (X_{i,in} - X_i) + \sum_j \rho_j \nu_{ij} \qquad 2.1b$$

Gasphase

$$\frac{dS_{gas,i}}{dt} = -\frac{q_{gas}}{V_{gas}} \cdot S_{gas,i} + \frac{V_{liq}}{V_{gas}} \cdot \rho_{T,j} \qquad 2.2$$

Neben dem Stofftransport über die Systemgrenze ist damit die detaillierte Beschreibung der stöchiometrischen Stoffwechselwege, wirksamen Reaktionskinetiken und physikochemischen Abhängigkeiten (Dissoziations- und Phasengleichgewichte) ein Kernelement der Modellierung des Biogasprozesses.

2.1.1 Reaktionsgleichungen

Für die mathematische Beschreibung der vielfältigen Stoffwechselwege der Vergärung existieren zahlreiche Reaktionsgleichungen, welche eine detaillierte Berechnung der spezifischen Zwischen- und Endprodukte ermöglichen. Aus Sicht der praxisnahen Forschung haben sich dabei vor allem einfache Bruttogleichungen zur Berechnung des stöchiometrischen Biogasbildungspotentials einzelner Substrate bzw. Substratbestandteile durchgesetzt [691]. Grundsätzlich lassen sich so die Gärprodukte bei vollständigem Umsatz der fermentierbaren Nährstoffe anhand der Reaktionsgleichungen von Buswell [104] oder Boyle [84] berechnen, Gleichung 2.3 oder 2.4. Um zusätzlich den Anteil der gebildeten Bakterienbiomasse abzubilden, lässt sich die Stöchiometrie in Anlehnung an McCarty [458] zudem durch die empirische Summenformel $C_5H_7O_2N$ der Biomasse erweitern, Gleichung 2.5.
Weiterhin können die stöchiometrischen Gleichungen, unter Berücksichtigung bzw. Kenntnis der thermodynamischen und bioenergetischen Randbedingungen, auch auf die detaillierte Abbildung beliebiger Teilprozesse und Zwischenprodukte erweitert werden [457, 458, 456 in 523]. Für die Modellierung der charakteristischen Abbauphasen stehen auf Basis des ADM1 [42] zahlreiche Reaktionsgleichungen zur Verfügung, welche sich durch eine geeignete Parametrierung an den individuellen

Prozesszustand anpassen lassen. Im Rahmen der anwendungsorientierten Modellierung ist es dabei sinnvoll, nur die Reaktionen und Zwischenprodukte detailliert zu beschreiben, welche anhand üblicher Messverfahren – wenn auch nur diskontinuierlich – zur Verfügung stehen bzw. eindeutig berechnet werden können oder aber eine wachstumslimitierende Prozessphase bzw. Hemmung beschreiben.

Bruttostöchiometrie

Buswell [104]

$$C_aH_bO_c + \left(a - \frac{b}{4} - \frac{c}{2}\right) H_2O \longrightarrow \left(\frac{a}{2} - \frac{b}{8} + \frac{c}{4}\right) CO_2 + \left(\frac{a}{2} + \frac{b}{8} - \frac{c}{4}\right) CH_4 \tag{2.3}$$

Boyle [84]

$$\begin{aligned} C_aH_bO_cN_dS_e + \left(a - \frac{b}{4} - \frac{c}{2} + \frac{3d}{4} + \frac{e}{2}\right) H_2O &\longrightarrow \left(\frac{a}{2} - \frac{b}{8} + \frac{c}{4} + \frac{3d}{8} + \frac{e}{4}\right) CO_2 \\ + \left(\frac{a}{2} + \frac{b}{8} - \frac{c}{4} - \frac{3d}{8} - \frac{e}{4}\right) CH_4 &+ d\,NH_3 + e\,H_2S \end{aligned} \tag{2.4}$$

Boyle [84] | McCarty [458]

$$\begin{aligned} C_aH_bO_cN_dS_e + \left(a - \frac{b}{4} - \frac{c}{2} + \frac{3d}{4} + \frac{e}{2} - 3\alpha\right) H_2O &\longrightarrow \left(\frac{a}{2} - \frac{b}{8} + \frac{c}{4} + \frac{3d}{8} + \frac{e}{4} - \frac{5\alpha}{2}\right) CO_2 \\ + \left(\frac{a}{2} + \frac{b}{8} - \frac{c}{4} - \frac{3d}{8} - \frac{e}{4} - \frac{5\alpha}{2}\right) CH_4 &+ (d - \alpha)\ NH_3 + \alpha\, C_5H_7O_2N + e\,H_2S \end{aligned} \tag{2.5}$$

Grundsätzlich sind alle Methoden darauf angewiesen, das zugeführte Substratgemisch anhand konkreter Summenformeln möglichst realitätsnah zu charakterisieren. Dabei ergeben sich vielfältige Möglichkeiten, die Zusammensetzung der fermentierbaren Nährstoffe an Kohlenhydraten, Proteinen und Fetten entweder anhand repräsentativer Einzelsubstanzen oder durch eine umfassende Analyse der Nährstoffbestandteile auf die stöchiometrischen Gleichungen zu übertragen.
In Bezug auf die Vergärung nachwachsender Rohstoffe sind auf Basis umfangreicher Datensammlungen zur energetischen Futterbewertung für die Tierernährung detaillierte Reaktionsgleichungen für das Biogasbildungspotential der fermentierbaren Substratbestandteile von Halm- und Körnerfrüchten entwickelt worden [710, 712, 711], welche sich für eine praxisnahe Bilanzierung und Effizienzbewertung der Gärstrecke nutzen lassen [727]. Im Rahmen einer detaillierten Modellierung der prozessspezifischen Abbauphasen sind die hier erzielten Untersuchungsergebnisse jedoch nur bedingt zu verwenden, sodass bis heute die stöchiometrische Grundlage für die dynamische Simulation einzelner Zwischenprodukte des Biogasprozesses auf den einschlägigen Modellen wie dem ADM1 oder den zahlreichen Vorgängermodellen [428, 216] aus der Abwassertechnik beruht.

2.1.2 Reaktionskinetiken und Wachstumshemmung

Um den zeitlichen Konzentrationsverlauf einzelner Zwischen- und Endprodukte zu beschreiben, ist das Verständnis über das Wachstum der beteiligten Mikroorganismen von grundlegender Bedeutung. So vermehren sich Bakterien üblicherweise durch Zweiteilung, sodass sich in jeder Generationszeit (Zellteilungszyklus) die Zellpopulation verdoppelt. Die Zellzahl einer kontinuierlich wachsenden Kultur verläuft somit entsprechend einer geometrischen Progression 2^n exponentiell. Dabei durchläuft die typische (idealisierte) Wachstumskurve einer diskontinuierlichen Kultur vier charakteristische Phasen [205, 432, 472], Abbildung 2.2.

Anlaufphase

Jede Bakterienkultur benötigt in einem neuen Milieu eine Anlaufphase (Lag-Phase), um sich an die jeweiligen Umgebungsbedingungen anzupassen. Wie lange die Zeit bis zum Erreichen der maximalen Wachstumsgeschwindigkeit dauert, hängt dabei sowohl von den spezifischen Eigenschaften der jeweiligen Kultur als auch von der Verfügbarkeit lebensnotwendiger Enzyme und Nährstoffe ab.

Exponentielle Phase

Teilen sich einzellige Mikroorganismen mit konstanter Geschwindigkeit (minimale Generationszeit), wächst die Zellkonzentration exponentiell. In Abhängigkeit von den äußeren Einflussgrößen – wie Temperatur, pH-Wert oder Hemmstoffgehalt – und den genetischen Eigenschaften der Mikroorganismen selbst, kann sich die maximale Wachstumsgeschwindigkeit im Prozessverlauf dabei mitunter stark verändern.

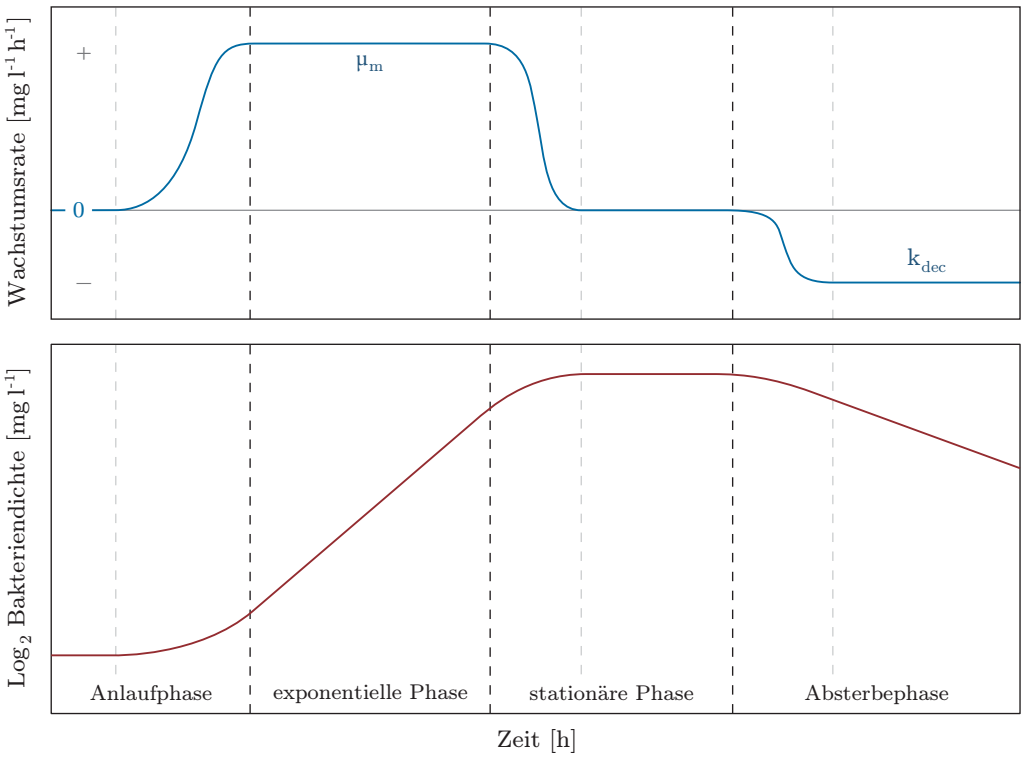


Abbildung 2.2: Wachstumsphasen einer diskontinuierlichen Kultur [205, 432, 472]

Stationäre Phase

In einer diskontinuierlichen Kultur wird das Wachstum durch den Verbrauch lebensnotwendiger Nährstoffe, eine hohe Populationsdichte oder die Ansammlung hemmender Stoffwechselprodukte begrenzt. Mitunter können vereinzelt noch Wachstumsprozesse ablaufen, deren Konzentrationszunahme aber durch bereits absterbende Zellen ausgeglichen wird (kryptisches Wachstum).

Absterbephase

Sind alle Nährstoff- und Energiequellen des Mediums erschöpft, beginnen die Zellen abzusterben. Üblicherweise verringert sich dabei die Lebendzellzahl ebenfalls exponentiell, allerdings wesentlich langsamer, als während der Wachstumsphase.

In einer kontinuierlichen Kultur laufen die unterschiedlichen Lebensphasen gleichzeitig in überlagerter Form ab. Somit ist es notwendig, das Gesamtwachstum der jeweiligen Population anhand der charakteristischen kinetischen Parameter zu beschreiben, um damit auf den Substratabbau und die Produktbildung der jeweiligen Prozessstufe schließen zu können.

Reaktionskinetiken

Für die dynamische Modellierung der biochemischen Stoffwechselprozesse stehen grundsätzlich vielfältige Reaktionskinetiken zur Verfügung, um den zeitlichen Verlauf der betrachteten Zustandsgrößen zu berechnen [523, 216]. Die Abbildung der unterschiedlichen Abbauprozesse der enzymatischen Hydrolyse und des Zerfalls (Lyse) einzelner Mikroorganismen wird üblicherweise als Reaktion erster Ordnung definiert.[2] Somit lässt sich der Abbau und die Produktbildung bei der Vergärung partikulärer Substratbestandteile direkt anhand der jeweiligen Substratkonzentration – unabhängig vom spezifischen Biomassewachstum – simulieren.
Die biochemische Umsetzung gelöster Substratbestandteile und Zwischenprodukte wird hingegen häufig über den Stoffwechsel und das Wachstum der beteiligten Mikroorganismen beschrieben. Damit ist die spezifische Wachstumsrate der einzelnen Spezies sowohl für die Modellierung der jeweiligen Bakterienpopulation als auch für den resultierenden Substratabbau und die Produktbildung von entscheidender Bedeutung. Um das Wachstumsverhalten somit möglichst realitätsnah abbilden zu können, wurden in der Vergangenheit anhand der jeweiligen Substrat-, Produkt- und Biomassekonzentration sowie weiteren biologischen und physikochemischen Einflussfaktoren, wie dem pH-Wert, der Temperatur oder verschiedenen Hemmstoffen vielfältige Wachstumskinetiken entwickelt [38, 374]. Viele dieser mathematischen Zusammenhänge beruhen auf rein empirischen (phänomenologischen) Beobachtungen und erheben keinen Anspruch auf eine gesetzmäßige Kausalität. In der praktischen Anwendung hat sich dabei aus der großen Vielzahl an mitunter nur leicht variierenden Ansätzen eine kleine Auswahl an gebräuchlichen Kinetiken als zweckmäßig erwiesen [158, 523, 216], Tabelle 2.1.

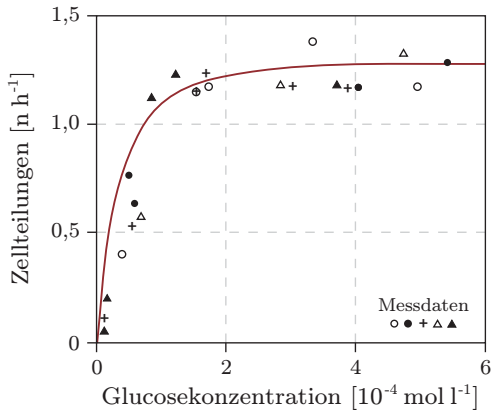
Tabelle 2.1: Mikrobielle Wachstumskinetiken der anaeroben Vergärung

Lineare Wachstumsfunktionen			
Grau [240]	$\mu_m \cdot \frac{S}{S_0}$	Blackman [64]	$\mu_m \cdot \frac{S}{K_S}$ $S \leq K_S$ μ_m $S > K_S$
Sigmoidale Wachstumsfunktionen			
Monod [472, 464]	$\mu_m \cdot \frac{S}{K_S + S}$	Tessier [669]	$\mu_m \cdot \left(1 - e^{-\frac{S}{K_S}}\right)$
Moser [476]	$\mu_m \cdot \frac{S^n}{K_S + S^n}$	Chen [119]	$\mu_m \cdot \frac{S}{K_S \cdot (S_{in} - S) + S}$
Contois [132]	$\mu_m \cdot \frac{S}{B \cdot X + S}$	Haldane [16, 252]	$\mu_m \cdot \frac{S}{K_S + S + \frac{S^2}{K_I}}$

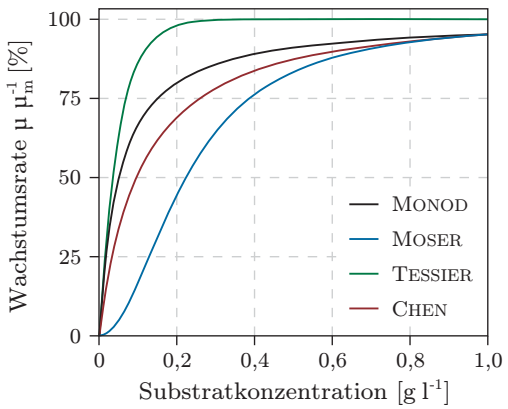
Maximale Wachstumsrate μ_m in d^{-1}, Substratkonzentration S in $g\,l^{-1}$, Inhibierungskonstante K_I in $g\,l^{-1}$, Halbsättigungskonstante K_S in $g\,l^{-1}$, Bakterienbiomassekonzentration X in $g\,l^{-1}$, Wachstumsparameter B, Startkonzentration des Substrats ($t = 0$) S_0 in $g\,l^{-1}$ und Substratkonzentration im Zufluss S_{in} in $g\,l^{-1}$

[2] „The first-order hydrolysis function is an empirical expression that reflects the cumulative effect of all the microscopic processes occuring in the digester. (...) A large number of factors affect the rate at which materials can be hydrolyzed. Large particles with a low surface-to-volume ratio would be hydrolyzed more slowly than small particles. Starches, proteins, and cellulose would certainly be degraded at different rates. (...) Thus the overall hydrolysis function represents the sum of the individual processes taking place in the digesters." [168, S. 361-362]

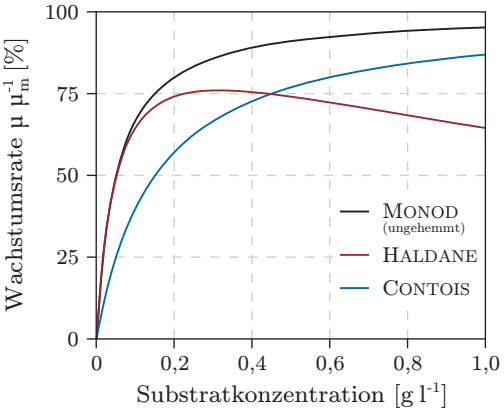
Grundsätzlich lassen sich die ausgewählten Kinetiken zur Beschreibung der mikrobiellen Wachstumsgeschwindigkeit in lineare und sigmoidale Wachstumsfunktionen unterteilen. Dabei wird die spezifische Wachstumsrate μ primär von der Konzentration des wachstumslimitierenden Substrats S beeinflusst, Tabelle 2.1. Auch die verbreitete MONOD-Kinetik [472] beschreibt somit das Biomassewachstum in Abhängigkeit von der jeweiligen Substratkonzentration sowie der maximalen Wachstumsrate μ_m und Halbsättigungskonstante K_S mit $\mu\,(S = K_S) = 0,5 \cdot \mu_m$. Ursprünglich beruht diese Wachstumskinetik auf dem MICHAELIS-MENTEN-Gesetz [464] zur Beschreibung enzymkatalysierter Reaktionen und wurde von MONOD lediglich anhand der Regression experimenteller Messdaten ohne kausale Beweisführung auf das Wachstum von Mikroorganismen übertragen, Abbildung 2.3a. Somit ermöglichen offensichtlich auch andere sigmoidale Kinetiken von MOSER [476], TESSIER [669] oder CHEN [119] bei geeigneter Parameterwahl die Abbildung der experimentellen Zusammenhänge, Abbildung 2.3b. Allerdings lassen sich auch mit diesen Funktionen bekannte Effekte, wie die Wachstumsreduzierung bei hohen Substrat- oder Biomassekonzentrationen nicht beschreiben. So beinhaltet die HALDANE-Kinetik [16, 252] zusätzlich den hemmenden Einfluss hoher Substratkonzentrationen, hingegen CONTOIS [132] die Wachstumsrate in Abhängigkeit von der Biomassekonzentration begrenzt, Abbildung 2.3c und 2.3d. Um zudem den Einfluss weiterer Inhibitoren oder wachstumslimitierender Substrate zu berücksichtigen, lassen sich die individuellen Kinetiken anhand geeigneter Hemmfunktionen erweitern.



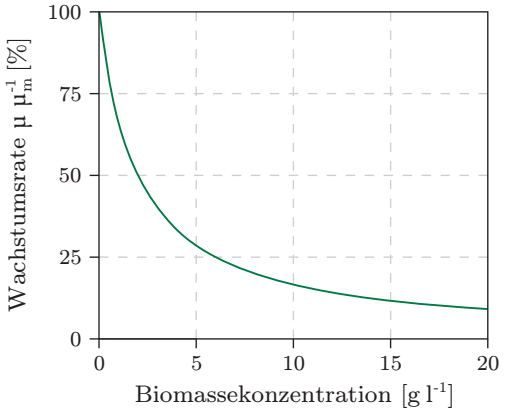
(a) Wachstumsverlauf der Reinkultur *E. coli* in Abhängigkeit von der Glucosekonzentration [472]



(b) Qualitativer Verlauf ungehemmter Wachstumsfunktionen ($K_S = 50\,mg\,l^{-1}$, $S_{in} = 2\,g\,l^{-1}$ und $n = 2$)



(c) Qualitativer Verlauf gehemmter Wachstumsfunktionen ($K_S = 50\,mg\,l^{-1}$, $K_I = 2\,g\,l^{-1}$ und $X = 300\,mg\,l^{-1}$)



(d) Einfluss der Biomassekonzentration auf den Verlauf der CONTOIS-Kinetik ($S = 1\,g\,l^{-1}$ und $B = 0,5$)

Abbildung 2.3: Verlauf unterschiedlicher Wachstumsfunktionen der anaeroben Vergärung

Wachstumshemmung

Der anaerobe Biogasprozess wird von vielen und zum Teil noch unbekannten Faktoren beeinflusst, welche unter Umständen auch das Wachstum der Mikroorganismen stark hemmen können, Kapitel 1.2.4. Soweit sich dabei eine Hemmung auch in konkreten Mess- bzw. Kenngrößen widerspiegelt, lassen sich die jeweiligen Effekte auch in die empirischen Wachstumsfunktionen integrieren. Neben den üblichen Inhibitoren wie dem pH-Wert, der Säure- oder Ammoniakkonzentration wurde dabei in der Vergangenheit mitunter sogar der Einfluss der ATP-Versorgung [52, 471], die Verfügbarkeit des Coenzyms NAD [477] oder die Hemmung der hydrolytischen Enzymbildung [44] modelliert. Auch wenn sich diese Möglichkeiten aus theoretischer Perspektive anbieten, ist die Abbildung derart komplexer Zusammenhänge in Bezug auf die vorhandene Messtechnik und die damit verbundene praxisnahe Anwendung der Modelle nur begrenzt sinnvoll.[3]

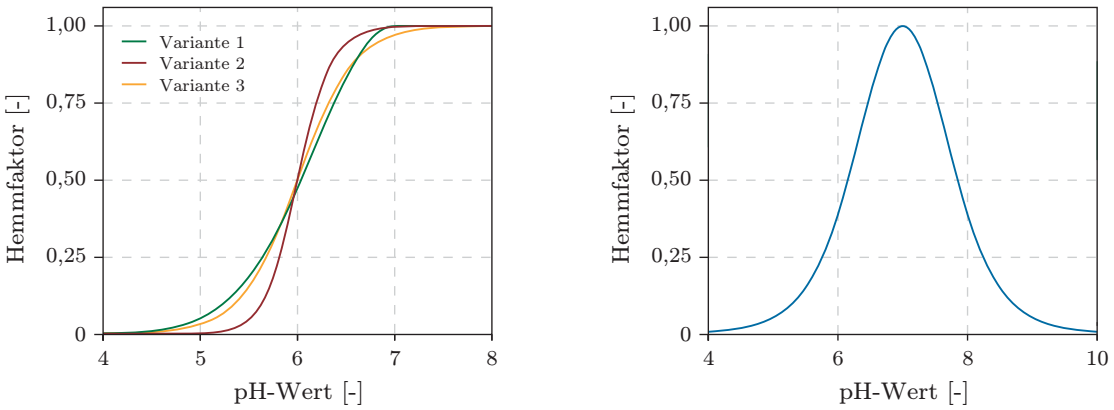
Tabelle 2.2: Hemmfunktionen des mikrobiellen Wachstums der anaeroben Vergärung

Reversible Hemmung	
Kompetitiv [390, 63]	$\mu = \mu_m \cdot \frac{S}{K_S \cdot \left(1 + \frac{S_I}{K_I}\right) + S}$
Unkompetitiv [390, 63]	$\mu = \mu_m \cdot \frac{S}{K_S + S \cdot \left(1 + \frac{S_I}{K_I}\right)}$
Nichtkompetitiv [390, 63]	$\mu = \mu_m \cdot \frac{S}{\left(K_S + S\right) \cdot \left(1 + \frac{S_I}{K_I}\right)}$
pH-Werthemmung	
Einseitig | Variante 1 [42, 572]	$I_{pH} = \begin{cases} \exp\left(-3 \cdot \left(\frac{pH - pH_{UL}}{pH_{UL} - pH_{LL}}\right)^2\right) & pH < pH_{UL} \\ 1 & pH \geq pH_{UL} \end{cases}$
Einseitig | Variante 2 [385]	$I_{pH} = 1 - \frac{K_{pH}^n}{K_{pH}^n + pH^n}$ $\quad K_{pH} = \frac{pH_{UL} + pH_{LL}}{2}$, $n = pH_{UL} \cdot pH_{LL}$
Einseitig | Variante 3 [572]	$I_{pH} = \frac{K_{pH}^n}{K_{pH}^n + 10^{-pH \cdot n}}$ $\quad K_{pH} = 10^{-\frac{pH_{UL} + pH_{LL}}{2}}$, $n = \frac{3}{pH_{UL} - pH_{LL}}$
Zweiseitig [42]	$I_{pH} = \frac{1 + 2 \cdot 10^{0,5 \cdot (pH_{LL} - pH_{UL})}}{1 + 10^{(pH - pH_{UL})} + 10^{(pH_{LL} - pH)}}$
Substrathemmung	
Kompetitiv [42]	$\mu = \mu_m \cdot \frac{S}{K_S + S} \cdot \frac{S_I}{S_I + K_I}$
Zweites Substrat [42]	$\mu = \mu_m \cdot \frac{S}{K_S + S} \cdot \frac{S}{S + S_I}$

Maximale Wachstumsrate μ_m in d^{-1}, Substratkonzentration S in $g\,l^{-1}$, Halbsättigungskonstante K_S in $g\,l^{-1}$, Inhibierungskonstante K_I in $g\,l^{-1}$, hemmende Substratkonzentration S_I in $g\,l^{-1}$, untere pH-Grenze pH_{LL}, obere pH-Grenze pH_{UL}, pH-Wert pH und Hemmfaktor pH-Wert I_{pH}

[3] So ließe sich beispielsweise auch die Hemmung durch einen Spurenelementmangel in den Modellen abbilden. Da allerdings der konkrete Einfluss aufgrund der selten vorhandenen Messdaten nur schwer zu erfassen bzw. zu kalibrieren ist, ist auch hier ein praxisrelevanter Einsatz bisher nicht möglich.

Entsprechend der Entwicklung der unterschiedlichen Wachstumskinetiken sind auch hier vielfältige Ansätze entwickelt worden [38, 523, 480]. Grundsätzlich lassen sich die wichtigsten Hemmfunktionen in Bezug auf die modellierten Effekte in drei Gruppen unterteilen, Tabelle 2.2 . Die reversible Hemmung stammt dabei ursprünglich aus der Enzymkinetik und beschreibt in ihrer Anwendung auf mikrobiologische Prozesse die Wachstumshemmung über den Einfluss der einzelnen Elemente der MONOD-Kinetik [390, 63]. So erhöht die kompetitive Hemmung die Halbsättigungskonstante und verlangsamt damit das Erreichen der maximalen Wachstumsgeschwindigkeit, hingegen die unkompetitive Hemmung die Substratkonzentration und somit vor allem den Betrag der maximalen Wachstumsgeschwindigkeit beeinflusst. Im Fall einer Substrathemmung ($S_I = S$) entspricht die unkompetitive Hemmung der HALDANE-Kinetik, Tabelle 2.1. Die gebräuchlichste Form der reversiblen Hemmung ist die nichtkompetitive Hemmung, welche die gesamte MONOD-Kinetik und damit sowohl die Höhe als auch den Anstieg der Wachstumsfunktion beeinträchtigt.
Der Einfluss des pH-Werts lässt sich prinzipiell anhand einer einseitigen oder beidseitigen Hemmung beschreiben, Abbildung 2.4. Da das mikrobielle Wachstum bei einem hohen pH-Wert ohnehin durch die Hemmung des undissoziierten Ammoniaks NH_3 stark begrenzt wird, hat sich häufig eine linksseitige Hemmung in Richtung niedriger pH-Werte als ausreichend erwiesen [193], Abbildung 2.4a. Dabei unterscheiden sich die einzelnen Varianten der einseitigen pH-Hemmung lediglich in ihrer konkreten mathematischen Formulierung und numerischen Anwendbarkeit [572], sodass der geringe funktionale Unterschied aus biochemischer Sicht zu vernachlässigen ist. Weiterhin lässt sich auch der Effekt von konkurrierenden oder zusätzlich limitierenden Substraten in die mikrobiellen Wachstumsfunktionen der Modelle integrieren, Tabelle 2.2.



(a) Verlauf unterschiedlicher Varianten der einseitigen pH-Hemmung ($pH_{LL} = 5$ und $pH_{UL} = 7$)

(b) Verlauf der zweiseitigen pH-Hemmung nach [42] ($pH_{LL} = 6,5$ und $pH_{UL} = 7,5$)

Abbildung 2.4: Verlauf der ein- oder zweiseitigen pH-Hemmung der anaeroben Vergärung

In Kombination mit den jeweiligen Wachstumskinetiken bieten die einzelnen Hemmfunktionen vielfältige Stellschrauben, um das mikrobielle Biomassewachstum und den daraus resultierenden Substratabbau bis hin zur Biogasbildung zu beeinflussen. Dabei ist es mitunter weniger entscheidend, welcher konkrete mathematische Ausdruck verwendet wird, sondern vielmehr, welche Prozesse von der jeweiligen Wachstumslimitierung betroffen sind und wie sich diese Effekte durch eine aussagekräftige und sinnvolle Parameterwahl beschreiben lassen.

2.1.3 Physikochemische Reaktionen

Die Modellierung der physikochemischen Prozesse befasst sich mit der Abbildung nicht biologischer Einflussgrößen und Abhängigkeiten. In den unterschiedlichen Fermentationsmodellen werden dabei üblicherweise die Berechnung des pH-Werts über das Dissoziationsgleichgewicht freier Ionen in der Flüssigphase sowie die Abbildung der Ausgasungsreaktionen zwischen der Flüssig- und Gasphase berücksichtigt. Zusätzlich besitzen Fällungsreaktionen (Präzipitation) in der Fest-Flüssigphase bei Substraten oder Additiven mit einer hohen Konzentration an freien Ionen mitunter einen großen Einfluss auf die Abbauprozesse der Vergärung [43]. Da allerdings die hohe Vielfalt an potentiellen Kationen sowie die Modellierung der daraus resultierenden Fällungsprodukte von der Keimbildung über das Partikelwachstum bis zur Agglomeration und Reifung detaillierte kinetische und thermodynamische Betrachtungen erfordern [377, 231], werden die physikochemischen Prozesse zwischen der Fest- und Flüssigphase in allgemeinen Modellansätzen üblicherweise vernachlässigt. Sobald allerdings starke Fällungsmittel wie Mg^{2+} oder $Fe^{2/3+}$ die Ionenbilanz beeinflussen, müssen auch mögliche Präzipitationsreaktionen berücksichtigt werden, um die korrekte Berechnung des pH-Werts und aller beteiligten Reaktionspartner in der Flüssigphase zu gewährleisten [557, 486, 485].

Dissoziationsgleichgewicht und pH-Wert

Im Allgemeinen wird der pH-Wert anhand einer Ionenbilanz über die charakteristischen Dissoziationsprodukte der organischen Säuren, dem Carbonat- und Ammoniumpuffer sowie zusätzlicher Kationen und Anionen berechnet, Tabelle 2.3. Dabei existieren in Abhängigkeit von den implementierten Zustandsgrößen mitunter Modelle, welche weitere Ionen wie SO_4^{2-}, Na^+ oder $H_2PO_4^-$ bei der Bilanzierung berücksichtigen [24, 685]. Im Rahmen der Anwendung vereinfachter Modellstrukturen wurde am Deutschen Biomasseforschungszentrum (DBFZ) ein halbempirisches pH-Modell für die Kovergärung von Maissilage und Rindergülle entwickelt [489], Tabelle 2.3. Unter Berücksichtigung des Carbonatpuffers ist das Modell in Abhängigkeit von den prozessspezifischen Konstanten in einem pH-Bereich zwischen 6 bis 8 bei der Vergärung ähnlicher Substratkombinationen sinnvoll einzusetzen.

Tabelle 2.3: Berechnung des pH-Werts anhand einer Ionenbilanz [a]

Dissoziationsgleichgewicht | Ionenbilanz [42]			
Valerat [$pK_a = 4,84$]	$S_{va^-} = \frac{K_{a,va} \cdot S_{va}}{K_{a,va} + S_{H^+}}$	Butyrat [$pK_a = 4,82$]	$S_{bu^-} = \frac{K_{a,bu} \cdot S_{bu}}{K_{a,bu} + S_{H^+}}$
Propionat [$pK_a = 4,87$]	$S_{pro^-} = \frac{K_{a,pro} \cdot S_{pro}}{K_{a,pro} + S_{H^+}}$	Acetat [$pK_a = 4,76$]	$S_{ac^-} = \frac{K_{a,ac} \cdot S_{ac}}{K_{a,ac} + S_{H^+}}$
Hydrogencarbonat [$pK_a = 6,35$]	$S_{hco3^-} = \frac{K_{a,co2} \cdot S_{IC}}{K_{a,co2} + S_{H^+}}$	Ammoniak [$pK_a = 9,25$]	$S_{nh3} = \frac{K_{a,IN} \cdot S_{IN}}{K_{a,IN} + S_{H^+}}$
Kohlenstoffdioxid	$S_{co2} = S_{IC} - S_{hco3^-}$	Ammonium	$S_{nh4^+} = S_{IN} - S_{nh3}$
$S_{cat^+} + S_{nh4^+} + S_{H^+} - S_{hco3^-} - S_{ac^-} - S_{pro^-} - S_{bu^-} - S_{va^-} - \frac{K_w}{S_{H^+}} - S_{an^-} = 0$			
Halbempirisches pH-Modell [b,c] [489]			
$S_{Tca} = -S_{vfa} + 2 \cdot p_{co2} \cdot K_{H,co2} - \left(K_{a,ac} + \sqrt{K_{a,ac}^2 + 4 \cdot K_{a,ac} \cdot S_{vfa}}\right) + S_{co3,2^-}$			
$S_{H^+} + \frac{K_{a,co2} \cdot p_{co2} \cdot K_{H,co2}}{S_{Tca} - p_{co2} \cdot K_{H,co2}} + \frac{K_{a,co2} \cdot K_{a,hco3} \cdot p_{co2} \cdot K_{H,co2}}{(S_{Tca} - p_{co2} \cdot K_{H,co2}) \cdot S_{H^+}} = 0$ mit $S_{vfa} = S_{ac} + S_{pro} + S_{bu} + S_{va}$			

[a] Dissoziationskonstante pK_a in $mol\,l^{-1}$ bei 293,15 K (20°C) nach [528] mit $pK_a = -\log_{10}(K_a)$ und S_i in $mol\,l^{-1}$.

[b] S_{Tca} als Summenparameter aus Kohlensäure (H_2CO_3), Hydrogencarbonat (HCO_3^-) und Carbonat (CO_3^{2-}).

[c] Empirische Carbonatkonzentration $S_{co3,2^-} = 0{,}177\ mol\,l^{-1}$ und $pK_{a,hco3} = 10,32$ nach [489].

Phasenübergang

In der chemischen Verfahrenstechnik wird der Stoffaustausch zwischen der Flüssig- und Gasphase üblicherweise anhand des HENRY-Gesetzes beschrieben [121, 269]. Demnach ist die stationäre Konzentration einer Zustandsgröße in der Flüssigphase zu ihrem Partialdruck in der Gasphase proportional. Dieser lineare Zusammenhang ist – unter Berücksichtigung der Temperatur – in einer wässrigen und ungesättigten Lösung durch den stoffspezifischen HENRY-Koeffizienten K_H mit

$$\bar{S}_{liq,i} = K_H \cdot \bar{p}_{gas,i} \qquad \text{für } \bar{S}_{liq} \text{ und } \bar{p}_{gas} \text{ im Gleichgewichtszustand}$$

definiert [592] und lässt sich anhand der Zweiphasentheorie nach WHITMAN [735] bzw. LEWIS [397] über den volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten k_La auf die dynamische Transferrate

$$\rho_{T,j} = k_La \cdot (S_{liq,i} - K_H \cdot p_{gas,i}) \qquad 2.6$$

der flüchtigen Zwischen- und Endprodukte übertragen [180, 658, 42]. Durch eine entsprechende Parameterwahl anhand Tabelle 2.4 lässt sich somit der Verlauf der resultierenden Gasproduktion beim anaeroben Abbau beliebiger Modellsubstanzen mithilfe der Gleichungen 2.2 und 2.6 simulieren. Vorrangig betrifft dies vor allem die charakteristischen Biogasbestandteile an Methan, Kohlendioxid und Wasserstoff. So wird der Kohlendioxidgehalt im Biogas aufgrund seiner vergleichsweise guten Löslichkeit (großer K_H-Wert) bereits in den ersten Modellen von ANDREWS und GRAEF [18] anhand des HENRY-Gesetzes berechnet, hingegen die produzierte Methanmenge mitunter auch vereinfachend als unlöslich definiert und lediglich als flüchtige Zustandsgröße in der Gasphase abgebildet wird [57, 203].

Tabelle 2.4: Charakteristische HENRY-Koeffizienten der Vergärung [592]

	K_H° (298,15 K) [$mol\,l^{-1}\,bar^{-1}$]	ΔH [$J\,mol^{-1}$]	$\Delta H\,R^{-1}$ [K]	K_H (311,15 K) [$mol\,l^{-1}\,bar^{-1}$]
Wasserstoff	0,00077	4 157	500	0,00072
Methan	0,0014	13 303	1 600	0,0011
Kohlenstoffdioxid	0,035	19 955	2 400	0,025
Schwefelwasserstoff	0,1	16 629	2 000	0,075
Ammoniak	60	34 089	4 100	34
Essigsäure	4 046	52 381	6 300	1 674

Berechnung des HENRY-Koeffizienzten K_H bei einer Temperaturänderung von 298,15 K (25°C) auf 311,15 K (38°C) über die Lösungsenthalpie ΔH anhand der VAN'T HOFF-Gleichung nach [592, 42].

Dabei existieren vereinzelt Modelle, welche auch die Konzentration von Schwefelwasserstoff oder Ammoniak in der Gasphase berücksichtigen [273, 685, 25, 203]. So wird der Schwefelwasserstoffgehalt im Biogas häufig im Rahmen der Qualitätskontrolle bzw. Gasaufbereitung überwacht und lässt sich somit bei der Vergärung schwefelhaltiger Substrate, unter Berücksichtigung möglicher Hemmungs- und Fällungsreaktionen, auch als zusätzliche Zustandsgröße in der Flüssig- und Gasphase sinnvoll in die Modelle integrieren [191]. Da allerdings Ammoniak oder sogar organische Säuren selbst bei thermophilen Betriebstemperaturen überwiegend in gelöster Form vorliegen (hohe K_H-Werte) und zurzeit nur mithilfe aufwendiger Verfahren als Spurengase nachgewiesen werden können [405, 433, 309], sind die Phasenübergangsprozesse dieser Zwischenprodukte in einem praxisnahen Modellansatz zu vernachlässigen. Sollte es in Zukunft anhand praxisrelevanter Methoden möglich sein, auch geringe Konzentrationen stark gelöster bzw. gering flüchtiger Zwischenprodukte in der Gasphase kontinuierlich (online) zu analysieren, ließen sich diese Prozessparameter zusätzlich als wertvolle Kenngrößen zur Modellvalidierung und Prozessbewertung verwenden.

2.2 Modellauswahl

Unter Verwendung der zuvor beschriebenen Modellierungsmethoden ergeben sich in Bezug auf die Auswahl einer konkreten Modellstruktur und Parametrierung vielfältige Möglichkeiten. Für einen systematischen Vergleich der vorhandenen Modelle ist grundsätzlich zwischen äußeren Anforderungen und konkreten Modelleigenschaften zu unterscheiden, Abbildung 2.5. Während die äußeren Anforderungen die Rahmenbedingungen für den Einsatz der Modelle definieren, beschreiben die inneren Eigenschaften die daraus resultierende Modellstruktur.

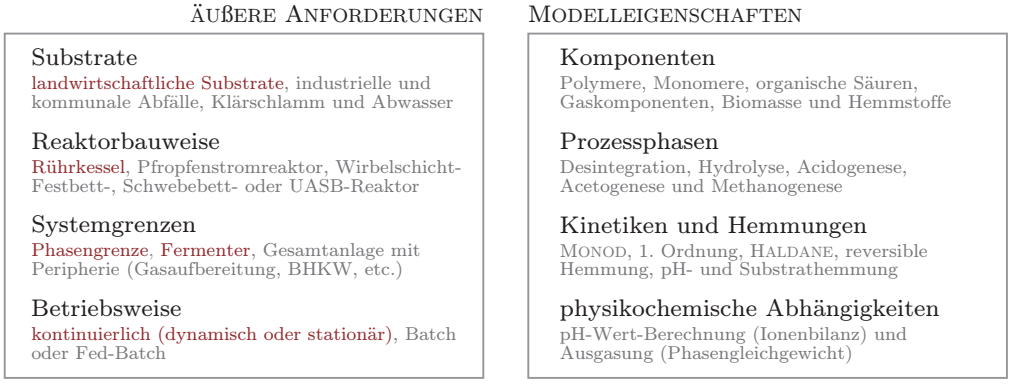


Abbildung 2.5: Klassifizierung von äußeren Anforderung und inneren Modelleigenschaften

Weiterhin besitzt auch die konkrete Zielstellung für den praxisrelevanten Einsatz der Modelle zur Prozessüberwachung, Steuerung oder Regelung einen erheblichen Einfluss auf die Auswahl einzelner Modellstrukturen. Dabei beschränkt sich die Modellierung im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf die dynamische Simulation der Vergärung landwirtschaftlicher Substrate und Abfälle in einem vollständig durchmischten Rührkessel. Auf Basis einer umfassenden Literaturrecherche zu den verfügbaren Reaktionsmodellen werden im Folgenden geeignete Modellstrukturen für eine aussagekräftige Prozesssimulation und praxisnahe Vereinfachung identifiziert.

2.2.1 Literaturrecherche

Seit dem ersten Modellansatz von Andrews [17] sind bis heute eine Vielzahl dynamischer Modelle zur Berechnung unterschiedlicher Kenngrößen der anaeroben Biogaserzeugung entwickelt worden, Abbildung 7. Aus Sicht der Modellierung werden die verschiedenen Simulationsmodelle häufig anhand der wachstumslimitierenden Einflussfaktoren und Prozessphasen beschrieben [428, 216, 383]. In der Praxis besitzt allerdings die Charakterisierung der verwendeten Substrate durch die verfügbare Messtechnik und kostenintensiven Analysemethoden einen entscheidenden Einfluss auf die Anwendbarkeit und Aussagekraft der Modelle, sodass die unterschiedlichen Modellansätze im Folgenden anhand der primären Substratcharakterisierung klassifiziert werden, Abbildung 2.6. Hingegen frühe Modelle lediglich den limitierenden Abbau eines Einzelsubstrats bzw. einer einzelnen Substratkomponente wie Essigsäure oder Glucose beschreiben, verwenden spätere Ansätze ein Komplexsubstrat in Form von ungelösten organischen Bestandteilen oder einzelnen Nährstoffklassen, um den gesamten Vergärungsprozess abzubilden. So sind die grundlegenden stöchiometrischen Abbauwege der frühen Modelle mitunter auch in späteren Modellansätzen enthalten, sodass die komplexeren Modellstrukturen häufig aus der chronologischen Weiterentwicklung einfacher Modellierungsansätze entstanden sind. Dabei unterscheiden sich die vielfältigen Veröffentlichungen mitunter nur durch die eingesetzten Substrate oder geringfügige Änderungen bzw. Erweiterungen der Modellstruktur, sodass sich die entscheidenden Entwicklungsschritte von den ersten Modellen bis hin zum ADM1 letztendlich an einer überschaubaren Anzahl an Modellansätzen nachvollziehen lassen, Tabelle 2.5 und 2.6.

Die erste charakteristische Gruppe beschreibt den Acetatabbau und beinhaltet lediglich das Modell von Andrews [17], Tabelle 2.5. Dieser berechnet die acetoklastische Methanbildung über das Wachstum einer einzelnen Bakteriengruppe anhand der Haldane-Kinetik und berücksichtigt zusätzlich das Dissoziationsgleichgewicht zwischen Kohlenstoffdioxid und Hydrogencarbonat bei konstantem pH-Wert. Über das wirksame Phasengleichgewicht lässt sich dann auf den Kohlenstoffdioxidgehalt in der Gasphase schließen. In einer späteren Veröffentlichung von Andrews und Graef wird das Modell zusätzlich durch eine variable Berechnung des pH-Werts im Bereich von 6 bis 8 erweitert [18].

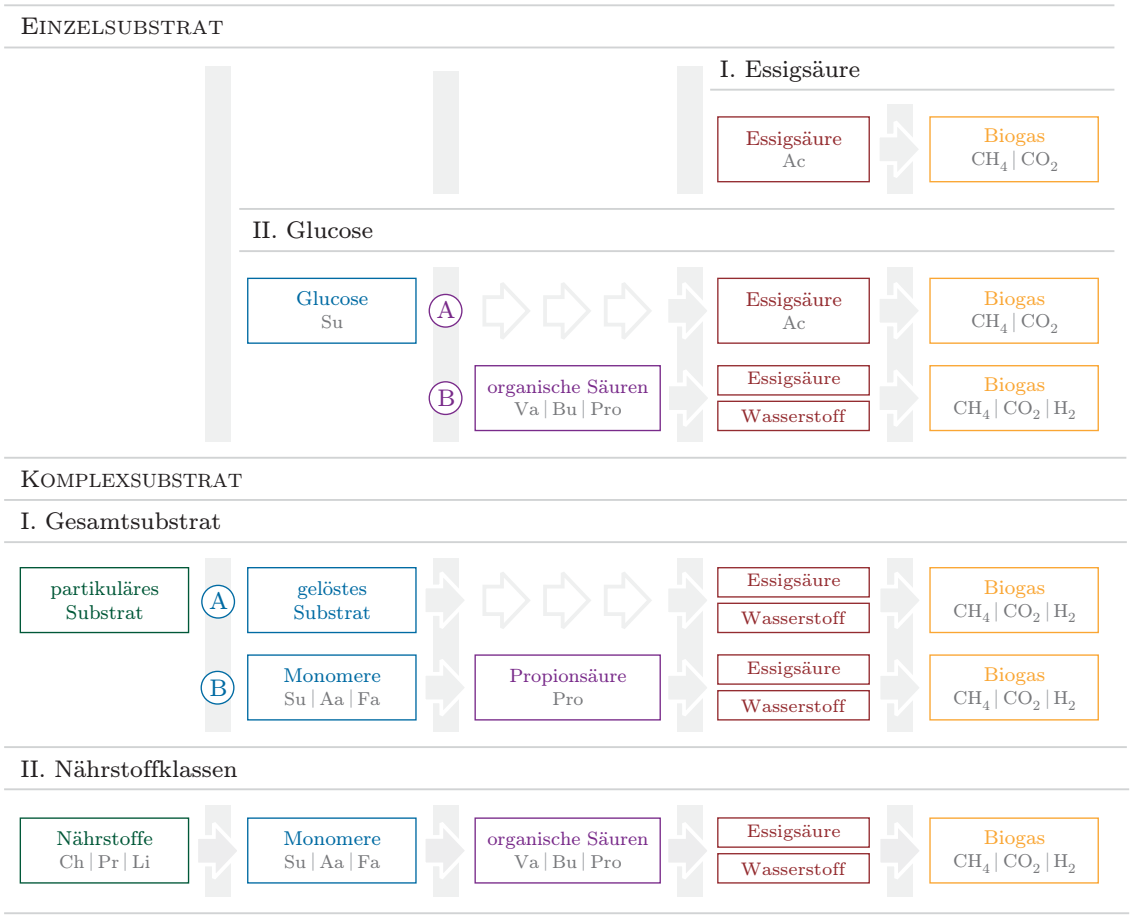


Abbildung 2.6: Klassifizierung der Modelle anhand der charakteristischen Stoffgruppen

Die Modellierung der Fermentation von Monosacchariden bzw. Glucose kennzeichnet die zweite Modellgruppe, welche sich prinzipiell in zwei Klassen unterteilen lässt, Abbildung 2.6. Während die erste Klasse (A) den Glucoseabbau zu Methan lediglich über das Zwischenprodukt der Essigsäure berechnet, beschreibt die zweite Klasse (B) die Konzentration und den Einfluss des erweiterten Spektrums kurzkettiger Carbonsäuren. Dabei sind die grundlegenden stöchiometrischen Abbauwege innerhalb der jeweiligen Klasse überwiegend identisch, sodass die strukturellen Unterschiede vor allem durch die unterschiedliche Anzahl und Kombination der verwendeten Kinetiken und Hemmungen sowie die Berechnung des Phasen- bzw. Ionengleichgewichts verursacht werden, Tabelle 2.5.
Aufbauend auf den Untersuchungen von Andrews und Graef [18, 19] entwickeln Kleinstreuer und Poweigha [348] ein erstes Modell zur Simulation der Glucosefermentation. Neben einer einfachen pH-Wertberechnung und der Phasenübergangsprozesse von Kohlenstoffdioxid ermöglicht die Modellstruktur dabei auch die Simulation wachstumsspezifischer Temperaturabhängigkeiten. Der Modellansatz von Moletta et al. [471] beinhaltet zusätzlich die Abbildung der energetischen Randbedingungen des Glucoseabbaus und unterscheidet gezielt zwischen der Substrataufnahme für die

Grundversorgung (Aufrechterhaltung) und dem tatsächlichen Wachstum lebender Mikroorganismen, wohingegen Kiely et al. [342] die grundlegende Modellstruktur durch die hemmende Ammoniakkonzentration und eine detaillierte Ionenbilanz zur iterativen Berechnung des pH-Werts erweitern. Ähnliche Unterschiede lassen sich dabei auch in der zweiten Klasse bei der Modellierung einzelner Zwischenprodukte des Glucoseabbaus feststellen. So beschreibt das Modell von Hill [272] die grundlegenden kinetischen und stöchiometrischen Reaktionswege für die Bildung und den Abbau unterschiedlicher Fettsäuren und berücksichtigt zudem die Wachstumshemmung bei hohen Säurekonzentrationen. Der Modellansatz von Mosey [477] konzentriert sich auf die detaillierte Abbildung der kinetischen Randbedingungen bei der anaeroben Oxidation von Glucose und beschreibt den wachstumslimitierenden Einfluss der Verfügbarkeit des Coenzyms NAD in seiner oxidierten Form NAD^+ über den Wasserstoffpartialdruck in der Gasphase.

Tabelle 2.5: Eigenschaften charakteristischer Modelle für die Vergärung eines Einzelsubstrats

Modell	Polymere	Monomere	Säuren	Gase	Hemmung	Prozessstufen	Biomassen	Temperatur	pH-Wert	Phasenübergang	Einheit
I. Essigsäure											
Andrews [18, 19]			Ac	CH_4 CO_2	Ac	2	1	○	●	●	mol
II. Glucose											
A. Glucose (Su → Ac)											
Kleinstreuer [348]		Su	Ac	CH_4 CO_2	Ac Toxic [a]	4	2	●	●	●	mol
Moletta [471]		Su	Ac	CH_4	Ac	4	2	○	○	○	kg
Kiely [342]		Su	Ac	CH_4 CO_2	Ac NH_3	4	2	○	●	●	mol kg
B. Glucose (Su → VFA)											
Hill [272, 167]		Su	Bu Pro Ac	CH_4 CO_2 H_2	VFA	11	5	○	○	○	kg
Mosey [b] [477, 543, 583]		Su	Bu Pro Ac	CH_4 CO_2 H_2	pH H_2 [c]	10	5	○	○	○	mol
Costello [b] [137, 138, 334, 569]		Su	Bu La Pro Ac	CH_4 CO_2 H_2	pH H_2 [c] VFA	12	6	○	●	●	mol
Kalyuzhnyi [321, 322, 324]		Su	Et [d] Bu Ac	CH_4 CO_2 H_2	pH H_2 [c] Et VFA	10	5	○	●	●	mol kg

[a] Das Modell beinhaltet die Hemmung nicht näher charakterisierter toxischer Substanzen.

[b] Die weiterführenden Modellveröffentlichungen von Rozzi et al. [577], Pullammanappallil et al. [543], Ruzicka [583], Keller et al. [334] oder Romli et al. [569] basieren ebenfalls auf der grundlegenden Stöchiometrie von Mosey [477] bzw. den spezifischen Erweiterungen von Costello et al. [137], sodass auf eine individuelle Darstellung dieser mitunter identischen Modellstrukturen verzichtet wird.

[c] Der Wasserstoffpartialdruck in der Gasphase wird als messbarer Indikator für die Oxidationsstufe des Coenzyms bzw. Redoxpaares NADH | NAD^+ verwendet, welche einen direkten Einfluss auf die spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten der Glycolyse (Embden-Meyerhof-Parnas-Weg) und die anschließende Gärung besitzt.

[d] Der einwertige Alkohol Ethanol (Et) ist als Zwischenprodukt der Acidogenese den organischen Säuren zugeordnet.

Unabhängig voneinander erweitern Costello et al. [137] und Pullammanappallil et al. [543] zeitgleich das Modell von Mosey um die iterative Berechnung des pH-Werts und zusätzliche Hemmstoffe. Dabei unterscheiden sich beide Modellansätze lediglich in der Abbildung der wirksamen Dissoziationsgleichgewichte und der Auswahl konkreter Hemmfunktionen einzelner Fettsäuren. Zudem ergänzen Costello et al. die Milchsäure bzw. Lactat als weiteres Zwischenprodukt der Acidogenese. Die Modellstruktur von Kalyuzhnyi [321] beruht ebenfalls auf den Untersuchungen von Mosey [477] und bildet zusätzlich die spezifischen Abbauwege der alkoholischen Gärung (Ethanolgärung) ab. Weiterhin enthält das Modell neben einer detaillierten pH-Wertberechnung auch den Einfluss vielfältiger Inhibitoren [24, 137, 144, 477] auf die Abbauphasen der Glucosefermentation.
Parallel zur Simulation der anaeroben Fermentation einzelner Modellsubstrate findet die Modellierung der gesamten Stoffwechselkette bei der Vergärung eines Komplexsubstrats statt. Dabei beschreibt die erste Gruppe das zugeführte Substratgemisch mithilfe eines Summenparameters an (ungelöstem) organischem Substrat, während die zweite Gruppe die Substratbestandteile über die spezifischen Nährstoffgruppen an Kohlenhydraten, Proteinen und Lipiden charakterisiert, Abbildung 2.6. So lässt sich auch hier die erste Gruppe aufgrund der unterschiedlichen Zwischenprodukte erneut in zwei Klassen unterteilen. Die erste Klasse (A) unterscheidet lediglich zwischen gelöstem und ungelöstem organischem Substrat, wohingegen die zweite Klasse (B) weiter zwischen gelösten Monosacchariden, Aminosäuren und langkettigen Fettsäuren differenziert. Da die Modelle bereits Anwendung in der Abwassertechnik finden und zudem die stöchiometrische Beschreibung der komplexen und vielfältigen Substrate anhand einer konkreten Summenformel bis heute nicht eindeutig möglich ist, wird für die Substratcharakterisierung als Bezugs- bzw. Bilanzgröße häufig der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) verwendet.
Wenige Jahre nach der ersten Modellveröffentlichung von Andrews und Graef [18] stellen Hill und Barth ein umfangreiches Modell [273] zur Simulation der charakteristischen Prozessphasen der Vergärung vor, Tabelle 2.6. Darin wird der anaerobe Abbau eines organischen Komplexsubstrats über gelöste Monomere und organische Fettsäuren bis zur Methanbildung abgebildet. Neben der Berechnung des pH-Werts und der Phasenübergangsprozesse beinhaltet das Modell zudem die temperaturbedingten Änderungen der mikrobiellen Wachstumsraten und Henry-Koeffizienten. Die Modelle von Smith et al. [637] und Negri et al. [490] basieren überwiegend auf der Kombination bereits publizierter Modellbestandteile und wurden ursprünglich gezielt für die Simulation eines Pfropfenstromreaktors bzw. mehrstufigen Anlagenkonzepts entwickelt.[4] Beide Modellansätze unterscheiden dabei grundsätzlich zwischen schnell und langsam abbaubaren Substratkomponenten, wobei Negri et al. zusätzlich die Hydrolysegeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Feststoffoberfläche und der Anzahl an hydrolytischen Enzymen modellieren. Knapp eine Dekade später stellen Bernard et al. [57] erstmals bewusst eine Vereinfachung der bestehenden Modellstrukturen vor, um den Modelleinsatz auch in praxisnahen Steuerungs- und Regelungskonzepten zu ermöglichen. Hierzu wird der anaerobe Abbau von organischem Substrat zu Biogas lediglich über den Summenparameter an flüchtigen organischen Säuren beschrieben und anhand einer prozessspezifisch angepassten Stöchiometrie modelliert. Dabei verzichten Bernard et al. bewusst auf eine detaillierte stöchiometrische Elementenbilanz und versuchen, den Vergärungsprozess lediglich unter Berücksichtigung der CSB- bzw. Massenerhaltung abzubilden. Die resultierende Modellstruktur beinhaltet neben einer vereinfachten Ionenbilanz lediglich die Phasenübergangsprozesse von Kohlenstoffdioxid, während die Methanproduktion aufgrund ihrer vergleichsweise geringen Löslichkeit direkt in der Gasphase beschrieben wird (siehe Kapitel 2.1.3).

[4] Da sich die verwendeten Modellierungsmethoden für die Abbildung der spezifische Fermenter- bzw. Anlagenkonfiguration dabei ebenfalls nur auf die Theorie idealer Rührkessel beziehen, lassen sich die hier beschriebenen Modellstrukturen auch direkt für die Simulation gewöhnlicher Biogasfermenter verwenden [siehe 468, 469].

Tabelle 2.6: Eigenschaften charakteristischer Modelle für die Vergärung von Komplexsubstraten

Modell	Polymere	Monomere	Säuren	Gase	Hemmung	Prozessstufen	Biomassen	Temperatur	pH-Wert	Phasenübergang	Einheit
I. Gesamtsubstrat											
A. Gelöstes Substrat											
Hill und Barth [273, 260, 633]	xOS	sOS	VFA	CH_4 CO_2 NH_4	VFA NH_3	5	2	●	●	●	mol kg
Smith [a] [637]	xOS	sOS	VFA	CH_4 CO_2	VFA	6	2	○	●	●	CSB mol
Negri [a] [490, 468, 469]	xOS sOS	sOS	VFA	CH_4	pH	7	3	○	○	○	kg
Bernard [57, 38]	OS		VFA	CH_4 CO_2	VFA	2	2	○	●	●	CSB mol
B. Monomere											
Breyers [97]	xOS	AS [b] Fa	Pro Ac	CH_4 CO_2 H_2		9	3	○	●	●	CSB mol
Siegrist [630, 631]	xOS	Su Aa Fa	Pro Ac	CH_4 CO_2 H_2	pH H_2 Ac	11	5	●	●	●	CSB
Vavilin [685, 588]	xOS	Su Aa Fa	Pro Ac	CH_4 CO_2 H_2 H_2S NH_4	pH H_2 NH_3 H_2S Pr	15	7	●	●	●	kg
II. Nährstoffklassen											
Angelidaki [24, 25, 336, 424]	Ch Pr Li	Su Fa Aa	Va Bu Pro Ac	CH_4 CO_2 H_2S	pH VFA Fa NH_3 IN	18	8	●	●	●	kg
Batstone [44, 45]	Ch Pr Li	Su Aa Fa	Va Bu La Pro Ac	CH_4 CO_2 H_2	pH H_2 [c]	21	9	○	●	●	mol
ADM1 [d] [43, 42]	Ch Pr Li	Su Aa Fa	Va Bu Pro Ac	CH_4 CO_2 H_2	pH H_2 NH_3 IN	19	7	●	●	●	CSB mol
DBFZ [203, 448, 726]	Ch [e] Pr Li		Va Bu Pro Ac	CH_4 CO_2 H_2S	pH Ac NH_3 IN	12	4	○	●	●	kg

[a] Im Modell wird zusätzlich zwischen schnell und langsam abbaubarem organischen Substrat unterschieden.

[b] Die gelösten Zwischenprodukte an Aminosäuren und Monosacchariden werden in einer Stoffgruppe bzw. Komponente (*amino acids and simple sugars*, AS) zusammengefasst.

[c] In Anlehnung an den Modellansatz von Mosey [477] verwenden Batstone et al. ebenfalls den Wasserstoffpartialdruck, um sowohl die Reaktionsraten als auch die stöchiometrische Verteilung der Acido- bzw. Acetogenese zu regulieren.

[d] Das Modell beinhaltet eine zusätzliche Desintegrationsstufe (Reaktionskinetik 1. Ordnung), um den zeitlichen Verlauf der spezifischen Verteilung an zugeführten Substraten in Kohlenhydrate, Proteine und Lipide abzubilden.

[e] Für die Charakterisierung landwirtschaftlicher Substrate wurde die Nährstoffgruppe der Kohlenhydrate entsprechend der Weender-Futtermittelanalytik zusätzlich in Rohfaser (RF) und stickstofffreie Extraktstoffe (NfE) unterteilt.

Innerhalb der zweiten Klasse unterscheiden sowohl Bryers [97] als auch Siegrist et al. [630, 631] bei den monomeren bzw. gelösten Hydrolyseprodukten zwischen einfachen Zuckern, Aminosäuren oder langkettigen Fettsäuren und ermöglichen damit eine differenzierte Abbildung der charakteristischen Zwischenprodukte an Propion- und Essigsäure, Tabelle 2.6. Beide Modellstrukturen beruhen auf den allgemeinen Abbauwegen der Klärschlammvergärung nach Gujer und Zehnder [248]. Dabei beinhaltet das Modell von Breyers lediglich die algebraische Berechnung des pH-Werts und das einzelne Phasengleichgewicht von Kohlenstoffdioxid, hingegen Siegrist et al. die Phasenübergangsprozesse aller Gasbestandteile sowie weitere wachstumsspezifische Inhibitoren und Temperaturabhängigkeiten berücksichtigen. Das umfangreiche Modell von Vavilin et al. [685] beschreibt die stöchiometrischen Abbauwege der bereits gelösten Hauptnährstoffe an Monosacchariden, Aminosäuren und langkettigen Fettsäuren anhand konkreter Summenformeln. Die Modellstruktur beinhaltet neben einer ausführlichen Ionenbilanz, detaillierten Gaszusammensetzung und vielfältigen Inhibitoren auch die Konkurrenzreaktionen sulfatreduzierender Bakterien auf den Propion- und Essigsäureabbau. Zusätzlich werden die parameterspezifische Temperaturabhängigkeit sowie der Einfluss extrazellulärer Enzyme auf die Hydrolysegeschwindigkeit abgebildet.

Die Modelle der letzten Gruppe beschreiben den anaeroben Abbau der charakteristischen Hauptnährstoffe und bieten damit die Grundlage für zahlreiche aktuelle Untersuchungen zur Modellierung und Simulation des Biogasprozesses. Aufbauend auf der Stöchiometrie von Hill [272] entwickeln Angelidaki et al. [24, 25] ein erstes umfassendes Modell zur vollständigen Abbildung der Vergärung von Kohlenhydraten, Proteinen und Fetten. Neben einer detaillierten Berechnung des pH-Werts, der Phasenübergangsprozesse und wachstumsspezifischer Temperaturabhängigkeiten ermöglicht die vollständige Bilanzierung des modellspezifischen Referenzproteins dabei auch die Abbildung von gelöstem bzw. gasförmigem Schwefelwasserstoff. Innerhalb der zahlreichen Inhibierungs- und Limitierungsfunktionen berücksichtigt der Modellansatz zudem die Hemmung hoher Säurekonzentrationen auf die enzymatische Hydrolyse (Produkthemmung) sowie den Einfluss langkettiger Fettsäuren auf die Acido- bzw. Acetogenese (Substrathemmung). Batstone et al. [44, 45] erweitern die Modellstruktur von Mosey [477] bzw. Costello et al. [137] um die spezifischen Abbauwege von Proteinen und Lipiden [547]. In Anlehnung an die Untersuchungen von Mosey verwenden Batstone et al. ebenfalls den Wasserstoffpartialdruck in der Gasphase, um sowohl die spezifischen Reaktionsraten als auch die stöchiometrische Verteilung der Acido- und Acetogenese zu regulieren. Weiterhin beinhaltet das Modell eine differenzierte Beschreibung der Hydrolyse partikulärer Nährstoffe anhand der wirksamen Enzymkonzentration [294, 302] sowie die Ladungsbilanzierung dissoziierter Ionen zur Berechnung des pH-Werts. Das ADM1 [43, 42] der IWA Arbeitsgruppe zur mathematischen Modellierung anaerober Vergärungsprozesse (*IWA Task Group for Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes*) ist das Resultat aus dem Zusammenschluss etablierter Modellansätze hinsichtlich der Entwicklung einer einheitlichen Modellstruktur und hat sich durch zahlreiche Anwendungsfälle bereits als Standard der Modellierung anaerober Prozesse etabliert, Abbildung 7. So enthält das Modell neben den klassischen Prozessphasen von der Hydrolyse bzw. Desintegration bis zur acetoklastischen und hydrogenotrophen Methanogenese dabei auch die Abbildung physikochemischer Reaktionen zur iterativen Berechnung des pH-Werts, der Phasenübergangsprozesse und möglicher Temperaturabhängigkeiten. Der ausführliche Modellbericht bietet zudem vielfältige Ansätze, um die grundlegende Modellstruktur durch die Nitrat- oder Sulfatreduktion, die Hemmung langkettiger Fettsäuren oder zusätzliche Fällungsreaktionen sowie die stöchiometrischen Abbauwege der Homoacetogenese, Acetat-Oxidation oder alternativer Reaktionsprodukte der Acidogenese von Monosacchariden zu erweitern. Für die praxisnahe Simulation landwirtschaftlicher Biogasanlagen beruht das Modell des Deutschen Biomasseforschungszentrums (DBFZ) [203, 448, 726] aufgrund

der massenbasierten Bezugseinheit dennoch weiterhin auf der Stöchiometrie von Angelidaki et al. [24, 25]. Entsprechend der kinetischen Vereinfachung der hydrogenotrophen Methanogenese [24] wurden die einzelnen Abbauschritte der Acidogenese gemeinsam mit der Hydrolyse in jeweils einer Bruttoreaktion zusammengefasst; zusätzlich ermöglicht die resultierende Modellstruktur dabei eine pH-Wertberechnung über ein halbempirisches pH-Modell [489].

Die zahlreichen Veröffentlichungen zur Modellierung und Simulation anaerober Prozesse bieten eine ausführliche Wissensgrundlage, um für den konkreten Anwendungsfall (Abbildung 2.5) eine geeignete Modellstruktur auszuwählen oder anhand einzelner Komponenten individuell zu erstellen. So verwenden die unterschiedlichen Modelle für den mikrobiellen Substratabbau grundsätzlich eine Monod- oder Haldane-Kinetik, hingegen der hydrolytische Aufschluss sowie der Biomassezerfall üblicherweise anhand einer Kinetik erster Ordnung abgebildet wird. Auch die stöchiometrischen Abbauwege und Zwischenprodukte sind innerhalb der einzelnen Modellgruppen überwiegend identisch. Durch das repräsentative Modellsubstrat (Glucose) sind somit vor allem die vielfältigen Abbauwege bei der Vergärung von gelösten Kohlenhydraten Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Für den anaeroben Abbau von Proteinen und Lipiden existieren bisher nur wenige allgemeingültige Modellierungsansätze, welche sich zudem durch die stark variierenden Referenzsubstrate bzw. die konkrete Zusammensetzung der spezifischen Nährstoffgruppen mitunter stark unterscheiden. So beinhaltet selbst das ADM1 für den Aminosäureabbau über die gekoppelte Stickland-Reaktion [42, 548] eine variable Stöchiometrie, welche sich in Abhängigkeit von der spezifischen Aminosäurenzusammensetzung einzelner Proteine allerdings nur aufwändig bestimmen lässt. Neben der Auswahl bzw. Identifikation geeigneter kinetischer Parameter und stöchiometrischer Ertragskoeffizienten bestehen die Unterschiede zwischen den zahlreichen Modellstrukturen vorrangig in der unterschiedlichen Anzahl und Berechnung der abgebildeten Hemmungen und physikochemischen Einflussfaktoren. Für den jeweiligen Prozesszustand können sich die Simulationsergebnisse der unterschiedlichen Modelle in Abhängigkeit von den wirksamen Inhibierungsfunktionen oder Temperaturabhängigkeiten somit stark unterscheiden.

In Bezug auf die direkte Anwendung sind die Modelle über die Charakterisierung der zugeführten Substrate und die damit verbundene Bezugseinheit definiert. Grundsätzlich lässt sich dabei die modellspezifische Stoff-, Massen- oder CSB-Basis anhand der einzelnen Modellsubstrate über die entsprechenden Molmassen oder CSB-Gehalte in die gewünschte Basiseinheit umrechnen.

Somit gilt es, die verfügbaren Methoden und Modellansätze im Rahmen vergleichender Untersuchungen hinsichtlich der Entwicklung vereinfachter Modellstrukturen für die praxisnahe Simulation landwirtschaftlicher Biogasanlagen zu nutzen.

2.2.2 Modellentwicklung

Auf Basis der ausführlichen Literaturrecherche und Modellklassifizierung werden die Modelle zur Simulation der Vergärung einzelner Nährstoffklassen (Tabelle 2.6, Gruppe II) als Grundlage für die weitere Modellentwicklung in der vorliegenden Arbeit verwendet, um sowohl eine vollständige Abbildung der charakteristischen Prozessphasen als auch eine differenzierte Darstellung einzelner Substratbestandteile, Zwischenprodukte und Einflussgrößen zu ermöglichen. Entsprechend stehen mit dem ADM1 und dem Modell von Angelidaki et al. zwei grundlegende Modellstrukturen zur Verfügung, welche im Folgenden analysiert, vereinfacht und miteinander verglichen werden sollen. [5]

[5] Das zusätzliche Modell von Batstone et al. [44] ist dabei als direkter Vorgänger des ADM1 aufzufassen und bietet durch seine detailreiche Modellstruktur für die praxisnahe Simulation landwirtschaftlicher Biogasanlagen keine neuen bzw. verwendbaren Ansätze. Weiterhin beruht das DBFZ-Modell [203, 448, 726] – wie auch die Untersuchungen von Keshtkar et al. [336] oder Lopez und Borzacconi [424] – unmittelbar auf den Ergebnisse von Angelidaki et al. [24, 25], sodass sich die Auswahl nach Tabelle 2.6 (Gruppe II) damit auf die ursprüngliche Modellstruktur von Angelidaki und das ADM1 beschränkt.

ADM1

Das ADM1 ist die Grundlage zahlreicher Untersuchungen zur Simulation der anaeroben Fermentation vielfältiger Substrate und Abfälle, Abbildung 7. Im Bereich der Vergärung landwirtschaftlicher Substrate wird der Einsatz des Modells dabei häufig durch die zugrunde liegende Bezugseinheit des CSB erschwert. Auch wenn sich die Modelleingabe und -ausgabe anhand geeigneter Umrechenfaktoren [385, 736, 128, 354, 609, 398] für die Verwendung typischer Kenngrößen der Biogastechnologie anpassen lässt, ist es für einen direkten und praxisnahen Einsatz sinnvoll, die stöchiometrischen Abbauwege anhand der spezifischen Referenzsubstrate [293, 238] in eine massenbasierte Bezugseinheit zu überführen. Ebenfalls wird so ein transparenter Vergleich der charakteristischen Modellstruktur des ADM1 mit dem Modellansatz von Angelidaki et al. ermöglicht.

Im Rahmen der Modellentwicklung wird im ersten Schritt das ADM1 in seiner ursprünglichen Struktur auf CSB-Basis implementiert. Auf eine Erweiterung durch temperaturabhängige Parameter oder zusätzliche Zustandsgrößen, Abbauschritte und Inhibitoren wird dabei verzichtet. Geringfügige Änderungen werden lediglich durch die Verwendung einer einseitigen pH-Wertinhibierung (Variante 3, Tabelle 2.2) sowie die robuste Berechnung des Biogasvolumenstroms nach Rosen et al. [573] vorgenommen. In Anlehnung an die Untersuchungen von Blumensaat und Keller [66] wird zudem die differentielle Berechnung der anorganischen Zustandsgrößen S_{IC} und S_{IN} durch entsprechende Ausgleichsterme erweitert, um eine geschlossene Kohlenstoff- und Stickstoffbilanz in allen 19 Prozessen zu gewährleisten. Die einzelnen Bestandteile und detaillierte Zusammensetzung der resultierenden Modellstruktur ist der ausführlichen Dokumentation von Rosen und Jeppsson [572] bzw. der erweiterten Petersen-Matrix in Tabelle A.7 zu entnehmen. [6]

Im zweiten Schritt erfolgt nun die eigentliche Umrechnung des ADM1 in eine stoff- bzw. massenbasierte Bezugseinheit. Um eine eindeutige stöchiometrische Bilanzierung zu ermöglichen, werden dafür die allgemeinen Komponenten X_C, X_I und S_I aus der Modellstruktur entfernt. Entsprechend den Untersuchungen von Lübken et al. [385] oder Girault et al. [229] wird das zugeführte Substratgemisch somit direkt über die fermentierbaren Stoffgruppen an einzelnen Nährstoffen und organischen Säuren charakterisiert, sodass die Desintegration des partikulären Komplexsubstrats nicht mehr explizit berücksichtigt, sondern über die kinetischen Konstanten der Hydrolyse beschrieben wird. Die Rückführung der abgestorbenen Mikroorganismen erfolgt nun direkt über die jeweilige Sterberate und die stöchiometrische Zellzusammensetzung zu 77 % Proteine, 19 % Kohlenhydrate und 4 % Lipide. [7] Damit ist jede Komponente der resultierenden Modellstruktur durch ihre spezifische Summenformel und daraus abgeleiteten Eigenschaften eindeutig definiert, Tabelle A.2.

Um nun die grundlegenden Abbauwege des ADM1 darzustellen, werden die einzelnen Elemente der ursprünglichen Petersen-Matrix (Tabelle A.7) durch den theoretischen Sauerstoffbedarf der zugehörigen Komponenten geteilt und auf das primäre Substrat der jeweiligen Prozessstufe normiert. Über eine detaillierte Massen- und Elementenbilanz ist es dabei auch möglich, den reaktionsspezifischen Bedarf oder Verbrauch an Wasser zu berechnen. In Abhängigkeit von den Biomasseertragskoeffizienten α_i bzw. Y_i lassen sich somit die vollständigen Reaktionsgleichungen des ADM1 für eine definierte Verteilung $f_{i,j}$ an Zwischenprodukten gemäß Tabelle 2.7 ableiten.

[6] Die kompakte und übersichtliche Darstellung der mitunter komplexen Modellstrukturen erfolgt im Folgenden über die charakteristische Petersen-Matrix [529]. Durch die detaillierte Erweiterung anhand der wirksamen Inhibitoren und algebraischen Berechnungsgleichungen ist die konkrete Modellstruktur bzw. Implementierung damit eindeutig definiert. Die Verwendung und spezifischen Eigenschaften der Petersen-Matrix ist der Einführung im Activated Sludge Model No. 1 [268] sowie den einschlägigen Fachbüchern der Abwassertechnik [437, 759, 582] zu entnehmen.

[7] Die resultierenden Nährstoffanteile ergeben sich gemäß Gleichung 2.7 lediglich auf Basis einer geschlossenen Massen- bzw. Elementenbilanz und spiegeln im Detail nicht die reale Zellzusammensetzung wider (siehe Kapitel 4.1.3).

$$C_5H_7O_2N + 0,5381\,H_2 \longrightarrow C_4H_{6,1}O_{1,2}N + 0,1161\,C_6H_{12}O_6 + 0,0060\,C_{51}H_{98}O_6 + 0,0339\,O_2 \qquad 2.7$$

Dabei sind die entsprechenden Massen an molekularem Sauerstoff und Wasserstoff mit $0,5381\,M(H_2) = 0,0339\,M(O_2)$ identisch und werden in allen weiteren Betrachtungen bei geringem Fehler in der Elementenbilanz vernachlässigt.

Tabelle 2.7: Stöchiometrische Reaktionsgleichungen des Anaerobic Digestion Modell No. 1 [a,b,c]

Hydrolyse		
Kohlenhydrate	$C_6H_{10}O_5 + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6$	2.8
Proteine [d]	$C_4H_{6,1}O_{1,2}N \longrightarrow C_4H_{6,1}O_{1,2}N$	2.9
Lipide	$C_{51}H_{98}O_6 + 0,5380\,CO_2 + 2,538\,H_2O \longrightarrow 2,9946\,C_{16}H_{32}O_2 + 0,6042\,C_6H_{12}O_6$	2.10
Acidogenese		
Monosaccharide	$C_6H_{12}O_6 + (0,7526 - 3,6271\,\alpha_{Su})\,H_2O + \alpha_{Su}\,NH_3 \longrightarrow \alpha_{Su}\,C_5H_7O_2N + (0,156 - 0,13\,\alpha_{Su})\,C_4H_8O_2 ...$ $... (0,4629 - 0,3857\,\alpha_{Su})\,C_3H_6O_2 + (1,23 - 1,025\,\alpha_{Su})\,C_2H_4O_2 + (2,28 - 1,9\,\alpha_{Su})\,H_2 + (1,5274 - 1,2729\,\alpha_{Su})\,CO_2$	2.11
Aminosäuren	$C_2H_{6,1}O_{1,2}N + (2,407 - 2,7389\,\alpha_{Aa})\,H_2O \longrightarrow \alpha_{Aa}\,C_5H_7O_2N + (0,1477 - 0,1769\,\alpha_{Aa})\,C_5H_{10}O_2 + (0,2171 - 0,26\,\alpha_{Aa})\,C_4H_8O_2 ...$ $... (0,0596 - 0,0714\,\alpha_{Aa})\,C_3H_6O_2 + (0,835 - \alpha_{Aa})\,C_2H_4O_2 + (0,501 - 0,6\,\alpha_{Aa})\,H_2 + (0,544 - 0,8611\,\alpha_{Aa})\,CO_2 + (1 - \alpha_{Aa})\,NH_3$	2.12
Fettsäuren	$C_{16}H_{32}O_2 + (0,1 + 1,5\,\alpha_{Fa})\,CO_2 + (13,9 - 4,5\,\alpha_{Fa})\,H_2O + \alpha_{Fa}\,NH_3 \longrightarrow \alpha_{Fa}\,C_5H_7O_2N + (8,05 - 1,75\,\alpha_{Fa})\,C_2H_4O_2 + (13,8 - 3\,\alpha_{Fa})\,H_2$	2.13
Acetogenese		
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2 + (0,0236 + 1,1357\,\alpha_{Va})\,CO_2 + (1,9736 - 3,3643\,\alpha_{Va})\,H_2O + \alpha_{Va}\,NH_3 \longrightarrow \alpha_{Va}\,C_5H_7O_2N ...$ $... (1,0029 - 0,7714\,\alpha_{Va})\,C_3H_6O_2 + (1,0075 - 0,775\,\alpha_{Va})\,C_2H_4O_2 + (1,95 - 1,5\,\alpha_{Va})\,H_2$	2.14
Buttersäure	$C_4H_8O_2 + \alpha_{Bu}\,CO_2 + (2 - 4\,\alpha_{Bu})\,H_2O + \alpha_{Bu}\,NH_3 \longrightarrow \alpha_{Bu}\,C_5H_7O_2N + (2 - 2\,\alpha_{Bu})\,C_2H_4O_2 + (2 - 2\,\alpha_{Bu})\,H_2$	2.15
Propionsäure	$C_3H_6O_2 + (2,005 - 5,15\,\alpha_{Pro})\,H_2O + \alpha_{Pro}\,NH_3 \longrightarrow \alpha_{Pro}\,C_5H_7O_2N + (0,9975 - 1,425\,\alpha_{Pro})\,C_2H_4O_2 ...$ $... (3,01 - 4,3\,\alpha_{Pro})\,H_2 + (1,005 - 2,15\,\alpha_{Pro})\,CO_2$	2.16
Methanogenese		
Essigsäure	$C_2H_4O_2 + \alpha_{Ac}\,NH_3 \longrightarrow \alpha_{Ac}C_5H_7O_2N + (1 - 2,5\,\alpha_{Ac})\,CH_4 + (1 - 2,5\,\alpha_{Ac})\,CO_2 + 3\,\alpha_{Ac}\,H_2O$	2.17
Wasserstoff	$H_2 + (0,25 + 2,5\,\alpha_{H_2})\,CO_2 + \alpha_{H_2}\,NH_3 \longrightarrow \alpha_{H_2}C_5H_7O_2N + (0,25 - 2,5\,\alpha_{H_2})\,CH_4 + (0,5 + 3\,\alpha_{H_2})\,H_2O$	2.18

[a] Berechnung der Reaktionsgleichungen anhand der ursprünglichen Petersen-Matrix (Tabelle A.7) sowie des chemischen Sauerstoffbedarfs der einzelnen Referenzsubstrate (Tabelle A.2) für eine definierte Verteilung der einzelnen Zwischenprodukte bei der Hydrolyse von Lipiden bzw. Acidogenese von Monosacchariden und Aminosäuren mit $f_{fa,li} = 0,95$, $f_{bu,su} = 0,13$, $f_{pro,su} = 0,27$, $f_{ac,su} = 0,41$, $f_{h2,su} = 0,19$, $f_{va,aa} = 0,23$, $f_{bu,aa} = 0,26$, $f_{pro,aa} = 0,05$, $f_{ac,aa} = 0,40$ und $f_{h2,aa} = 0,06$ in $g\,CSB\,g^{-1}$ CSB nach Batstone et al. [42].

[b] Umrechnung der Biomasseertragskoeffizienten von Y_i in $g\,CSB\,g^{-1}$ CSB zu α_i in $mol\,mol^{-1}$ anhand des chemischen Sauerstoffbedarfs (Tabelle A.2) der beteiligten Komponente bzw. Biomasse entsprechend $\alpha_{Su} = 1,2 \cdot Y_{Su}$, $\alpha_{Aa} = 0,835 \cdot Y_{Aa}$, $\alpha_{Fa} = 4,6 \cdot Y_{Fa}$, $\alpha_{Va} = 1,3 \cdot Y_{Va}$, $\alpha_{Bu} = 1 \cdot Y_{Bu}$, $\alpha_{Pro} = 0,7 \cdot Y_{Pro}$, $\alpha_{Ac} = 0,4 \cdot Y_{Ac}$ und $\alpha_{H_2} = 0,1 \cdot Y_{H_2}$.

[c] Empfohlene Standardwerte [42] bei mesophilen Temperaturen für $Y_{su} = 0,1$, $Y_{aa} = 0,08$, $Y_{fa} = 0,06$, $Y_{va} = 0,06$, $Y_{bu} = 0,06$, $Y_{pro} = 0,04$, $Y_{ac} = 0,05$ und $Y_{h2} = 0,06$ in $g\,CSB\,g^{-1}$ CSB.

[d] Die Stoffgruppen der Proteine und Aminosäuren werden im ADM1 anhand der gleichen empirischen Summenformel $C_4H_{6,1}O_{1,2}N$ nach Miron et al. [466] abgebildet.

Durch die Multiplikation der stöchiometrischen Koeffizienten (Tabelle 2.7) mit den Molmassen der einzelnen Komponenten (Tabelle A.2) wird nun die massenbasierte Modellstruktur des ADM1 bestimmt. Dabei werden Prozesse, welche über eine Reaktion erster Ordnung abgebildet werden, weiterhin auf das primäre Substrat der jeweiligen Abbaustufe normiert, hingegen alle mikrobiellen Wachstumsprozesse, entsprechend der MONOD-Kinetik, auf die beteiligte Spezies an Mikroorganismen bezogen werden, Tabelle A.8.

Neben den spezifischen Reaktionswegen sind auch die kinetischen und physikochemischen Modellparameter an die jeweilige Bezugseinheit der Modellstruktur anzupassen. Konzentrationsabhängige Sättigungs- oder Inhibierungskonstanten lassen sich dabei durch die zugehörigen Molmassen bzw. CSB-Gehalte in massenbasierte Parameter überführen. Entsprechend der adaptierten PETERSEN-Matrix (Tabelle A.8) wird zusätzlich auch die spezifische Aufnahmerate $k_{m,i}$ in $g\,CSB\,g^{-1}\,CSB\,d^{-1}$ anhand der Biomasseertragskoeffizienten Y_i in die maximimale Wachstumsrate $\mu_{m,i}$ in d^{-1} umgerechnet, um nun direkt zwischen den kinetischen Wachstumsbedingungen und stöchiometrischen Reaktionsgleichungen zu unterscheiden. Der daraus resultierende Parametersatz der empfohlenen Standardwerte im ADM1 [42] ist gemeinsam mit den kinetischen Modellparametern der Modellimplementierung von ANGELIDAKI et al. [24, 25] in Tabelle 2.8 dargestellt.

Tabelle 2.8: Kinetische Modellparameter des ADM1 auf CSB- und Massenbasis [a]

		CSB-Basis					Massenbasis			
		ADM1 [b] 35 °C	ADM1 [b] 55 °C				ADM1 35 °C	ADM1 55 °C	ANGELIDAKI [c] 55 °C	
maximale Aufnahmerate	$k_{m,su}$	30	70	$[g\,CSB\,g^{-1}\,CSB\,d^{-1}]$	maximale Wachstumsrate [d]	$\mu_{m,su}$	3,00	7,00	5,10	$[d^{-1}]$
	$k_{m,aa}$	50	70	$[g\,CSB\,g^{-1}\,CSB\,d^{-1}]$		$\mu_{m,aa}$	4,00	5,60	6,38	$[d^{-1}]$
	$k_{m,fa}$	6	10	$[g\,CSB\,g^{-1}\,CSB\,d^{-1}]$		$\mu_{m,fa}$	0,36	0,60	0,55	$[d^{-1}]$
	$k_{m,va}$	20	30	$[g\,CSB\,g^{-1}\,CSB\,d^{-1}]$		$\mu_{m,va}$	1,20	1,80	0,69	$[d^{-1}]$
	$k_{m,bu}$	20	30	$[g\,CSB\,g^{-1}\,CSB\,d^{-1}]$		$\mu_{m,bu}$	1,20	1,80	0,67	$[d^{-1}]$
	$k_{m,pro}$	13	20	$[g\,CSB\,g^{-1}\,CSB\,d^{-1}]$		$\mu_{m,pro}$	0,52	0,80	0,49	$[d^{-1}]$
	$k_{m,ac}$	8	16	$[g\,CSB\,g^{-1}\,CSB\,d^{-1}]$		$\mu_{m,ac}$	0,40	0,80	0,60	$[d^{-1}]$
	$k_{m,h2}$	35	35	$[g\,CSB\,g^{-1}\,CSB\,d^{-1}]$		$\mu_{m,h2}$	2,10	2,10		$[d^{-1}]$
Halbsättigungskonstante	$K_{S,su}$	0,50	1,00	$[g\,CSB\,l^{-1}]$			0,47	0,94	0,50	$[g\,l^{-1}]$
	$K_{S,aa}$	0,30	0,30	$[g\,CSB\,l^{-1}]$			0,20	0,20	0,47	$[g\,l^{-1}]$
	$K_{S,fa}$	0,40	0,40	$[g\,CSB\,l^{-1}]$			0,14	0,14	0,02	$[g\,l^{-1}]$
	$K_{S,va}$	0,20	0,40	$[g\,CSB\,l^{-1}]$			0,10	0,20	0,18	$[g\,l^{-1}]$
	$K_{S,bu}$	0,20	0,40	$[g\,CSB\,l^{-1}]$			0,11	0,22	0,18	$[g\,l^{-1}]$
	$K_{S,pro}$	0,10	0,30	$[g\,CSB\,l^{-1}]$			0,07	0,20	0,26	$[g\,l^{-1}]$
	$K_{S,ac}$	0,15	0,30	$[g\,CSB\,l^{-1}]$			0,14	0,28	0,12	$[g\,l^{-1}]$
	$K_{S,h2}$	$7{,}0\cdot10^{-6}$	$5{,}0\cdot10^{-5}$	$[g\,CSB\,l^{-1}]$			$8{,}8\cdot10^{-7}$	$6{,}3\cdot10^{-6}$		$[g\,l^{-1}]$
Inhibierungskonst.	$K_{S,IN}$	0,0001	0,0001	$[mol\,l^{-1}]$			0,0017	0,0017	0,05	$[g\,l^{-1}]$
	$K_{I,h2,fa}$	$5{,}0\cdot10^{-6}$	n.a.	$[g\,CSB\,l^{-1}]$			$6{,}3\cdot10^{-7}$	n.a.		$[g\,l^{-1}]$
	$K_{I,h2,c4}$	$1{,}0\cdot10^{-5}$	$3{,}0\cdot10^{-5}$	$[g\,CSB\,l^{-1}]$			$1{,}3\cdot10^{-6}$	$3{,}8\cdot10^{-6}$		$[g\,l^{-1}]$
	$K_{I,h2,pro}$	$3{,}5\cdot10^{-6}$	$1{,}0\cdot10^{-5}$	$[g\,CSB\,l^{-1}]$			$4{,}4\cdot10^{-7}$	$1{,}3\cdot10^{-6}$		$[g\,l^{-1}]$
	$K_{I,nh3}$	0,0018	0,0110	$[mol\,l^{-1}]$			0,0306	0,1870	0,26	$[g\,l^{-1}]$

[a] Umrechnung der jeweiligen Bezugseinheit über die Stoffdaten der modellspezifischen Referenzsubstrate in Tabelle A.2.

[b] Empfohlene Standardwerte für die Feststoffvergärung im mesophilen oder thermophilen Temperaturbereich [42].

[c] Parameterwerte der Implementierung von ANGELIDAKI et al. [24, 25] für die thermophile Gülle- bzw. Abfallvergärung.

[d] Berechnung der maximalen Wachstumsrate $\mu_{m,i}$ in d^{-1} anhand der jeweiligen Aufnahmerate $k_{m,i}$ in $g\,CSB\,g^{-1}\,CSB\,d^{-1}$ bei festen Ertragskoeffizienten mit $Y_{Su} = 0,1$, $Y_{Aa} = 0,008$, $Y_{Fa} = 0,006$, $Y_{Va} = 0,06$, $Y_{Bu} = 0,06$, $Y_{Pro} = 0,04$, $Y_{Ac} = 0,05$ und $Y_{H_2} = 0,06$ in $g\,CSB\,g^{-1}$ CSB nach [42] entsprechend $\mu_{m,i} = Y_i \cdot k_{m,i}$.

Grundsätzlich beinhalten sowohl die ursprüngliche als auch die massenbasierte Implementierung des ADM1 die charakteristischen Komponenten und Prozessphasen der Vergärung, Abbildung 2.7. Aufgrund seiner umfassenden und vielseitig erprobten Modellstruktur definiert das ADM1 damit bis heute den aktuellen Standard in der dynamischen Prozessmodellierung anaerober Systeme.
Dennoch steht die Vielzahl an Modellparametern und Zustandsgrößen im Widerspruch zu der üblichen Messwerterfassung an Praxisanlagen und erschweren bis heute den automatisierten Einsatz des komplexen Modells. Gewöhnlich sind in großtechnischen Biogasanlagen dabei nur ein Bruchteil der Ausgangsgrößen des ADM1 als kontinuierliche Messgrößen vorhanden, sodass die Modellparameter anhand der installierten Messtechnik (und seltenen Laboranalysen) praktisch nicht eindeutig identifizierbar sind. In Abhängigkeit von den Messdaten können somit häufig vielfältige und zum Teil beliebige Parameterkombinationen identifiziert werden, welche mitunter die benötigten Ausgangsgrößen hinreichend genau beschreiben, jedoch nicht zwangsläufig den tatsächlichen Prozesszustand der Anlage widerspiegeln.

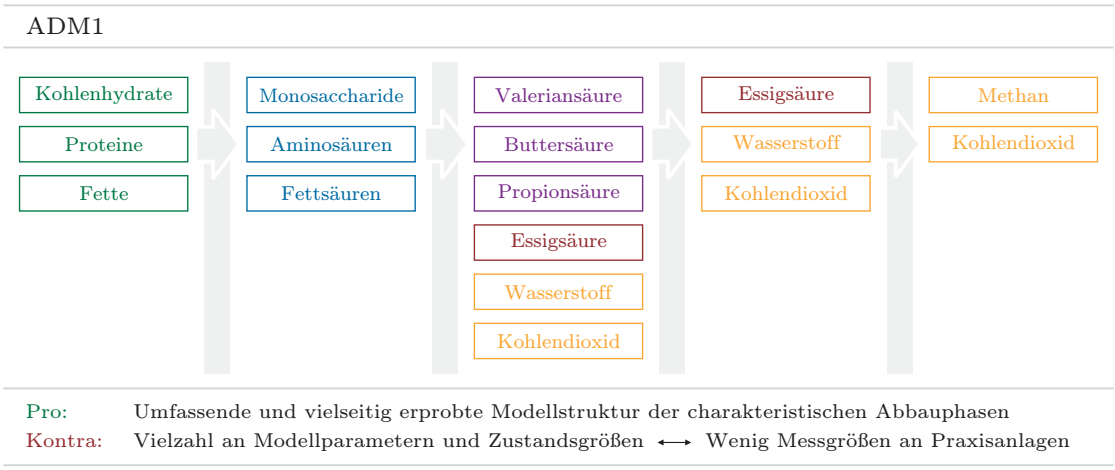


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Komponenten und Abbauphasen des ADM1

Ausgehend von einem massenbasierten ADM1 gilt es, das Modell gezielt für den praxisnahen Einsatz und aussagekräftigen Modellvergleich systematisch zu vereinfachen. Entsprechend Angelidaki et al. [24] bzw. Fritsche et al. [203] werden dafür ausgewählte Zwischenprodukte (Prozessphasen) aus der Modellstruktur entfernt. Folgereaktionen, an denen das jeweilige Zwischenprodukt beteiligt ist, lassen sich dabei durch ihre Bruttoreaktionen darstellen. So ist beispielsweise die resultierende Reaktionsgeschwindigkeit einer zweistufigen Abbaureaktion von den Reaktionskonstanten k_1 und k_2 beider Teilreaktionen abhängig:

$$\left.\begin{array}{l} \nu_1\,\mathrm{A} + \nu_2\,\mathrm{B} \xrightarrow{k_1} \nu_3\,\mathrm{C} + \nu_4\,\mathrm{D} \\ \nu_5\,\mathrm{D} + \nu_6\,\mathrm{E} \xrightarrow{k_2} \nu_7\,\mathrm{F} + \nu_8\,\mathrm{G} \end{array}\right\} \quad \begin{array}{c} \nu_1\,\mathrm{A} + \nu_2\,\mathrm{B} + \nu_6\,\mathrm{E} \xrightarrow{k_1} \nu_3\,\mathrm{C} + \nu_7\,\mathrm{F} + \nu_8\,\mathrm{G} \\ \text{für} \quad \boldsymbol{\nu_4 = \nu_5} \quad \text{und} \quad \boldsymbol{k_2 \to \infty} \end{array} \tag{2.19}$$

Durch die Definition einer unendlich schnellen Reaktionskinetik ($k_2 \to \infty$) der zweiten Stufe lässt sich die resultierende Kinetik der Bruttoreaktion dabei näherungsweise durch die Geschwindigkeitskonstante k_1 der ersten Stufe beschreiben. Weiterhin sind für die Herleitung der Bruttoreaktionsgleichung die stöchiometrischen Koeffizienten für das zu vernachlässigende Zwischenprodukt D durch entsprechende Multiplikation der betroffenen Teilreaktionen ($\nu_4 = \nu_5$) anzugleichen. Vorrangig lässt sich diese Methode damit auf Abbaureaktionen anwenden, welche ohnehin schon vergleichbar schnell ablaufen und zudem – unter Berücksichtigung möglicher Inhibitoren – keine limitierende Prozessstufe im Gesamtprozess darstellen.

Um eine kompakte und übersichtliche Berechnung der vereinfachten Modellstrukturen zu ermöglichen, erfolgt die weitere Modellentwicklung bei festen stöchiometrischen Bilanzen. Auf Basis der empfohlenen Standardwerte (Tabelle B.1 und B.2) ist die resultierende PETERSEN-Matrix des massenbasierten ADM1 für feste Biomasseertragskoeffizienten in Tabelle A.9. dargestellt.
Die Auswertung einer Stichprobe von 30 Publikationen zur Anwendung und Parametrierung des ADM1 bestätigt, dass die stöchiometrischen Faktoren (f_{su} und f_{aa}) und Biomasseertragskoeffizienten ohnehin nur selten geändert werden, Tabelle 2.9. Zudem erfolgt die Anpassung häufig ohne eine aussagekräftige Datenbasis zur Konzentration einzelner Zwischenprodukte oder Mikroorganismen und besitzt somit hinsichtlich der angepassten Parameter keinen verlässlichen Informationsgehalt. So werden üblicherweise lediglich die Parameter zur Charakterisierung des partikulären Komplexsubstrats (f_{xc} und N_{xc}) anhand konkreter Analysen für eine realitätsnahe Abbildung der jeweiligen Substratzusammensetzung angepasst.
Im Folgenden wird das vollständige und massenbasierte ADM1 nun anhand von Bruttoreaktionen schrittweise zu den einzelnen Modellvarianten vom ADM1-R1 bis ADM1-R4 vereinfacht; zusätzlich werden die Vereinfachungen des ANGELIDAKI-Modells zum DFBZ- oder Substratmodell beschrieben.

Tabelle 2.9: Identifikation stöchiometrischer Parameter bei der Anwendung des ADM1 [a,b]

	f [c]			Y [d]			N			
Quelle	xc	su	aa	aa	fa	ac	xc	aa	bac	Substrat
BIERNACKI [61]	●	○	○	○	○	○	○	○	○	Mais-, Grassilage oder Glycerin
BLUMENSAAT [66]	○	○	○	○	○	○	○	○	○	Klärschlamm
BOUBAKER [81]	●	○	○	○	○	○	●	○	○	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
CESUR [110]	●	○	○	○	○	○	○	○	○	Schweinegülle
CHEN [120]	○	●	●	○	○	○	○	○	○	Abwasser der chinesischen Medizinproduktion
CIMATORIBUS [128]	●	●	○	○	○	○	○	○	○	Klärschlamm
DERBAL [145]	○	○	○	○	○	○	○	○	○	Biogener Siedlungsabfall und Klärschlamm
DERELI [146]	●	○	○	○	○	○	○	○	○	Abwasser der Opiumalkaloid-Verarbeitung
EL FADEL [174]	○	○	○	○	○	○	○	○	○	Biogener Siedlungsabfall
ESPOSITO [182]	●	○	○	○	○	○	○	○	○	Biogener Siedlungsabfall und Klärschlamm
FENG [193]	●	○	○	○	○	○	○	○	○	Schwarzwasser und Küchenabfall
FEZZANI [197]	●	○	○	○	○	○	●	○	○	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
GALI [209]	●	○	○	○	○	○	●	●	●	Fruchtbrei, Schweingülle oder Glycerin
GIRAULT [229]	●	○	○	○	○	○	○	○	○	Schweinegülle
KALFAS [318]	●	●	○	○	○	○	○	○	○	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
KOCH [354]	●	○	○	○	○	○	●	○	○	Grassilage
KOUTROULI [363]	●	○	○	○	○	○	○	○	○	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
LEE [389]	○	○	○	○	○	○	○	○	○	Hundefutter und Mehl
LÜBKEN [385]	●	○	○	○	○	○	○	○	○	Rindergülle und Viehfutter (TMR)
LÜBKEN [382]	●	○	○	○	○	○	○	○	○	Maissilage
MAIRET [436]	●	○	○	○	○	○	●	○	○	Mikroalgen (Chlorella vulgaris)
PAGE [518]	●	○	○	○	○	●	○	○	○	Rindergülle
PONS [539]	●	○	○	○	○	○	○	○	○	Klärschlamm, Rindergülle oder Glycerin
SCHLATTMANN [609]	●	○	○	○	○	○	○	○	○	Rindergülle und Mais- oder Grassilage
SCHÖN [613, 612]	●	○	○	●	●	●	●	●	●	Rindergülle oder Klärschlamm
THAMSIRIROJ [670]	●	○	○	○	○	○	●	○	○	Grassilage
WETT [733, 612]	●	○	○	●	●	●	●	●	●	Schweinegülle
WICHERN [738]	●	○	○	○	○	○	●	○	○	Rindergülle und Viehfutter (TMR)
WICHERN[736]	●	○	○	○	○	○	●	○	○	Grassilage
ZHOU [775]	●	○	○	○	○	○	○	○	○	Rindergülle und Maissilage

[a] Zur Modellanpassung geänderte Parameter entsprechend der Literaturauswertung in Tabelle E.13 bis E.20.

[b] Stöchiometrische Faktoren f und Biomasseertragskoeffizienten Y in g CSB g^{-1} CSB, Stickstoffgehalt N in mol N g^{-1} CSB.

[c] Die Methode zur Charakterisierung des partikulären Komplexsubstrats (X_{xc}) ist in den einzelnen Veröffentlichungen mitunter nicht detailliert beschrieben. So wird die Substratzusammensetzung entweder anhand der stöchiometrischen Faktoren f_{xc} oder direkt durch die Konzentration der partikuläre Nährstoffe (X_{ch}, X_{pr} und X_{li}) im Zulauf definiert.

[d] Die zusätzlichen Biomasseertragskoeffizienten Y_{su}, Y_{c4}, Y_{pro} und Y_{h2} sind in keiner der vorliegenden Untersuchungen zur Modellanpassung geändert worden.

ADM1-R1

Die hydrogenotrophe Methanogenese verläuft üblicherweise bei schnellen Wachstumsraten und hoher Substrataffinität, Tabelle 3.6. In der großtechnischen Anlagenpraxis existieren für die Wasserstoffkonzentration in der Flüssigphase dabei nur selten kontinuierliche bzw. verlässliche Messwerte, sodass sich im Rahmen einer praxisnahen Modellvereinfachung die wasserstoffproduzierenden Reaktionen der Acido- und Acetogenese direkt mit der hydrogenotrophen Methanogenese in jeweils einer Bruttoreaktion entsprechend Gleichung 2.19 zusammenfassen lassen, Tabelle A.3. Der produzierte Wasserstoff wird nun direkt zu Methan umgewandelt und steht somit nicht mehr explizit als spezifisches Endprodukt oder wachstumslimitierender Inhibitor zur Verfügung, Abbildung 2.8. Durch die Vernachlässigung der Reaktionskinetik des Wasserstoffabbaus verändern sich damit lediglich die kinetischen Abbaubedingungen, hingegen das Biogasbildungspotential der hydrogenotrophen Methanogenese grundsätzlich erhalten bleibt. Das Wachstum (Biomasseaufbau) der hydrogenotrophen Methanbildner wird dabei den wasserstoffproduzierenden Mikroorganismen zugeschrieben.

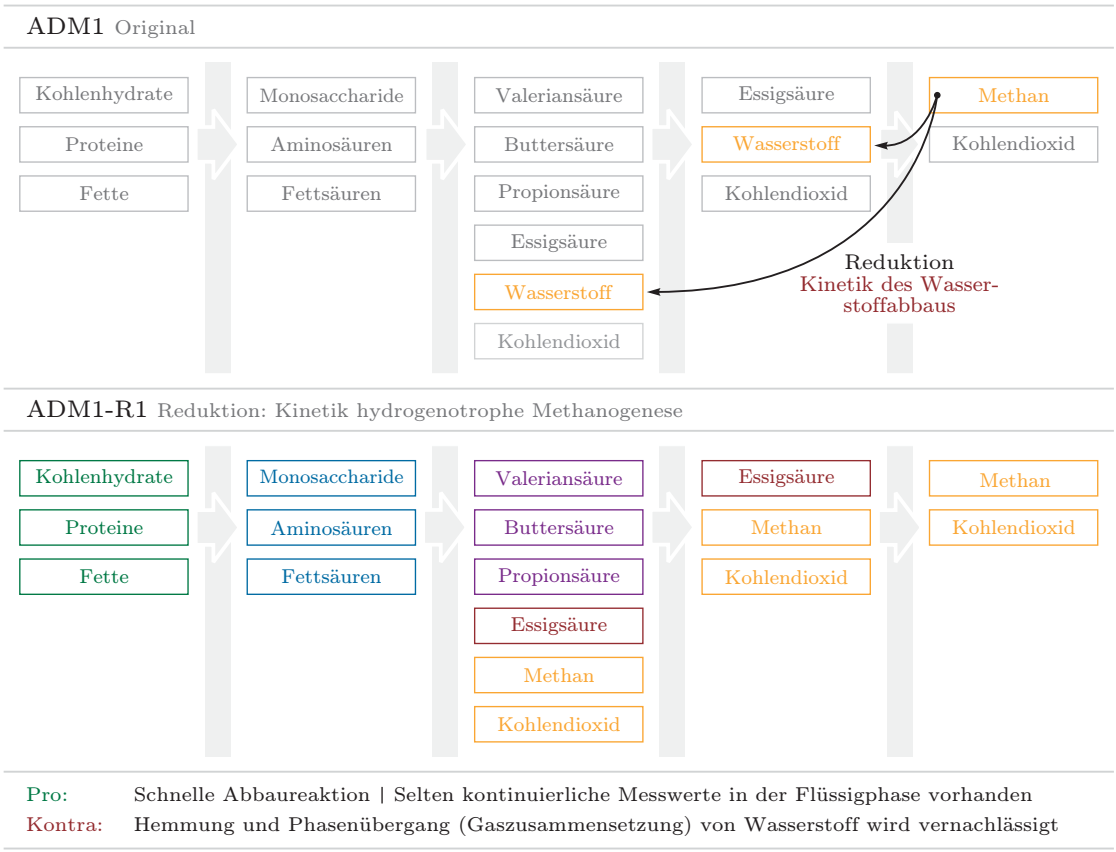


Abbildung 2.8: Schematische Herleitung der Komponenten und Abbauphasen des ADM1-R1

Entsprechend der vorherigen Berechnung des massenbasierten ADM1 (Tabelle A.9) lässt sich auch hier die erweiterte Petersen-Matrix der resultierenden Modellstruktur über die einzelnen Referenzsubstrate (Tabelle A.2), spezifischen Reaktionswege (Tabelle A.3) und angepassten Modellparameter (Tabelle B.4) bestimmen, Tabelle A.10.

In Anlehnung an die üblichen Umgebungs- bzw. Prozessbedingungen bei der Klärschlammvergärung wird auch in der Stöchiometrie des ADM1 ein Großteil (70 %) des chemischen Sauerstoffbedarfs im zugeführten Substrat direkt über die acetoklastische Methanogenese abgebaut [42]. Aktuelle Untersuchungen zeigen dabei deutlich, dass sich bei der Vergärung landwirtschaftlicher Substrate und Abfälle der Abbauweg mitunter erheblich in Richtung der hydrogenotrophen Methanbildung ver-

schiebt, Kapitel 1.1.4. Da allerdings für den jeweiligen Anwendungsfall zurzeit keine belastbaren oder allgemeingültigen Aussagen über den konkreten Abbauweg zu erwarten sind und sich zudem das stöchiometrische Biogasbildungspotenzial durch den zusätzlichen Reaktionsweg über die syntrophe Acetat-Oxidation zur hydrogenotrophen Methanbildung nur gering verändert, ist die vorliegende Berechnung im Rahmen der praxisnahen Simulation hinreichend genau. Sollte es in Zukunft möglich sein, die methanogenen Reaktionswege im großtechnischen Anlagenbetrieb eindeutig und kontinuierlich zu identifizieren, ist es sinnvoll, die Acetat-Oxidation – beispielsweise durch einen zusätzlichen Reaktionsschritt [609, 628, 563] – in die Modellstruktur mit aufzunehmen und gezielt zu parametrieren.

ADM1-R2

Im Allgemeinen ist die Acidogenese von gelösten Monosacchariden und Aminosäuren ebenfalls durch schnelle Wachstumsraten gekennzeichnet, Tabelle 3.6. Zudem lassen sich die kinetischen und stöchiometrischen Reaktionsbedingungen der einzelnen Hydrolyseprodukte S_{su}, S_{aa} und S_{fa} aufgrund der fehlenden Messwerte in der Praxis nicht eindeutig definieren, sodass sich der Abbau von Kohlenhydraten, Proteinen und Fetten bis zu den organischen Säuren nach Gleichung 2.19 in drei Bruttoreaktionen darstellen lässt, Abbildung 2.9 und Tabelle A.4.

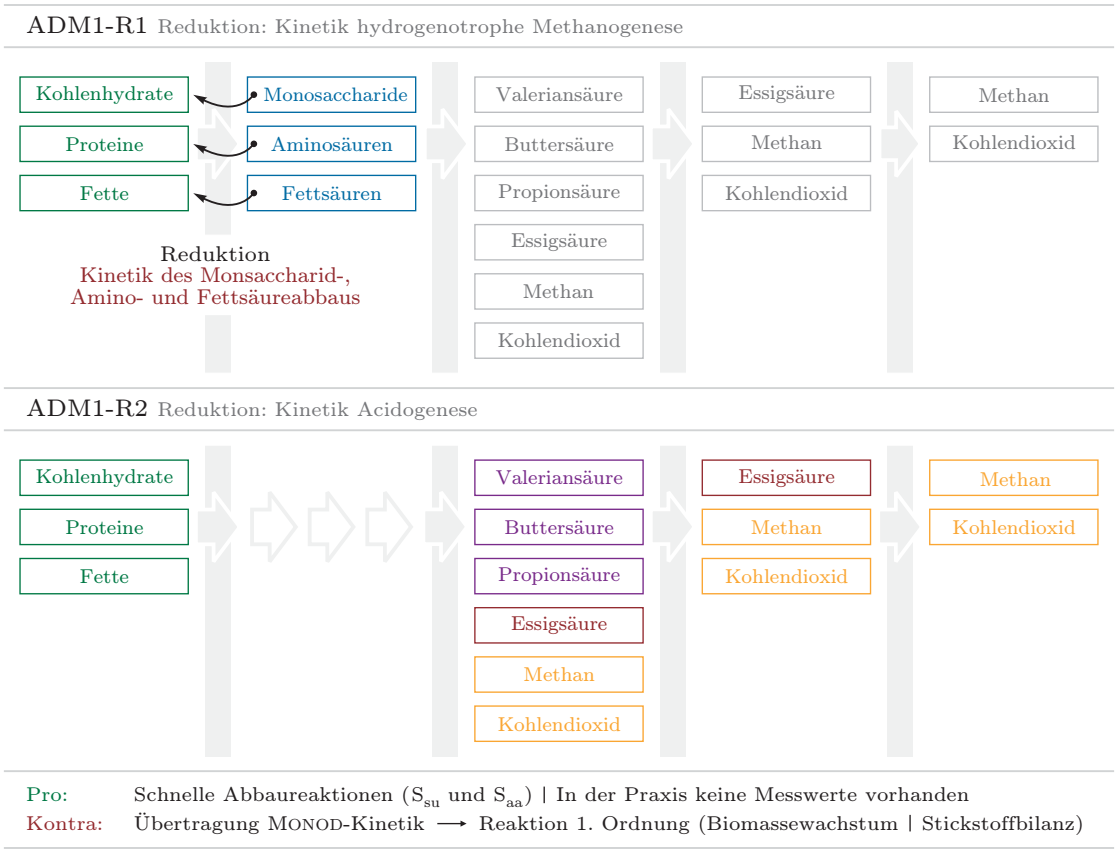


Abbildung 2.9: Schematische Herleitung der Komponenten und Abbauphasen des ADM1-R2

Die Reaktionsgeschwindigkeit der daraus resultierenden Prozessphase wird über die charakteristische Kinetik der Hydrolyse in jeweils einer Reaktionskonstante erster Ordnung zusammengefasst. Durch die Übertragung der MONOD-Kinetik in eine einfache Reaktion erster Ordnung besitzt die Konzentration der acidogenen Bakterien nunmehr keinen Einfluss auf das kinetische Abbauverhalten. Um den stöchiometrischen Substratbedarf für das mikrobielle Wachstum während der Acidogenese auch

weiterhin zu berücksichtigen und somit eine geschlossene Stickstoff- bzw. Massenbilanz zu gewährleisten, wird der entsprechende Biomassezuwachs einer allgemeinen Bakteriengruppe X_{bac} zugeordnet. Einzelne Hemmfunktionen sowie die Berechnung der detaillierten Ionenbilanz sind von der Modellreduktion nicht betroffen.
Die Darstellung der vollständigen PETERSEN-Matrix in Tabelle A.11 erfolgt in Analogie zur Herleitung des massenbasierten ADM1 oder ADM-R1 auf Basis der modellspezifischen Referenzsubstrate (Tabelle A.2), Abbauwege (Tabelle A.4) und Parameter (Tabelle B.5).

ADM1-R3

Für eine weitere Vereinfachung des massenbasierten ADM1-R2 lässt sich das Spektrum der organischen Säuren auf die Bildung von Essigsäure begrenzen. Unter Vernachlässigung der Reaktionsgeschwindigkeit der Acetogenese werden die einzelnen Nährstoffe an Kohlenhydraten, Proteinen und Fetten nach Gleichung 2.19 somit in jeweils einem Reaktionsschritt direkt zu Essigsäure umgesetzt, Tabelle A.5. Der spezifische Gehalt an Valerian-, Butter- und Propionsäure wird damit nicht mehr explizit in der Modellstruktur berücksichtigt, sondern spiegelt sich nun im Essigsäureäquivalent der resultierenden Gesamtsäurekonzentration wider, Abbildung 2.10. In der Praxis ist es somit möglich, den Einfluss der organischen Säuren über einen einfachen Summenparameter zu beschreiben. Dabei sind die Unterschiede zwischen einer detaillierten Summenbildung anhand einzelner Fettsäuren und einer kostengünstigen Titration zur Bestimmung der Gesamtsäurekonzentration zu beachten.

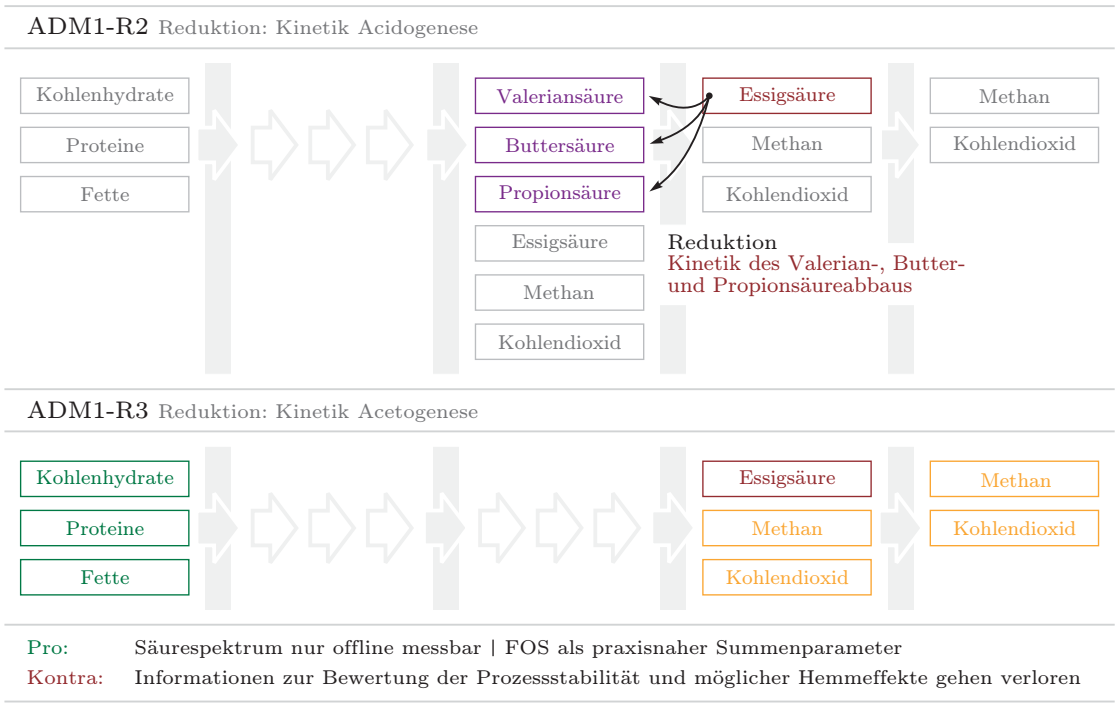


Abbildung 2.10: Schematische Herleitung der Komponenten und Abbauphasen des ADM1-R3

Die Kinetik der kombinierten Abbauphase wird über die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolysestufe abgebildet. Das stöchiometrische Biomassewachstum der Acetogenese wird der allgemeinen Spezies X_{bac} zugeschrieben.
Durch den Verlust des erweiterten Säurespektrums entfallen wichtige Indikatoren zur Bewertung der Prozessstabilität, Kapitel 1.2.3. Zudem stehen die charakteristischen Säuren nicht mehr direkt für eine ausführliche Ionenbilanzierung zur Verfügung, sondern besitzen lediglich durch Ihren Anteil im Essigsäureäquivalent einen indirekten Einfluss auf die Berechnung des pH-Werts.

Die PETERSEN-Matrix der zweistufigen Modellstruktur des ADM1-R3 ist über die entsprechenden Modellsubstrate (Tabelle A.2), Reaktionsgleichungen (Tabelle A.5) und Parameter (Tabelle B.6) eindeutig definiert, Tabelle A

ADM1-R4

Als letzte und konsequente Vereinfachung des komplexen ADM1 lässt sich der gesamte Fermentationsprozess der charakteristischen Nährstoffgruppen mithilfe von Gleichung 2.19 in jeweils einer Bruttoreaktion zusammenfassen, Tabelle A.6. Die wirksame Reaktionsgeschwindigkeit der einstufigen Vergärung von Kohlenhydraten, Proteinen und Fetten zu Biogas wird nun vollständig über drei Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung beschrieben, Abbildung 2.11. Das daraus resultierende Biomassewachstum des Gesamtprozesses wird der einzelnen Komponente X_{bac} zugeordnet.

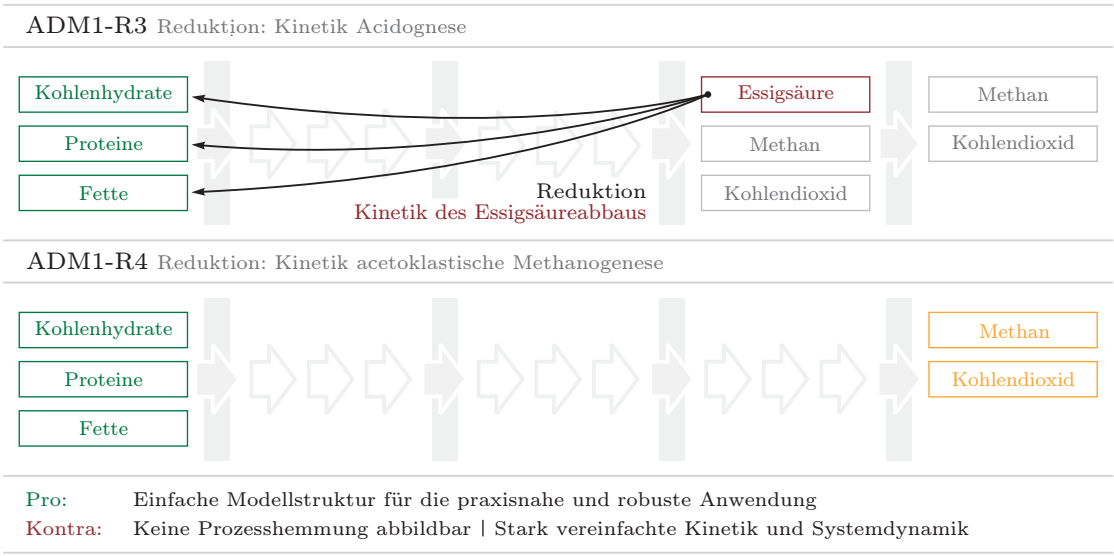


Abbildung 2.11: Schematische Herleitung der Komponenten und Abbauphasen des ADM1-R4

Somit lässt sich die Biogasproduktion im kontinuierlichen Anlagenbetrieb über eine robuste und praxisnahe Modellrechnung für eine erste Zustandsbewertung oder Prozessoptimierung abschätzen. Die Berechnung interner Substrat- und Produkthemmungen ist durch das vereinfachte Modell nun nicht mehr möglich, sodass der Einfluss signifikanter Inhibitoren lediglich über zusätzliche Eingabe- bzw. Korrekturgrößen in die Modellstruktur integriert werden kann oder sich aber direkt in niedrigeren Reaktionskonstanten widerspiegelt. In Abhängigkeit von den konkreten Prozessbedingungen ist die Aussagekraft des Modells für eine umfassende Zustandsbewertung jedoch erheblich begrenzt.
Grundsätzlich lassen sich ähnliche Berechnungsmethoden auf Basis einer einstufigen Bruttoreaktion erster Ordnung auch für eine praxisnahe Massenbilanzierung von Biogasanlagen verwenden [727]. Dabei basiert die stark vereinfachte Modellstruktur des ADM1-R4 durch die systematische Modellreduktion auch weiterhin auf der stöchiometrischen Grundlage des ursprünglichen ADM1. Durch den parallelen Einsatz der unterschiedlich komplexen Modellvereinfachungen lässt sich das Simulationsergebnis von einer ersten Bilanzierung oder Parameterschätzung bis zu einer detaillierten Prozessbeschreibung und Zustandsbewertung schrittweise erweitern.
Die vollständige Modellstruktur des ADM1-R4 ist auf Basis der stöchiometrischen Referenzsubstrate (Tabelle A.2), Bilanzgleichungen (Tabelle A.6) und Modellparameter (Tabelle B.7) in der erweiterten PETERSEN-Matrix in Tabelle A.13 detailliert beschrieben.

Angelidaki-Modell [24, 25]

Zusätzlich zu den verschiedenen Reduktionsstufen des ADM1 wird das umfassende Simulationsmodell von Angelidaki et al. anhand der einschlägigen Modellbeschreibung [24, 25] entwickelt. Geringfügige Abweichungen von der ursprünglichen Modellstruktur werden im Folgenden beschrieben:

- Das zusätzliche Dissoziationsgleichgewicht gelöster Phosphate (Dihydrogenphosphat, $H_2PO_4^-$) wird aus der Ionenbilanz entfernt, da keine praxisrelevanten Informationen oder Messwerte zu dieser Komponente vorhanden sind. Die vollständige Berechnung des pH-Werts entspricht somit der üblichen Ionenbilanzierung im ADM1, Tabelle 2.3.

- Der limitierende Einfluss von organischen Säuren auf die Hydrolysegeschwindigkeit wird vernachlässigt. Die Hydrolyse von Kohlenhydraten, Proteinen und Fetten wird entsprechend dem ADM1 nun vollständig über jeweils eine ungehemmte Reaktion erster Ordnung beschrieben.

- Mögliche Temperaturabhängigkeiten einzelner Reaktions- bzw. Wachstumsraten oder physikochemischer Modellparameter werden nicht berücksichtigt.

Um einen aussagekräftigen Vergleich mit den unterschiedlichen Modellvereinfachungen des ADM1 zu ermöglichen, werden die empfohlenen Modellparameter von Angelidaki et al. durch die entsprechenden Standardwerte des massenbasierten ADM1 (Tabelle B.3) ersetzt. Lediglich die zusätzlichen Inhibierungskonstanten zur Parametrierung der Hemmung durch langkettige Fettsäuren ($K_{I,fa}$) oder Essigsäure ($K_{I,ac}$) sowie die Grenzwerte der pH-Funktion sind der ursprünglichen Modellveröffentlichung von Angelidaki et al. [24, 25] entnommen.
Die resultierende Modellstruktur von Angelidaki et al. ist somit über die erweiterte Petersen-Matrix in Tabelle A.14 und die benötigten Modellparameter in Tabelle B.8 vollständig definiert.

DBFZ-Modell [203, 448, 726]

Das Prozessmodell des Deutschen Biomasseforschungszentrums (DBFZ) basiert auf der Modellstruktur von Angelidaki et al. und wurde direkt für den praxisnahen Einsatz im großtechnischen Anlagenbetrieb entwickelt. In Analogie zur Herleitung des ADM1-R2 (Abbildung 2.9) sind auch hier die einzelnen Prozessphasen der Hydrolse und Acidogenese des Angelidaki-Modells mithilfe von Gleichung 2.19 in drei Bruttoreaktionen erster Ordnung zusammengefasst. Der resultierende Abbau von Kohlenhydraten, Proteinen und Fetten bis zu den organischen Säuren wird somit ebenfalls über die entsprechenden Reaktionskonstanten der Hydrolyse abgebildet.
Für eine robuste Berechnung des pH-Werts wurde die detaillierte Ionenbilanz von Angelidaki et al. durch ein halbempirisches pH-Modell ersetzt, Tabelle 2.3. Die empirischen Parameter und allgemeinen Konstanten des pH-Modells sind der ursprünglichen Untersuchung zur Kovergärung von Maissilage und Rindergülle entnommen [489]. Gemäß der ausführlichen Modellbeschreibung des DBFZ-Modells [203, 448] wird die Kohlenstoffdioxidkonzentration in der Gasphase direkt über den Gesamtgehalt an anorganischem Stickstoff (S_{IC}) in der Flüssigphase bestimmt. Die zusätzlichen Dissoziationsgleichgewichte von Kohlenstoffdioxid oder Ammoniumstickstoff besitzen somit keinen Einfluss auf die Simulation der produzierten Biogasmenge und -qualität. Durch die Modellreduktion entfällt zusätzlich der inhibierende Einfluss langkettiger Fettsäuren. Alle weiteren stöchiometrischen und reaktionskinetischen Abhängigkeiten sind mit der Modellstruktur von Angelidaki et al. (Tabelle A.14) identisch.
Die vollständige Petersen-Matrix sowie die benötigten Modellparameter des DBFZ-Modells sind in Tabelle A.15 und Tabelle B.9 dargestellt.

Substratmodell

Für einen aussagekräftigen Vergleich der grundlegenden Stöchiometrie im ADM1 und ANGELIDAKI-Modell lassen sich die vielfältigen Prozessphasen des DBFZ-Modells von der Hydrolyse der Kohlenhydrate, Proteine und Fette bis zur Biogasbildung in jeweils einer Bruttoreaktion zusammenfassen [726]. Entsprechend dem ADM-R4 wird der gesamte Vergärungsprozess im Substratmodell nun über drei Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung beschrieben. Das mikrobielle Wachstum sowie der Zerfall und die Verwertung abgestorbener Mikroorganismen werden über eine einzelne Bakteriengruppe X_{bac} und eine zusätzliche Sterberate abgebildet. Durch die stark vereinfachte Modellstruktur entfallen auch hier sämtliche Zwischenprodukte, sodass die Berechnung des pH-Werts oder wirksamer Inhibitoren nicht mehr möglich ist.
Die resultierende PETERSEN-Matrix sowie die entsprechenden Standardparameter des Substratmodells sind in Tabelle A.16 und Tabelle B.10 zusammengefasst.

2.2.3 Modellimplementierung und Simulationsumgebung

Um einen langfristigen Einsatz der entwickelten Modellvarianten des ADM1 oder ANGELIDAKI-Modells zu ermöglichen, werden geeigneten Methoden für die Implementierung und numerische Lösung der modellspezifischen Differentialgleichungssysteme sowie zur Simulation der resultierenden Fermenter- und Anlagenmodelle benötigt. Entsprechend wurden standardisierte Benutzeroberflächen entwickelt, um die Definition, Berechnung und Ausgabe beliebiger Modellstrukturen übersichtlich darstellen, verändern und analysieren zu können. Die gesamte Anwendung von der Modellerstellung bis zur Analyse der Simulationsergebnisse umfasst drei Unterprogramme, welche in der Softwareumgebung MATLAB | SIMULINK [8] implementiert wurden, Abbildung 2.12. Dabei basieren die Komponenten zur Modellentwicklung und -anwendung auf neu entwickelten Oberflächen, hingegen die Anlagenkonfiguration mithilfe von standardisierten SIMULINK-Elementen abgebildet wird:

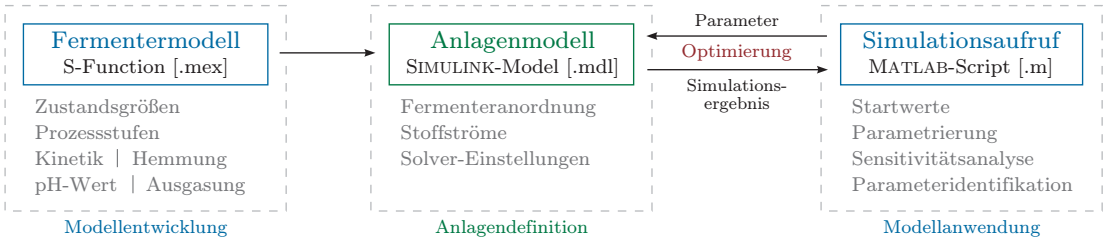


Abbildung 2.12: MATLAB-Programme zur Modellimplementierung und Prozesssimulation

MODELLERSTELLUNG

Dem Anwender ist es möglich, die gewünschte Modellstruktur des jeweiligen Fermenters anhand einzelner Zustandsgrößen, Prozessstufen und Hemmfunktionen über die charakteristische PETERSEN-Matrix zu definieren, Abbildung A.1. Die Berechnung physikochemischer Abhängigkeiten lässt sich dabei durch algebraische Kenngrößen und Funktionen realisieren. Zusätzlich kann die vollständige Modellstruktur anhand der *Symbolic Math Toolbox* für die Berechnung der lokalen Parametersensitivitäten transformiert werden. Der jeweilige Entwicklungsstand der Modellerstellung wird in einer EXCEL-Datei übersichtlich gespeichert und aufgerufen. Für die weitere Anwendung werden die einzelnen Reaktormodelle sowohl als C-basierte Funktionsblöcke in SIMULINK (`*.cpp` Quellcode und `*.mex` SIMULINK S-Function) als auch als gewöhnliches Differentialgleichungssytem in MATLAB (`*.m` MATLAB Function) zur Verfügung gestellt.

[8] The MATHWORKS, Inc. | MATLAB und SIMULINK | R2013a (8.1.0.604) Student Version

Anlagendefinition

Die Definition der jeweiligen Anlagen- bzw. Fermenterkonfiguration erfolgt innerhalb der verfügbaren Simulink-Umgebung, Abbildung A.2a. So lassen sich die konkrete Fermenteranordnung sowie die zu- und abgeführten Massenströme unter Verwendung der zuvor erstellten Reaktormodelle implementieren. Grundsätzlich stehen dabei alle standardisierten Elemente aus der Simulink-Bibliothek (*Block Library*) und möglichen Lösungsverfahren (*Solver*) für eine eigenständige Simulationsrechnung in Simulink zur Verfügung. Für die Übergabe der benötigten Modellparameter wurde zusätzlich eine übersichtliche Schnittstelle geschaffen, Abbildung A.2b.

Modellanwendung

Der eigentliche Simulationsaufruf sowie die Anpassung (Optimierung) und Auswertung einer Modellrechnung erfolgt extern über eine zusätzliche Matlab-Anwendung. Unter Berücksichtigung der spezifischen Anlagenkonfiguration lassen sich hier die Initialwerte und Parameter der verwendeten Modelle definieren. In Abhängigkeit von der konkreten Zielstellung stehen dabei vielfältige Unterprogramme für die strukturelle Modellanalyse oder Identifikation kinetischer Parameter zur Verfügung. So können die charakteristischen Kenngrößen der lokalen oder globalen Sensitivitätsanalyse berechnet und ausgewertet werden. Zudem lassen sich die unbekannten Modellparameter auf Basis einer umfassenden Monte-Carlo-Simulation im gesamten Wertbereiche der einzelnen Parameter ermitteln oder anhand numerischer Optimierungsverfahren mit entsprechender Zielfunktion schätzen. Die Anwendung ermöglicht damit die Auswertung beliebiger Anlagenkonzepte, Modellstrukturen und Messregime zur Prozesssimulation von Biogasanlagen.

Auf Basis der systematischen Modellentwicklung und -implementierung gilt es nun, die vielfältigen Simulationsmodelle anhand experimenteller Versuchsdaten zu evaluieren. Im Rahmen der Modellanwendung werden im folgenden Kapitel sowohl die verfügbaren Methoden zur Messwerterfassung und Substrat- bzw. Zulaufcharakterisierung (Modelleingang) als auch der grundsätzliche Aufbau und die Durchführung der ausgewerteten Laborversuche ausführlich erläutert. Für die Modellanpassung sind zudem geeignete Verfahren zur numerischen Identifikation der unbekannten Modellparameter – von der Parameterauswahl bis zu den etablierten Zielfunktionen und Optimierungsverfahren – auszuwählen.

Kapitel 3

Modellanwendung

3.1 Versuchsdaten

Die Messwerterfassung an einer Biogasanlage legt das Fundament für eine belastbare Prozessanalyse und besitzt somit auch einen entscheidenden Einfluss auf das Ergebnis einer Modellrechnung. Für eine sinnvolle Anpassung der unbekannten Modellparameter und realitätsnahe Simulation der konkreten Prozesseigenschaften werden entsprechend fehlerfreie und aussagekräftige Versuchsdaten benötigt. Unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Bilanzgleichungen existieren in der Systemtheorie dynamischer Modelle dabei eine Vielzahl an leistungsstarken Methoden, um die gezielte Identifikation einzelner Parameter bereits von der Modellentwicklung und Versuchsplanung bis zur eigentlichen Parameterschätzung und Validierung zu ermöglichen, Abbildung 3.1.

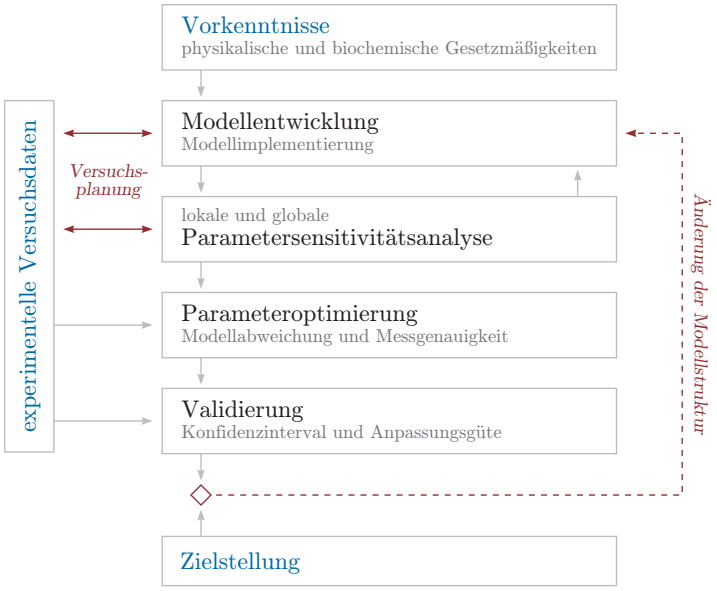


Abbildung 3.1: Allgemeines Verfahren zur Parameteridentifikation dynamischer Modelle

So lässt sich der Parametereinfluss auf das Simulationsergebnis anhand der lokalen oder globalen Sensitivitätsanalyse detailliert beschreiben [545, 675, 590, 591, 589] und sowohl für die Auswahl einflussreicher Parameter als auch für die optimale Versuchsplanung [541, 279, 278, 28, 600] oder eine weitere Modellvereinfachung nutzen. Unter Berücksichtigung der konkreten Modellabweichung und Messgenauigkeit ermöglichen numerische Optimierungsverfahren dann die Identifikation geeigneter Parameterwerte, um den Verlauf der charakteristischen Kenngrößen möglichst realitätsnah abzubilden [702, 158, 181, 301]. Abschließend sind die geschätzten Parameter hinsichtlich des jeweiligen

Konfidenzintervalls und der Anpassungsgüte des Modells durch die primäre Zielstellung zu validieren und gegebenenfalls – nach einer entsprechenden Änderung der Modellstruktur – erneut zu identifizieren. Zur Prozesssimulation der anaeroben Fermentation sind dabei alle Verfahren auf die vorhandenen Messdaten der zu untersuchenden Labor- oder Praxisanlage angewiesen.
Grundsätzlich steht jedem Anlagenbetreiber eine Vielzahl an unterschiedlichen Messverfahren zur Verfügung, um die Prozessstabilität oder den Wirkungsgrad der Fermentation im großtechnischen Anlagenbetrieb zu bewerten, Tabelle 3.1. Dabei existiert bis heute kein allgemeingültiger Standard für die notwendige Messtechnik an Biogasanlagen und so liegt die Verantwortung beim Anlagenbetreiber selbst, sich anhand von allgemeinen Empfehlungen [172, 266, 246, 495] in Abhängigkeit von der konkreten Anlagengröße, voraussichtlichen Betriebsführung und verwendeten Substrate selbst ein geeignetes Messszenario zusammenzustellen. Viele Investoren scheuen aus Kostengründen eine adäquate messtechnische Ausstattung, sodass viele Praxisanlagen häufig nur unzureichend mit der verfügbaren Messtechnik ausgestattet sind [406, 721, 723, 373]. Zudem mangelt es vielfach an einer systematischen Dokumentation und Auswertung der erhobenen Messdaten, sodass unter Umständen wertvolle Informationen verloren gehen oder weitestgehend ungenutzt bleiben [373, 741].

Tabelle 3.1: Messgrößen und analytische Verfahren zur Prozessüberwachung [400, 406]

Kenngröße	Messverfahren [a]	Sensor [b]
Flüssig-Festphase		
Masse fester Substrate	Wiegezellen	•
Volumen flüssiger Substrate	induktive Verfahren zur Durchflussmessung	•
Trockensubstanzgehalt	Trockenrückstand [c]	○
organischer Trockensubstanzgehalt	Glühverlust [c]	○
Nährstoffzusammensetzung	Weender oder Van Soest Futtermittelanalyse [c]	○
Gesamtsäurekonzentration	Titration [d]	○
Säurespektrum	GC und HPLC [d]	○
FOS-TAC	Titration	○
pH-Wert	pH-Messkette	•
Ammoniumstickstoff	Destillation, Photometrie	
Fermentertemperatur	Temperatursensor	•
elementare Zusammensetzung	Elementaranalyse (Verbrennungsanalytik)	
Gasbildungspotential	Gasbildungs- bzw. Aktivitätstest	
Spurenelemente	IC, AAS, ICP-OES und ICP-MS	
Gasphase		
Gasvolumenstrom	thermische, physikalische oder mechanische Verfahren [e]	•
Methangehalt	IR-Spektroskopie, Wärmetönung, FID oder GC	•
Kohlendioxidgehalt	IR-Spektroskopie oder GC	•
Wasserstoffgehalt	elektrochemische Analyse, Wärmetönung oder GC	•
Schwefelwasserstoffgehalt	elektrochemische Analyse, UV-Spektroskopie oder GC	•
Biogastemperatur	Temperatursensor	•

[a] Atomabsorptionsspektrometrie (AAS), Flammenionisationsdetektor (FID), Gaschromatographie (GC), *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC), Ionenchromatographie (IC), *Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy* (ICP-OES), *Inductively coupled plasma mass spectrometry* (ICP-MS), Infrarot (IR) und Ultraviolett (UV)

[b] Online Sensor: • verfügbar | ○ grundsätzlich verfügbar, aber nicht Stand der Technik in der Praxis

[c] Standardisierter Einsatz von Nahinfrarotspektroskopie (NIRS) zur Charakterisierung von Futtermitteln

[d] Indirekter Nachweis einzelner Kenngrößen durch spektroskopische Verfahren auf Basis von prozessspezifischen Kalibrationen möglich

[e] Thermisches Verfahren: Kalorimetrischer Durchflussmesser; physikalische Verfahren: Staudrucksonde oder Fluidistor-Oszillator; mechanische Verfahren: Trommelgaszähler, Balgengaszähler oder Flügelradzähler

Somit werden viele Anlagen lediglich bei niedrigen Volllaststunden betrieben oder fallen im engagierten Betrieb bei langfristiger Überlastung leicht einer Prozessstörung zum Opfer, sodass der Messwerterfassung – gerade in Bezug auf eine verlässliche und flexible Energiebereitstellung durch erneuerbare Energien – in Zukunft eine bedeutendere Rolle zusteht [742, 406, 743].
Viele der aussagekräftigen Prozessparameter werden bis heute lediglich diskontinuierlich (offline) erfasst, Tabelle 3.1.[1] Neben umfangreichen Laboranalysen stehen dem Anwender dabei auch kostengünstige Schnelltests zur Verfügung, um beispielsweise erste Informationen über das FOS-TAC-Verhältnis (Titration) oder den Ammoniumstickstoffgehalt (Photometrie) im Fermenter zu erhalten. Dennoch werden viele der Kenngrößen häufig nur monatlich oder im konkreten Störungsfall gemessen und bieten somit keine zuverlässige Datenbasis für eine präventive Prozessüberwachung [741]. Zusätzlich fehlen an vielen landwirtschaftlichen Biogasanlagen mitunter konkrete Informationen über die genaue Menge und spezifischen Eigenschaften der eingesetzten Substrate [721, 741], sodass eine aussagekräftige Bilanzierung und Prozessbewertung häufig nicht möglich ist. Praxisnahe Aussagen zur Konzentration, Aktivität oder Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft sowie den daraus resultierenden Bewertungsmethoden zur Prozessüberwachung sind ebenfalls nicht vorhanden.
Die Prozessmodellierung muss somit auf der einen Seite mit einer begrenzten Quantität und Qualität der vorhandenen Messgrößen auskommen und hat aber auf der anderen Seite auch die Aufgabe, konkrete Anforderungen an die Genauigkeit, Vielfalt und Häufigkeit der Messwerterfassung in der Praxis zu stellen, welche eine Simulationsrechnung entscheidend verbessern könnten.

3.1.1 Substratcharakterisierung

Als entscheidende Schnittstelle zwischen der theoretischen Modellstruktur und den Eigenschaften realer Substrate besitzt die Substratcharakterisierung und der daraus abgeleitete Modelleingang einen erheblichen Einfluss auf die Aussagekraft einer Modellrechnung. Dabei gilt es, sowohl eine geeignete analytische Methode für eine detaillierte Charakterisierung der verwendeten Substrate auszuwählen als auch die resultierenden Analysenergebnisse sinnvoll auf die vorhandenen Modellkomponenten zu übertragen. In Abhängigkeit von den eingesetzten Substratarten und der verfügbaren Messtechnik bzw. Analytik existieren somit vielfältige Ansätze die gemessenen Substratbestandteile den einzelnen Zustandsgrößen (Nährstoffklassen) der Modelle zuzuordnen. Im Folgenden werden die etablierten Verfahren unter Nutzung der Futtermittel- bzw. Abwasseranalytik, Parameteridentifikation aus experimentellen Batchtests sowie der allgemeinen Modellschnittstellen und Literaturangaben exemplarisch beschrieben.

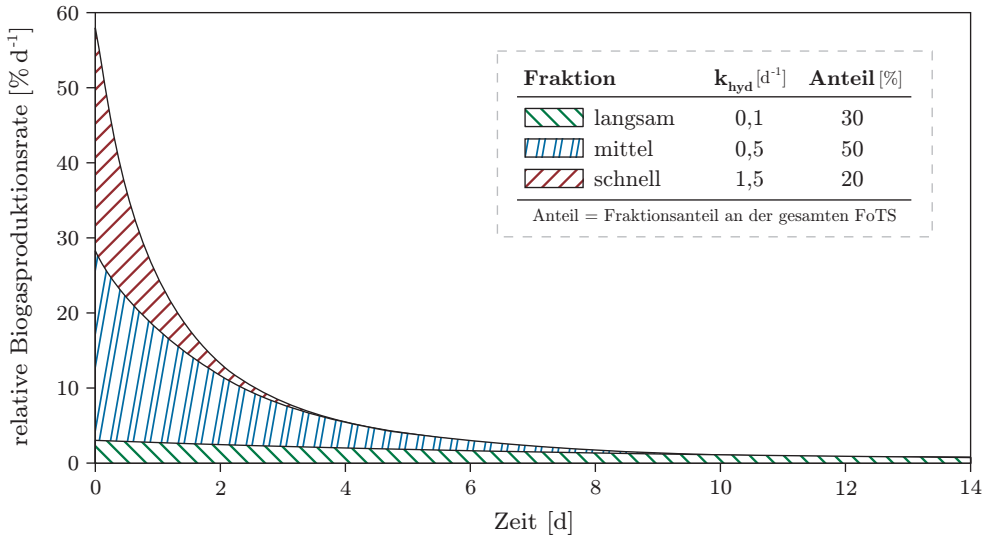
Futtermittelanalyse

Die Substratzusammensetzung bei der Vergärung von Energiepflanzen und landwirtschaftlichen Reststoffen wird üblicherweise über die Weender Futtermittelanalyse [690, 405, 345] bestimmt. Durch eine zusätzliche Umrechnung der zugeführten oTS in ein entsprechendes CSB-Äquivalent lässt sich somit die Zulauffraktionierung an Kohlenhydraten, Proteinen und Fetten für die Anwendung des klassischen ADM1 berechnen [385, 736, 354, 775]. Anhand der erweiterten Futtermittelanalyse nach van Soest [643] wird zudem eine differenzierte Beschreibung der unterschiedlichen Strukturkohlenhydrate (Gerüstsubstanzen wie Cellulose, Hemicellulose oder Lignin) ermöglicht [384].

[1] Grundsätzlich existieren in der Bioprozesstechnik außerdem vielfältige spektroskopische und elektrochemische Verfahren [433, 32, 281, 309], welche sich für die kontinuierliche (online) Messwerterfassung einzelner Prozessparameter verwenden lassen, Tabelle 3.1. Da diese Sensoren in ihrer ersten Anwendung zur Prozessüberwachung von Biogasanlagen bisher vor allem im Rahmen von Forschungsprojekten zum Einsatz kommen und zudem häufig mit hohen Beschaffungskosten sowie spezifischem Fachwissen (Fachpersonal) verbunden sind, zählen diese Verfahren allerdings nicht zum aktuellen Standardrepertoire der Messtechnik an landwirtschaftlichen Praxisanlagen [433, 309].

Parameteridentifikation | Batchtest

Der substratspezifische Verlauf der Biogasproduktionsrate der diskontinuierlichen Vergärung (Batchtest) lässt sich durch die Überlagerung einzelner Kinetiken unterschiedlich schnell abbaubarer Fraktionen abbilden, Abbildung 3.2. Hingegen eine geringe Gasbildungsrate am Versuchsende Informationen über die langsam abbaubaren Inhaltsstoffe liefert, werden die hohen Methanproduktionsraten der ersten Stunden und Tage für die Identifikation der schnell abbaubaren Substratbestandteile (gelöste Zucker und Aminosäuren) verwendet [760, 228]. Der Gehalt an organischen Säuren sowie die Zusammensetzung der identifizierten Fraktionen wird dabei weiterhin über chemische Analyseverfahren bestimmt. Eine sinnvolle Anwendung dieser Methode ist dabei stark von den charakteristischen Abbaukurven der individuellen Substrate und der grundsätzlichen Genauigkeit (Aussagekraft und Übertragbarkeit) der Batchversuche abhängig. Weitere Untersuchungen zeigen zudem die Möglichkeiten (und Grenzen) der gleichzeitigen Identifikation einzelner Hydrolysekonstanten und Fraktionsanteile der zugeführten Organik anhand der Biogasproduktionsrate im quasi-kontinuierlichen Anlagenbetrieb [49, 290]



Biogasproduktionsrate in relativem Bezug auf das vollständige Biogasbildungspotential des Substrats

Abbildung 3.2: Anteil unterschiedlicher kinetischer Fraktionen an der Biogasproduktionsrate

Abwasseranalytik

Durch die detaillierte Bilanzierung in Kombination mit den chemischen Eigenschaften (Elementarzusammensetzung, Oxidationszustand und Ladung) der einzelnen Zustandsgrößen lässt sich die modellspezifische Zulaufzusammensetzung anhand von praxisrelevanten Messgrößen aus der Abwassertechnik ableiten [347, 764, 293].[2] Neben den grundlegenden Nährstoffgehalten an Kohlenhydraten, Proteinen und Fetten lassen sich dabei auch die empirische Verhältnisformel ($C_aH_bO_cN_d$) des jeweiligen Komplexsubstrats [347] oder die Konzentration an einfachen Zuckern und kurzkettigen Fettsäuren im Modelleingang [764] bestimmen. Dabei ist diese Methode erheblich von der Auswahl geeigneter Referenzsubstrate abhängig, welche sich mitunter stark von der tatsächlichen Substratzusammensetzung und den daraus resultierenden Eigenschaften unterscheiden.

[2] So lässt sich beispielsweise über den organischen Stickstoffgehalt auf den entsprechenden Proteingehalt im Zulauf schließen. Der charakteristische Oxidationszustand von Tripalmitin ($C_{51}H_{98}O_6$) [347] oder der spezifische Phosphorgehalt von Phospholipiden ($C_7H_{11}PO_8^-$) [764] ermöglichen die Berechnung der Lipidfraktion. Der Anteil an Kohlenhydraten lässt sich abschließend über Differenzbildung zur verfügbaren oTS bestimmen.

Modellschnittstellen

Für die Simulation von gesamten Kläranlagen wurden geeignete Schnittstellen für die Kopplung der individuellen Modelle einzelner Prozessstufen der aeroben und anaeroben Abwasserbehandlung entwickelt [133, 678, 505]. So lassen sich beispielsweise die benötigten Eingangsdaten für die Klärschlammvergärung (ADM1) durch entsprechende Transformation aus den Simulationsergebnissen der biologischen Abwasserreinigung (ASM) ableiten [306, 765, 575]. Abgesehen von ausschließlich theoretischen Modelluntersuchungen bleiben die grundsätzlichen Probleme zur Charakterisierung der vergärbaren Substratbestandteile bzw. der primären Zulaufcharakterisierung für das gesamte Anlagenkonzept dabei weiterhin bestehen.

Literaturangaben

Mitunter werden fehlende Informationen im Modelleingang auch durch praxisnahe Richtwerte aus der allgemeinen Grundlagenliteratur ergänzt [128]. In Abhängigkeit von den eingesetzten Substraten und Prozessbedingungen spiegeln die resultierenden Simulationsergebnisse mehr oder weniger den tatsächlichen Zustand der Anlage wider.

Neben der Charakterisierung organischer Substratbestandteile sind alle Methoden darauf angewiesen, zwischen fermentierbaren und nicht fermentierbaren Inhaltsstoffen zu unterscheiden. So sind die stöchiometrischen und kinetischen Bilanz- bzw. Reaktionsgleichungen nur auf die Nährstoffanteile zu beziehen, welche auch unter anaeroben Bedingungen tatsächlich abbaubar sind. Grundsätzlich lässt sich dabei die übliche Unterteilung zwischen der organischen und anorganischen Trockensubstanz (Asche) durch die zusätzliche Kenngröße der fermentierbaren organischen Trockensubstanz (FoTS) erweitern [708, 709, 713]. Für eine differenzierte Modellrechnung ist es außerdem notwendig, die Bestandteile der gesamten FoTS gezielt den einzelnen fermentierbaren Nährstoffen an Kohlenhydraten, Proteinen und Fetten zuzuordnen.
Eine erste Näherung lässt sich somit durch die direkte Bestimmung nicht fermentierbarer Nährstoffanteile – wie beispielsweise Lignin – realisieren. In Abhängigkeit von den verwendeten Substraten und verfügbaren analytischen Verfahren wird dabei nur ein Mindestanteil an nicht abbaubaren Inhaltsstoffen (maximale FoTS) erfasst, sodass häufig eine weitere Korrektur der einzelnen Rohnährstoffe notwendig ist. [3] Zudem lassen sich die Ergebnisse aus diskontinuierlichen oder kontinuierlichen Vergärungsversuchen mithilfe geeigneter Bilanzierungs- bzw. Modellierungsmethoden für die Bestimmung der fermentierbaren Substratanteile verwenden [49, 290]. Dabei wird die Aussagekraft durch die jeweilige Versuchsdurchführung sowie die stöchiometrischen Modellannahmen stark eingeschränkt, sodass mitunter schwer zu unterscheiden ist, ob die einzelnen Nährstofffraktionen lediglich aufgrund der konkreten Betriebsbedingungen bzw. Modellgrundlage nicht vollständig abgebaut werden können oder aber tatsächlich nicht fermentierbare Bestandteile enthalten.[4] Weiterhin ergeben sich durch die vielfältigen Parameterkombinationen mitunter zahlreiche Abhängigkeiten, welche dann lediglich einen sinnvollen Wertebereich der FoTS definieren [49]. Eine detaillierte und vor allem belastbare Definition der fermentierbaren Nährstoffklassen ist anhand der geringen Anzahl an aussagekräftigen Messgrößen (Gasproduktion und Gaszusammensetzung) ohne zusätzliche Analysen zur Nährstoffverteilung ebenfalls nicht eindeutig möglich [228].

[3] So berücksichtigen Lübken et al. [385], Wichern et al. [736] oder Koch et al. [354] neben Lignin lediglich den Anteil an nicht abbaubaren Kohlenhydraten, hingegen die Konzentration an Rohproteinen und Rohfetten als vollständig fermentierbar definiert ist. Der Gehalt an nicht abbaubaren Kohlenhydraten wird dabei über eine Massenbilanzierung (Umsatzberechnung) der gesamten oTS abgeschätzt.

[4] Grundsätzlich ist es möglich, die FoTS auch anhand experimenteller Vergärungsversuche zu identifizieren, solange die Bestimmung der fermentierbaren Substratbestandteile von verfahrenstechnischen Einflussgrößen – wie beispielsweise der Reaktionskinetik und Verweilzeit – durch geeignete Auswertemethoden eindeutig zu trennen sind.

Neben der direkten analytischen Bestimmung nicht fermentierbarer Substratbestandteile oder der Identifikation abbaubarer Inhaltsstoffe anhand experimenteller Versuchsdaten, lassen sich in Analogie zum technischen Biogasprozess die Ergebnisse von Verdauungsversuchen aus der Futtermittelkunde für die Charakterisierung der fermentierbaren Nährstoffanteile in nachwachsenden Rohstoffen verwenden [609]. So nutzen bereits Keymer und Schilcher [338 in 317, 339] in einem ersten Rechenmodell zur Bestimmung des maximalen Biogasbildungspotentials vielfältiger Substrate die Verdauungsquotienten aus der DLG-Futterwerttabelle für Wiederkäuer [149] als Grundlage für die Bewertung nicht fermentierbarer Susbtratbestandteile. Dabei ist eine direkte Übertragung der Koeffizienten aus der Futterwertabelle für eine realitätsnahe Berechnung der biologischen Fermentierbarkeit einzelner Nährstoffe ohne zusätzliche Korrektur nicht möglich bzw. zielführend. Nach Weissbach sind „die wichtigsten Mängel der Angaben der DLG-Futterwerttabelle und ihrer Verwendung für diesen Zweck die folgenden:

- Die Analysenergebnisse und Verdauungsquotienten für Silagen dürften überwiegend auf Daten beruhen, die ohne Korrektur der TS auf flüchtige Stoffe berechnet wurden. [...] Die Verdaulichkeit ist deshalb für Silagen generell zu niedrig angegeben.

- Die Angaben zum Fettgehalt von Silagen dürften überwiegend auf Ergebnissen beruhen, die mit einer veralteten Methode, bei der fälschlicherweise ein Teil der Gärprodukte als Fett erfasst wird, entstanden sind. Die Angaben zum Rohfettgehalt von Silagen sind deshalb generell zu hoch.

- Die Angaben zur Verdaulichkeit betreffen, wie in der Tierernährung üblich und sinnvoll, stets nur die scheinbare Verdaulichkeit. Sie sind also nicht auf die metabolische Nährstoffausscheidung der Tiere korrigiert und erfassen deshalb den biologisch abbaubaren Anteil der einzelnen Nährstoffe unvollständig. Eine nachträgliche Korrektur dieser Angaben ist nicht möglich, da die Methodik der Verdauungsversuche bisher nicht auf Konstanz der metabolischen Ausscheidungen ausgerichtet war.“ [707, S. 8]

Bei einer direkten Anwendung der Verdauungskoeffizienten zur Bestimmung fermentierbarer Substratbestandteile im Biogasprozess wird somit „fälschlich die am Tier gemessene scheinbare Verdaulichkeit mit der biologischen Abbaubarkeit der Nährstoffe gleichgesetzt [...]. Der Kot der Tiere besteht aber nicht nur aus den unverdaulichen Stoffen des verzehrten Futters, sondern auch aus metabolischen Nährstoffausscheidungen endogenen Ursprungs.“ [708, S. 356] Eine nachträgliche Korrektur der scheinbaren Verdaulichkeit ist dabei nur anhand standardisierter Verdauungsversuche unter Gewährleistung annähernd konstanter metabolischer Nährstoffausscheidungen möglich [716 in 708].
Aktuelle Auswertungen [707, 708] auf Basis umfangreicher Versuchsserien zur energetischen Futterbewertung [717, 718] erfüllen diese Kriterien und erlauben damit eine differenzierte und aussagekräftige Beurteilung der biologisch abbaubaren bzw. fermentierbaren Nährstoffanteile. Unter Berücksichtigung des spezifischen Erhaltungsbedarfs der Tiere wurde durch standardisierte Bilanzierungsversuche über das aufgenommene und ausgeschiedene Futter der unverdauliche Anteil an charakteristischen Rohnährstoffen im Verdauungsversuch entsprechend Tabelle 3.2 bestimmt [707]. Dabei unterliegt der Gehalt an unverdaulichen Rohproteinen und Rohfetten (uXP und uXL) innerhalb der jeweiligen Futterart nur geringen Schwankungen, sodass unter Berücksichtigung der einzelnen Substratgruppen bei diesen Nährstoffen mit Mittelwerten für die unverdaulichen Nährstoffanteile zu rechnen ist. Der Anteil an unverdaulichen Rohkohlenhydraten (uXC) ist dagegen außerordentlich variabel und wird in Abhängigkeit vom Rohfasergehalt für jede Futterart durch eine geeignete Regressionsfunktion (Schätzfunktion) approximiert.

Tabelle 3.2: Schätzgrößen für die Nährstoffausscheidung im Verdauungsversuch [707]

	Nährstoffausscheidungen der Tiere in $g\,kg^{-1}$ TS					
	uXP unverdauliche Rohproteine		uXL unverdauliche Rohfette		uXC unverdauliche Rohkohlenhydrate	
Futterart	Mittel	s	Mittel	s	Schätzfunktion	s
Getreide und Getreidekornsilagen						
Weizen, Roggen	29	7	6	2	$35 + 1,89 \cdot XF$	17
Gerste, Hafer	28	5	6	1	$35 + 1,38 \cdot XF$	23
Maisganzpflanzen, Lieschkolben und Maiskorn sowie daraus hergestellte Silagen						
Mais	36	4	5	1	$35 + 0,47 \cdot XF + 0,00104 \cdot XF^2$	24
Getreideganzpflanzensilagen						
Roggen	36	4	6	1	$35 + 0,82 \cdot XF + 0,00022 \cdot XF^2$	24
Weizen	37	4	6	1	$35 + 0,53 \cdot XF + 0,00102 \cdot XF^2$	21
Gerste	39	4	6	1	$35 + 0,81 \cdot XF + 0,00006 \cdot XF^2$	23
Andere Grünfutterarten sowie daraus hergestellte Silagen						
Grünroggen	40	4	10	2	$35 - 0,23 \cdot XF + 0,00230 \cdot XF^2$	22
Grünhafer	39	4	10	2	$35 - 0,30 \cdot XF + 0,00279 \cdot XF^2$	19
Luzerne	44	5	10	2	$35 + 0,41 \cdot XF + 0,00101 \cdot XF^2$	23
Gras, intensiv	46	5	10	2	$35 - 0,26 \cdot XF + 0,00300 \cdot XF^2$	40
Zuckerrüben und Zuckerrübensilagen						
Zuckerrüben	28	-	6	-	$35 - 0,70 \cdot XF$	-

Um eine allgemeingültige aber dennoch aussagekräftige Schätzung der unverdaulichen Rohkohlenhydrate zu ermöglichen, wurde eine ausreichend große Datenbasis mit einem möglichst weiten Variationsbereich der Verdaulichkeit verwendet. So ergibt sich beispielsweise für die unterschiedlichen Ernteprodukte von Maispflanzen die resultierende Regressionsfunktion (Polynomfunktion zweiten Grades) auf Basis von 63 Verdauungsversuchen, welche sowohl die Maisganzpflanze als auch Lieschkolben sowie die Maisrestpflanze nach der Kolbenernte und das Maisstroh nach der Körnerernte umfassen, Abbildung 3.3.
Innerhalb der ausgewerteten Verdauungsversuche [717, 718] wurden neben den unverdaulichen Rohnährstoffen auch die Nährstoffausscheidungen endogenen Ursprungs von durchschnittlich

$$eXC = 35\,g\,kg^{-1}\,TS \quad \text{Kohlenhydrate endogenen Ursprungs} \tag{3.1a}$$

$$eXP = 20\,g\,kg^{-1}\,TS \quad \text{Proteine endogenen Ursprungs} \tag{3.1b}$$

$$eXL = 5\,g\,kg^{-1}\,TS \quad \text{Fette endogenen Ursprungs} \tag{3.1c}$$

ermittelt und für die weitere Berechnung der wahren Verdaulichkeit bzw. der FoTS zugrunde gelegt. Ausgehend von den Rohnährstoffen sowie den unverdaulichen und metabolischen Nährstoffausscheidungen ergeben sich damit die fermentierbaren Nährstoffanteile im Substrat:

$$FXC = XC - uXC + eXC \quad \text{fermentierbare Kohlenhydrate} \tag{3.2a}$$

$$FXP = XP - uXP + eXP \quad \text{fermentierbare Proteine} \tag{3.2b}$$

$$FXL = XL - uXL + eXL \quad \text{fermentierbare Fette} \tag{3.2c}$$

Die Summe bzw. die Kombination der einzelnen Berechnungswege der fermentierbaren Nährstoffe entspricht dann den praxisnahen Schätzgleichungen der FoTS nach Weissbach [708, 709, 713].

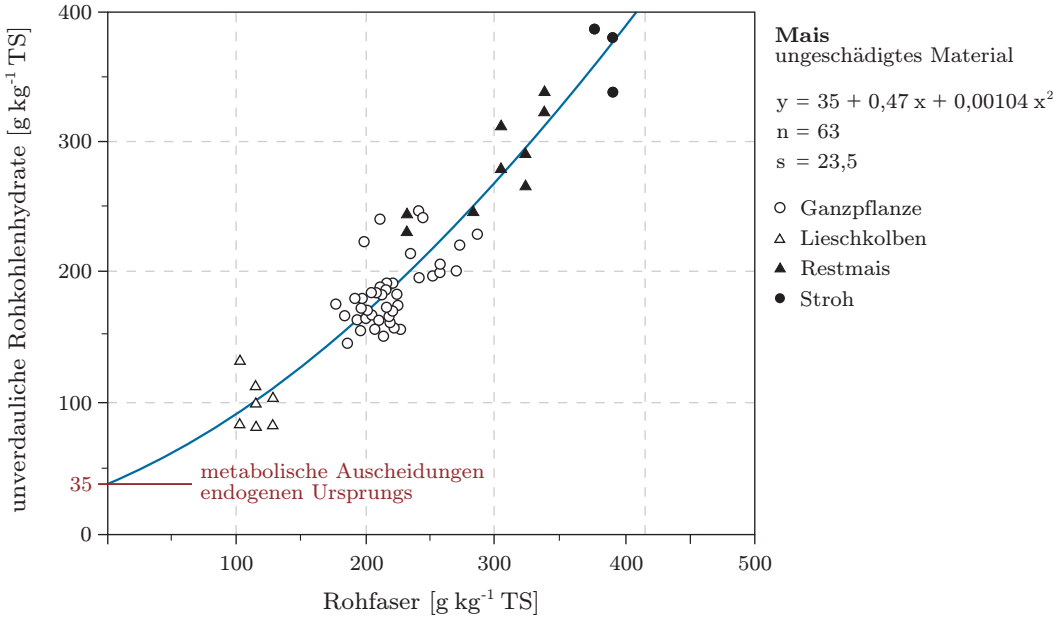


Abbildung 3.3: Regressionsfunktion für die unverdaulichen Rohkohlenhydrate von Mais [707]

Für eine aussagekräftige Beurteilung der fermentierbaren Substratbestandteile von tierischen Exkrementen sind keine vergleichbaren Rechenmodelle unter Verwendung konstanter Nährstoffausscheidungen oder entsprechender Schätzgleichungen auf Basis praxisnaher Laborparameter vorhanden. Zur Berechnung des Biogasbildungspotentials typischer Wirtschaftsdünger beinhalten einzelne Untersuchungen von Weissbach [714, 715] jedoch die spezifischen Verdauungsquotienten von Schweinegülle und Hühnertrockenkot. Durch die standardisierten Versuchsbedingungen sind die entsprechenden Ergebnisse dabei auch für die Berechnung der fermentierbaren Nährstoffanteile zu verwenden. In Abhängigkeit von den substratspezifischen Verdauungskoeffizienten (VQ) lassen sich somit die unverdaulichen Nährstoffanteile vergleichbarer Exkremente bzw. Güllearten bestimmen:

$$\mathrm{uXC} = \mathrm{XC} \cdot (1 - \mathrm{VQ_{XC}}) \qquad \text{unverdauliche Rohkohlenhydrate} \qquad 3.3a$$

$$\mathrm{uXP} = \mathrm{XP} \cdot (1 - \mathrm{VQ_{XP}}) \qquad \text{unverdauliche Rohproteine} \qquad 3.3b$$

$$\mathrm{uXL} = \mathrm{XL} \cdot (1 - \mathrm{VQ_{XL}}) \qquad \text{unverdauliche Rohfette} \qquad 3.3c$$

Unter Berücksichtigung der metabolischen Nährstoffausscheidungen endogenen Ursprungs sind dann die fermentierbaren Nährstoffe anhand von Gleichung 3.1 und Gleichung 3.2 zu berechnen.
Ein zusätzlicher Richtwert kann auf Basis praxisnaher Kennzahlen zu typischen Gasausbeuten von Wirtschaftsdüngern abgeleitet werden [707]. Wird das stöchiometrische Biogasbildungspotential von Halm- und Körnerfrüchten auch für Gülle oder Mist zugrunde gelegt, lassen sich die Fermentationsquotienten von tierischen Exkrementen beispielsweise über die Division der substratspezifischen Biogasmenge der KTBL-Richtwerte [574, 151] durch das Biogasbildungspotential von 809 $\mathrm{l\,kg^{-1}}$ FoTS [710] berechnen, Tabelle 3.3. In Anlehnung an die übliche Darstellung von Weissbach ist es somit möglich, entsprechende Schätzgleichungen zur Berechnung der FoTS zu definieren; eine differenzierte Zuordnung der fermentierbaren Nährstoffanteile ist anhand dieser Methode jedoch nicht möglich. Zudem sind die resultierenden Fermentationsquotienten stark von der Aussagekraft der zitierten Richtwerte abhängig.

Tabelle 3.3: KTBL-Richtwerte und Fermentationsquotienten von Wirtschaftsdüngern

	KTBL-Richtwerte [574, 151]						
	TS [% FM]	oTS [% TS]	XA [g kg^{-1} TS]	Biogas [l kg^{-1} oTS]	Methan [%]	FQ [a] [%]	Schätzfunktion [g kg^{-1} TS]
Rindergülle [b]	10	80	200	380	55	47	$\mathrm{FoTS} = 0,47 \cdot (1000 - \mathrm{XA})$
Schweinegülle	6	80	200	420	60	52	$\mathrm{FoTS} = 0,52 \cdot (1000 - \mathrm{XA})$
Rindermist [c]	25	85	150	450	55	56	$\mathrm{FoTS} = 0,56 \cdot (1000 - \mathrm{XA})$
Geflügelmist [c]	40	75	250	500	55	62	$\mathrm{FoTS} = 0,62 \cdot (1000 - \mathrm{XA})$

[a] Berechnung des Fermentationsquotienten über die Division der substratspezifischen Biogasmenge der KTBL-Richtwerte durch das Biogasbildungspotential von Halm- und Körnerfrüchten mit 809 l kg^{-1} FoTS nach Weissbach [710, 707].

[b] Rindergülle mit Futterresten.

[c] Rinder- bzw. Geflügelmist wenig gelagert; abhängig vom Stroh-Kot-Verhältnis.

3.1.2 Versuchsaufbau und -durchführung

Für die Validierung der entwickelten Modellstrukturen und die Identifikation kinetischer Parameter wird auf die Prozessdaten kontinuierlicher Vergärungsversuche im Labormaßstab zurückgegriffen [447, 661, 611].[5] Die experimentellen Untersuchungen wurden im Rahmen studentischer Abschlussarbeiten und Promotionsvorhaben im Labor für biochemische Konversionsverfahren am Deutschen Biomasseforschungszentrum (DBFZ) in Leipzig durchgeführt. Der grundlegende Versuchsaufbau ist dabei in seinen funktionalen Komponenten bei allen Vergärungsversuchen identisch, Abbildung 3.4.

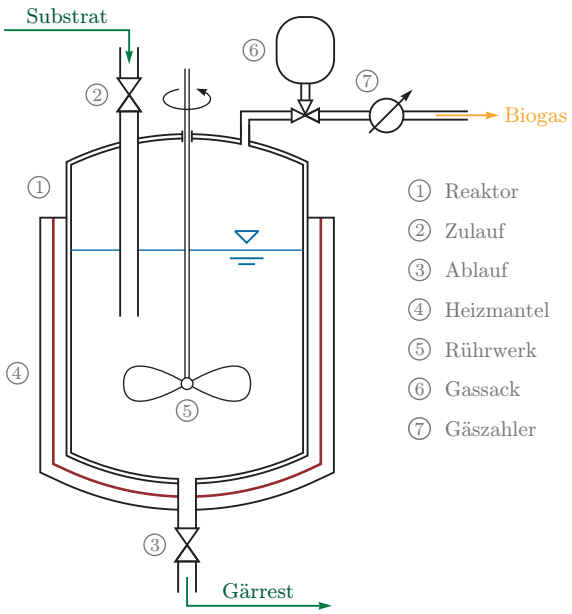


Abbildung 3.4: Versuchsaufbau der kontinuierlichen Laborversuche

Jeder Rührkesselreaktor ist mit einem Heizmantel und Rührwerk ausgestattet, um eine homogene Durchmischung und konstante Temperierung des Gärmediums zu gewährleisten. In Abhängigkeit von der prozessspezifischen Verweilzeit und Raumbelastung kann durch den Zu- und Ablauf Substrat zugeführt sowie Gärrest für weitere Analysen entnommen werden. Die Gasstrecke beinhaltet neben dem Gaszähler einen Gassack, welcher während der Gärrestentnahme für den Druckausgleich im Reaktor verwendet wird.

[5] Aus verfahrenstechnischer Sicht kann der quasi-kontinuierliche Betrieb bei täglich einmaliger Substratzufuhr, unter Verwendung von Tagesmittelwerten der gemessenen Gasproduktion und einzelnen Zustandsgrößen, als kontinuierlicher Prozess aufgefasst werden.

Entsprechend der jeweiligen Versuchsplanung werden die Reaktoren einmal täglich mit frischem Substrat beschickt; die Probenahme (Gärrestentnahme) für die prozessbegleitende Analytik erfolgt vor der Substratzufuhr. Die resultierende Biogasproduktionsrate und entsprechende Gaszusammensetzung wird tagesgenau erfasst; alle Messwerte der Gasstrecke werden auf trockenes Biogas bei Standardbedingungen ($T = 273,15$ K und $p = 1,0313$ bar) bezogen. Zusätzlich wird der pH-Wert des Gärmediums werktags gemessen. Die weitere Prozessanalytik von der Konzentrationsmessung einzelner Gärsäuren oder charakteristischer Indikatoren (NH_4-N) bis zur Bestimmung praxisnaher Summenparameter (FOS bzw. FOS-TAC) erfolgt in Abhängigkeit von der jeweiligen Versuchsdurchführung mindestens einmal in der Woche. Die messtechnische Ausstattung und verwendeten Methoden der etablierten Laborroutinen sind in Tabelle C.1 zusammengefasst.
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden insgesamt drei Versuchsreihen zur kontinuierlichen Vergärung typischer Energiepflanzen und Wirtschaftsdünger sowie industrieller Reststoffe landwirtschaftlichen Ursprungs ausgewertet. Die verwendeten Substrate sind auf Basis der Weender Futtermittelanalyse durch die fermentierbaren Nährstoffanteile nach Weissbach sowie der Zusammensetzung an niederen Fettsäuren der eluierten Substratproben charakterisiert, Tabelle 3.4.

Tabelle 3.4: Analytische Zusammensetzung der verwendeten Substrate [a,b]

		Versuch 1 [c,d]				Versuch 2 [e]			Versuch 3
		Mais A	Mais B	Gülle A	Gülle B	Mais	Rübe	Roggen	Schlempe
TS	[% FM]	43,2	34,5	5,3	8,1	28,2	22,5	84,4	10,9
oTS	[% TS]	95,9	96,3	79,3	81,3	96,0	98,0	89,9	91,0
XA	[g kg^{-1} TS]	41	37	207	187	40	20	101	90
XC [f]	[g kg^{-1} TS]	845	841	462	483	845	919	749	534
XP	[g kg^{-1} TS]	72	75	279	284	73	33	107	305
XL	[g kg^{-1} TS]	42	47	52	46	42	28	43	71
XF	[g kg^{-1} TS]	205	255	254	244	206	48	31	60
NH_4-N	[mg kg^{-1} FM]	764	764	1 710	1 710	1 583	1 378	1 378	-
Ac	[mg kg^{-1} FM]	9 980	9 980	3 918	5 262	2 600	4 290	450	0
Pro	[mg kg^{-1} FM]	280	280	361	1 476	640	1 056	112	0
Bu	[mg kg^{-1} FM]	90	90	893	1 264	560	924	98	0
Va	[mg kg^{-1} FM]	10	10	292	349	200	330	35	0
FXC [g]	[g kg^{-1} TS]	705	654	201	209	704	885	655	421
FXP [g]	[g kg^{-1} TS]	56	59	204	207	57	25	98	296
FXL [g]	[g kg^{-1} TS]	42	47	26	23	42	27	42	70

[a] Substratbezeichnungen als Kurzform für Maissilage (Mais), Rindergülle (Gülle), Zuckerrübensilage (Rübe), Roggenkorn (Roggen) und Getreide- bzw. Dünnschlempe (Schlempe)

[b] Durchschnittliche Substratzusammensetzung auf Basis der Einzelanalysen im Anhang C.

[c] Einsatz von zwei verschiedenen Chargen unterschiedlicher Landwirtschaftsbetriebe (Charge A bis zum Versuchstag 45).

[d] Für die verwendeten Maissilagen liegen keine konkreten Messwerte zum Gehalt an organischen Fettsäuren und Ammoniumstickstoff vor; ersatzweise werden die durchschnittlichen Säurekonzentrationen nach Weissbach [719] sowie die Ammoniumstickstoffkonzentration nach Schlattmann [609] für die Prozesssimulation verwendet.

[e] Die Ammoniumstickstoffkonzentration der eingesetzten Substrate wurde im Rahmen der Modellanpassung identifiziert.

[f] Gehalt an Rohkohlenhydraten als resultierende Rechengröße gemäß $XC = 1000 - XA - XP - XL$.

[g] Berechnung der fermentierbaren Rohnährstoffe der verwendeten Energiepflanzen und Getreideschlempe (Schätzgrößen für Weizenkörner) anhand Gleichung 3.1, Gleichung 3.2 und Tabelle 3.2; die fermentierbaren Nährstoffanteile von Rindergülle werden auf Basis der Verdauungsquotienten von Schweinegülle [714] mit $VQ_{XC} = 0,36$, $VQ_{XP} = 0,66$ und $VQ_{XL} = 0,40$ sowie Gleichung 3.1, Gleichung 3.2 und Gleichung 3.3 bestimmt.

Die grundsätzliche Versuchsdurchführung sowie der konkrete Substrateinsatz und die entsprechende Raumbelastung werden im Folgenden beschrieben; zusätzliche Details sind der ursprünglichen Primärquelle der jeweiligen Untersuchungen zu entnehmen.

Versuch 1

Für die Validierung des ursprünglichen DBFZ-Modells (Kapitel 2.2.2) wurde die Vergärung von Maissilage und Rindergülle in einem kontinuierlichen Laborversuch (V_{liq} = 100 l) bei mesophilen Betriebstemperaturen (38 ± 1 °C) und einer Verweilzeit zwischen 20 und 25 Tagen untersucht [447]. Der Versuch beginnt in einem stationären Prozesszustand, welcher durch einzelne Fütterungsimpulse (Tag 24 und 30) gezielt gestört wurde, um eine aussagekräftige Systemantwort für die numerische Parameteridentifikation zu erfassen, Abbildung 3.5. Anschließend wurde die Raumbelastung von 1,4 bis auf 4,4 g oTS l^{-1} d^{-1} stufenweise erhöht.

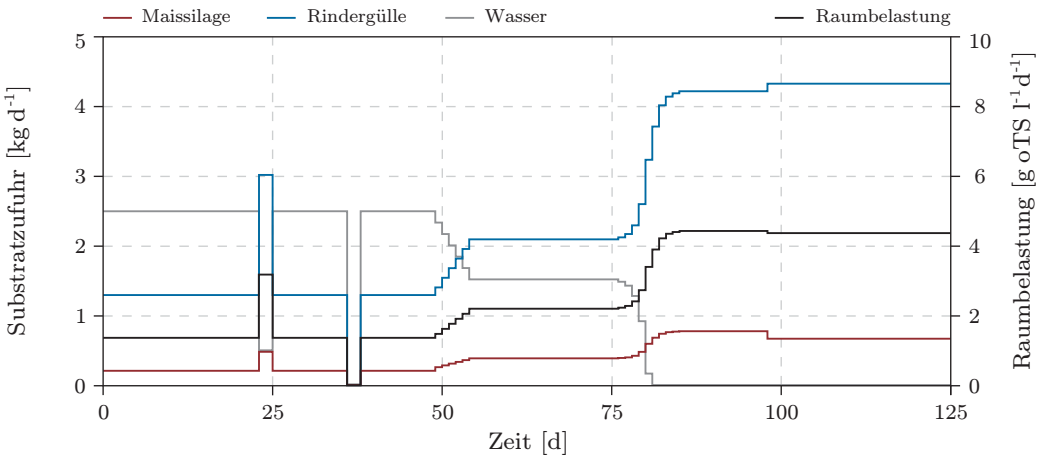


Abbildung 3.5: Versuch 1 - Substratzufuhr und Raumbelastung

Versuch 2

Im Rahmen der Untersuchungen zur effizienten Vergärung verschiedener Energiepflanzen wurde ein kontinuierlicher Laborversuch (V_{liq} = 37 l) bei mesophilen Betriebsbedingungen (43 ± 1 °C) mit Mais- und Rübensilage sowie Getreidekorn durchführt [661]. Ausgehend von einer Monovergärung mit Maissilage wurde die Raumbelastung von 1,5 g oTS l^{-1} d^{-1} ab Tag 28 kontinuierlich bis auf 6,8 g oTS l^{-1} d^{-1} gesteigert, Abbildung 3.6. Zwischen den Versuchstagen 125 und 138 wurde das Monosubstrat durch eine Mischung aus Rübensilage und Getreidekorn ersetzt; nach 58 Tagen wurde das Mischsubstrat wiederum vollständig mit Maissilage ausgetauscht.

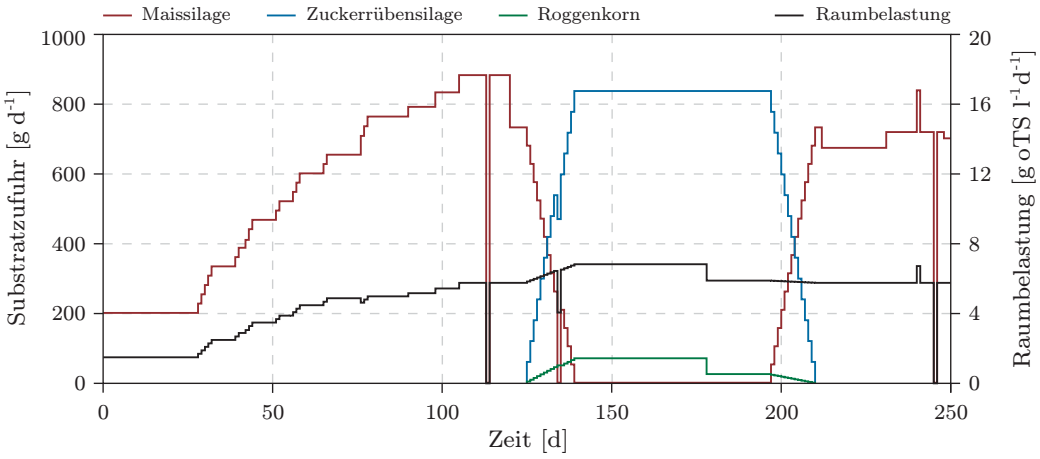


Abbildung 3.6: Versuch 2 - Substratzufuhr und Raumbelastung

Versuch 3

Zur energetischen Nutzung der Abspaltprodukte bei der Bioethanolproduktion wurde die Vergärung von Getreideschlempe (Destillationsrückstand) in unterschiedlichen Reaktortypen untersucht [611]. In Anlehnung an die industrielle Dünnschlempe wurde dabei ein synthetisches Substrat eingesetzt, welches aus der Flüssigphase der in Wasser gelösten bzw. suspendierten und gesiebten Trockenschlempe gewonnen wurde. Die Untersuchungen beinhalteten durch den Vergleich unterschiedlicher Reaktortypen auch den kontinuierlichen Betrieb eines Rührkesselreaktors (V_{liq} = 5 l) bei mesophilen Betriebstemperaturen (38 °C). Die Raumbelastung wurde über die gesamte Versuchslaufzeit von 2,2 bis auf 9,8 g oTS l^{-1} d^{-1} erhöht, Abbildung 3.7.

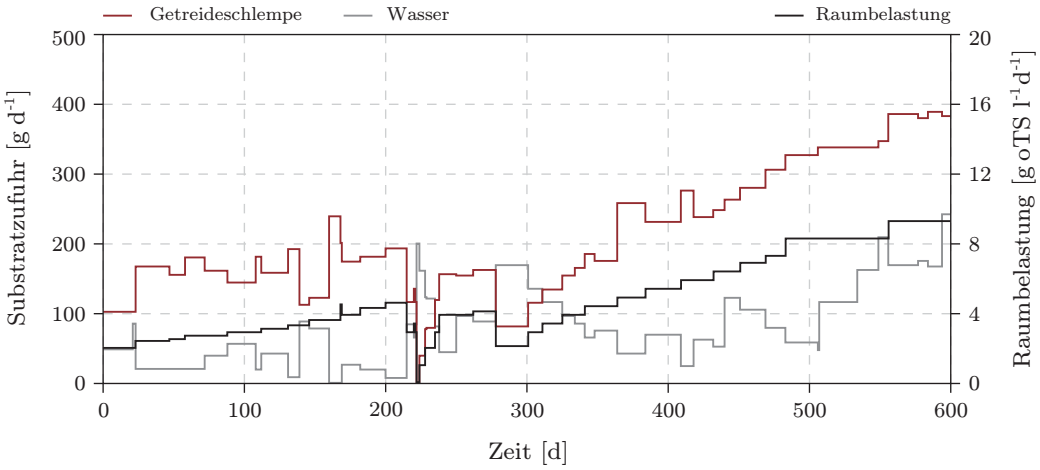


Abbildung 3.7: Versuch 3 - Substratzufuhr und Raumbelastung

3.1.3 Modelleingang

Auf Basis der verschiedenen Kenngrößen zur Substratcharakterisierung sind die konkreten Analysenergebnisse in Tabelle 3.4 gezielt auf die einzelnen Zustandsgrößen der unterschiedlichen Modellstrukturen zu übertragen, Abbildung 3.8. Mit einer empirischen Dichte ρ_{FM} von 1,0 kg je l Frischmasse, lässt sich somit die Konzentration der partikulären Substratbestandteile in Abhängigkeit von den fermentierbaren Nährstoffen und dem entsprechenden TS-Gehalt der Substrate bestimmen:

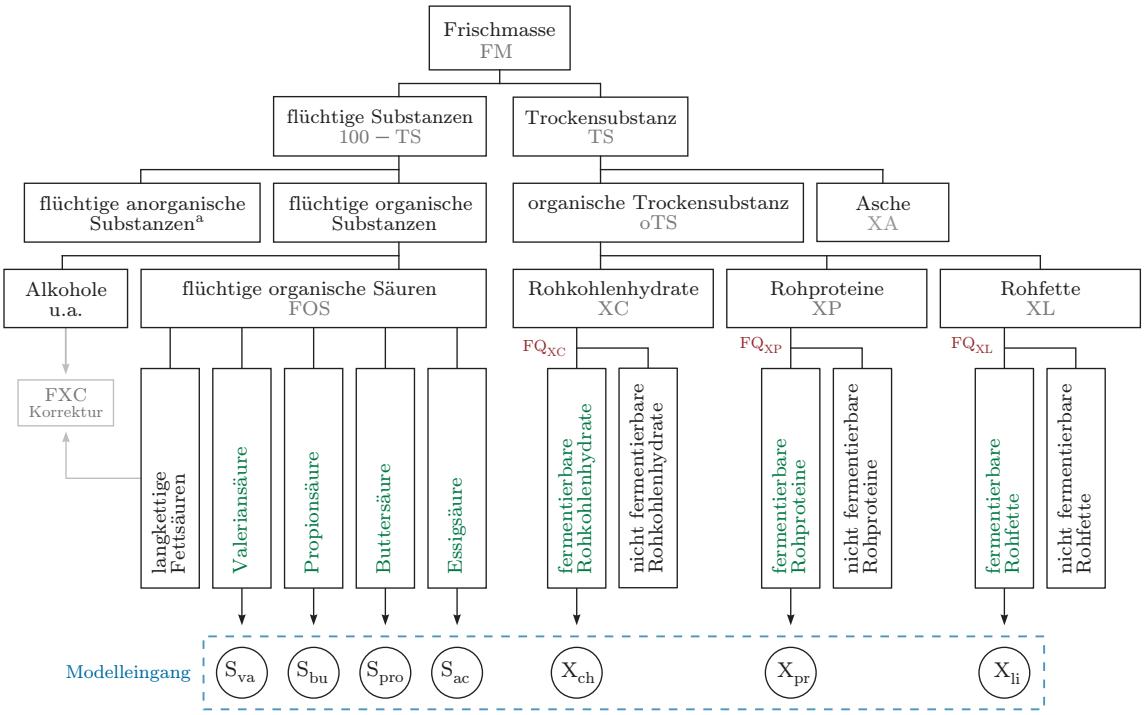
$$X_{ch} = TS \cdot FXC \cdot \rho_{FM} \cdot 10^{-2} \quad \text{Konzentration Kohlenhydrate} \quad (3.4a)$$

$$X_{pr} = TS \cdot FXP \cdot \rho_{FM} \cdot 10^{-2} \quad \text{Konzentration Proteine} \quad (3.4b)$$

$$X_{li} = TS \cdot FXL \cdot \rho_{FM} \cdot 10^{-2} \quad \text{Konzentration Lipide} \quad (3.4c)$$

Das Spektrum an kurzkettigen Fettsäuren wird – soweit möglich – direkt den einzelnen Zustandsgrößen S_{va}, S_{bu}, S_{pro} und S_{ac} zugeordnet. Im ADM1-R3 lässt sich der Gesamtsäuregehalt über die Molmassen der Einzelsäuren als Essigsäureäquivalent darstellen und für die Definition der Modellkomponente S_{ac} verwenden. Das vereinfachte ADM1-R4 oder Substratmodell beinhalten keine aussagekräftigen Zwischenprodukte der Acido- bzw. Acetogenese, sodass die Konzentration der kurzkettigen Fettsäuren dem Anteil an fermentierbaren Kohlenhydraten zugeschrieben wird.[6]

[6] Grundsätzlich lässt sich somit auch der Gehalt an langkettigen Fettsäuren, Milchsäure oder Alkoholen über eine erhöhte Konzentration an partikulären Kohlenhydraten (XC-Korrektur) beschreiben, Abbildung 3.8. Da jedoch für die verwendeten Substrate keine Analysenergebnisse zu diesen Substanzen vorliegen und zudem der hohe Milchsäuregehalt von frischen Maissilagen aufgrund der geringen Flüchtigkeitsquote bereits zu 92 % über die TS-Bestimmung erfasst wird [719], beschränkt sich die Zulaufcharakterisierung der flüchtigen Substanzen auf die Konzentration an kurzkettigen Gärsäuren (und anorganischem Stickstoff).



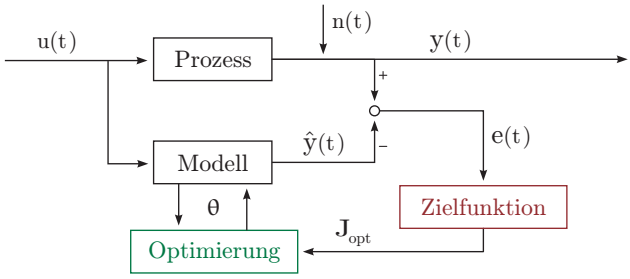
[a] einschließlich Ammoniumstickstoff NH_4-N, welcher für die Zulaufdefinition der Zustandsgröße S_{IN} verwendet wird

Abbildung 3.8: Zuordnung der Substratanalysen für die Zulaufcharakterisierung (Modelleingang)

Der anorganische Stickstoffgehalt (S_{IN}) im Zulauf wird über den Laborparameter NH_4-N auf Basis von Literatur- und Erfahrungswerten oder im Rahmen der Modellanpassung entsprechend Tabelle 3.4 definiert. Die Konzentration an freien Ionen (S_{cat^+} und S_{an^-}) wird als unbekannte Eingangsgröße bei der Prozesssimulation bzw. Parameteridentifikation angepasst. Der resultierende Modelleingang ist für die unterschiedlichen Modellvarianten und Versuchsszenarien in Tabelle D.1 zusammengefasst.

3.2 Parameteridentifikation

Für die numerische Identifikation der unbekannten Modellparameter existieren zahlreiche Verfahren, um das individuelle Prozessverhalten und den Verlauf der charakteristischen Messgrößen anhand der entwickelten Modellstrukturen möglichst realitätsnah abzubilden [702, 158, 181, 550, 301]. Die methodische Herangehensweise und die funktionalen Komponenten sind bei einer einfachen Modellanpassung für alle etablierten Verfahren identisch, Abbildung 3.9.



Eingangsgrößen u(t), Störgrößen n(t), Prozessausgabe bzw. Messwerte y(t), Modellausgabe $\hat{y}(t)$, Modellabweichung e(t), Zielwert J_{opt} und Modellparameter θ

Abbildung 3.9: Allgemeines Blockschaltbild zur Parameteridentifikation [702, 550]

So wird in jedem Iterationsschritt die Abweichung e(t) zwischen den Messwerten y(t) und den entsprechenden Simulationsergebnissen $\hat{y}(t)$ berechnet und in einem Zielwert J_{opt} zusammengefasst. Mithilfe numerischer Optimierungsverfahren werden dann die einzelnen Modellparameter θ hinsichtlich einer geringstmöglichen Modellabweichung bei optimalen Zielwerten schrittweise angepasst.
Neben der Auswahl an variablen Modellparametern und sinnvollen Parametergrenzen werden damit sowohl geeignete Zielfunktionen als auch leistungsstarke Optimierungsverfahren für eine aussagekräftige Bewertung und effektive Minimierung der resultierenden Modellabweichung benötigt.

3.2.1 Parameterauswahl

Für eine realitätsnahe Abbildung der relevanten Prozessphasen und Zustandsgrößen sind in Abhängigkeit von den vorhandenen Messdaten einzelne Modellparameter zur numerischen Parameteroptimierung auszuwählen. Aus systemtheoretischer Sicht lassen sich die einflussreichen Parameter anhand einer lokalen oder globalen Sensitivitätsanalyse identifizieren und zur effektiven Modellanpassung verwenden [545, 675, 590, 591, 589].
So werden lokale Sensitivitätsindizes bei der Anwendung des ADM1 direkt über die partiellen Ableitungen der Zustandsgleichungen [128] oder die prozentualen Änderungen [389, 738, 736, 229] um den jeweiligen Standard- bzw. Erwartungswert einzelner Parameter berechnet. Um zusätzlich den Einfluss der möglichen Parameterkombinationen und Abhängigkeiten zwischen den unterschiedlichen Modellparametern zu berücksichtigen, ist eine globale Sensitivitätsanalyse im gesamten Wertebereich der betroffenen Parameter erforderlich. Im Rahmen der Prozesssimulation der anaeroben Vergärung existieren dabei nur wenige Untersuchungen, welche den globalen Parametereinfluss über typische Kenngrößen – wie beispielsweise *first-order effects* nach Sobol [642], *total effects* nach Homma und Saltelli [288] oder *elementary effects* nach Morris [474] – bewerten [163, 645].
Die Literaturauswertung, bestehend aus 30 Untersuchungen zur Anwendung des ADM1, zeigt dabei deutlich, dass unabhängig von den eingesetzten Substratarten und verwendeten Sensitivitätsindizes üblicherweise die gleichen Parametergruppen geändert werden, um das Modell an den jeweiligen Prozesszustand anzupassen, Tabelle 3.5. In der Regel sind vor allem die Reaktionskonstanten der Desintegration bzw. Hydrolyse sowie die kinetischen Parameter der Acetogenese und acteoklastischen Methanogenese für die individuelle Modellanpassung verantwortlich. Die charakteristischen Kenngrößen der Acidogenese sowie die Inhibierungskonstanten der Stickstofflimitierung, Wasserstoffhemmung oder die Grenzen der pH-Funktion werden dabei nur selten verändert.
Grundsätzlich entspricht die Häufigkeit der Änderung eines Parameters innerhalb der Stichprobe größtenteils der allgemeinen Parametersensitivität nach Batstone et al. [42]. Lediglich die Grenzwerte der pH-Wertinhibierung werden trotz ihrer mitunter hohen Sensitivität nur selten geändert, hingegen die kinetischen Parameter der Acetogenese häufig für die Modellanpassung genutzt werden, obwohl ihr Einfluss auf das primäre Simulationsergebnis nach Batstone et al. nur vergleichsweise gering ist. Unter Berücksichtigung der konkreten Messdaten werden somit tendenziell die Parameter geändert, welche auch einen großen Einfluss auf das Modellergebnis besitzen.
Dabei sind die einflussreichen Modellparameter jedoch nicht zwangsläufig mit der sinnvollen Auswahl an veränderlichen Parametern identisch. Entsprechend ist die Identifizierbarkeit der einzelnen Modellparameter aus modelltheoretischer und biochemischer Sicht – unter Berücksichtigung der verfügbaren Messdaten und realitätsnaher Parametergrenzen – zu prüfen. So lassen sich einzelne Parameter mitunter bereits bei idealen Prozessbedingungen nicht eindeutig anhand der jeweiligen Modellstruktur identifizieren (strukturelle Identifizierbarkeit); zusätzlich wird die Identifizierbarkeit durch die konkrete Versuchsdurchführung und vielfältige Messunsicherheiten (praktische Identifizierbarkeit) erschwert [701, 158].

Tabelle 3.5: Identifikation kinetischer Parameter bei der Anwendung des ADM1

	k [d^{-1}]			k_m [g CSB g^{-1} CSB d^{-1}]							K_S [g CSB l^{-1}]							K_I [g CSB l^{-1}]			pH [-]			
Quelle	dis	hyd	dec	su	aa	fa	c4	pr	ac	h2	su	aa	fa	c4	pr	ac	h2	IN	nh3	h2	aa	ac	h2	Substrat
Biernacki [61]	●	●	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	Mais-, Grassilage oder Glycerin
Blumensaat [66]	●	·	·	·	·	·	·	●	●	·	·	·	·	·	●	·	·	·	●	●	·	·	·	Klärschlamm
Boubaker [81]	●	●	·	·	·	·	·	·	●	·	·	·	·	·	·	●	·	·	●	·	·	·	·	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Cesur [a] [110]	●	·	·	·	·	·	·	●	●	·	·	·	·	·	●	·	·	·	·	·	·	·	·	Schweinegülle
Chen [120]	●	●	·	·	·	·	·	·	●	·	·	·	·	●	●	●	●	·	·	·	·	·	·	Abwasser der chinesischen Medizinproduktion
Cimatoribus [128]	●	·	●	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	●	·	·	·	·	·	·	·	Klärschlamm
Derbal [145]	·	●	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	Biogener Siedlungsabfall und Klärschlamm
Dereli [146]	·	·	●	●	●	●	●	·	●	●	·	·	●	·	·	●	·	·	●	·	·	·	·	Abwasser der Opiumalkaloid-Verarbeitung
El Fadel [174]	●	·	·	·	·	·	·	●	●	·	·	·	·	·	●	·	·	·	●	·	·	·	·	Biogener Siedlungsabfall
Esposito [182]	●	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	Biogener Siedlungsabfall und Klärschlamm
Feng [a] [193]	●	·	·	·	·	·	●	●	●	·	·	·	·	●	●	●	·	·	●	·	·	·	·	Schwarzwasser und Küchenabfall
Fezzani [197]	●	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	●	·	·	·	·	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Gali [209]	●	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	Fruchtbrei, Schweingülle oder Glycerin
Girault [229]	·	●	●	●	·	·	·	●	●	·	●	·	·	·	●	●	·	·	·	·	·	·	·	Schweinegülle
Kalfas [318]	·	●	·	·	·	·	●	●	●	·	·	·	·	●	●	●	·	·	·	·	·	·	·	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Koch [354]	·	●	·	·	·	·	·	·	●	·	·	·	·	·	·	·	●	·	·	●	·	·	·	Grassilage
Koutrouli [363]	·	●	·	·		·	●	●	●	·	·	·	·	·	●	●	·	·	·	·	·	·	·	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Lee [389]	●	·	·	·	·	·	·	●	●	·	·	·	·	·	●	·	·	·	·	·	·	·	·	Hundefutter und Mehl
Lübcken [385]	·	●	·	·	·	·	●	●	●	·	·	·	·	●	●	·	●	·	·	·	●	·	·	Rindergülle und Viehfutter (TMR)
Lübcken [382]	·	●	●	·	·	·	·	●	●	●	·	·	·	·	●	·	·	·	●	·	·	·	·	Maissilage
Mairet [436]	·	●	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	●	·	Mikroalgen (Chlorella vulgaris)
Page [518]	·	·	●	·	·	·	·	·	●	·	·	·	·	·	·	●	·	·	·	·	·	·	·	Rindergülle
Pons [539]	·	●	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	Klärschlamm, Rindergülle oder Glycerin
Schlattmann [609]	●	●	·	·	·	●	·	·	·	·	·	·	·	●	●	●	●	·	·	·	●	●	●	Rindergülle und Mais- oder Grassilage
Schön [a] [613]	●	●	●	·	●	●	●	·	●	●	·	●	●	●	●	●	●	·	·	·	·	·	·	Rindergülle oder Klärschlamm
Thamsiriroj [670, 671]	●	·	·	·	·	·	●	●	●	·	·	·	·	●	●	·	●	·	·	·	·	·	·	Grassilage
Wett [a] [733]	·	·	●	·	●	●	●	·	●	●	·	●	●	●	·	·	●	·	·	·	·	·	·	Schweinegülle
Wichern [738]	●	·	·	·	·	·	·	●	●	·	·	·	·	·	●	·	●	·	·	·	●	·	·	Rindergülle und Viehfutter (TMR)
Wichern [736]	●	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	●	·	●	●	●	·	·	Grassilage
Zhou [775]	·	·	●	·	·	·	·	·	●	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	·	Rindergülle und Maissilage
Häufigkeit [b]	■	■	□	·	·	·	□	■	■	·	·	·	·	□	■	□	□	·	□	·	·	·	·	
Sensitivität [c]	■	■	□	·	·	·	·	□	■	·	·	·	·	·	□	■	□	·	□	·	·	■	□	

[a] Neben den explizit sensitiven Parametern wurden weitere Einflussgrößen geändert, welche aber in der Veröffentlichung nicht ausführlich diskutiert werden.

[b] Häufigkeit der Parameteränderung innerhalb der Stichprobe (prozentualer Anteil): · < 6 (weniger als 20 %) | 6 ≤ □ < 12 (mindestens 20 %, aber weniger als 40 %) | 12 ≤ ■ (mindestens 40 %).

[c] Parametersensitivität nach Batstone et al. [42]: · Geringe oder keine Sensitivität | □ Sensitivität im dynamischen Zustand | ■ Starke Sensitivität im dynamischen und stationären Zustand.

Unter der Annahme eines idealisierten Prozessverhaltens und der Verwendung fehlerfreier Messdaten sind die einzelnen Zustandsgrößen und Modellparameter des ADM1 strukturell identifizierbar [379]. Detaillierte Untersuchungen von NIHTILÄ und VIRKKUNEN [501], HOLMBERG [285] und DOCHAIN et al. [159] belegen jedoch, dass bereits die Identifikation der Wachstumsparameter einer einfachen MONOD-Kinetik bei üblichen Messunsicherheiten und ohne Informationen zur mikrobiellen Biomassekonzentration der beteiligten Spezies praktisch nicht eindeutig bzw. nur in Kombination der einzelnen Parameter möglich ist. Entsprechend ist bei der Parameteridentifikation der entwickelten Modellvarianten des massenbasierten ADM1 durch die vielfältigen Zustandsgrößen, Modellparameter und abgebildeten Prozessphasen – bei einer geringen Anzahl an teilweise fehlerbehafteten Messdaten – mit erheblichen Unsicherheiten zu rechnen [162].
Grundsätzlich ist die implementierte MONOD-Kinetik trotz dieser Schwächen dennoch für eine aussagekräftige Beschreibung der mikrobiellen Wachstumsbedingungen und realitätsnahe Simulation der messbaren Kenngrößen geeignet; vielmehr sind insbesondere bei der Auswertung und Interpretation der konkreten Parameterwerte die Grenzen der Identifizierbarkeit anaerober Systeme zu berücksichtigen [285]. So lassen sich beispielsweise anhand der jeweiligen Messunsicherheiten konkrete Vertrauensbereiche der einzelnen Parameter berechnen [128, 49, 318]. Weiterhin kann auf Basis einer umfangreichen Monte-Carlo-Analyse der Verlauf der resultierenden Zielfunktionswerte in Abhängigkeit von den veränderlichen Parametern grafisch darstellt und ausgewertet werden [229].
Auf Basis der vorliegenden Literaturauswertung und vorhandenen Messdaten werden die nährstoffspezifischen Hydrolysekonstanten (k_{ch}, k_{pr} und k_{li}) sowie die charakteristischen Wachstumsparameter der Acetogenese ($\mu_{m,i}$ und $K_{S,i}$ für i = va, bu und pro) und acetoklastischen Methanogenese ($\mu_{m,ac}$ und $K_{S,ac}$) zur numerischen Parameteranpassung verwendet.

3.2.2 Parametergrenzen

Für die Definition aussagekräftiger und belastbarer Parametergrenzen wurden zahlreiche Veröffentlichungen zur Kinetik der anaeroben Vergärung ausgewertet, Tabelle E.1 bis E.12. Neben detaillierten Untersuchungen zu einzelnen Reinkulturen und Modellsubstraten umfasst die Auswertung dabei auch die Ergebnisse zur Prozesssimulation der Fermentation vielfältiger Komplexsubstrate.[7]
Da der Wertebereich eines einzelnen Parameters üblicherweise viele Größenordnungen bzw. Zehnerpotenzen umfasst und zudem durch eine schiefe Häufigkeitsverteilung gekennzeichnet ist, wird die gesamte Stichprobe über eine logarithmische Transformation zur Basis 10 (dekadischer Logarithmus) einer nichtlinearen Bezugsskala zugeordnet. Die statistische Auswertung erfolgt nun anhand der transformierten Parameterwerte, welche lediglich für die Ableitung konkreter Kennzahlen wieder in das ursprüngliche lineare Bezugssystem (Rücktransformation) überführt werden. Auf Basis der ausgewerteten Literaturdaten steht dabei mitunter nur ein geringer Stichprobenumfang zur Berechnung der statistischen Kenngrößen einzelner Modellparameter zur Verfügung; durch die zahlreichen Abhängigkeiten von den experimentellen Versuchsbedingungen und verwendeten Modellansätzen lassen sich damit keine belastbaren Rückschlüsse auf die Grundgesamtheit der jeweiligen Parameter ziehen, sodass auf eine umfangreiche Analyse der Häufigkeitsverteilungen verzichtet wird.
Für eine aussagekräftige Beurteilung werden die Parameterstichproben über vorwiegend robuste Lage- und Streuungsmaße charakterisiert [620, 103], Tabelle 3.6. Die Auswertung beinhaltet neben den Quartilen ($Q_{0,25}$, Median und $Q_{0,75}$) somit auch die Grenzwerte und Ausreißer der Parameterverteilung. Zusätzlich wird das arithmetische Mittel der Stichproben (ohne Ausreißer) berechnet.

[7] Die verwendeten Parametersätze der ausgewerteten Simulationsstudien zur Anwendung des ADM1 (Tabelle E.13 bis E.20) werden dabei explizit *nicht* berücksichtigt, da üblicherweise nur wenige Parameter zur Prozesssimulation angepasst wurden und somit die implementierten Standardwerte des ADM1 einen erheblichen Einfluss auf die Auswertung und charakteristischen Kennzahlen der jeweiligen Stichprobe hätten.

Tabelle 3.6a: Literaturauswertung zu kinetischen Parametern der anaeroben Vergärung [a]

	Mata-Alvarez [445]		Pavlostathis [523]		ADM1 [42]	Eigene Untersuchungen [b,c]							
	Min	Max	Min	Max	Standard [d]	Min	Max	Median	Mittel [e]	$Q_{0,25}$	$Q_{0,75}$	n	Ausreißer [e,f]
Reaktionskonstante erster Ordnung in [d^{-1}]													
k_{ch}	0,5	2	0,02	2,88	0,25	0,02	2,88	0,47	0,33	0,16	1,12	32	105,84 [217]
k_{pr}	0,25	0,8	0,04	1,3	0,2	0,01	2,688	0,30	0,24	0,10	0,68	35	
k_{li}	0,1	0,7			0,1	0,01	0,76	0,08	0,07	0,04	0,12	9	
k_{dec}	0,01	0,3	0,004	0,037	0,02	0,001	1	0,030	0,039	0,015	0,098	76	6,1 [225]
Maximale Wachstumsrate in [d^{-1}]													
$\mu_{m,as}$	3	9	7,2	30	0,32 | 0,30	1,25	37,5	5	5,40	3,05	8,8	23	66,2 [504]; 507 [635]
$\mu_{m,fa}$	0,1	0,5	0,085	0,55	0,36	0,08	0,89	0,44	0,29	0,11	0,6	11	7,7 [588]
$\mu_{m,c4}$	0,3	1,3	0,13	1,2	1,20	0,18	2,7	0,7	0,66	0,26	1,94	11	
$\mu_{m,pro}$	0,3	1,3	0,13	1,2	0,52	0,12	1,2	0,28	0,36	0,204	0,68	20	0,03 [218]
$\mu_{m,ac}$	0,1	0,4	0,08	0,7	0,40	0,10	0,91	0,36	0,33	0,24	0,46	45	0,05; 0,06; 0,07 [335]; 2,4 [635]
$\mu_{m,h2}$	1	4	0,05	4,07	2,10	0,38	4,2	1,97	1,86	1,27	3,34	25	
Maximale Aufnahmerate in [g CSB g^{-1} CSB d^{-1}]													
$k_{m,as}$	24	120	0,94	50,07	50 | 30	7,5	131,5	33,3	39,52	27	77,5	23	0,9 [504]; 1,4 [471] 5067 [635]
$k_{m,fa}$	2	20	0,5	4,7	6	1,6	12,22	8,17	5,03	2,03	12,22	11	363; 201 [588]
$k_{m,c4}$	5	20	4,40	12,13	20	4,0	41,0	6,6	10,5	4,5	29,3	11	
$k_{m,pro}$	5	20	4,40	12,13	13	3	34	6,6	8,4	4,5	15,5	20	0,5 [218]
$k_{m,ac}$	2	7	1,84	8,23	8	1,0	21,5	6,2	5,32	3,1	8,9	45	48 [635]
$k_{m,h2}$	25	35	1,36	63,83	35	6,4	90	27,8	29,3	18,8	55	25	
Halbsättigungskonstante in [mg l^{-1}]													
$K_{S,as}$	282	1314	21	591	196 | 469	1	1201	46	60	23	494	23	
$K_{S,fa}$	35	1394	37	1108	139	30	3210	350	270	70	700	11	
$K_{S,c4}$	55	2203	7	275	110	0,7	231	30	27	7	154	11	0,03 [141]
$K_{S,pro}$	66	2646	8	331	66	0,7	331	40	35	11	119	20	0,2 [141]
$K_{S,ac}$	47	563	10	395	141	3	1750	90	96	32	241	43	0,5 [141]
$K_{S,h2}$	0,001	0,01	$6{,}0 \cdot 10^{-6}$	0,08	0,001	$1{,}53 \cdot 10^{-5}$	0,0756	0,0021	0,0023	0,0012	0,0147	16	

Tabelle 3.6b: Literaturauswertung zu kinetischen Parametern der anaeroben Vergärung [a]

	Mata-Alvarez [445]		Pavlostathis [523]		ADM1 [42]	Eigene Untersuchungen [b,c]							
	Min	Max	Min	Max	Standard [d]	Min	Max	Median	Mittel [e]	$Q_{0,25}$	$Q_{0,75}$	n	Ausreißer [e,f]
Halbsättigungskonstante in [mg CSB l^{-1}]													
$K_{S,as}$	300	1400	23	630	300 | 500	2	1280	50	80	24	572	23	
$K_{S,fa}$	100	4000	105	3180	400	100	9210	1000	770	200	2000	11	
$K_{S,c4}$	100	4000	12	500	200	1,3	420	62	50	13	280	11	0,05 [141]
$K_{S,pro}$	100	4000	12	500	100	1	500	60	52	16	181	20	0,3 [141]
$K_{S,ac}$	50	600	11	421	150	3	1865	96	102	34	257	43	1 [141]
$K_{S,h2}$	0,01	0,1	$4{,}8 \cdot 10^{-5}$	0,6	0,007	$1{,}22 \cdot 10^{-4}$	0,6	0,0170	0,0179	0,0096	0,1170	16	
Biomasseertragskoeffizient in [g g^{-1}]													
Y_{as}	0,05	0,08	0,15	0,18	0,09 | 0,08	0,05	0,29	0,16	0,12	0,09	0,17	18	0,82 [471]
Y_{fa}	0,08	0,20	0,11	0,31	0,12	0,09	0,11	0,108	0,11	0,091	0,112	11	0,01 [588]; 0,04 [588]
Y_{c4}	0,03	0,09	0,045	0,085	0,08	0,04	0,09	0,082	0,070	0,051	0,0851	10	0,02 [141]; 0,23 [477]
Y_{pro}	0,02	0,07	0,038	0,071	0,04	0,027	0,094	0,048	0,049	0,040	0,061	16	0,02 [684]
Y_{ac}	0,02	0,04	0,011	0,057	0,04	0,019	0,115	0,0416	0,039	0,0286	0,05	37	0,0108 [107]; 0,17 [667]; 0,3 [224]
Y_{h2}	0,22	0,56	0,13	0,36	0,34	0,143	0,930	0,34	0,32	0,28	0,4	13	1,24 [138]; 1,24 [477]
Biomasseertragskoeffizient in [g CSB g^{-1} CSB]													
Y_{as}	0,06	0,10	0,20	0,24	0,08 | 0,10	0,06	0,38	0,15	0,15	0,09	0,24	18	1,09 [471]
Y_{fa}	0,04	0,10	0,06	0,16	0,06	0,045	0,057	0,053	0,05	0,045	0,055	11	0,021 [588]; 0,004 [588]
Y_{c4}	0,02	0,07	0,035	0,066	0,06	0,031	0,066	0,060	0,054	0,040	0,066	10	0,013 [141]; 0,177 [477]
Y_{pro}	0,02	0,07	0,035	0,066	0,04	0,025	0,088	0,045	0,046	0,0377	0,0572	16	0,019 [684]
Y_{ac}	0,02	0,05	0,010	0,076	0,05	0,025	0,153	0,055	0,052	0,038	0,066	37	0,014 [107]; 0,226 [667]; 0,396 [224]
Y_{h2}	0,04	0,1	0,024	0,063	0,06	0,025	0,116	0,06	0,057	0,05	0,071	13	0,221 [138]; 0,221 [477]

[a] Zusätzlich berechnete Parameterwerte sind grau dargestellt. Die Umrechnung zwischen der maximalen Wachstumsrate μ_m in d^{-1} und der maximalen Aufnahmerate k_m in g CSB g^{-1} CSB d^{-1} erfolgt für die Standardwerte des ADM1 gemäß $\mu_m = Y \cdot k_m$; die massenbasierte Bezugseinheit der Literaturwerte wird auf Basis des chemischen Sauerstoffbedarfs in Tabelle A.2 bestimmt.

[b] Eigene Untersuchungen auf Basis einer Literatursammlung zur Kinetik der anaeroben Vergärung nach Tabelle E.1 bis E.12.

[c] Statistische Auswertung anhand von (robusten) Lage- und Streuungsmaßen: Grenzwerte (Min und Max), Median, Mittel, unteres und oberes Quartil ($Q_{0,25}$ und $Q_{0,75}$) sowie Ausreißer.

[d] Empfohlene Standardwerte für die Feststoffvergärung im mesophilen Temperaturbereich [42].

[e] Berechnet anhand der transformierten Stichprobe (logarithmische Transformation zur Basis 10).

[f] Identifikation von Ausreißern entsprechend $Q_{0,25} - 1,5 \cdot IQR >$ Ausreißer $> Q_{0,75} + 1,5 \cdot IQR$ mit $IQR = Q_{0,75} - Q_{25}$.

Dabei ist der Interquartilsabstand (*interquartile range*, IQR) als die Differenz zwischen dem oberen und unteren Quartil ($IQR = Q_{0,75} - Q_{0,25}$) definiert und umfasst damit 50 % der Parameterwerte innerhalb der jeweiligen Stichprobe. Als Ausreißer werden die Parameter gekennzeichnet, welche außerhalb des anderthalbfachen Interquartilabstands – bezogen auf das obere und untere Quartil der transformierten Daten ($Q_{0,25} - 1,5 \cdot IQR >$ Ausreißer $> Q_{0,75} + 1,5 \cdot IQR$) – liegen.[8] Der kleinste und größte Parameterwert innerhalb der verbleibenden Stichprobe (ohne Ausreißer) definieren die obere und untere Grenze des Parameters. Zusätzlich werden die empfohlenen Standardwerte im ADM1 [42] sowie die Parametergrenzen der Literaturauswertung von Mata-Alvarez [445] und Pavlostathis [523] für den mesophilen Temperaturbereich dargestellt, Tabelle 3.6.
Die resultierenden Wertebereiche können dabei wertvolle Hinweise für die Definition realitätsnaher Parametergrenzen geben oder für die Beurteilung der identifizierten Modellparameter dienen.

3.2.3 Zielfunktion

Das Ergebnis der numerischen Identifikation der variablen Modellparameter ist erheblich von der Wahl einer geeigneten Zielfunktion und Optimierungsvorschrift abhängig [162]. Für eine aussagekräftige Bewertung und effektive Minimierung der verbleibenden Modellabweichung stehen dabei vielfältige Kennzahlen und Gütekriterien zur Verfügung, Tabelle 3.7.

Tabelle 3.7: Kennzahlen und Gütekriterien zur Bewertung der Modellabweichung [a]

Modellabweichung [473, 162]			
mittlere absolute Abweichung mean absolute error (MAE)	$\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} \lvert y_i - \hat{y}_i \rvert$	Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung root mean squared error (RMSE)	$\sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} (y_i - \hat{y}_i)^2}$
mittlere quadratische Abweichung mean squared error (MSE)	$\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} (y_i - \hat{y}_i)^2$	mittlere logarithmische quadratische Abweichung mean logarithmic squared error (MLSE)	$\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} (\ln(y_i) - \ln(\hat{y}_i))^2$
Nash-Sutcliffe-Effizienz [488, 473, 366]			
Nash-Sutcliffe-Effizienz Nash-Sutcliffe-efficiency (NSE)	$1 - \frac{\sum_{i=1}^{n} (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^{n} (y_i - \bar{y})^2}$	erweiterte Nash-Sutcliffe-Effizienz [b] extended Nash-Sutcliffe-efficiency (eNSE)	$1 - \frac{\sum_{i=1}^{n} \lvert y_i - \hat{y}_i \rvert}{\sum_{i=1}^{n} \lvert y_i - \bar{y} \rvert}$

[a] Messwerte (y_i), Modellausgabe ($\hat{y}_i$), Mittelwert der Messwerte ($\bar{y}_i$) und Anzahl an Messwerten (n)

[b] Erweiterung der ursprünglichen Nash-Sutcliffe-Effizienz durch absolute Differenzen nach Koch et al. [354].

Im Rahmen der Simulation anaerober Fermentationsprozesse wird der Zielwert üblicherweise anhand der (mittleren) quadratischen Abweichung zwischen den vorhandenen Messwerten und den entsprechenden Simulationsergebnissen bestimmt [509, 318, 49, 165, 424, 174, 209, 229, 436]. Um den erheblichen Einfluss von Extremwerten auf die Summenbildung zu verringern, lässt sich zudem die Berechnung der Fehlerquadrate (MSE und RMSE) durch absolute Differenzen (MAE) ersetzen [61, 354, 473, 366] oder anhand von logarithmierten Einzelwerten (MLSE) erweitern [250, 47, 736].

[8] Zudem lassen sich Ausreißer durch das Trimmen von Randwerten beseitigen [189, 129]. So werden beispielsweise 5% der kleinsten (0,05-Quantil) und 5 % der größten (0,95-Quantil) Parameter abgeschnitten, sodass sich die Auswertung nur noch auf 90 % der Daten innerhalb der Stichprobe bezieht. Detaillierte Ausreißertests nach Grubbs, [153, 244, 245] oder Dixon [153, 155] sind dabei nur für normalverteilte Daten gültig und lassen sich somit nicht ohne entsprechende Prüfung bzw. realitätsnahe Aussagen zur Häufigkeitsverteilung auf die vorliegenden Parameterstichproben anwenden.

Weiterhin kann die Berechnung der Zielfunktion durch parameterspezifische und zeitabhängige Gewichte ergänzt werden [162]. So können Informationen über Messunsicherheiten einzelner Prozessgrößen – beispielsweise in Form der inversen Messfehlerkovarianzmatrix (*Maximum-Likelihood*) – bei der Parameteranpassung berücksichtigt werden [761, 702, 301]. Auch der Einfluss unterschiedlicher Werte- bzw. Variationsbereiche der vielfältigen Messgrößen lässt sich mithilfe zusätzlicher Gewichte über die Summe der quadratischen Abweichung vom Mittelwert [198] oder die Differenz zwischen den oberen und unteren Grenzwerten [421] der einzelnen Prozessparameter bestimmen. Da jedoch keine belastbaren Informationen zu konkreten Messunsicherheiten (und insbesondere Probenahmefehlern) existieren und zudem die zu identifizierenden Parameter anhand der entwickelten Modellvarianten schrittweise (und nicht gleichzeitig) bestimmt werden, finden diese Verfahren im Rahmen der vorliegenden Arbeit keine Verwendung.
Neben den klassischen Fehlerindikatoren existieren zahlreiche Gütekriterien, um das Ergebnis der Modellanpassung unabhängig vom jeweiligen Datensatz bewerten und vergleichen zu können [303, 366, 473]. Im Rahmen der Anwendung des ADM1 werden dabei vereinzelt zwei Varianten der Nash-Sutcliffe-Effizienz (NSE) eingesetzt, Tabelle 3.7. Aufgrund der direkten Parallelen zum Bestimmtheitsmaß R^2 bietet insbesondere die ursprüngliche Nash-Sutcliffe-Effizienz [488, 473, 366] eine attraktive Möglichkeit für eine allgemeingültige Beurteilung der Simulationsergebnisse.[9] So werden bei einem NSE-Wert von 1 die Messdaten vollständig durch das jeweilige Prozessmodell abgebildet. Ein NSE-Wert von 0 ist dadurch kennzeichnet, dass die Aussagekraft der Simulationsergebnisse dem Mittelwert der Messdaten entspricht; hingegen bei negativen NSE-Werten der Mittelwert der Versuchsdaten besser zur Prozessbeschreibung geeignet ist als das Ergebnis der Modellrechnung. Durch die Verwendung der Fehlerquadrate besitzen Extremwerte dabei mitunter ebenfalls einen erheblichen Einfluss auf die Aussagekraft dieser Kenngröße, sodass die ursprüngliche Berechnungsvorschrift für den NSE-Wert von Koch et al. [354] durch absolute Differenzen erweitert wurde, Tabelle 3.7.
Für die folgende Parameteridentifikation der entwickelten Modellvarianten wird sowohl die mittlere absolute Abweichung (MAE) als auch die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung (RMSE) zur Definition der Zielfunktion verwendet; zusätzlich wird die ursprüngliche und erweiterte Nash-Sutcliffe-Effizienz (NSE und eNSE) zur Bewertung der Simulationsergebnisse eingesetzt.

3.2.4 Optimierungsverfahren

Auf Basis der ausgewählten Zielfunktionen sind nun die variablen Modellparameter innerhalb sinnvoller Grenzen anhand einer geeigneten Optimierungsvorschrift iterativ anzupassen. Grundsätzlich lassen sich die numerischen Optimierungsalgorithmen dabei in lokale und globale Verfahren unterteilen [503, 521, 555]. Hingegen klassische Methoden das lokale Optimum lediglich in der nahen Umgebung der entsprechenden Startwerte bestimmen, bieten globale Verfahren die Möglichkeit, das uneingeschränkte Optimum im gesamten Wertebereich der Zielfunktion zu identifizieren. Weiterhin ist zwischen gradientenbasierten und gradientenfreien Verfahren zu unterscheiden, Tabelle 3.8.
So benötigt das Newton-Verfahren die richtungsweisende Information der ersten und zweiten Ableitung, um das Minimum der entsprechenden Zielfunktion zu bestimmen [148]. Da insbesondere die zweite Ableitung (Hesse-Matrix) bei nichtlinearem Funktionsverhalten mitunter nur aufwändig zu berechnen ist, wird im Gauss-Newton-Verfahren die Zielfunktion anhand der Jacobi-Matrix durch eine lineare Approximation ersetzt, welche eine explizite Lösung für den jeweiligen Iterationsschritt

[9] Dabei kennzeichnet das Bestimmtheitsmaß R^2 lediglich die Güte einer linearen Approximation und ist entsprechend nur für lineare Regressionsmodelle bei resultierenden Funktionswerten zwischen 0 und 1 eindeutig definiert [188]. Die Nash-Sutcliffe-Effizienz lässt sich für beliebige (nichtlineare) Regressions- bzw. Simulationsmodelle verwenden und ermöglicht somit auch negative Funktionswerte.

garantiert. Das Levenberg-Marquardt-Verfahren kombiniert durch einen zusätzlichen Schrittweitenparameter bzw. Dämpfungsfaktor (Regularisierung) die Vorteile beider Methoden; entsprechend ist der Optimierungsalgorithmus robuster als das Gauss-Newton-Verfahren und konvergiert dennoch besser als das ursprüngliche Verfahren von Newton [396, 440].

Tabelle 3.8: Auswahl und Anwendung typischer Optimierungsverfahren [a,b]

	lokale Optimierungsverfahren	globale Optimierungsverfahren
gradientenbasiert	· Newton-Verfahren	
	· Gauss-Newton-Verfahren	
	· Levenberg-Marquardt-Verfahren Garcia-Ochoa [214], Deveci [150], Martin [441], Lokshina [421], Simeonov [632]	
	· Sequentielle Quadratische Programmierung Sales-Cruz [587], Aceves- Lara [3]	
gradientenfrei	· Sekantenverfahren Cesur [110], Chen [120], Kalfas [318]	· Genetische Algorithmen Jeong [305], Abu Qdais [2], Wichern [736]
	· Simplexverfahren Mosche [480], Simeonov [632], Ruel [580], Haag [250], Guisasola [247], Lopez [424], Biernacki [61], Mairet [436]	· Partikelschwarmoptimierung Wolf [752]
		· Simulated Annealing Haag [250]

[a] Ergänzte Zusammenfassung und Anwendungsbeispiele zur Parameteroptimierung bei der Prozesssimulation der anaeroben Fermentation auf Basis der Literaturauswertung von Donso-Bravo et al. [162].

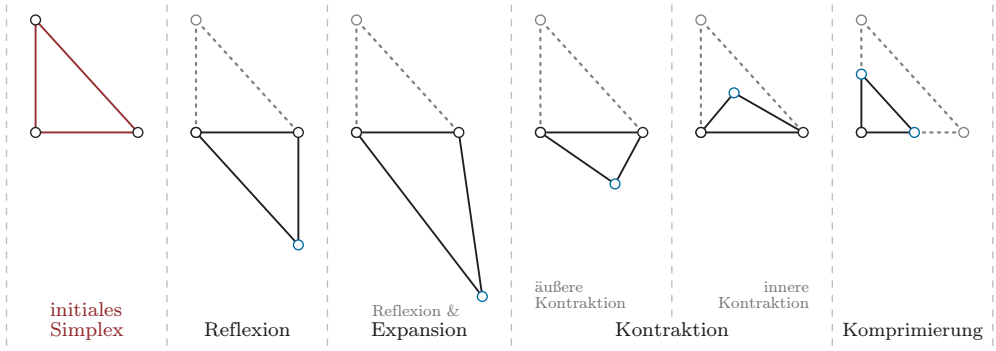
[b] Eine ausführliche Beschreibung der charakteristischen Optimierungsverfahren ist der allgemeinen Grundlagenliteratur [503, 521, 555, 502, 222] zu entnehmen.

Neben dem Levenberg-Marquard-Verfahren werden auch gradientenfreie Algorithmen wie das Sekanten- oder Simplexverfahren häufig zur Parameteridentifikation bei der Simulation von Fermentationsprozessen eingesetzt [162]. Globale Optimierungsverfahren sind in der Regel ebenfalls nicht auf die Berechnung der Gradienten angewiesen und orientieren sich mitunter an biologischen oder physikalischen Phänomenen, um die bestmögliche Parameterkombination im gesamten Wertebereich der jeweiligen Zielfunktion zu identifizieren [502, 537, 222]. Zur Parameteroptimierung und Modellanpassung im Bereich der Anaerobtechnik sind einzelne Untersuchungen zur Anwendung naturanaloger Optimierungsverfahren auf Basis von evolutionären bzw. genetischen Algorithmen sowie des individuellen Verhaltens bei der Schwarmbildung von Tieren oder technischen Abkühlungsprozessen bekannt, Tabelle 3.8.

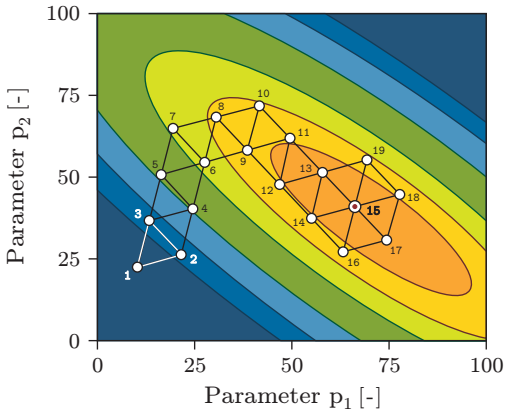
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird eine erweitere Variante des gradientenfreien Simplexverfahrens von Nelder und Mead [492, 375, 703] zur Parameteroptimierung eingesetzt. Für die Anzahl n an variablen Modellparametern besteht ein Simplex dabei aus $n + 1$ Punkten. In einem zweidimensionalen Parameterraum ist ein Simplex entsprechend durch drei Punkte (Dreieck) charakterisiert, Abbildung 3.10.

Ausgehend von einem initialen Simplex wird anhand von grundlegenden Transformationen durch Reflexion, Expansion, Kontraktion und Komprimierung (Abbildung 3.10a) ein neuer Parameterpunkt bzw. -vektor berechnet, welcher einen besseren Funktionswert im nahen Umfeld des ursprünglichen Simplex garantiert und wiederum ein neues Simplex für den nächsten Iterationsschritt definiert [703]. Durch die sequentielle Kombination der resultierenden Simplizia lässt sich somit das lokale Minimum

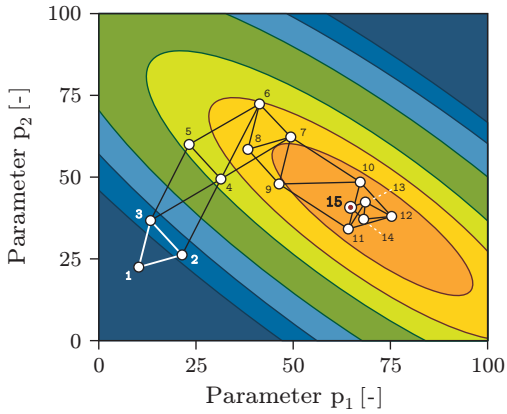
(Zielwert) iterativ bestimmen. Dabei ist eine Optimierung sowohl bei kontinuierlicher Reflexion eines starren Simplex (Abbildung 3.10b) als auch unter Berücksichtigung der verfügbaren Operatoren für variable Größen des jeweiligen Simplex (Abbildung 3.10c) möglich [703].[10]
Im Vergleich zum Levenberg-Marquardt-Verfahren konvergiert das Simplexverfahren durch die fehlenden Gradienten im Allgemeinen langsamer. Dabei reagiert die vergleichsweise einfache Optimierungsstrategie des gradientenfreien Suchverfahrens weniger empfindlich auf lokale Minima und ermöglicht somit eine robuste Parameteranpassung für den praxisnahen Einsatz [162].



(a) Transformation eines Simplex durch Reflexion, Expansion, Kontraktion und Komprimierung [375]



(b) Sequentielle Parameteranpassung (Optimierung) unter Verwendung eines starren Simplex [703]



(c) Sequentielle Parameteranpassung (Optimierung) unter Verwendung eines variablen Simplex [703]

Abbildung 3.10: Grundlegende Funktionsweise des gradientenfreien Simplexverfahrens

Das klassische Simplexverfahren nach Nelder und Mead ist als iterative Optimierungsmethode in der Funktion `fminsearch` der Softwareumgebung Matlab (R2013a, Optimization Toolbox) enthalten. Für die Definition zusätzlicher Randbedingungen (Parametergrenzen) der variablen Modellparameter wird die erweiterte Implementierung `fminsearchbnd` von D'Errico eingesetzt [147]. Unter Berücksichtigung der vorliegenden Literaturauswertung in Tabelle 3.6 werden dabei identische Grenzwerte bzw. Wertebereiche für die relevanten Parametertypen wie folgt definiert:

Hydrolysekonstanten :	$0,001$ bis $10\,\mathrm{d}^{-1}$	k_{ch}, k_{pr} und k_{li}
maximale Wachstumsraten :	$0,001$ bis $10\,\mathrm{d}^{-1}$	$\mu_{m,i}$ für $i = ac, pro, bu$ und va
Halbsättigungskonstanten :	$0,001$ bis $10\,\mathrm{g\,l}^{-1}$	$K_{S,i}$ für $i = ac, pro, bu$ und va

[10] Im zitierten Beispiel erreichen beide Verfahren über 15 Parameterkombinationen den minimalen Funktionswert. Für die Optimierung bei fester Größe des Simplex werden dabei zusätzliche Iterationsschritte benötigt, um den Zielwert einzukreisen und ein lokales Minimum zu garantieren, Abbildung 3.10b.

Unter der Annahme, dass die Hydrolyse bei der Vergärung landwirtschaftlicher bzw. lignocellulosehaltiger Substrate die geschwindigkeitslimitierende Prozessphase charakterisiert [504, 168, 688, 677] und zudem im betrachteten Versuchszeitraum keine signifikanten Prozessstörungen oder -hemmungen zu erwarten sind, lassen sich die Parameter der implementierten Modellvarianten in einem zweistufigen Verfahren identifizieren, Abbildung 3.11.

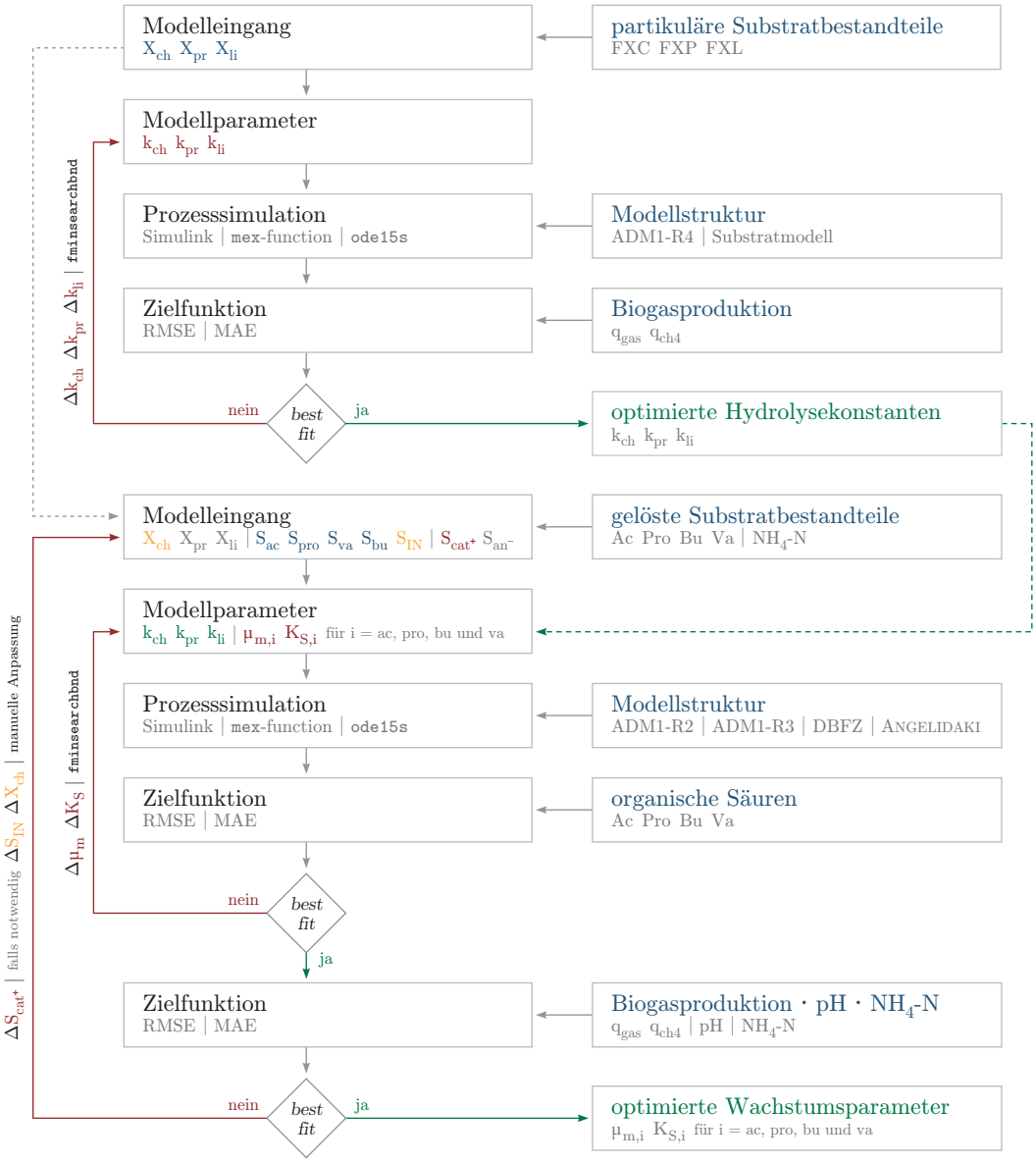


Abbildung 3.11: Vorgehensweise zur Parameteridentifikation der implementierten Modellvarianten

So werden in der ersten Stufe die drei Hydrolysekonstanten anhand der stark vereinfachten Modellvarianten des ADM1-R4 oder Substratmodells für eine realitätsnahe Simulation der Biogasproduktionsrate bestimmt. In der zweiten Stufe erfolgt die Identifikation der charakteristischen Monod-Parameter auf Basis der umfangreichen Modellstrukturen des ADM1-R2, DBFZ- oder Angelidaki-Modells unter Berücksichtigung des Verlaufs der einzelnen organischen Säuren; entsprechend wird auch die einfache Monod-Kinetik des ADM1-R3 über die Gesamtsäurekonzentration aus der Summe an Einzelsäuren (GC) oder der Titration nach Kapp parametriert.

Für eine realitätsnahe Simulation des resultierenden pH-Werts wird die Konzentration an Kationen (S_{cat^+}) im Modelleingang gemäß Tabelle D.1 angepasst. Unter Umständen ist in Abhängigkeit von den implementierten Phasenübergangsprozessen und Dissoziationsgleichgewichten auch eine zusätzliche Anpassung der fermentierbaren Substratbestandteile (X_{ch}) notwendig. Liegen keine Messdaten zum anorganischen Stickstoffgehalt (S_{IN}) der verwendeten Substrate vor, wird dieser ebenfalls über den Abgleich mit den experimentellen Versuchsdaten ermittelt. Da sich durch die veränderte Zulaufzusammensetzung mitunter auch die entsprechenden Wachstumsparameter der beteiligten Mikroorganismen verändern, wird die bestmögliche Kombination aller beteiligten Modellparameter anhand der numerischen Optimierungsmethode und einer manuellen Anpassung des Modelleingangs iterativ bestimmt.

Um die bestmögliche Modellanpassung zu gewährleisten und eine quasi-globale Auswertung der Fehlerfunktion zu ermöglichen, erfolgt die numerische Parameteroptimierung bei unterschiedlichen Startwerten (*multi-start strategy*), welche zufällig aus dem gesamten Wertebereich der relevanten Modellparameter ausgewählt werden [249]. Zusätzlich wird jedes Optimierungsergebnis als Startwert für eine erneute Parameteranpassung eingesetzt, um die Konvergenz in der Nähe der Zielwerte zu garantieren [163]. Abschließend wird die bestmögliche Parameterkombination für alle Startwerte der jeweiligen Optimierungsaufgabe bestimmt.

Für die komplexen Modellstukturen des ADM1, ADM1-R1 oder Angelidaki-Modells stehen keine zusätzlichen Messdaten zur direkten Anpassung der kinetischen Modellparameter der Acidogenese oder hydrogenotrophen Methanogenese zur Verfügung. Entsprechend lässt sich hier lediglich prüfen, inwieweit die zusätzlichen Prozessphasen die konkreten Abbaubedingungen beeinflussen und welche Parameterkombinationen der ergänzten Kinetiken identische Simulationsergebnisse der gemessen Zustandsgrößen ermöglichen.

Neben der numerischen Optimierung der einzelnen Parameterwerte wird die Zielfunktion zusätzlich durch eine umfangreiche Monte-Carlo-Analyse im gesamten Wertebereich der variablen Modellparameter ausgewertet. Die einzelnen Parameterkombinationen werden dabei auf Basis der Sobol-Sequenzierung über die Funktionsklasse `sobolset` in Matlab (R2013a, Statistics Toolbox) aus einer logarithmierten Stichprobe ausgewählt, um eine gleichmäßige Verteilung der unterschiedlichen Geschwindigkeits- und Konzentrationsniveaus zu gewährleisten [641, 86, 311]. Somit lassen sich die identifizierten Parameter sowohl anhand der relevanten Literatur- und Standardwerte als auch unter Berücksichtigung des konkreten Zielfunktionsverhaltens detailliert auswerten und beurteilen.

Kapitel 4

Ergebnis und Diskussion

4.1 Modellstruktur

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden vielfältige Modellstrukturen zur praxisnahen Simulation von Biogasanlagen entwickelt (Kapitel 2.2.2). Die einzelnen Modellansätze unterscheiden sich dabei stark in der Anzahl der implementierten Prozessphasen und Komponenten, Tabelle 4.1. Hingegen umfangreiche Modelle wie das massenbasierte ADM1 oder Angelidaki-Modell einzelne Abbauwege und Zwischenprodukte der Acido- und Acetogenese detailliert abbilden, beschreiben stark vereinfachte Modelle wie das ADM1-R4 oder das Substratmodell die Biogasproduktion direkt über den Abbau einzelner Nährstoffe anhand einer Bruttoreaktion erster Ordnung. Dabei entspricht die allgemeine Modellstruktur des ADM1-R1 dem grundlegenden Aufbau des Angelidaki-Modells; ebenso sind auch die Prozessphasen des ADM1-R2 und ADM1-R4 mit den entsprechenden Vereinfachungen im DBFZ- und Substratmodell identisch, Abbildung 4.1. Das ADM1-R3 beschreibt die Vergärung von der Hydrolyse einzelner Nährstoffe über die Säurebildung (Essigsäureäquivalent) bis zur eigentlichen acetoklastischen Methanogenese in einer zweistufigen Reaktion.

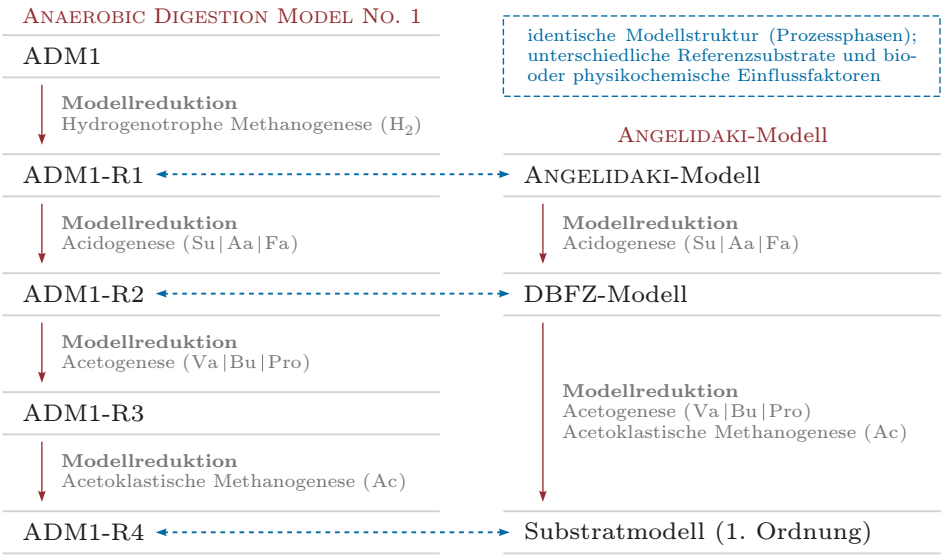


Abbildung 4.1: Schematischer Vergleich der implementierten Modellstrukturen

Tabelle 4.1: Charakteristische Eigenschaften der implementierten Modellversionen

	Prozessphasen [a]						Komponenten [b]					Parameter [c]						
Modell	Hyd.	Acet.	Acid.	Meth.	Dec.	**Σ**	S	X	S_{ion}	S_{gas}	**Σ**	k	μ_m	K_S	K_I	p_i	**Σ**	Hemmung
ADM1	3	3	3	2	8	**19**	12	11	8	3	**34**	4	8	8	11	21	**52**	pH, H_2, NH_3, IN_{lim}
ADM1-R1	3	3	3	1	7	**17**	11	10	8	2	**31**	4	7	7	6	20	**44**	pH, NH_3, IN_{lim}
ADM1-R2	3	0	3	1	5	**12**	8	8	8	2	**26**	4	4	4	6	20	**38**	pH, NH_3, IN_{lim}
ADM1-R3	3	0	0	1	2	**6**	5	5	5	2	**17**	4	1	1	4	14	**24**	pH, NH_3, IN_{lim}
ADM1-R4	3	0	0	0	1	**4**	4	4	0	2	**10**	4	0	0	0	7	**11**	
Angelidaki	3	3	3	1	8	**18**	12	11	8	2	**33**	4	7	7	10	20	**48**	pH, Ac, Fa, NH_3, IN_{lim}
DBFZ	4	0	3	1	5	**12**	9	8	2	2	**21**	4	4	4	10	13	**35**	pH, Ac, NH_3, IN_{lim}
Substrat	3	0	0	0	1	**4**	5	4	0	2	**11**	4	0	0	0	7	**11**	

[a] Spezifische Prozessphasen der Hydrolyse (Hyd.), Acidogenese (Acid), Acetogenese (Acet.) und Methanogenese (Meth.) und des mikrobiellen Zerfalls (Decay | Dec.); Zustands- bzw. Differentialgleichungen, ohne physikochemische Berechnungen (Dissoziationsreaktionen oder Phasenübergangsprozesse) und algebraische Gleichungen

[b] Zustandsgrößen, ohne algebraische Komponenten; gelöste Komponenten (S), partikuläre Komponenten (X), Ionen (S_{ion}, einschließlich S_{nh3}) und Gase (S_{gas})

[c] Reaktionskonstanten erster Ordnung (k), Monod-Parameter (μ_m und K_S), Inhibierungskonstanten (K_I) und allgemeine bzw. physikochemische Modellparameter (p_i)

Tabelle 4.2: Stöchiometrische Modellsubstrate der partikulären Nährstoffe und gelösten Monomere [a]

	ADM1 [43, 42]			Angelidaki [24, 25]			Vavilin [b] [685]		
Stoffgruppe	Modellsubstrat	M	CSB	Modellsubstrat	M	CSB	Modellsubstrat	M	CSB
Kohlenhydrate	$C_6H_{10}O_5$ Cellulose	162,14	1,18	$C_6H_{10}O_5$ Cellulose	162,14	1,18	$C_6H_{12}O_6$ Glucose	180,16	1,07
Proteine	$C_4H_{6,1}O_{1,2}N$ Empirische Formel	87,40	1,53	$C_{3,3}H_{6,8}O_2NS_{0,003}$ Gelantine	92,96	1,13	$C_4H_{7,5}O_2N$ Empirische Formel	101,61	1,30
Lipide	$C_{51}H_{98}O_6$ Tripalmitin	807,32	2,87	$C_{57}H_{104}O_6$ Triolein	885,43	2,89	$C_{47}H_{96}O_9$ Empirische Formel	805,26	2,64
Zucker	$C_6H_{12}O_6$ Glucose	180,16	1,07	$C_6H_{10}O_5$ Cellulose	162,14	1,18			
Aminosäuren	$C_4H_{6,1}O_{1,2}N$ Empirische Formel	87,40	1,53	$C_{3,3}H_{6,8}O_2NS_{0,003}$ Gelatine	92,96	1,13			
Fettsäuren	$C_{12}H_{32}O_2$ Palmitinsäure	256,42	2,87	$C_{18}H_{34}O_2$ Oleinsäure	282,46	2,89			

[a] Summenformeln entsprechend der einschlägigen Veröffentlichung; Molmasse (M) in $g\,mol^{-1}$ und chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) in $gCSB\,g^{-1}$.

[b] Vavilin verwendet die stöchiometrischen Referenzsubstrate lediglich zur Aufteilung des organischen Komplexsubstrats in gelöste Aminosäuren, Fettsäuren und Zucker.

Durch die Entwicklung der vereinfachten Modellstrukturen und die kompakte Darstellung anhand von Bruttoreaktionen wird die Anzahl der beteiligten Modellkomponenten systematisch reduziert, Tabelle 4.1. So entfallen mit jedem Vereinfachungsschritt das zu vernachlässigende Zwischenprodukt sowie die assoziierte Gruppe an Mikroorganismen. Werden einzelne organische Säuren aus der Modellstruktur entfernt, verringert sich die Anzahl der dissoziierten Säuren (Ionen) entsprechend. Die Gaszusammensetzung wird in allen Modellen durch die Konzentration an Methan und Kohlenstoffdioxid beschrieben; lediglich das vollständige ADM1 bildet zusätzlich Wasserstoff in der Gasphase ab.
Die Anzahl der benötigten Modellparameter (Tabelle B.1 bis B.10) unterscheidet sich in Abhängigkeit von der gewählten Modellvariante mitunter erheblich. So entfallen im ADM1 schon mit der Definition fester stöchiometrischer Bilanzen und Referenzsubstrate sowohl die variablen Biomasseertragskoeffizienten Y und Faktoren f als auch die spezifischen Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte C und N der einzelnen Komponenten. Durch die Umrechnung in eine massenbasierte Bezugseinheit bei festen stöchiometrischen Koeffizienten wird die Anzahl der Modellparameter – im Vergleich zum ursprünglichen CSB-basierten ADM1 – somit bereits um 41 Parameter verringert. Jede weitere Modellvereinfachung führt nun zu einer erneuten Parameterreduktion der betroffenen Prozessphase, Tabelle 4.1. Dabei beinhaltet die Gesamtsumme an Parametern neben den spezifischen Abbau- bzw. Wachstumsraten und Inhibierungskonstanten auch allgemeine Modellparameter p_i zur Berechnung der Dissoziationsgleichgewichte und Phasenübergangsprozesse. Diese physikochemischen Kenngrößen werden im Rahmen einer Modellanpassung (Parameteridentifikation) üblicherweise nicht geändert. Die Anzahl an Reaktionskonstanten erster Ordnung ist durch die drei nährstoffspezifischen Hydrolysekonstanten und die Sterberate bei allen Modellen identisch. Somit betrifft die jeweilige Vereinfachung vor allem die konkreten Wachstumsbedingungen ($\mu_m$und K_S) sowie wirksamen Inhibitoren (K_I) der beteiligten Mikroorganismen.
Abgesehen von den stark vereinfachten Modellstrukturen des ADM1-R4 oder Substratmodells berücksichtigen alle Modelle mögliche Prozess- bzw. Wachstumsinhibitoren durch eine Stickstofflimitierung, Ammoniak- und pH-Hemmung, Tabelle 4.1. Zusätzlich beinhaltet das vollständige ADM1 eine Wasserstoffinhibierung, hingegen im ursprünglichen Modell von Angelidaki das mikrobielle Wachstum bei hohen Konzentrationen an langkettigen Fettsäuren und Essigsäure verringert wird.
Neben der unterschiedlichen Anzahl an Prozessphasen, Komponenten und Parametern unterscheiden sich die grundlegenden Modellvarianten in den verwendeten Referenzsubstraten der partikulären Nährstoffe und gelösten Monomere, Tabelle 4.2. Die daraus resultierenden Eigenschaften der stöchiometrischen Abbaupfade werden anhand der charakteristischen Biogasbildungspotentiale, mikrobiellen Biomasseertragskoeffizienten sowie der Zusammensetzung und des Zerfalls der beteiligten Mikroorganismen im Folgenden ausführlich diskutiert; zusätzlich erfolgt ein Vergleich der entwickelten Modellstrukturen mit den etablierten Simulationsmodellen aus der Literatur.

4.1.1 Biogasbildungspotentiale

Durch die explizite Darstellung der stöchiometrischen Reaktionsgleichungen (Tabelle 2.7) und die systematische Vereinfachung des komplexen ADM1 lässt sich das Biogasbildungspotential von einzelnen Zwischenprodukten bis zu den charakteristischen Nährstoffen an fermentierbaren Kohlenhydraten, Proteinen und Fetten stufenweise bestimmen. Unter Berücksichtigung der mikrobiellen Biomasseertragskoeffizienten entsprechen die resultierenden Reaktionsgleichungen des einstufigen ADM1-R4 (Tabelle A.13) damit der allgemeinen Bruttostöchiometrie von McCarty (Gleichung 2.5).
Das vollständige Biogasbildungspotential der einzelnen Nährstoffe im ADM1 und Angelidaki-Modell ist – unter Vernachlässigung möglicher Folgereaktionen durch den mikrobiellen Biomassezerfall – gemeinsam mit ausgewählten Literaturangaben in Tabelle 4.3 sowie Abbildung 4.2 vergleichend dargestellt. Dabei sind die zugrunde liegenden Berechnungsmethoden auf Basis der verwen-

deten Referenzsubstrate in den entsprechenden Veröffentlichungen nur vereinzelt dokumentiert. So ist häufig nicht eindeutig ersichtlich, ob sich die Kennzahlen auf die gesamte Nährstoffgruppe oder nur auf die fermentierbaren Bestandteile beziehen; auch wird von Baserga [37] und Weiland [720] nicht vermerkt, inwieweit die Angaben den Substratbedarf für das Wachstum von Mikroorganismen beinhalten. Lediglich die ausführliche Untersuchung zur Berechnung des Biogasbildungspotentials für Halm- und Körnerfrüchte von Weissbach bietet einen detaillierten Einblick in die verwendete Berechnungsgrundlage und berücksichtigt den mikrobiellen Biomasseaufbau explizit mit 5 % der fermentierbaren Nährstoffanteile [710].

Tabelle 4.3: Biogasbildungspotentiale der fermentierbaren Nährstoffe [a]

	Kohlenhydrate		**Proteine**		**Fette**	
	Biogas	Methan	Biogas	Methan	Biogas	Methan
	[l kg^{-1}]	[%]	[l kg^{-1}]	[%]	[l kg^{-1}]	[%]
Baserga [37]	790	50	700	71	1250	68
VDI 4630 [b] [691]	750	50	793	50	1390	72
Weiland [720]	750 (700 - 800)	52,5 (50,0 - 55,0)	650 (600 - 700)	72,5 (70,0 - 75,0)	1125 (1000 - 1250)	70,5 (68,0 - 73,0)
Weissbach [c] [710]	792 (787 - 796)	50,8 (50,0 - 51,1)	785 (714 - 883)	51,1 (50,9 - 51,4)	1350 (1340 - 1360)	71,0 (70,5 - 71,3)
ADM1 [d,e] [42]	694 (694 - 832)	50,0 (50,0 - 50,6)	855 (855 - 1029)	52,6 (52,6 - 52,8)	1189 (1189 - 1420)	75,1 (71,6 - 75,1)
Angelidaki [d,e,f] [25]	680 (680 - 798)	50,0 (49,9 - 50,0)	680 (680 - 777)	48,9 (48,9 - 49,0)	1259 (1259 - 1404)	73,1 (70,6 - 73,1)

[a] Neben den zitieren und etablierten Literaturangaben existieren zudem weitere Untersuchungen von Czepuck et al. [140], Mitterleitner [467 in 204] oder Roediger et al. [568], welche vergleichbare Biogasbildungspotentiale der einzelnen Nährstoffe definieren.

[b] Angaben „ohne Berücksichtigung der Biomasseproduktion aus dem vergorenen Substrat“ [691, S. 36]

[c] Stöchiometrische Berechnungen für Halm- und Körnerfrüchte bei einem mikrobiellen Biomasseaufbau von 5 % der umgesetzten fermentierbaren Nährstoffe.

[d] Berechnet anhand der einstufigen Bruttoreaktionen des ADM1-R4 (Tabelle A.13) und Substratmodells (Tabelle A.16), unter Vernachlässigung möglicher Folgereaktionen durch den mikrobiellen Biomassezerfall.

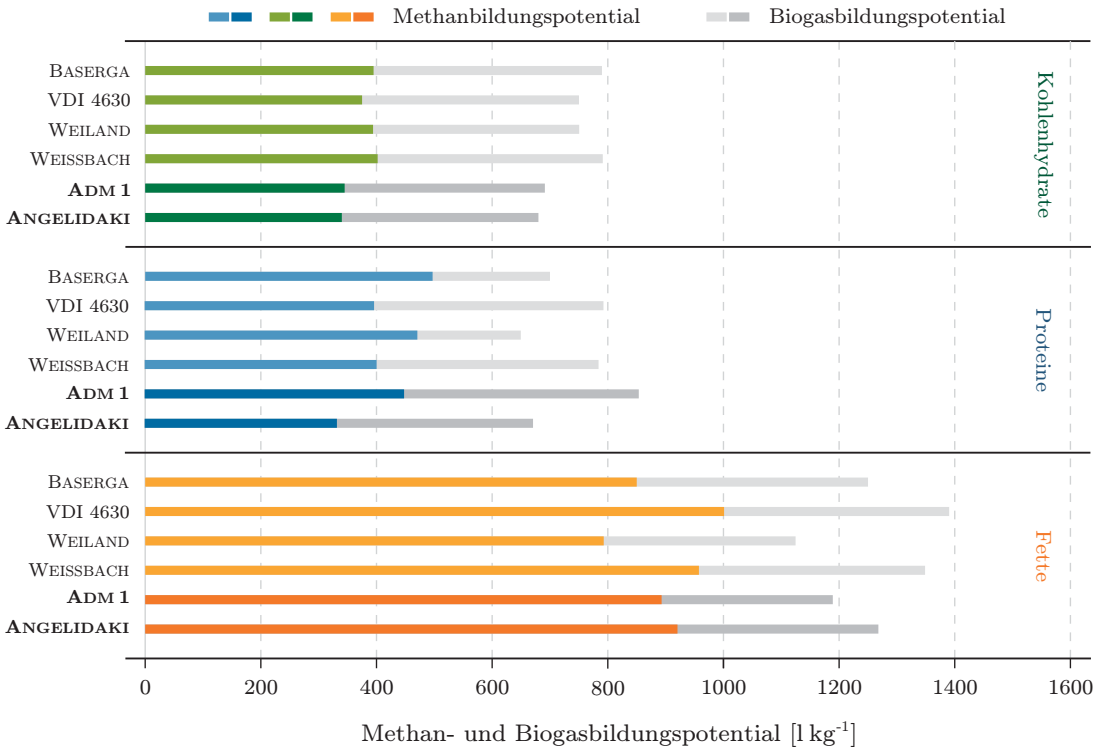
[e] Resultierender Wertebereich bei vollständigem Umsatz abgestorbener Mikroorganismen gemäß Tabelle A.1.

[f] Der stöchiometrische Anteil an Schwefelwasserstoff im Biogas wird aufgrund der geringen Menge (0,8 l je kg Proteine), der guten Löslichkeit (Tabelle 2.4) und der fehlenden Dissoziationsgleichgewichte vernachlässigt.

Kohlenhydrate

Partikuläre Kohlenhydrate und einfache Zucker werden in den Modellbilanzen üblicherweise durch Cellulose und Glucose repräsentiert, Tabelle 4.2. Das daraus resultierende Biogas- bzw. Methanbildungspotential der fermentierbaren Kohlenhydrate ist in allen Literaturquellen mit einer Differenz von 60 bis 200 l kg^{-1} Biogas bzw. 30 bis 100 l kg^{-1} Methan wesentlich größer als in den vorliegenden Simulationsmodellen, Abbildung 4.2. Die Abweichung ist vor allem durch die vergleichsweise hohen Biomasseertragskoeffizienten (Tabelle 4.4) der Modelle zu erklären, da der Substratbedarf für den Aufbau mikrobieller Biomasse in den allgemeinen Literaturangaben häufig gar nicht oder nur mit einem geringeren Anteil von 5% der umgesetzten Nährstoffe berücksichtigt wird [710].

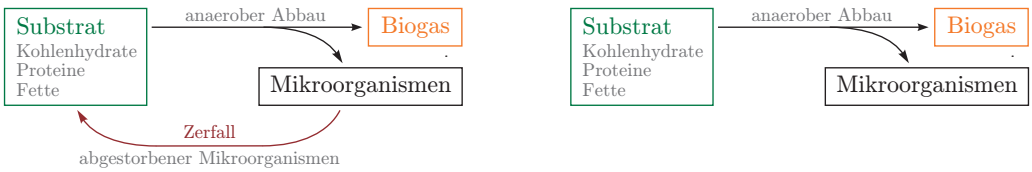
Allerdings steht in den dynamischen Modellen durch den Zerfall und die Verwertung abgestorbener Mikroorganismen dabei auch ein entsprechender Anteil der mikrobiellen Biomasse wieder als Substrat zur Verfügung, sodass das effektive Biogasbildungspotential bei der Simulation kontinuierlicher Prozesse durchaus größer ist, Abbildung 4.3a. Diese Prozesse werden bei einer direkten Anwendung bzw. praxisnahen Bilanzierung [371, 727] auf Basis der etablierten Kennzahlen aus der allgemeinen Literatur nicht explizit abgebildet, Abbildung 4.3b.



Baserga [37], VDI 4630 [691], Weiland [720], Weissbach [710], ADM1 [42], Angelidaki [25]

Abbildung 4.2: Biogasbildungspotentiale der fermentierbaren Nährstoffe nach Tabelle 4.2

So ergibt sich im ADM1 bei vollständigem Umsatz aller beteiligten Folgereaktionen ein zusätzliches Potential von 138 l Biogas und 74 l Methan je kg fermentierbarer Kohlenhydrate.[1] Für die im ADM1 empfohlene Sterberate von 0,02 d^{-1} [42] sowie eine repräsentative Verweilzeit in landwirtschaftlichen Biogasanlagen zwischen 50 und 150 Tagen [723, 581] ist bei direktem Substratabbau ($k_{hyd} \rightarrow \infty$) im stationären Prozesszustand ein zusätzlicher Gasertrag von 63 bis 99 $l\,kg^{-1}$ Biogas und 34 bis 53 $l\,kg^{-1}$ Methan durch die Verwertung von abgestorbenen Mikroorganismen zu erwarten, Abbildung 4.4. Damit wird das wirksame Biogasbildungspotential der Kohlenhydrate unter diesen Prozessbedingungen auf 757 bis 792 $l\,kg^{-1}$ erhöht und entspricht so den üblichen Angaben aus der praxisnahen Grundlagenliteratur, Tabelle 4.3. Der entsprechende Wertebereich im Angelidaki-Modell ist mit 727 bis 753 $l\,kg^{-1}$ erkennbar niedriger und befindet sich somit weiterhin unterhalb bzw. an der unteren Grenze der einschlägigen Richtwerte. In Abhängigkeit von den konkreten Substratabbaugeschwindigkeiten wird der zusätzliche Methan- bzw. Biogasertrag bei der Simulation realer Anlagen und Prozesse weiter verringert.



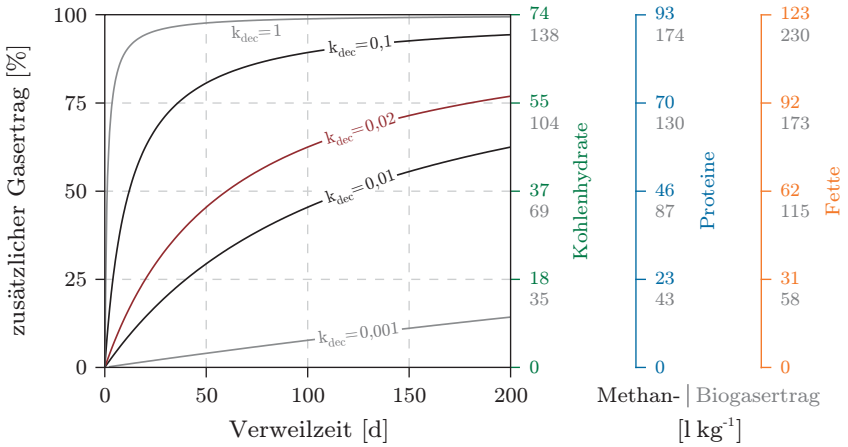
(a) Vereinfachtes Reaktionsmodell *mit* dem Zerfall abgestorbener Mikroorganismen

(b) Vereinfachtes Reaktionsmodell *ohne* den Zerfall abgestorbener Mikroorganismen

Abbildung 4.3: Schematische Darstellung zur Verwertung abgestorbener Mikroorganismen

[1] Für die Diskussion der charakteristischen Modellstrukturen wurde ein allgemeines Reaktionsmodell entwickelt, welches sich beispielsweise für die Auswertung des vereinfachten ADM1-R4 oder Angelidaki- bzw. Substratmodells anhand Tabelle A.1 parametrieren und berechnen lässt.

Im Vergleich zu den anderen Nährstoffen sind die Abweichungen innerhalb der Literaturangaben sowie die Unterschiede zwischen den beiden Simulationsmodellen grundsätzlich gering, Abbildung 4.2. Dies ist durch die ähnlichen Summenformeln und Biogasbildungspotentiale der charakteristischen polymeren Hexosen $[C_6H_{10}O_5]_n$ und Pentosen $[C_5H_8O_4]_n$ zu begründen, welche üblicherweise als Referenzsubstrate für Kohlenhydrate verwendet werden und mitunter auch einen großen Anteil der Kohlenhydratfraktion landwirtschaftlicher Substrate repräsentieren [710].



Berechnung im stationären Prozesszustand bei direktem Substratabbau ($k_{hyd} \rightarrow \infty$) anhand Tabelle A.1
Charakteristische Sterberaten k_{dec} gemäß der Literaturauswertung in Tabelle 3.6: Grenzwerte (0,001 und 1 d^{-1}), unteres und oberes Quartil ($\approx$ 0,01 und 0,1 d^{-1}) sowie dem Standardwert im ADM1 (0,02 d^{-1})

Abbildung 4.4: Zusätzlicher Gasertrag durch den Zerfall von Mikroorganismen im ADM1

Proteine

Für die stöchiometrische Zusammensetzung von Proteinen lassen sich keine allgemeingültigen Aussagen oder eindeutigen Referenzsubstrate definieren. Dabei werden komplexe Proteine und typische Aminosäuren innerhalb der jeweiligen Modellvariante anhand der gleichen empirischen Summenformel beschrieben, Tabelle 4.2.[2] Die elementaren Bestandteile der unterschiedlichen Referenzformeln liegen in ähnlichen Verhältnissen vor; lediglich das Modell von Angelidaki berücksichtigt neben den Hauptkomponenten ($C_aH_bO_cN_d$) zusätzlich einen geringen Anteil an Schwefel.

Grundsätzlich existieren für das Biogasbildungspotential und den entsprechenden Methananteil der fermentierbaren Proteine in der allgemeinen Literatur sowie auf Basis der vorliegenden Modellstrukturen mitunter stark abweichende Angaben, Abbildung 4.2. Die hohen Methangehalte von 71 % nach Baserga [37] oder 72,5 % nach Weiland [720] lassen sich anhand stöchiometrischer Berechnungen nicht bestätigen. Sowohl die detaillierten Untersuchungen auf Basis der Aminosäuremuster unterschiedlicher Arten pflanzlicher Biomasse von Weissbach [710] als auch die empirischen Summenformeln der dynamischen Modelle belegen bei der vollständigen Vergärung von Proteinen im Mittel vielmehr gleiche Anteile an Methan (48,9 bis 52,6 %) und Kohlenstoffdioxid (47,4 bis 51,1 %) im Biogas, Tabelle 4.3.

Trotz der vergleichsweise hohen Biomasseertragskoeffizienten (Tabelle 4.4) definiert das ADM1 mit einem Biogasbildungspotential von 855 l je kg Proteine bereits die Obergrenze der ausgewerteten Literatur- und Modelldaten, Abbildung 4.2. Zudem wird das stöchiometrische Biogasbildungspotential durch den Zerfall von mikrobieller Biomasse noch weiter erhöht. So steht bei vollständigem

[2] Weiterhin lässt sich im ursprünglichen ADM1 (Tabelle A.7) die detaillierte Zusammensetzung der gelösten Zucker und Aminosäuren bzw. der daraus resultierenden Zwischenprodukte der Acetogenese durch die stöchiometrischen Koeffizienten f_{su} und f_{aa} gezielt parametrieren.

Abbau der abgestorbenen Mikroorganismen im ADM1 ein zusätzliches Potential von 174 l Biogas bzw. 93 l Methan je kg Proteine zur Verfügung, Abbildung 4.4. Auch wenn sich der zusätzliche Biogasertrag in Abhängigkeit von der konkreten Verweilzeit und den entsprechenden Reaktionskonstanten wiederum verringert, ist das effektive Biogasbildungspotential des ADM1 im Vergleich zu den anderen Literatur- und Modellangaben zu hoch.
Auf Basis der empirischen Summenformel von Gelatine ist der Proteinabbau im Angelidaki-Modell durch ein wesentlich geringeres Methan- bzw. Biogasbildungspotential gekennzeichnet, Abbildung 4.2. Mit einem zusätzlichen Biogasertrag beim vollständigen Zerfall und Umsatz abgestorbener Mikroorganismen von 97 $\mathrm{l\,kg^{-1}}$ wird das effektive Biogasbildungspotential der Proteine im kontinuierlichen Anlagenbetrieb unter üblichen Reaktions- bzw. Prozessbedingungen (HRT = 50 bis 150 d und $k_{dec} = 0,02\,\mathrm{d^{-1}}$) auf 718 bis 740 $\mathrm{l\,kg^{-1}}$ erhöht und entspricht damit den unteren Grenzwerten der Untersuchungen von Weissbach [710], Tabelle 4.3. Auch wenn sich anhand der elementaren Zusammensetzung von Gelatine das Biogasbildungspotential pflanzlicher Proteine näherungsweise abbilden lässt, ist die Anwendung eines Stoffgemischs aus tierischen Proteinen (Kollagen) zur Charakterisierung nachwachsender Rohstoffe kritisch zu hinterfragen.
Aufgrund der individuellen Proteinstruktur einzelner Substrate und den unterschiedlichen Literaturangaben lässt sich die Modellgrundlage für den Proteinabbau auf Basis der empirischen Referenzsubstrate abschließend nicht eindeutig bewerten. Im Idealfall sind die stöchiometrischen Gleichungen und das daraus resultierende Biogasbildungspotential bei der Vergärung proteinhaltiger Substrate anhand realitätsnaher Angaben zur typischen Zusammensetzung der charakteristischen Aminosäuren im Detail zu bestimmen [548, 199].

Fette

Komplexe Fette werden in den Modellen durch typische Triglyceride als Tripalmitin (ADM1) oder Trioelat (Angelidaki-Modell) abgebildet, Tabelle 4.2. Entsprechend werden während der Hydrolyse die repräsentativen Fette wieder in ihre charakteristischen Bestandteile zu Palmitin- oder Oleinsäure (und Glycerin bzw. Zucker) gespalten. Die empirische Summenformel von Vavilin et al. [685] lässt sich nicht eindeutig einem bekannten Fett zuordnen; allerdings entsprechen die hohe Molmasse und der erhöhte chemische Sauerstoffbedarf ungefähr den typischen Dimensionen des Referenzsubstrats im ADM1.
Das Biogasbildungspotential bei der vollständigen Vergärung der fermentierbaren Fette schwankt in Abhängigkeit von der gewählten Berechnungsgrundlage mitunter erheblich, Abbildung 4.2. Dabei befinden sich sowohl das ADM1 als auch das Modell von Angelidaki im Durchschnitt der einschlägigen Literaturangaben; alle Literaturquellen und Modellstrukturen belegen einen hohen Anteil zwischen 68 und 75 % Methan im Biogas.
Bei vollständigem Umsatz aller Folgereaktionen beim Zerfall abgestorbener Mikroorganismen steht im ADM1 ein zusätzliches Potential von 230 l Biogas und 123 l Methan je kg Fette zur Verfügung, Abbildung 4.4. Unter Berücksichtigung der relevanten Verweilzeiten in landwirtschaftlichen Biogasanlagen (HRT = 50 d bis 150 d) ergibt sich für eine durchschnittliche Sterberate ($k_{dec} = 0,02\,\mathrm{d^{-1}}$) ein effektiver Biogasertrag von 105 bis 164 $\mathrm{l\,kg^{-1}}$. Das daraus resultierende wirksame Biogasbildungspotential von 1 294 bis 1 354 $\mathrm{l\,kg^{-1}}$ ist so mit dem unteren Wertebereich von Weissbach [710] zu vergleichen, Tabelle 4.3. Das korrespondierende Biogasbildungspotential im Angelidaki-Modell entspricht mit 1 316 bis 1 347 $\mathrm{l\,kg^{-1}}$ tendenziell den Angaben im ADM1.

4.1.2 Biomasseertragskoeffizienten

Der mikrobielle Biomasseertragskoeffizient definiert den Substratanteil, der für das Wachstum und die Bildung von neuen Mikroorganismen innerhalb der jeweiligen Abbaureaktion verwendet wird.[3] Unter Vernachlässigung möglicher Folgereaktionen durch den Zerfall abgestorbener Mikroorganismen lässt sich der kumulative Biomasseaufbau bei der vollständigen Vergärung der einzelnen Nährstoffe anhand der vereinfachten Bruttostöchiometrie des ADM1-R4 (Tabelle A.13) oder Substratmodells (Tabelle A.16) direkt ablesen und mit den Angaben aus der Literatur vergleichen, Tabelle 4.4.

Tabelle 4.4: Vergleich der mikrobiellen Biomasseertragskoeffizienten

	Biomasseertragskoeffizient [%]			
	ADM1 [a,b]	Angelidaki [a]	Weissbach [710, 709]	VDI [691]
Kohlenhydrate	13,72	15,09	2 - 5	8
Proteine	17,23	12,41	2 - 5	8
Fette	22,86	18,57	2 - 5	8

[a] Resultierender Biomasseaufbau bei der vollständigen Vergärung der charakteristischen Nährstoffe entsprechend der vereinfachten Bruttostöchiometrie des ADM1 bzw. ADM1-R4 (Tabelle A.13) und Angelidaki- bzw. Substratmodells (Tabelle A.16); Berechnung unter Vernachlässigung der Folgereaktionen durch den mikrobiellen Biomassezerfall.

[b] Auf Basis der vorliegenden Literaturauswertung (Tabelle 3.6) ergeben sich anhand der Grenzwerte der einzelnen Biomasseertragskoeffizienten für das ADM1 dabei folgende Wertebereiche für den kummulativen Biomasseaufbau in [%]

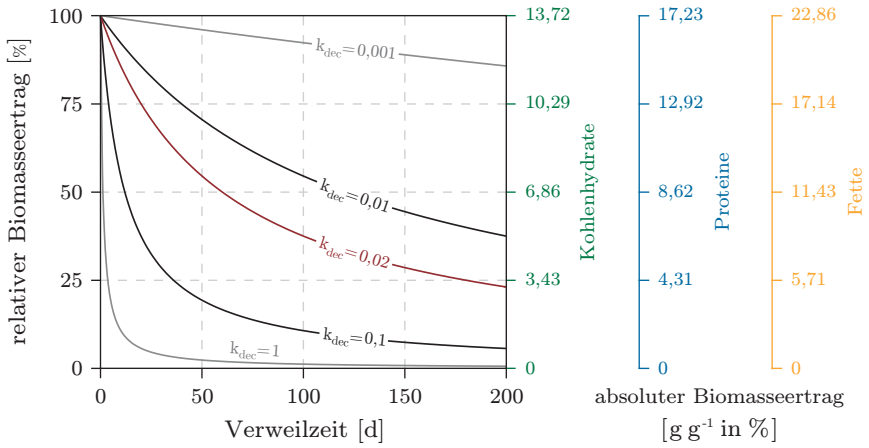
Kohlenhydrate	7,82 - 40,56
Proteine	10,95 - 53,47
Fette	14,24 - 41,75

Dabei existieren für die einzelnen Biomasseertragskoeffizienten der vielfältigen Abbauwege große Wertebereiche, welche – in Kombination mit der maximalen Wachstumsrate und Halbsättigungskonstante – die individuellen Wachstumsbedingungen der beteiligten Mikroorganismen charakterisieren, Tabelle E.5 bis E.12. Auf Basis der vorliegenden Literaturauswertung (Tabelle 3.6) werden neben den Standardwerten des ADM1 somit auch die Grenzwerte der einzelnen Biomasseertragskoeffizienten zur Berechnung des resultierenden Wertebereichs der nährstoffspezifischen Biomasseproduktion berücksichtigt.

Grundsätzlich wird in den implementierten Modellen ein wesentlich größerer Anteil der fermentierbaren Substratbestandteile für die Bildung mikrobieller Biomasse verwendet. Auch die unteren Grenzwerte des ADM1 (Tabelle 4.4, Fußnote b) ermöglichen nur eine geringe Übereinstimmung mit den Richtwerten von Weissbach oder der VDI-Richtlinie. Nun beruhen die Annahmen von Weissbach lediglich auf einer iterativen Näherung im Rahmen der Effizienzbewertung einer großtechnischen Biogasanlage und sind dabei stark von der Aussagekraft der Messwerte sowie der grundsätzlichen Berechnungsgrundlage abhängig. Auch die Angaben der VDI-Richtline stützen sich nur teilweise auf die stöchiometrischen Ertragskoeffizienten einzelner Abbaureaktionen und erfassen den kumulativen Biomasseaufbau der einstufigen Vergärung nur unvollständig. Allerdings beinhalten die dynamischen Modelle für jede Mikroorganismengruppe auch einen zusätzlichen Sterbeterm, sodass der effektive Biomassezuwachs in Abhängigkeit von der konkreten Verweilzeit und Sterberate aufgrund der Folgereaktion mitunter erheblich geringer ist, Abbildung 4.5. Ein entsprechender Sterbeterm wird in einfachen Massenbilanzen nach Weissbach [709] oder Weinrich et al. [727] üblicherweise nicht explizit berücksichtigt, sondern direkt durch niedrige Biomasseertragskoeffizienten ausgeglichen.

[3] In der klassischen Modelltheorie der Anaerobtechnik wird dabei der Erhaltungsstoffwechsel der Mikroorganismen nur selten explizit berücksichtigt. Grundsätzlich existieren aber auch hier vielfältige Methoden, um den Substratbedarf für die Aufrechterhaltung lebenswichtiger intrazellulärer Grundfunktionen bzw. nicht wachstumsrelevanter Zellaktivitäten in die Modellstrukturen zu integrieren [471, 69].

Für einen aussagekräftigen Vergleich mit den einschlägigen Literaturangaben sind die dynamischen Modelle (ADM1-R4 und Substratmodell) bei üblichen Betriebsbedingungen, unter Berücksichtigung des mikrobiellen Biomassezerfalls, auszuwerten. So ergibt sich im ADM1 für eine typische Sterberate von 0,02 d^{-1} (Tabelle 3.6) sowie repräsentative Verweilzeiten zwischen 50 und 150 Tagen [723, 581] ein relativer Biomasseertrag zwischen 28 und 53 % (bezogen auf den vollständigen Biomasseertrag ohne Zerfall und Abbau von Mikroorganismen gemäß Tabelle 4.4). Dies entspricht einem nährstoffspezifischen Biomasseaufbau von 3,49 bis 7,49 g je 100 g Kohlenhydrate, 4,93 bis 9,41 g je 100 g Proteine und 6,54 bis 12,48 g je 100 g Fette. Da Halm- und Körnerfrüchte [710] bzw. konventionelle Futtermittel [149, 491] und Wirtschaftsdünger [267, 714, 715] überwiegend aus Kohlenhydraten und Proteinen bestehen, lässt sich – unter Vernachlässigung der Fettfraktion – für die Vergärung landwirtschaftlicher Substrate und Abfälle somit ein sinnvoller Wertebereich zwischen 3,5 und 9,5 % FoTS definieren.



Berechnung im stationären Prozesszustand bei direktem Substratabbau ($k_{hyd} \rightarrow \infty$) anhand Tabelle A.1
Charakteristische Sterberaten k_{dec} gemäß der Literaturauswertung in Tabelle 3.6: Grenzwerte (0,001 und 1 d^{-1}), unteres und oberes Quartil ($\approx$ 0,01 und 0,1 d^{-1}) sowie dem Standardwert im ADM1 (0,02 d^{-1})

Abbildung 4.5: Effektiver Biomasseertrag beim Zerfall von Mikroorganismen im ADM1

Auch wenn sich die niedrigen Biomasseertragskoeffizienten von Weissbach oder der VDI-Richtline somit nicht eindeutig auf konkrete mikrobiologische Untersuchungen oder biochemische Stoffwechselwege zurückführen lassen, zeigt die praxisnahe Anwendung, dass für einen direkten Abgleich mit den Messdaten großtechnischer Biogasanlagen ein möglicher Wertebereich zwischen 2 bis 8 % FoTS für den effektiven Biomassezuwachs (ohne zusätzlichen Sterbeterm) durchaus gerechtfertigt ist. Eine abschließende bzw. vollständige Validierung der modellierten Wachstums- und Sterbeprozesse ist auf Basis der vorliegenden Versuchsdaten, ohne konkrete Informationen zur Konzentration und Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft, dennoch nicht möglich.

4.1.3 Zusammensetzung von Mikroorganismen

Die chemische Zusammensetzung von Mikroorganismen ist in den verwendeten Modellen durch die empirische Summenformel $C_5H_7O_2N$ eindeutig definiert.[4] Die daraus resultierenden Nährstoffanteile der abgestorbenen Zellmasse ergeben sich gemäß Gleichung 2.7 (Kapitel 2.2.2) lediglich anhand der stöchiometrischen Bilanzierung der im Modell verwendeten Referenzsubstrate und bilden damit nicht notwendigerweise die reale Zusammensetzung der charakteristischen Zellbestandteile ab, Tabelle 4.5.

[4] Die in der Modellierung etablierte Definition lässt sich bis auf das Modell von Hill [272] bzw. die Untersuchungen von Loehr [419 in 272] zurückführen. Unter Vernachlässigung von Schwefel, Phosphor und Selen sind in der Literatur dabei auch abweichende Summenformeln wie beispielsweise $C_4H_7O_{1,5}N$ [205] oder $C_4H_{6,8}O_{1,7}N$ [136 in 442] bekannt.

Grundsätzlich belegen alle Quellen einen hohen Proteinanteil an der Trockenmasse der Zelle. Dennoch sind die Modellannahmen (77 - 82%) wesentlich höher als die entsprechenden Angaben in der Grundlagenliteratur (50 - 55%). Auch der Anteil an Kohlenhydraten wird in den Modellen überschätzt. Dabei ist eine vollständige Aufteilung der Zellbestandteile in Kohlenhydrate, Proteine und Fette nicht möglich bzw. sinnvoll. So bilden die Nukleinsäuren (RNA und DNA) eine eigene Gruppe der Biomoleküle und sind damit nicht den drei Nährstoffklassen zuzuordnen [558]. Zusätzlich enthalten Lipopolysaccharide sowohl Fett- als auch Kohlenhydratanteile, sodass – trotz ihrer allgemeinen Klassifizierung als Membranlipide – auch hier eine scharfe bzw. eindeutige Zuordnung nicht möglich ist. Der Anteil an Fetten ist in der allgemeinen Grundlagenliteratur (12,5 - 20%) wesentlich höher als in den vorliegen Prozessmodellen (0 - 4%).

Tabelle 4.5: Vergleich der Zellzusammensetzung von Mikroorganismen

	Anteil an der Trockenmasse [% TS]			
	Madigan [432]	Schlegel [205]	Angelidaki [25]	ADM1 [a]
Proteine	55	50	82	77
Nukleinsäuren [b]	23,6	13 - 23		
Desoxyribonukleinsäure (DNA)	3,1	3		
Ribonukleinsäure (RNA)	20,5	10 - 20		
Kohlenhydrate	5	3 - 10	18	19
Polysaccharide	5			
Murein		3 - 10		
Fette	12,5	20		4
Einfache Lipide	9,1	10		
Lipopolysaccharide [c]	3,4	10		
Summe	96,1	86 - 103	100	100

[a] Aufteilung unter Berücksichtigung einer geschlossenen Massen- und Elementenbilanz entsprechend der stöchiometrischen Zusammensetzung der Referenzsubstrate nach Gleichung 2.7 (Kapitel 2.2.2).

[b] Bestehen aus unterschiedlichen Nukleinbasen, welche jeweils mit einem Einfachzucker (Pentose) und einer Phosphodiesterbindungen (Phosphat) linear miteinander verknüpft sind [205, 432, 558].

[c] Verbindung von Fettsäuren (Lipiden) und Zuckern (Polysacchariden); zählen im Allgemeinen als Vertreter der Glycolipide zu den charakteristischen Membranlipiden [54, 173].

Prinzipiell bilden die Modelle den hohen Proteinanteil der Mikroorganismen ab. Für eine detaillierte Aufteilung der anderen Zellbestandteile (Makromoleküle) sowie die gezielte Identifikation der Sterberate werden aussagekräftige und detaillierte Messwerte zur mikrobiellen Biomassekonzentration benötigt. Da allerdings eine experimentelle Bestimmung bzw. Zuordnung der im ADM1 verwendeten funktionalen Spezies bis heute nicht eindeutig und nur bei hohem Aufwand möglich ist [740], lassen sich die Sterberate und der Abbau zerfallener Mikroorganismen zurzeit nur als weitere Ausgleichsterme zur Anpassung der Konzentration einzelner Zwischen- und Endprodukte verwenden. Sollte es in Zukunft möglich sein, die Zellkonzentration in komplexen Gärmedien präzise und differenziert zu bestimmen, sind sowohl die konkreten Wachstums- und Sterbebedingungen (Aktivitätszustände) als auch der Zerfall und der Umsatz der beteiligten Mikroorganismen anhand belastbarer Aussagen anzupassen.

4.1.4 Literaturvergleich

Die strukturelle Auswertung der implementierten Modellvarianten (Modellstöchiometrie) wird durch einen Vergleich mit dem Aufbau einschlägiger Simulationsmodelle aus der Literatur abgeschlossen. Grundsätzlich existieren auf Basis der etablierten Modellstrukturen in Tabelle 2.6 vergleichbare Modellansätze, welche den Vergärungsprozess ebenfalls anhand vereinfachter Bruttoreaktionen abbilden. Da die unterschiedlichen Modellvereinfachungen jedoch üblicherweise auf CSB-Basis beruhen und zudem das zugeführte Substrat sowie die resultierenden Zwischenprodukte lediglich über Summenparameter – und nicht anhand konkreter Nährstoffklassen oder organischer Substanzen – charakterisieren, lassen sich die in der Literatur verfügbaren Modellstrukturen im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht für einen direkten, detaillierten und aussagekräftigen Vergleich verwenden, sondern lediglich anhand allgemeiner Ähnlichkeiten der abgebildeten Prozessphasen (Reaktionsstufen) diskutieren.
So werden einstufige Modellansätze wie das ADM1-R4 oder das Substratmodell üblicherweise für die Auswertung von diskontinuierlichen Vergärungsversuchen (Batchversuchen) eingesetzt [92, 165]. Die unterschiedlichen Modelle lassen sich für den Batchbetrieb explizit lösen und ermöglichen, unter Berücksichtigung der konkreten Versuchsbedingungen, eine einfache Bestimmung der kinetischen Parameter vielfältiger Substrate. Dabei existieren nur vereinzelt Untersuchungen, welche vergleichbare Modellansätze zur Simulation kontinuierlich betriebener Biogasreaktoren evaluieren [426, 425].
Die zahlreichen Untersuchungen [633, 632, 423, 163, 123] zur Anwendung des zweistufigen Modells von Bernard et al. [57, 38] beschreiben die anaerobe Fermentation eines Komplexsubstrats über das Zwischenprodukt an flüchtigen organischen Säuren und entsprechen damit der grundlegenden Modellstruktur des ADM1-R3.[5] Zudem wurde die ursprüngliche Modellstruktur von Bernard et al. häufig durch einen zusätzlichen Reaktionsschritt erster Ordnung erweitert, um die Hydrolyse von partikulären Substratbestandteilen gezielt zu parametrieren [161, 435, 164, 259]. Die resultierende Modellstruktur ähnelt so dem dreistufigen Aufbau des ADM1-R2 oder DBFZ-Modells. Dabei beschreibt das erweiterte Modell von Bernard et al. die Acidogenese von gelösten Monomeren anhand eines allgemeinen Summenparameters, hingegen das ADM1-R2 oder DBFZ-Modell die Acetogenese einzelner Säuren detailliert abbilden. Aufgrund der kompakten Struktur und systemdynamischen Eigenschaften wurden die unterschiedlichen Modellstrukturen von Bernard et al. häufig zur Prozessüberwachung und -regelung verwendet [58, 434, 128, 530, 566].
Neben der direkten Modellentwicklung anhand der Definition bekannter Abbaupfade und Reaktions- bzw. Wachstumskinetiken, existierten vielfältige Verfahren um die notwendige Modellstruktur durch die Auswertung der experimentellen Versuchsdaten (Systemidentifikation) analytisch zu bestimmen [416].[6] So lässt sich auf Basis einer Hauptkomponentenanalyse der verfügbaren Messwerte die zur Prozesssimulation notwendige Anzahl an benötigten Reaktionsschritten (Eigenwerte) und pseudo-stöchiometrischen Koeffizienten (Eigenvektoren) berechnen [55, 56]. Die Untersuchungen von Rodríguez et al. [567] oder García-Diéguez et al. [213] zeigen, dass sich das ADM1 für die Simulation der anaeroben Abwasserbehandlung bei der industriellen Weinherstellung somit bis auf vier oder zwei Prozessphasen reduzieren lässt. Dabei beinhaltet das zweistufige Modell von García-Diéguez et al. lediglich die Acidogenese von gelösten Substratbestandteilen sowie die acetoklastische Methanogenese der organischen Säuren und entspricht damit erneut der allgemeinen Modellstruktur von Bernard et al. [57].

[5] Grundsätzlich ist auch der allgemeine Aufbau des zweistufigen Modells von Brulé et al. [92] mit den modellierten Prozessphasen im ADM1-R3 zu vergleichen. Das entsprechende Modell wurde jedoch lediglich für die Simulation von anaeroben Batchversuchen eingesetzt und somit nicht für die Simulation kontinuierlicher Prozesse ausgewertet.

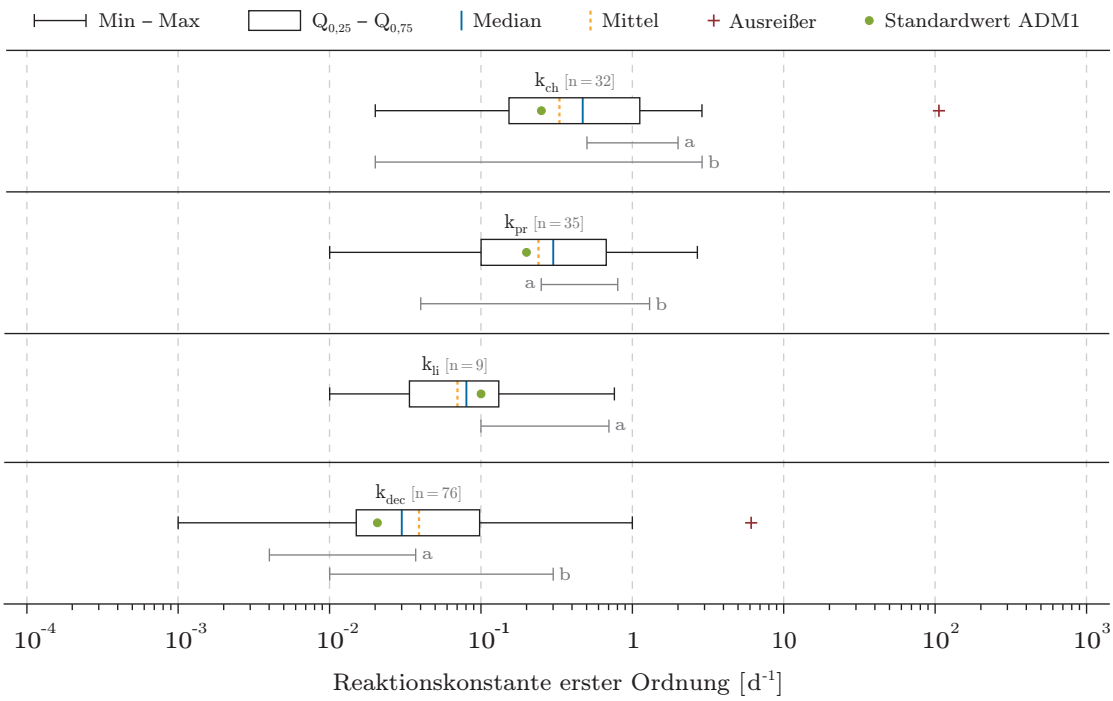
[6] Im Allgemeinen wird in Bezug auf die Modellauswahl bzw. -entwicklung zwischen *a posteriori* und *a priori* Methoden unterschieden [567]. Die Aussagekraft bestehender Modellstrukturen lässt sich durch die Simulation und Parameteridentifikation *a posteriori* bewerten, hingegen die notwendige Modellkomplexität bei einer systemtechnischen Analyse der zu modellierenden Versuchsdaten bereits *a priori* bestimmt wird.

4.2 Parameterverteilung

Die Ergebnisdiskussion und Zusammenfassung der vorliegenden Literaturauswertung zur typischen Parameterverteilung der kinetischen Kenngrößen bei der Simulation der anaeroben Vergärung erfolgt auf Basis der statistischen Kennzahlen in Tabelle 3.6. Somit lassen sich die Eigenschaften der jeweiligen Parameterstichprobe über charakteristische Lage- und Streuungsmaße als Boxplot darstellen und vergleichen [620, 82, 103]. Zusätzlich werden die Parameterbereiche nach Mata-Alvarez [445], Pavlostathis und Giraldo-Gomez [523] sowie die Standardwerte des ADM1 [42] für mesophile Betriebstemperaturen abgebildet.
Die Auswertung der kinetischen und stöchiometrischen Wachstumsparameter erfolgt für die im ADM1 implementierten Gruppen an Mikroorganismen. Entsprechend der üblichen Literaturangaben werden die Modellparameter der Acidogenese von einfachen Aminosäuren und Zuckern in einer Stichprobe ($\mu_{m,as}$, $K_{S,as}$ und Y_{as}) zusammengefasst. Die Parameter der Acetogenese von Valerian- und Buttersäure werden ebenfalls – wie im ursprünglichen ADM1 vorgesehen – über jeweils einen einzelnen Parameter ($\mu_{m,c4}$, $K_{S,c4}$ und Y_{c4}) beschrieben.
Die resultierenden Wertebereiche beschreiben dabei lediglich die typische Verteilung der publizierten Modellparameter, sodass im Einzelfall – unter Berücksichtigung der implementierten Modellstrukturen und individuellen Prozessbedingungen – mitunter auch abweichende Parameter außerhalb der vorliegenden Stichproben möglich sind. Insbesondere für die Acidogenese von langkettigen Fettsäuren (einschließlich Valeriansäure) sind nur wenige Untersuchungen zur Identifikation der entsprechenden Modellparameter bekannt, sodass die ausgewerteten Stichproben dieser Parameter nur einen Teilbereich der realen Parameterverteilung (Grundgesamtheit) repräsentieren. Weiterhin wird die Aussagekraft bei der Umrechnung von einer CSB-basierten in eine massenbasierte Bezugseinheit durch die empirischen Referenzsubstrate (Summenformeln) zusätzlich eingeschränkt.
Dennoch bietet die vorliegende Literaturauswertung eine umfangreiche Übersicht zur üblichen Parameterverteilung der einzelnen Modellparameter und kann sowohl für die Beurteilung der zur Modellanpassung identifizierten Parameter als auch als Grundlage für eine umfassende Sensitivitätsanalyse der entwickelten Modellstrukturen dienen.

Reaktionskonstanten erster Ordnung

Die Auswertung der Reaktionskonstanten erster Ordnung beinhaltet die drei Hydrolysekonstanten der charakteristischen Nährstoffe (k_{ch}, k_{pr} und k_{li}) sowie die allgemeine Sterberate (k_{dec}) der Mikroorganismen, Abbildung 4.6. Im Allgemeinen befinden sich die einschlägigen Literaturangaben im typischen Wertebereich der einzelnen Parameter. Dennoch bildet insbesondere die Parameterstudie von Mata-Alvarez nur einen Teilbereich der vorliegenden Stichprobe ab und erfasst somit den möglichen Wertebereich der einzelnen Parameter nur unvollständig.
Die Modellparameter zwischen dem unteren und oberen Quartil (IQR) spiegeln dabei die typische Verteilung der Hydrolysekonstanten wider: So werden Kohlenhydrate im Durchschnitt vergleichsweise schnell hydrolisiert [62]. Die Hydrolysekonstante von Proteinen ist geringfügig kleiner [215]; Fette werden vollständig, aber deutlich langsamer abgebaut [62].
Die Standardwerte des ADM1 weichen mitunter vom Median oder arithmetischen Mittel der Stichproben ab. Da die Hydrolysekonstanten jedoch durch die individuelle Zusammensetzung der verwendeten Substrate charakterisiert sind und üblicherweise ohnehin im Rahmen der Parameteridentifikation angepasst werden, ist die Definition allgemeingültiger Standardwerte nicht zweckmäßig. Für die Sterberate sind vielfältige Parameterwerte bekannt, sodass auch hier eine eindeutige Definition dieses unbekannten Modellparameters nicht möglich ist.



[a] Mata-Alvarez [445] [b] Pavlostathis und Giraldo-Gomez [523]

Abbildung 4.6: Boxplot zur Literaturauswertung der Reaktionskonstanten erster Ordnung

Maximale Wachstumsraten

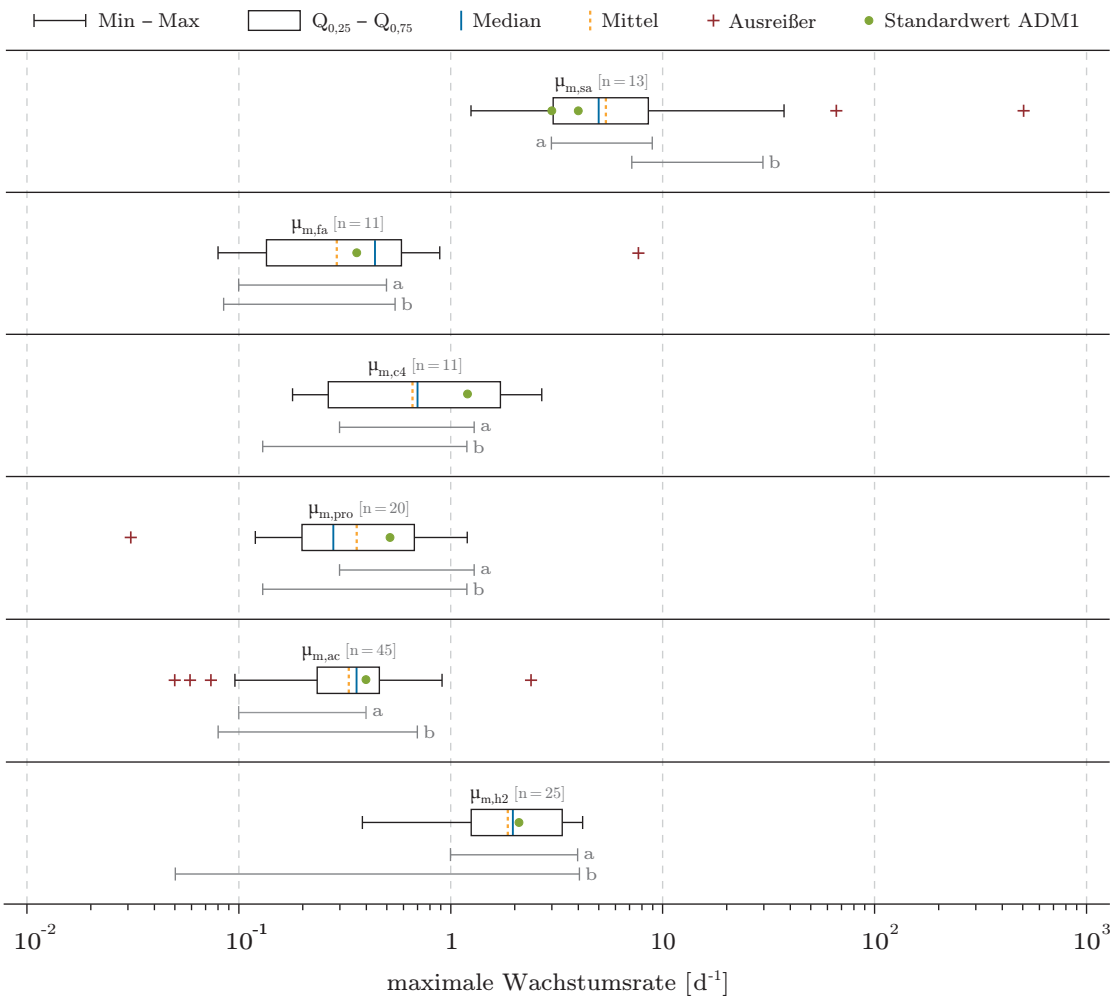
Die Auswertung der maximalen Wachstumsrate erfolgt für die relevanten Stichproben der zuvor definierten, funktionalen Gruppen an Mikroorganismen. Abgesehen von der kombinierten Wachstumsrate für die Acidogenese von einfachen Aminosäuren und gelösten Zuckern stimmten die Ergebnisse der Parameterauswertung tendenziell mit den Angaben von Mata-Alvarez sowie Pavlostathis und Giraldo-Gomez überein, Abbildung 4.7.[7]

Im Vergleich zwischen den unterschiedlichen Spezies weisen die hydrogenotrophen Methanbildner ($\mu_{m,h2}$) und acidogenen Säurebildner ($\mu_{m,as}$) grundsätzlich erkennbar höhere Wachstumsraten auf. Die Grenzwerte der säureabbauenden Mikroorganismen ($\mu_{m,c4}$, $\mu_{m,pro}$ und $\mu_{m,ac}$) beschreiben mit zunehmender Kettenlänge der abgebauten Fettsäure geringfügig schnellere Wachstumsbereiche; dieses Verhalten wird durch die entsprechenden Standardwerte des ADM1 bestätigt.

Der Zentral- und Mittelwert liegen häufig eng nebeneinander im Zentrum der Box. Für die charakteristischen Wachstumsraten beim Abbau von langkettigen Fettsäuren oder Propionsäure befindet sich der Median jedoch in der Nähe des oberen oder unteren Quartils und somit weit vom Mittelwert entfernt, sodass die jeweiligen Parameter durch eine schiefe Häufigkeitsverteilung ($\mu_{m,fa}$ linksschief und $\mu_{m,pro}$ rechtsschief) – bezogen auf die logarithmierte Stichprobe – gekennzeichnet sind.

Die im ADM1 vorgesehenen Standardwerte der acetoklastischen und hydrogenotrophen Methanbildner stimmen mit dem Zentral- und Mittelwert der Literaturauswertung überein; für die Modellparameter der Acido- und Acetogenese weichen die üblichen Wachstumsraten des ADM1 dabei erheblich vom Median und Mittel der ausgewerteten Stichproben ab, sodass hier mitunter eine Anpassung der entsprechenden Standardwerte sinnvoll ist.

[7] Der untere Grenzewert ($\mu_{m,h2} = 0,05\,d^{-1}$) der hydrogenotrophen Methanbildner von Pavlostathis und Giraldo-Gomez ist einer einzelnen Veröffentlichung entnommen. Die entsprechende Untersuchung von Robinson und Tiedje [565] belegt dabei eine maximale Wachstumsrate von $0,05\,h^{-1}$ bzw. $1,27\,d^{-1}$ (siehe Tabelle E.12), sodass die niedrige Parametergrenze vermutlich auf einen Einheitenfehler bzw. eine fehlende Einheitenkorrektur zurückzuführen ist.



[a] Mata-Alvarez [445] [b] Pavlostathis und Giraldo-Gomez [523]

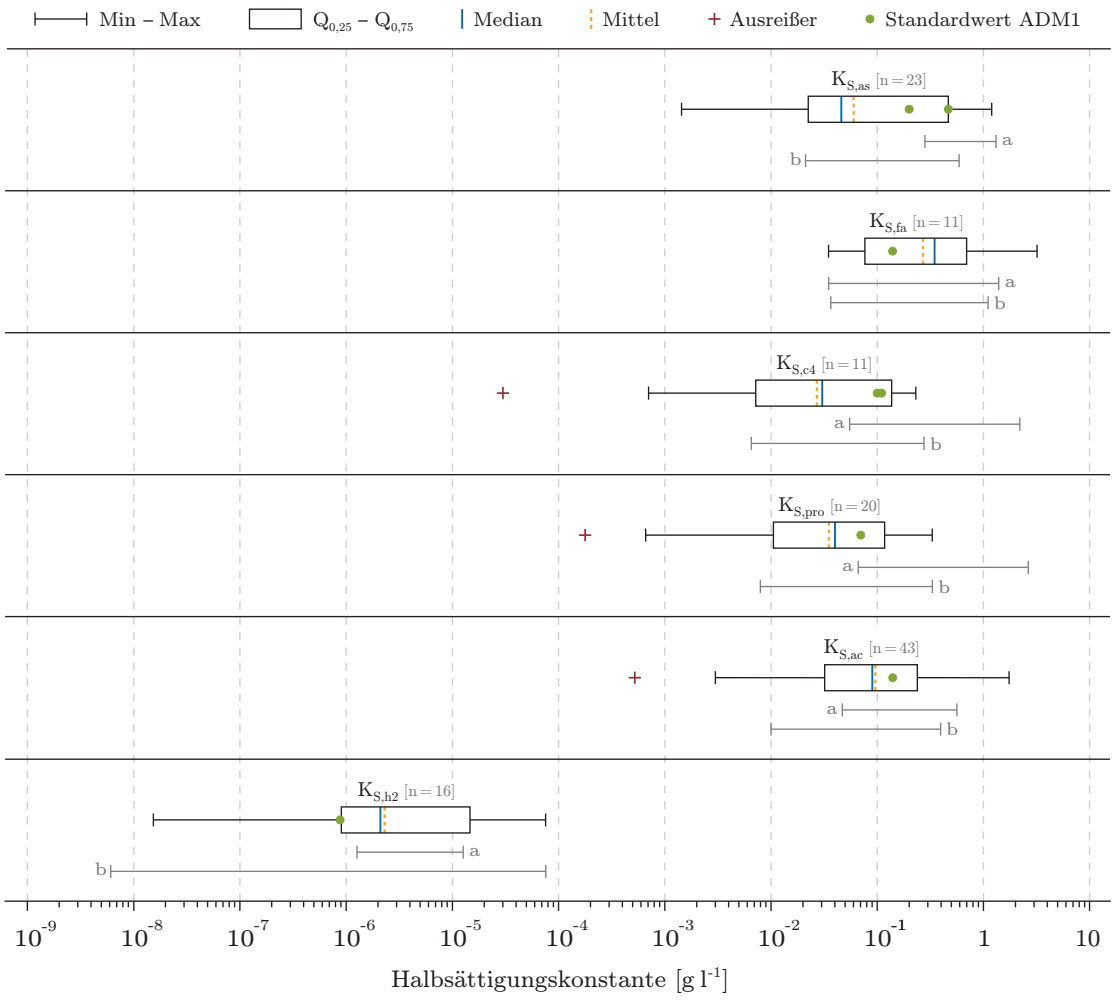
Abbildung 4.7: Boxplot zur Literaturauswertung der maximalen Wachstumsraten

Halbsättigungskonstanten

Gemeinsam mit der maximalen Wachstumsrate beschreibt die Halbsättigungskonstante die kinetischen Wachstumsbedingungen der modellierten Spezies. Dabei weichen die einschlägigen Literaturangaben und Standardwerte des ADM1 zum Teil erheblich von den resultierenden Wertebereichen und charakteristischen Lagemaßen der vorliegenden Literaturauswertung ab, Abbildung 4.8. Für die Acetogenese einzelner Fettsäuren ($K_{S,c4}$ und $K_{S,pro}$) sowie die Acidogenese von Aminosäuren und Zuckern ($K_{S,as}$) sind insbesondere die Angaben von Mata-Alvarez durch vergleichsweise hohe Konzentrationsbereiche gekennzeichnet.

Der Median und Mittelwert der einzelnen Stichproben liegen für alle Parametergruppen vergleichsweise dicht nebeneinander; dabei befinden sich die beiden Lagemaße entweder dezentral in der Nähe der Quartile oder aber der Abstand der äußeren Grenzwerte (Antennen) zur Box ist ungleichmäßig, sodass grundsätzlich von einer asymmetrischen Häufigkeitsverteilung der transformierten Stichproben ausgegangen werden kann.

Die empfohlenen Standardwerte des ADM1 liegen häufig in der Nähe des oberen oder unteren Quartils und weichen für alle Parameter mitunter erheblich vom Zentral- und Mittelwert der jeweiligen Stichproben ab. Für eine repräsentative Parametrierung der mikrobiellen Wachstumsbedingungen ist gegebenenfalls auch hier eine Anpassung der etablierten Parameterwerte des ADM1 zu prüfen.



[a] Mata-Alvarez [445] [b] Pavlostathis und Giraldo-Gomez [523]

Abbildung 4.8: Boxplot zur Literaturauswertung der Halbsättigungskonstanten

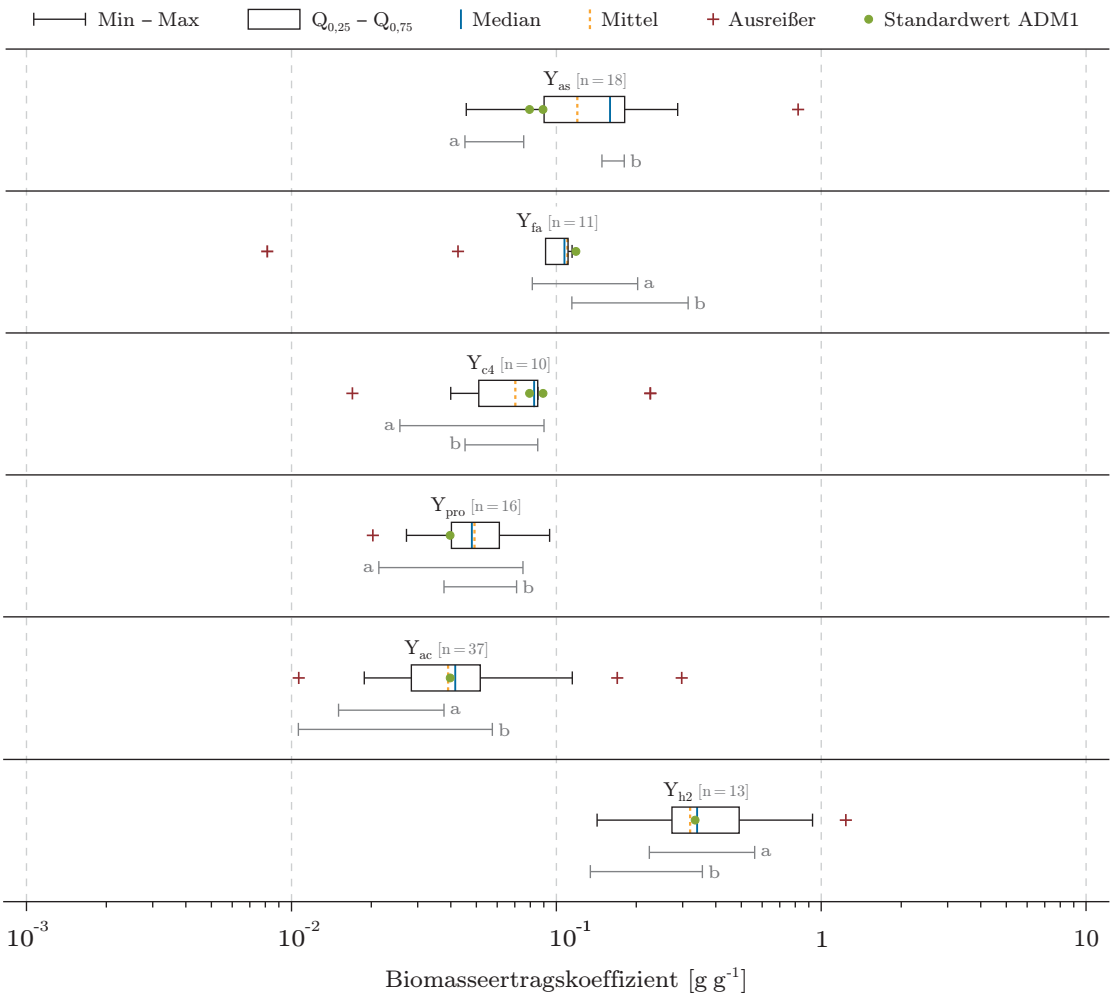
Biomasseertragskoeffizienten

Entsprechend der Literaturanalyse zu den kinetischen Modellparametern lassen sich auch die mikrobiellen Biomasseertragskoeffizienten der charakteristischen Mikroorganismengruppen statistisch auswerten und mit den verfügbaren Literatur- und Standardwerten vergleichen, Abbildung 4.9.

Für den Abbau von gelösten Aminosäuren und Zuckern (Y_{as}) weisen die jeweiligen Untersuchungen von Mata-Alvarez oder Pavlostathis und Giraldo-Gomez unterschiedliche Parameterbereiche aus, welche jedoch beide im Wertebereich der vorliegenden Literaturauswertung liegen; die hohen Biomasseertragskoeffizienten beim Abbau langkettiger Fettsäuren (Y_{fa}) lassen sich auf Basis des geringen Stichprobenumfangs weder eindeutig widerlegen noch bestätigen. Zudem sind insbesondere die Literaturangaben zum Biomasseertrag der acetogenen Bakterien und acetoklastischen Methanbildner (Y_{c4}, Y_{pro} und Y_{ac}) von Mata-Alvarez durch vergleichsweise niedrige Wertebereiche gekennzeichnet.

Werden nur die Parameterwerte innerhalb des Interquartilabstands (Box) betrachtet, lassen sich kleine Wertebereiche für die einzelnen Biomasseertragskoeffizienten aller Spezies definieren. In Bezug auf den Abbau von lang- und kurzkettigen Fettsäuren wird dabei deutlich, dass mit zunehmender Kettenlänge der abgebauten Fettsäure auch mehr Substrat für das Zellwachstum verwendet wird und mit entsprechend höheren Biomasseertragskoeffizienten zu rechnen ist; dieses Verhalten wird tendenziell

durch die Standardwerte des ADM1 bestätigt. Grundsätzlich sind dabei die charakteristischen Wertebereiche der Acidogenese von gelösten Aminosäuren und Zuckern (Y_{as}) sowie der hydrogenotrophen Methanbildung (Y_{h2}) im Vergleich zum Fettsäureabbau durch hohe Biomasseerträge gekennzeichnet.



[a] Mata-Alvarez [445] [b] Pavlostathis und Giraldo-Gomez [523]

Abbildung 4.9: Boxplot zur Literaturauswertung der Biomasseertragskoeffizienten

Der Zentral- und Mittelwert der Biomasseertragskoeffizienten bei der Acetogenese von Propionsäure (Y_{pro}) sowie der acetoklastischen und hydrogenotrophen Methanogenese (Y_{ac} und Y_{h2}) liegen dicht nebeneinander; für die Acidogenese von einfachen Aminosäuren und Zuckern (Y_{as}) oder lang- bzw. kurzkettigen Fettsäuren (Y_{fa} und Y_{c4}) befindet sich der Median an der oberen Quartilsgrenze und kennzeichnet somit eine linksschiefe Häufigkeitsverteilung der logarithmierten Stichprobe.
Die im ADM1 empfohlenen Biomasseertragskoeffizienten der Acido- und Acetogenese befinden sich überwiegend an den oberen oder unteren Quartilen bzw. außerhalb der Box und weichen mitunter stark vom Zentral- oder Mittelwert der einzelnen Stichproben ab. Somit lassen sich lediglich die Standardwerte der acetoklastischen und hydrogenotrophen Methanogenese (Y_{ac} und Y_{h2}) anhand der vorliegenden Literaturauswertung eindeutig bestätigen. In Abhängigkeit von den kinetischen Wachstumsparametern unterliegen die Biomasseertragskoeffizienten dabei stöchiometrischen und thermodynamischen Randbedingungen, welche für die Herleitung aussagekräftiger und allgemeingültiger Parameterbereiche oder Standardwerte zu berücksichtigen sind [262, 456, 346].

4.3 Simulationsergebnisse

Die Prozesssimulation und Auswertung der implementierten Modellvarianten erfolgt anhand kontinuierlicher Laborversuche zur Vergärung typischer Energiepflanzen, Wirtschaftsdünger und industrieller Abfallprodukte landwirtschaftlichen Ursprungs (Getreideschlempe). Alle benötigten Systemgrößen sind durch den jeweiligen Versuchsaufbau definiert, Tabelle 4.6. Um einen direkten Vergleich mit den normierten Messdaten der experimentellen Gasstrecke zu gewährleisten, wird die simulierte Gasproduktion ebenfalls auf trockenes Biogas bei Standardbedingungen bezogen.

Tabelle 4.6: Systemgrößen der unterschiedlichen Versuche [a]

	Versuch 1 Mais | Gülle	Versuch 2 Mais | Rübe | Roggen	Versuch 3 Schlempe
V_{liq} [l]	100	37	5
V_{gas} [l]	10	5	1
		Alle Versuche Umgebungsbedingungen Gasphase	
$p_{atm} = 1,0313$ [bar]		$T = 273,15$ [K]	$p_{h2o} = 0$ [bar]

[a] Approximiertes Kopf- bzw. Gasraumvolumen (V_{gas}) zwischen 10 und 20 % des aktiven Reaktionsvolumens (V_{liq}).

Die fermentierbaren Nährstoffanteile der verwendeten Substrate werden auf Basis der wissenschaftlichen Grundlagen zur Bewertung der fermentierbaren organischen Trockensubstanz (FoTS) von Weissbach [707] gemäß Tabelle 3.4 bestimmt und zur Eingangscharakterisierung der Simulationsmodelle verwendet. In Abhängigkeit von den Versuchsdaten sowie den implementierten physikochemischen Phasenübergangsprozessen und Dissoziationsgleichgewichten der jeweiligen Modellstruktur ist dabei mitunter eine erneute Anpassung einzelner Nährstoffanteile bzw. der entsprechenden Fermentationsquotienten notwendig. Für die Zulaufcharakterisierung des stark vereinfachten ADM1-R4 oder Substratmodells wird der gesamte Gehalt an flüchtigen organischen Säuren der Fraktion an fermentierbaren Kohlenhydraten zugeschrieben; in allen weiteren Modellvarianten lässt sich die Gesamt- oder Einzelsäurekonzentration dabei direkt in den entsprechenden Zustandsgrößen (S_{ac}, S_{pro}, S_{bu} oder S_{va}) im Modelleingang abbilden, Tabelle D.1. Unter Berücksichtigung der variablen Modellparameter werden die Initialwerte (Startkonzentrationen) der einzelnen Zustandsgrößen auf Basis der Substratzusammensetzung des ersten Versuchstags bei konstanter Substratzufuhr und stationären Betriebsbedingungen nach mindestens drei Verweilzeiten approximiert.
Um eine praxisnahe und eindeutige Identifikation der vielfältigen Modellparameter zu ermöglichen, werden lediglich die nährstoffspezifischen Reaktionskonstanten erster Ordnung (k_{ch}, k_{pr} und k_{li}) und die einzelnen Monod-Parameter (μ_m und K_S) der vier charakteristischen Gärsäuren innerhalb sinnvoller Parametergrenzen anhand des erweiterten Simplexverfahrens optimiert. Unbekannte Eingangsgrößen (S_{cat^+} oder S_{IN}) werden ebenfalls im Rahmen der Modellanpassung hinsichtlich realitätsnaher Simulationsergebnisse gemäß Abbildung 3.11 angepasst. Für eine detaillierte und aussagekräftige Validierung der optimierten Parameterwerte wird die Zielfunktion zusätzlich im gesamten Wertebereich der variablen Modellparameter anhand einer Monte-Carlo-Analyse ausgewertet. Somit lässt sich das individuelle Zielfunktionsverhalten (Linien bzw. Ebenen gleicher Zielfunktionswerte und -bereiche) im zweidimensionalen Parameterraum grafisch darstellen und evaluieren.
Im Folgenden werden die resultierenden Simulationsergebnisse und identifizierten Parameter der unterschiedlichen Modellvarianten bei der Prozesssimulation der einzelnen Laborversuche systematisch ausgewertet und im Detail diskutiert.

4.3.1 Versuch 1 - Maissilage und Rindergülle

Der erste Laborversuch beschreibt die kontinuierliche Vergärung von Maissilage und Rindergülle [447]. Die Zulaufcharakterisierung erfolgt auf Basis der vorhandenen Substratanalysen, Tabelle C.2. In Anlehnung an die vorliegende Datenbasis der verwendeten Maissilage werden die unterschiedlichen Chargen an Rindergülle hinsichtlich repräsentativer Mittelwerte bei geringer Abweichung der Einzelwerte in zwei Klassen (A und B) zusammengefasst. Fehlende Informationen zur Konzentration an flüchtigen Fettsäuren oder des Ammoniumstickstoffgehalts werden durch substratspezifische Literaturwerte von Weissbach [719] und Schlattmann [609] ergänzt, Tabelle 3.4.
Ausgehend vom stark vereinfachten ADM1-R4 wird die Modellstruktur schrittweise bis zum vollständigen ADM1 erweitert; zusätzlich werden die implementierten Modellvarianten der stöchiometrischen Modellgrundlage von Angelidaki et al. ausgewertet.

ADM1-R4 und Substratmodell

Zur Prozesssimulation des ADM1-R4 oder Substratmodells werden die nährstoffspezifischen Hydrolysekonstanten erster Ordnung auf Basis des erweiterten Simplexverfahrens anhand der quadratischen oder absoluten Modellabweichung (RMSE oder MAE) innerhalb realitätsnaher Grenzen identifiziert. Die Sterberate ($k_{dec} = 0,02\,d^{-1}$) sowie weitere Konstanten zur Berechnung der Phasenübergangsprozesse sind durch die jeweiligen Standardwerte in Tabelle B.7 oder B.10 eindeutig definiert.
Unter Berücksichtigung zufälliger Startwerte (*multi-start strategy* für n = 100) der variablen Modellparameter ist bei einer gleichzeitigen Identifikation der Reaktionskonstanten erster Ordnung das globale Minimum der vorliegenden Zielfunktionen und Modellvarianten nur für Hydrolysekonstanten der Fettfraktion an der unteren Parametergrenze von $k_{li} = 0,001\,d^{-1}$ garantiert, Tabelle 4.7. Entsprechend niedrige Reaktionskonstanten sind sowohl im Allgemeinen (Abbildung 4.6) als auch im Speziellen für die konkrete Substratmischung aus Maissilage und Rindergülle [382, 609, 775, 738] unüblich, sodass für eine realitätsnahe Abbildung der individuellen Substrateigenschaften und Versuchsdaten in diesem Fall mit dem Standardwert des ADM1 zu rechnen ist. Die erneute Parameteridentifikation bei fester Reaktionskonstante der Fettfraktion ($k_{li} = 0,1\,d^{-1}$) führt dabei nur zur einer geringfügigen Verschlechterung der einzelnen Zielfunktionswerte, Tabelle 4.7.

Tabelle 4.7: Versuch 1 – Identifizierte Parameter des ADM1-R4 und Substratmodells [a,b]

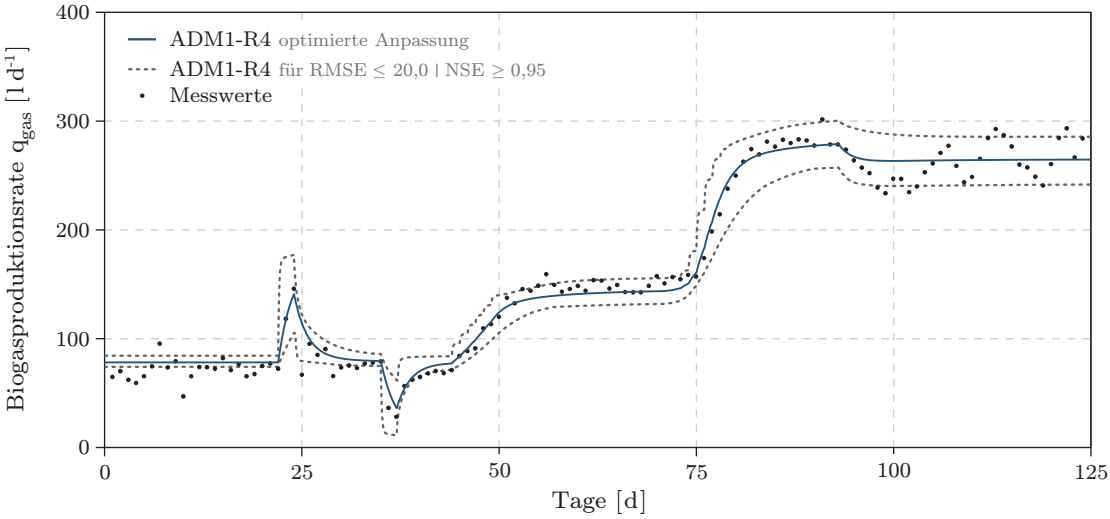
	ADM1-R4				Substratmodell			
	k_{ch} [d^{-1}]	k_{pr} [d^{-1}]	k_{li} [d^{-1}]	J_{opt} [$l\,d^{-1}$]	k_{ch} [d^{-1}]	k_{pr} [d^{-1}]	k_{li} [d^{-1}]	J_{opt} [$l\,d^{-1}$]
RMSE	0,558	0,093	0,001	12,5433	0,509	0,268	0,001	12,3970
MAE	0,434	0,121	0,001	9,3199	0,454	0,329	0,001	9,0178
▸ **RMSE**	0,589	0,041	0,100	12,8894	0,582	0,073	0,100	12,7911
MAE	0,538	0,045	0,100	9,8264	0,536	0,080	0,100	9,6349

[a] Optimierte Reaktionskonstanten erster Ordnung auf Basis des erweiterten Simplexverfahrens (Kapitel 3.2.4) bei festen Standardwerten der verbleibenden Modellparameter gemäß Tabelle B.7 und B.10.

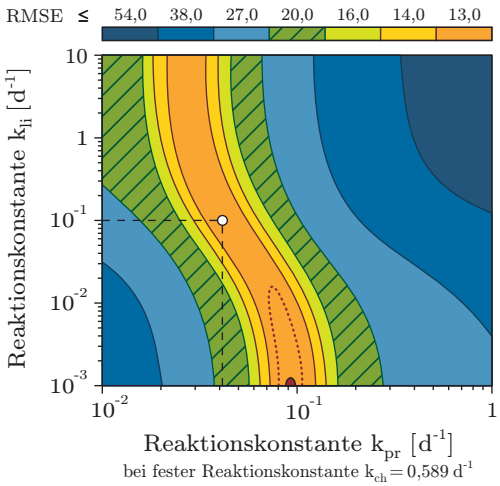
[b] Parameterwerte an den Grenzen der implementierten Wertebereiche sind rot dargestellt. Feste Standardwerte des ADM1 für mesophile Betriebstemperaturen nach Batstone et al. [42] sind grün gekennzeichnet.

Die Unterschiede der identifizierten Parameterwerte zwischen den ausgewerteten Modellvarianten sind vergleichsweise gering. Dabei wird im Substratmodell das niedrige Biogasbildungspotential der Proteine durch leicht erhöhte Hydrolysekonstanten k_{pr} ausgeglichen. Gemäß der minimierten Zielfunktionswerte ist mit dem Substratmodell zudem eine geringfügig bessere Modellanpassung an die experimentellen Versuchsdaten zu erreichen.

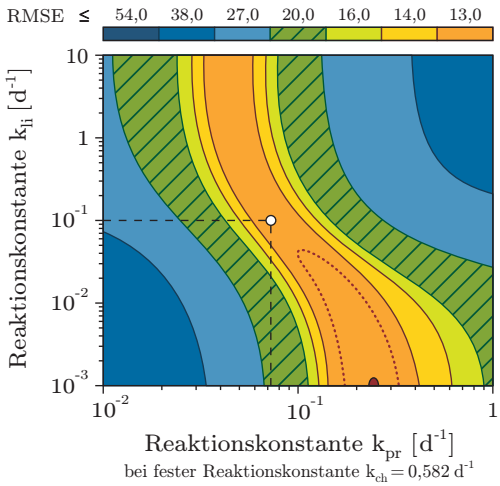
Auch die optimierten Simulationsergebnisse der Biogasproduktionsrate bestätigen, dass eine Anpassung der Reaktionskonstanten der Kohlenhydrat- und Proteinfraktion (▸ RMSE in Tabelle 4.7) für eine realitätsnahe Simulation (NSE $= 0,98$) ausreichend ist, Abbildung 4.10a. Grundsätzlich ist Maissilage durch niedrige Konzentrationen an fermentierbaren Proteinen und Fetten gekennzeichnet (kleiner 15 % der FoTS); die effektiven Nährstoffkonzentrationen von Rindergülle sind durch den geringen TS-Gehalt und die niedrigen Fermentationsquotienten ebenfalls gering, sodass vorwiegend die Reaktionskonstante der Kohlenhydratfraktion für die eigentliche Modellanpassung verantwortlich ist. Entsprechend ergeben sich im ADM1-R4 und Substratmodell bei festen Abbaubedingungen der Kohlenhydrate ($k_{ch} = 0,589$ bzw. $0,582\,d^{-1}$) für die nährstoffspezifischen Hydrolysekonstanten der Protein- und Fettfraktion zahlreiche Abhängigkeiten, welche eine eindeutige Identifikation der beiden Modellparameter erschweren, Abbildung 4.10b und 4.10c. Die zuvor identifizierte Parameterkombination (○ in Abbildung 4.10b und 4.10c) resultiert dabei bereits in sehr niedrigen Zielfunktionswerten; das globale Optimum der Zielfunktion ist jedoch weiterhin lediglich für die niedrigen Grenzwerte der Reaktionskonstante der Fettfraktion (● in Abbildung 4.10b und 4.10c) gewährleistet.



(a) Optimierte Anpassung und Vertrauensbereich der simulierten Biogasproduktionsrate (ADM1-R4)



(b) Zielfunktionswerte (RMSE ▷ q_{gas}) in Abhängigkeit von den Modellparametern des ADM1-R4



(c) Zielfunktionswerte (RMSE ▷ q_{gas}) in Abhängigkeit von den Modellparametern des Substratmodells

Abbildung 4.10: Versuch 1 – Simulationsergebnisse des ADM1-R4 und Substratmodells

Die funktionalen Abhängigkeiten bei der Parameteridentifikation lassen sich dabei als Vertrauensbereich in den Simulationsergebnissen der Biogasproduktionsrate darstellen, Abbildung 4.10a. Das Ergebnis zeigt dabei beispielhaft, dass – unter Berücksichtigung möglicher Messunsicherheiten – auch für zahlreiche Kombinationen der einzelnen Modellparameter (in Abbildung 4.10b und 4.10c) weiterhin realitätsnahe Simulationsergebnisse (NSE $\geq 0,95$) garantiert sind.
Zur Simulation der Vergärung typischer Energiepflanzen und Wirtschaftsdünger sind vielfältige Desintegrations- und Hydrolysekonstanten veröffentlicht worden, Anhang E.1 bis E.4 und E.13. Die identifizierten Reaktionskonstanten der Kohlenhydratfraktion sind dabei mit den publizierten Modellparametern von Lübken et al. [385] oder Biernacki et al. [61] zu vergleichen. So sind bei der kontinuierlichen Vergärung einer Futtermittelmischung (TMR) und Rindergülle nach Lübken et al. ein etwas niedrigerer Parameterwert ($k_{ch} = 0,31\,d^{-1}$) als im vorliegenden Laborversuch ($k_{ch} \approx 0,58\,d^{-1}$) ermittelt worden. Die Untersuchungsergebnisse bei der diskontinuierlichen Monovergärung von Maissilage nach Biernacki et al. sind durch eine geringfügig schnellere Reaktionskonstante ($k_{ch} = 0,69\,d^{-1}$) gekennzeichnet.[8] Für die Hydrolysekonstante der Proteine sind keine vergleichbaren Parameterwerte bei der Kofermentation von Maissilage und Rindergülle bekannt; die einschlägigen Untersuchungen von Lübken et al. [385] und Biernacki et al. [61] weisen wesentlich schnellere Reaktionskonstanten zwischen 0,25 und 0,31 d^{-1} aus. Vergleichbare Hydrolysekonstanten ($k_{pr} < 0,1\,d^{-1}$) zur vorliegenden Modellauswertung wurden lediglich bei der kontinuierlichen Monovergärung von Rindergülle und Rinderdung ($k_{pr} = 0,025\,d^{-1}$) nach Pons et al. [539] oder bei der Klärschlammvergärung ($k_{pr} = 0,01$ bis $0,1\,d^{-1}$) nach O'Rourke [517] identifiziert. Der Standardwert der Fettfraktion ($k_{li} = 0,1\,d^{-1}$) entspricht dem approximierten Mittel bei der Vergärung vielfältiger Substrate (Abbildung 4.6) und ist damit ebenfalls geringfügig niedriger als die publizierten Parameterwerte von Lübken et al. ($k_{li} = 0,31\,d^{-1}$) oder Biernacki et al. ($k_{li} = 0,12\,d^{-1}$).
Da eine direkte Analyse der fermentierbaren Nährstoffanteile in komplexen Gärmedien bis heute nicht möglich ist, lassen sich die konkreten Abbaubedingungen der einzelnen Nährstoffe anhand der drei Reaktionskonstanten erster Ordnung nicht eindeutig und unabhängig von einander bestimmen. Die numerische Parameteridentifikation erfolgt mithilfe mathematischer Optimierungsalgorithmen auf Basis der Gasproduktionsrate und spiegelt nicht zwangsläufig die biochemischen Substrateigenschaften und Abbaubedingungen im Fermenter wider.

ADM1-R3

Auf Basis der Parameteridentifikation und Simulation des ADM1-R4 lässt sich die Modellstruktur zur Berechnung weiterer Zwischenprodukte und Prozessindikatoren anhand der Bilanzgleichungen des ADM1-R3 systematisch erweitern. Grundsätzlich wird in den komplexeren Modellvarianten ab dem ADM1-R3 die simulierte Gasproduktion durch die zusätzlichen Dissoziationsreaktionen und den Phasenübergang von Kohlenstoffdioxid beeinflusst. In Abhängigkeit vom pH-Wert verschiebt sich das Dissoziationsgleichgewicht dabei mitunter erheblich in Richtung Hydrogencarbonat, sodass sich die effektive Kohlenstoffdioxidkonzentration in der Fest-Flüssig- bzw. Gasphase sowie die produzierte Gasmenge entsprechend verringert. Um im Vergleich zum stark vereinfachten ADM1-R4 dabei weiterhin vergleichbare Simulationsergebnisse der Biogasproduktionsrate zu gewährleisten, ist eine Anpassung ausgewählter Fermentationsquotienten notwendig. Entsprechend wird der fermentierbare Anteil der Kohlenhydratfraktion von der verwendeten Rindergülle exemplarisch über den gesamten Versuchszeitraum von 44 auf 69 % der Rohkohlenhydrate manuell erhöht, Tabelle D.1.

[8] Auf Basis des ursprünglichen ADM1 berücksichtigen Lübken et al. [385] und Biernacki et al. [61] eine zusätzliche Desintegrationskonstante von $k_{dis} = 0,50$ und $0,77\,d^{-1}$. Zudem wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf eine detaillierte Auswertung der individuellen Prozessbedingungen und der grundsätzlichen Vergleichbarkeit kontinuierlicher und diskontinuierlicher Laborversuche verzichtet. Ein ausführlicher Vergleich mit den vorhandenen Literaturquellen ist aufgrund der unterschiedlichen Modellansätze und Prozessbedingungen somit nur bedingt möglich bzw. sinnvoll.

Die Parametrierung der zusätzlichen Prozessphase erfolgt durch die beiden Wachstumsparameter der acetoklastischen Methanbildner ($\mu_{m,ac}$ und $K_{S,ac}$). Die Reaktionskonstanten erster Ordnung sind mit den optimierten Parameterwerten des ADM1-R4 identisch; für alle weiteren Modellparameter ist mit den Standardwerten des ADM1-R3 in Tabelle B.6 zu rechnen. Die numerische Parameteridentifikation der maximalen Wachstumsrate und der Halbsättigungskonstante erfolgt hinsichtlich bestmöglicher Simulationsergebnisse für die Summe der Einzelsäuren aus der Gaschromatographie (FOS_{GC}) als auch für die praxisnahe Kenngröße über die direkte Titration nach Kapp (FOS_{Kapp}), Tabelle 4.8. Zusätzlich wird die Parameteroptimierung für unterschiedliche Zielfunktionen (RMSE und MAE) und feste Standardwerte der Halbsättigungskonstante ausgewertet.

Tabelle 4.8: Versuch 1 – Identifizierte Parameter des ADM1-R3 [a,b]

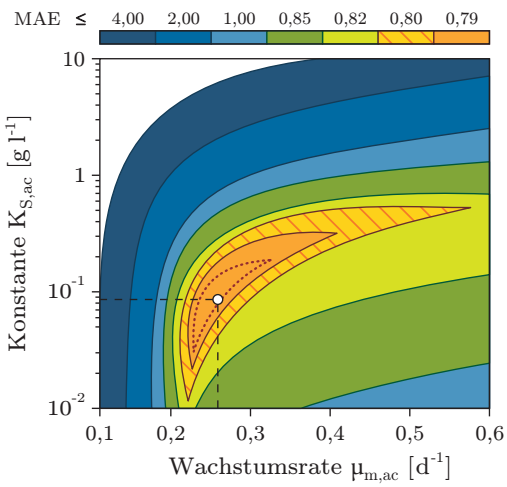
	ADM1-R3					
	FOS_{GC}			FOS_{Kapp}		
	$\mu_{m,ac}$ [d^{-1}]	$K_{S,ac}$ [$g\,l^{-1}$]	J_{opt} [$g\,l^{-1}$]	$\mu_{m,ac}$ [d^{-1}]	$K_{S,ac}$ [$g\,l^{-1}$]	J_{opt} [$g\,l^{-1}$]
RMSE	0,267	0,650	1,4196	0,219	0,959	1,5365
▸ **MAE**	0,251	0,086	0,7719	0,308	1,199	0,9665
RMSE	0,203	0,140	1,4600	0,172	0,140	1,5784
MAE	0,274	0,140	0,7748	0,182	0,140	1,1397

[a] Optimierte Wachstumsparameter auf Basis des erweiterten Simplexverfahrens bei optimierten Reaktionskonstanten (k_{ch}, k_{pr} und k_{li} für ▸ RMSE in Tabelle 4.7) sowie festen Standardwerten der verbleibenden Modellparameter gemäß Tabelle B.6.

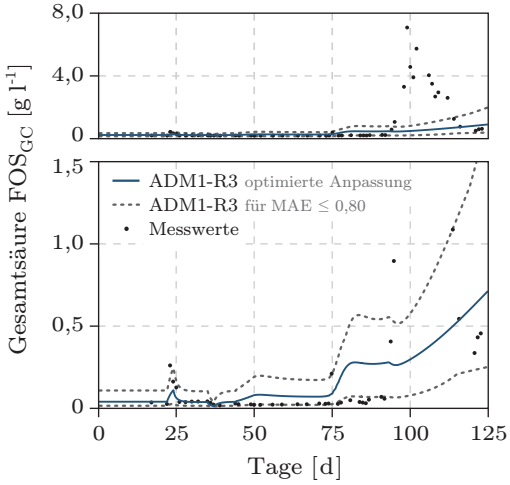
[b] Feste Standardwerte des ADM1 für mesophile Betriebstemperaturen nach Batstone et al. [42] sind grün gekennzeichnet.

Die gemessene Gesamtsäurekonzentration ist durch einen großen Konzentrationsbereich gekennzeichnet; der erhebliche Anstieg (ab Tag 94) kann dabei nicht vollständig durch das ADM1-R3 beschrieben werden, Abbildung 4.11b. Die mögliche Prozessstörung lässt sich vermutlich auf die schwankenden Substratqualitäten der verwendeten Rindergülle zurückführen [447]. Da jedoch die abiotischen Substrateigenschaften der unterschiedlichen Chargen an Rindergülle (Tabelle C.2) keine erheblichen bzw. messbaren Unregelmäßigkeiten aufweisen, lässt sich ein direkter Zusammenhang auf Basis der vorhanden Datenbasis nicht nachweisen oder durch die entwickelten Modellvarianten abbilden. Dabei werden die starken Abweichungen zwischen den gemessenen und simulierten Säureverläufen bei der quadratischen Modellabweichung (RMSE) potenziert. Für eine bestmögliche Modellanpassung auf Basis der kleinsten Fehlerquadrate wird somit insbesondere der Abstand zu den Extremwerten verringert, sodass die entsprechenden Simulationsergebnisse für die übrigen Versuchstage in einem zu hohen Konzentrationsniveau der simulierten Gesamtsäure resultieren; realitätsnahe Simulationsergebnisse sind lediglich für den absoluten Modellfehler (MAE) garantiert, Tabelle 4.8.[9]
Um mögliche Ungenauigkeiten bei der Messwerterfassung und den Einfluss der Prozessstörung zu berücksichtigen, lassen sich auch hier die Simulationsergebnisse für vielfältige Kombinationen der variablen Wachstumsparameter im nahen Umfeld der optimierten Parameterwerte ○ auswerten, Abbildung 4.11a. Der daraus resultierende Vertrauensbereich (MAE $\leq 0,8$ bzw. eNSE $\geq 0,32$) zeigt dabei deutlich, dass insbesondere die niedrigen Säurekonzentrationen zum Versuchsbeginn durch eine alternative Parameterwahl (bei schnelleren Wachstumsraten) wesentlich besser durch das ADM1-R3 abgebildet werden können, Abbildung 4.11b.

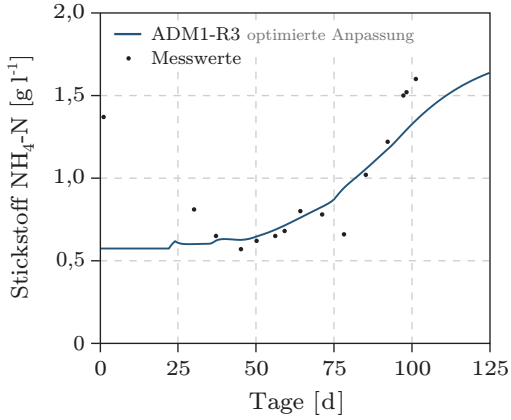
[9] Eine detaillierte und vergleichende Auswertung zur Aussagekraft und Anwendbarkeit der unterschiedlichen Zielfunktionen ist im Kapitel 4.4.1 für alle drei Laborversuche zusammenfassend dargestellt.



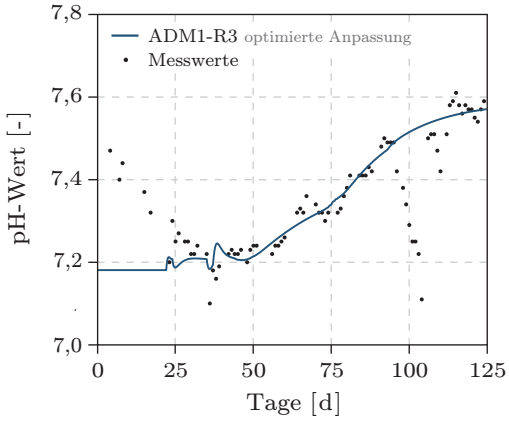
(a) Zielfunktionswerte (MAE ▷ FOS_{GC}) in Abhängigkeit von den Modellparametern des ADM1-R3



(b) Optimierte Anpassung und Vertrauensbereich der simulierten Gesamtsäurekonzentration (ADM1-R3)



(c) Optimierte Anpassung der simulierten Ammoniumstickstoffkonzentration NH_4-N (ADM1-R3)



(d) Optimierte Anpassung des simulierten pH-Werts (ADM1-R3)

Abbildung 4.11: Versuch 1 – Simulationsergebnisse des ADM1-R3

Grundsätzlich ist eine exakte Definition konkreter Vertrauensbereiche der unbekannten Modellparameter ohne belastbare Informationen über die effektiven Messunsicherheiten von der Probenahme und -vorbereitung bis zur eigentlichen Analyse nicht möglich [158]. Unter Berücksichtigung der jeweiligen Zielstellung und den damit verbundenen Anforderungen an die Genauigkeit einer Modellrechnung lassen sich anhand der implementierten Methoden lediglich qualitative Bereiche definieren. Zusätzlich werden mögliche Wertebereiche durch den nichtlinearen Parametereinfluss zusätzlich eingeschränkt, sodass mitunter nur ausgewählte Kombinationen innerhalb der resultierenden Parametergrenzen gültig sind. Entsprechend wird auf eine explizite Darstellung fester Parametergrenzen im Rahmen der vorliegenden Arbeit verzichtet.

Der tendenzielle Verlauf der Ammoniumstickstoffkonzentration wird auf Basis der publizierten Substrateigenschaften von Maissilage ($S_{IN} = 0,764\,g\,l^{-1}$) nach Schlattmann [609] und dem Analysenergebnis der verwendeten Rindergülle ($S_{IN} = 1,710\,g\,l^{-1}$) berechnet, Abbildung 4.11c. Auch der pH-Wert kann nach entsprechender Anpassung der Kationenkonzentration für die verwendeten Substrate ($S_{cat^+} = 0,15\,g\,l^{-1}$) realitätsnah simuliert werden, Abbildung 4.11d. Innerhalb der zuvor definierten Zielfunktions- und Parameterbereiche (▨ in Abbildung 4.11a) wird der Verlauf der Ammoniumstickstoffkonzentration oder des pH-Werts nur geringfügig von den konkreten Wachstumsbedingungen der acetoklastischen Methanbildner beeinflusst, sodass der effektive Vertrauensbereich für diese beiden Kenngrößen nicht gesondert dargestellt wird.

Ein direkter Vergleich der identifizierten MONOD-Parameter mit den Untersuchungsergebnissen ausgewählter Literaturquellen ist aufgrund der abweichenden Prozessbedingungen, Modellstrukturen und Substrateigenschaften (einschließlich Inokulum) sowie der daraus resultierenden individuellen Biozönose der einzelnen Versuche nicht zweckmäßig. Gemäß der umfassenden Literaturauswertung in Kapitel 4.2 befinden sich die optimierten Parameterwerte ($\mu_{m,ac} = 0,251\,d^{-1}$ und $K_{S,ac} = 0,086\,g\,l^{-1}$ für FOS_{GC}) im typischen Wertebereich der beiden Modellparameter (IQR in Abbildung 4.7 und 4.8) und lassen sich somit empirisch bestätigen. Eine direkte Validierung der konkreten Wachstumsbedingungen ist ohne zusätzliche Informationen zur mikrobiellen Biomassekonzentration der einzelnen Spezies nicht eindeutig möglich [501, 285, 159].
Im Vergleich zum ADM1-R4 lassen sich durch die zusätzliche Prozessphase der acetoklastischen Methanogenese weitere Zustandsgrößen und Prozessindikatoren abbilden, sodass das ADM1-R3 als sinnvolle Erweiterung für die Simulation der Gesamtsäurekonzentration oder des pH-Werts im großtechnischen Anlagenbetrieb einzusetzen ist. Dabei lassen sich in den dynamischen Prozessmodellen nur die Effekte und Abhängigkeiten simulieren, welche sich auch in den konkreten Eigenschaften der vorhandenen Substratanalysen im Modelleingang widerspiegeln.

ADM1-R2 und DBFZ-Modell

Im ADM1-R2 oder DBFZ-Modell lassen sich die charakteristischen Verläufe der einzelnen Fettsäuren differenziert abbilden. Dabei stehen insgesamt acht MONOD-Parameter zur individuellen Modellanpassung zur Verfügung. Die numerische Parameteroptimierung erfolgt für unterschiedliche Zielfunktionen (RMSE und MAE) hinsichtlich einer möglichst geringen Abweichung zwischen simulierten und gemessenen Zustandsgrößen; zusätzlich wird die maximale Wachstumsrate sowohl bei festen Standardwerten als auch bei variablen Parameterwerten der Halbsättigungskonstante identifiziert, Tabelle 4.9. Die Prozessstörung in der zweiten Versuchshälfte sowie die daraus resultierenden Extremwerte zeigen sich auch in den Messwerten der einzelnen Säureverläufe, sodass auch hier nur für den absoluten Modellfehler (MAE) realitätsnahe Simulationsergebnisse zu erwarten sind.

Tabelle 4.9: Versuch 1 – Identifizierte Parameter des ADM1-R2 und DBFZ-Modells [a,b]

	$\mu_{m,va}$ [d^{-1}]	$K_{S,va}$ [$g\,l^{-1}$]	J_{opt} [$g\,l^{-1}$]	$\mu_{m,bu}$ [d^{-1}]	$K_{S,bu}$ [$g\,l^{-1}$]	J_{opt} [$g\,l^{-1}$]	$\mu_{m,pro}$ [d^{-1}]	$K_{S,pro}$ [$g\,l^{-1}$]	J_{opt} [$g\,l^{-1}$]	$\mu_{m,ac}$ [d^{-1}]	$K_{S,ac}$ [$g\,l^{-1}$]	J_{opt} [$g\,l^{-1}$]
ADM1-R2												
RMSE	0,307	0,106	0,1241	10,00	5,907	0,1270	3,904	10,00	0,3937	0,307	0,648	1,1056
▸ **MAE**	9,999	0,021	0,0572	6,482	0,042	0,0645	9,965	1,017	0,2045	0,251	0,075	0,5416
RMSE	0,292	0,098	0,1241	0,312	0,110	0,1279	0,130	0,066	0,4143	0,221	0,140	1,1443
MAE	10,00	0,098	0,0575	10,00	0,110	0,0646	0,778	0,066	0,2045	0,282	0,140	0,5460
DBFZ-Modell												
RMSE	0,170	0,001	0,1026	9,773	6,014	0,1249	4,813	9,998	0,3854	0,456	0,541	1,1272
▸ **MAE**	3,144	0,044	0,0571	0,497	0,013	0,0644	7,554	0,725	0,2042	0,380	0,060	0,5545
RMSE	0,298	0,098	0,1163	0,339	0,110	0,1273	0,192	0,066	0,4144	0,340	0,140	1,1505
MAE	6,812	0,098	0,0571	3,644	0,110	0,0644	0,758	0,066	0,2043	0,458	0,140	0,5603

[a] Optimierte Wachstumsparameter auf Basis des erweiterten Simplexverfahrens (Kapitel 3.2.4) bei optimierten Reaktionskonstanten (k_{ch}, k_{pr} und k_{li} für ▸ RMSE in Tabelle 4.7) sowie festen Standardwerten der verbleibenden Modellparameter gemäß Tabelle B.5 bzw. B.9.

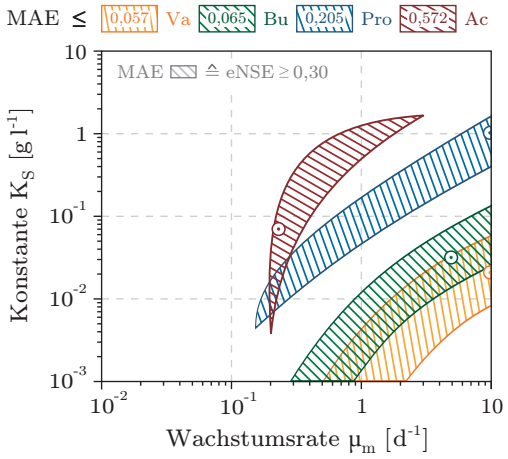
[b] Parameterwerte an den Grenzen der implementierten Wertebereiche sind rot dargestellt. Feste Standardwerte des ADM1 für mesophile Betriebstemperaturen nach BATSTONE et al. [42] sind grün gekennzeichnet.

Die geringen Konzentrationen an Valerian-, Butter- und Propionsäure (Abbildung 4.12c bis 4.12e) führen bei der Parameteridentifikation zu hohen Umsatzraten und schnellen Wachstumsgeschwindigkeiten der beteiligten Spezies. Entsprechend befinden sich die optimierten Parameter dabei an den Grenzen der zuvor definierten Wertebereiche, Tabelle 4.9. Auch für feste Standardwerte der Halbsättigungskonstante sind lediglich beim Propionsäureabbau aussagekräftige Parameterwerte im typischen Wertebereich der Literaturauswertung (siehe Abbildung 4.7) zu erwarten. Die identifizierten Wachstumsparameter der acetoklastischen Methanbildner sind für alle Optimierungs- und Modellvarianten durch plausible Parameterwerte gekennzeichnet. Dabei wird der Verlauf der Summenkonzentration an Einzelsäuren maßgeblich durch die Essigsäure bestimmt, sodass die resultierenden Parameterwerte ($\mu_{m,ac}$ und $K_{S,ac}$) im ADM1-R2 mit den Ergebnissen des ADM1-R3 (FOS_{GC} in Tabelle 4.8) zu vergleichen sind.
Die entsprechenden Simulationsergebnisse zeigen, dass die grundsätzlichen Konzentrationsniveaus und Trends der gemessenen Säureverläufe durch das ADM1-R2 abgebildet werden können, Abbildung 4.12c bis 4.12f. Die niedrigen Konzentrationsbereiche von Valerian-, Butter- und Propionsäure sind durch eine entsprechend starke Streuung der Messwerte gekennzeichnet, welche eine eindeutige Simulation der jeweiligen Zwischenprodukte erschweren. Die Prozessstörung sowie die entsprechend hohen Säurekonzentrationen (ab Tag 93) lassen sich auch anhand dieser Modellvariante nicht im Detail nachvollziehen. Der Verlauf der Ammoniumstickstoffkonzentration oder des pH-Werts entspricht den Simulationsergebnissen des ADM1-R3, Abbildung 4.11c und 4.11d.
Unter Berücksichtigung der Zielfunktionswerte lassen sich für die einzelnen Wachstumsparameter der modellierten Spezies mögliche Vertrauensbereiche (eNSE $\geq 0,30$) definieren, Abbildung 4.12a und 4.12b. Dabei sind für vielfältige Kombinationen der maximalen Wachstumsrate und spezifischen Halbsättigungskonstante ähnliche Konzentrationsverläufe der einzelnen Säuren garantiert, Abbildung 4.12c bis 4.12f. In Anlehnung an die Auswertung des ADM1-R3 zeigt sich auch hier, dass innerhalb der Vertrauensbereiche eine besseren Modellanpassung (bei schnelleren Wachstumsraten) an das niedrige Konzentrationsniveau in der ersten Versuchshälfte zu erwarten ist. Das grundsätzliche Zielfunktionsverhalten ist für beide Modellvarianten identisch, Abbildung 4.12a und 4.12b. Im Vergleich zum ADM1-R2 ist im DBFZ-Modell der resultierende Parameterbereich beim Essigsäureabbau durch tendenziell schnellere Wachstumsraten gekennzeichnet.[10]

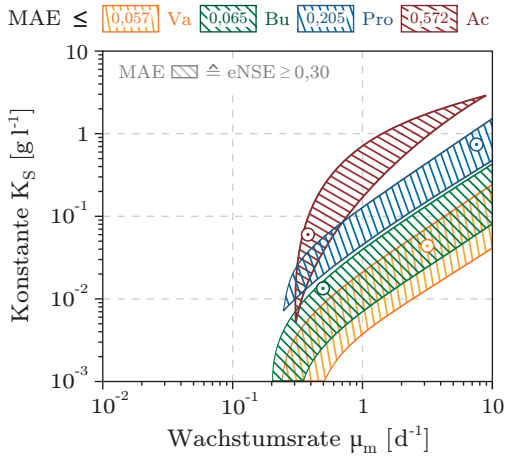
ADM1-R1 und Angelidaki-Modell

Die Simulation des ADM1-R1 erfolgt auf Basis der zuvor optimierten Reaktionskonstanten und Wachstumsparameter (Tabelle 4.7 und 4.9). Durch die strukturellen Unterschiede und zusätzlichen Inhibierungsfunktionen ist für das Angelidaki-Modell eine erneute Identifikation der charakteristischen Monod-Parameter erforderlich. Entsprechend der vorherigen Modellanpassung erfolgt die numerische Parameteroptimierung der maximalen Wachstumsrate dabei sowohl für variable als auch für feste Parameter- bzw. Standardwerte der Halbsättigungskonstante, Tabelle 4.10.
Für die Parametrierung der Acidogenese ergeben sich im ADM1-R1 nun mitunter großer Wertebereiche, welche eine eindeutige Identifikation der unbekannten Wachstumsparameter erschweren. In Abbildung 4.13 ist der mögliche Wertebereiche der einzelnen Modellparameter bei identischem Säureabbau im Vergleich zum ADM1-R2 dargestellt; zusätzlich ist der sinnvolle Parameterbereich als Schnittmenge aus dem möglichen Wertebereich und den typischen Parametergrenzen der Literaturauswertung (Tabelle 3.6 in Kapitel 3.2.2) definiert.

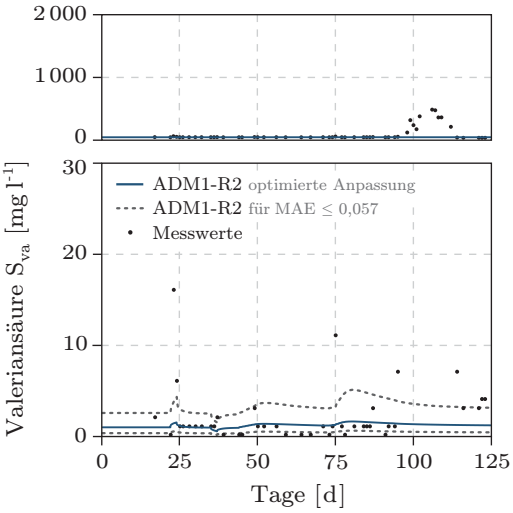
[10] Dieser Effekt lässt sich durch den hohen und konstanten pH-Wert des DBFZ-Modells erklären. In Abhängigkeit vom effektiven Dissoziationsgleichgewicht des Ammoniumstickstoffs wird somit eine höhere Ammoniakkonzentration bzw. -inhibierung berechnet, sodass für realitätsnahe Simulationsergebnisse entsprechend schnellere Wachstumsraten der acetoklastischen Methanbildner identifiziert werden, siehe Kapitel 4.4.3.



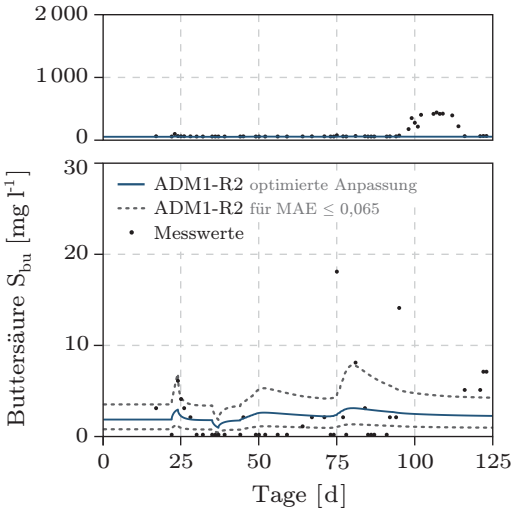
(a) Zielfunktionswerte (MAE ▷ VFA) und Vertrauensbereiche der Modellparameter des ADM1-R2



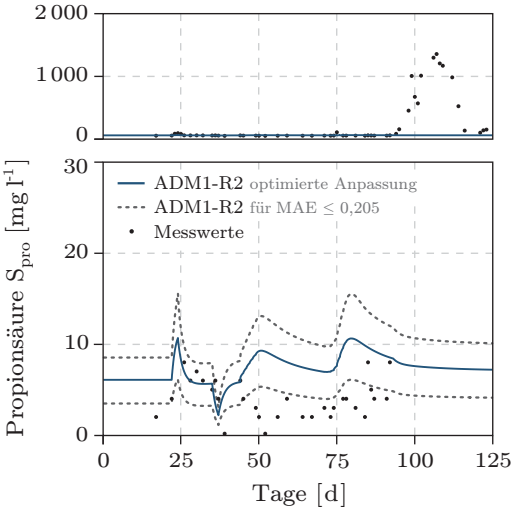
(b) Zielfunktionswerte (MAE ▷ VFA) und Vertrauensbereiche der Modellparameter des DBFZ-Modells



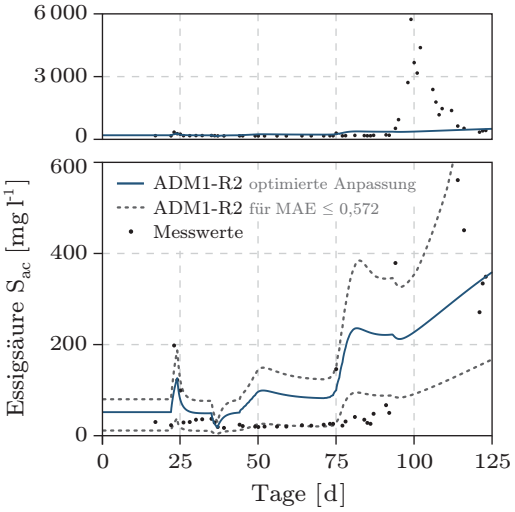
(c) Optimierte Anpassung und Vertrauensbereich der simulierten Valeriansäurekonzentration (ADM1-R2)



(d) Optimierte Anpassung und Vertrauensbereich der simulierten Buttersäurekonzentration (ADM1-R2)



(e) Optimierte Anpassung und Vertrauensbereich der simulierten Propionsäurekonzentration (ADM1-R2)



(f) Optimierte Anpassung und Vertrauensbereich der simulierten Essigsäurekonzentration (ADM1-R2)

Abbildung 4.12: Versuch 1 – Simulationsergebnisse des ADM1-R2 und DBFZ-Modells

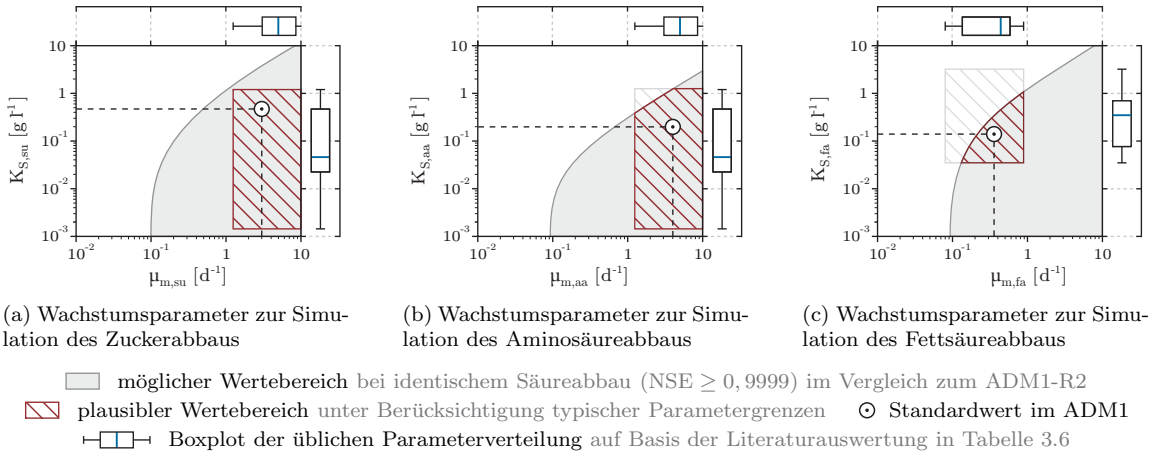
Tabelle 4.10: Versuch 1 – Identifizierte Parameter des ANGELIDAKI-Modells

	ANGELIDAKI-Modell											
	$\mu_{m,va}$ [d^{-1}]	$K_{S,va}$ [$g\,l^{-1}$]	J_{opt} [$g\,l^{-1}$]	$\mu_{m,bu}$ [d^{-1}]	$K_{S,bu}$ [$g\,l^{-1}$]	J_{opt} [$g\,l^{-1}$]	$\mu_{m,pro}$ [d^{-1}]	$K_{S,pro}$ [$g\,l^{-1}$]	J_{opt} [$g\,l^{-1}$]	$\mu_{m,ac}$ [d^{-1}]	$K_{S,ac}$ [$g\,l^{-1}$]	J_{opt} [$g\,l^{-1}$]
RMSE	0,122	0,005	0,1041	10,00	7,396	0,1254	4,209	10,00	0,3873	0,368	0,736	1,0962
▸ **MAE**	0,210	0,002	0,0571	0,211	0,004	0,0644	9,865	0,978	0,2042	0,298	0,084	0,5378
RMSE	0,226	0,098	0,1177	0,259	0,110	0,1266	0,148	0,066	0,4093	0,255	0,140	1,1424
MAE	6,391	0,098	0,0571	3,838	0,110	0,0644	0,736	0,066	0,2043	0,330	0,140	0,5402

[a] Optimierte Wachstumsparameter auf Basis des erweiterten Simplexverfahrens (Kapitel 3.2.4) bei optimierten Reaktionskonstanten (k_{ch}, k_{pr} und k_{li} für ▸ RMSE in Tabelle 4.7) sowie festen Standardwerten der verbleibenden Modellparameter gemäß Tabelle B.8.

[b] Parameterwerte an den Grenzen der implementierten Wertebereiche sind rot dargestellt. Feste Standardwerte des ADM1 für mesophile Betriebstemperaturen nach BATSTONE et al. [42] sind grün gekennzeichnet.

Für den Zucker- und Aminosäureabbau sind fast im gesamten Wertebereich der ausgewerteten Literaturdaten unveränderte Simulationsergebnisse der messbaren Zustandsgrößen und Prozessindikatoren zu erwarten, Abbildung 4.13a und 4.13b. Lediglich die Wachstumsparameter beim Abbau von langkettigen Fettsäuren werden durch die zusätzlichen Abhängigkeiten der erweiterten Modellstruktur erheblich eingeschränkt, Abbildung 4.13c. Im Vergleich zum ADM1-R2 sind bei festen Standardwerten ⊙ für alle Modellparameter der Acetogenese weiterhin identische Simulationsergebnisse des ADM1-R1 garantiert.[11] Im ANGELIDAKI-Modell wird der potentielle Einfluss der Acetogenese – einschließlich der Inhibierung langkettiger Fettsäuren – durch die erneute Identifikation der MONOD-Parameter ausgeglichen, sodass auch im ANGELIDAKI-Modell für die typischen Standardwerte weiterhin bestmögliche Simulationsergebnisse gewährleistet sind.



(a) Wachstumsparameter zur Simulation des Zuckerabbaus

(b) Wachstumsparameter zur Simulation des Aminosäureabbaus

(c) Wachstumsparameter zur Simulation des Fettsäureabbaus

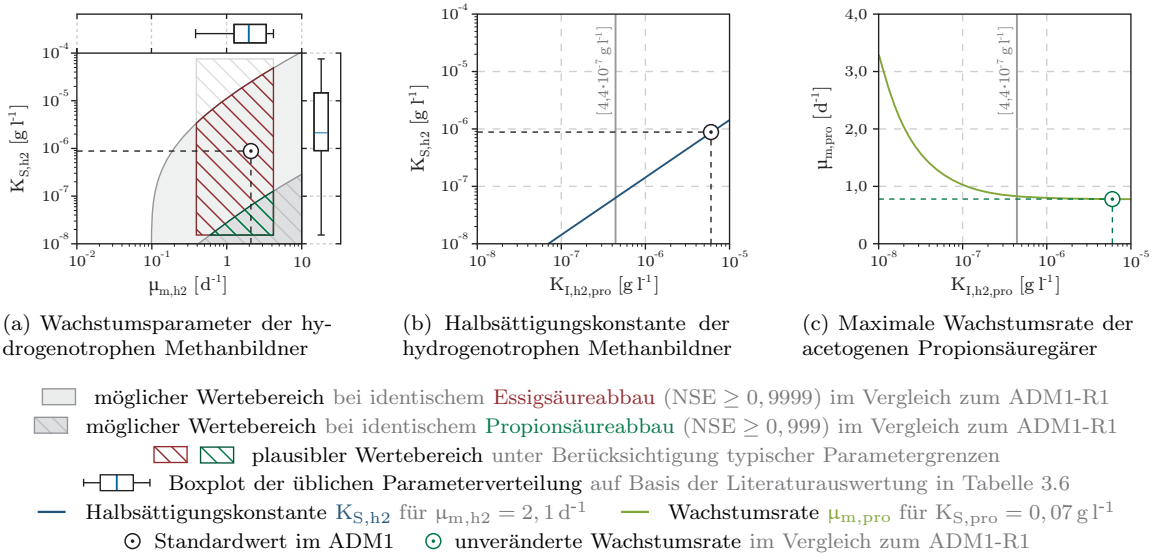
Abbildung 4.13: Versuch 1 – Wertebereiche zur Parametrierung der Acidogenese im ADM1-R1

Durch den großen Wertebereich der möglichen Wachstumsparameter definiert die Acidogenese offensichtlich nicht die geschwindigkeitslimitierende Prozessphase im anaeroben Abbauprozess des ersten Laborversuchs. Da zudem keine Messdaten für eine eindeutige und belastbare Simulation der charakteristischen Zwischenprodukte der Acidogenese vorliegen, sind für eine praxisnahe Prozesssimulation die entsprechenden Standardwerte des ADM1-R1 (Tabelle B.4) zu verwenden; ein Validierung der zusätzlichen Zustandsgrößen ist jedoch nicht möglich.

[11] Grundsätzlich kann das Simulationsergebnis im ADM1-R1 durch die zusätzlichen Prozessschritte der Acidogenese auch weiter verbessert werden, sodass für identische Berechnungsergebnisse des ADM1-R2 nicht zwangsläufig auch die bestmögliche Modellanpassung realisiert wird. Für die vorliegenden Versuchsdaten ist jedoch außerhalb der möglichen Wertebereiche (Abbildung 4.13) mit einer Verschlechterung der Zielfunktionswerte und den daraus resultierenden Simulationsergebnissen zu rechnen.

ADM1

Auch für das vollständige ADM1 lässt sich die mögliche Parametrierung der erweiterten Modellstruktur auf Basis der zuvor identifizierten Modellparameter im Detail diskutieren. Durch die effektive Wasserstoffkonzentration in der Flüssigphase und die daraus resultierende Wasserstoffhemmung sind bei der Parameteranpassung dabei zusätzliche Abhängigkeiten zu beachten, Abbildung 4.14



(a) Wachstumsparameter der hydrogenotrophen Methanbildner

(b) Halbsättigungskonstante der hydrogenotrophen Methanbildner

(c) Maximale Wachstumsrate der acetogenen Propionsäuregärer

Abbildung 4.14: Versuch 1 – Vergleich unterschiedlicher Möglichkeiten zur Parametrierung des ADM1

So lassen sich die möglichen Wertebereiche der Wachstumsparameter der hydrogenotrophen Methanbildner ($\mu_{m,h2}$ und $K_{S,h2}$) hinsichtlich bestmöglicher Simulationsergebnisse der einzelnen Zustandsgrößen grafisch auswerten, Abbildung 4.14a. Dabei ist im Vergleich zum ADM1-R1 oder ADM1-R2 ein identischer Essigsäureabbau sowohl für den typischen Standardwert des ADM1 ⊙ als auch für vielfältige Parameterkombinationen innerhalb sinnvoller Parametergrenzen der beiden MONOD-Parameter garantiert. Die zusätzlichen Inhibierungsfunktionen führen beim Abbau der übrigen kurz- und langkettigen Fettsäuren schon bei geringen Wasserstoffkonzentrationen ($S_{h2} < 10^{-7}\,g\,l^{-1}$) zu einer wirksamen Wachstumshemmung der betroffenen Mikroorganismen. Somit ist ein ungehemmter Propionsäureabbau nur in einem kleinen Randbereich bei schnellen Wachstumsraten und hoher Substrataffinität der typischen Literaturdaten gewährleistet. Um entsprechend auch im vollständigen ADM1 für die einzelnen Zwischenprodukte vergleichbare Simulationsergebnisse zu ermöglichen, sind entweder die MONOD-Parameter der hydrogenotrophen Methanbildner oder die Wachstumsbedingungen (einschließlich Inhibierungskonstanten) der von der Wasserstoffhemmung betroffenen Mikroorganismengruppen der Acido- und Acetogenese zu optimieren.

So lässt sich beispielsweise die Halbsättigungskonstante der hydrogenotrophen Methanbildner hinsichtlich einer realitätsnahen Abbildung der Propionsäurekonzentration senken, Abbildung 4.14b. Auch eine Erhöhung der maximalen Wachstumsrate der acetogenen Bakterien verringert den inhibierenden Einfluss der Wasserstoffhemmung, Abbildung 4.14c. Bei unveränderten Wachstumsparametern und typischen Standardwerten ist für ein optimiertes Simulationsergebnis der Propionsäurekonzentration mit einer entsprechend höheren Inhibierungskonstante ($K_{I,h2,pro} = 6,0 \cdot 10^{-6}\,g\,l^{-1}$) zu rechnen.

Da jedoch keine konkreten Messdaten zur Konzentration an gelöstem Wasserstoff oder der beteiligten bzw. gehemmten Mikroorganismen vorliegen, ist eine eindeutige Identifikation der entsprechenden Modellparameter im vollständigen ADM1 nicht möglich. Um dabei weiterhin bestmögliche

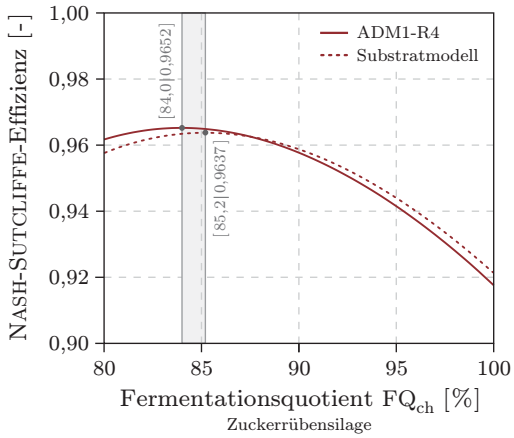
und identische Abbaubedingungen zu den vereinfachten Modellvarianten zu gewährleisten, wird für den abschließenden Modell- und Methodenvergleich in Kapitel 4.4 die Halbsättigungskonstante der hydrogenotrophen Methanbildner auf $K_{S,h2} = 6,2 \cdot 10^{-8}\,g\,l^{-1}$ angepasst.

4.3.2 Versuch 2 – Maissilage, Zuckerrübensilage und Roggenkorn

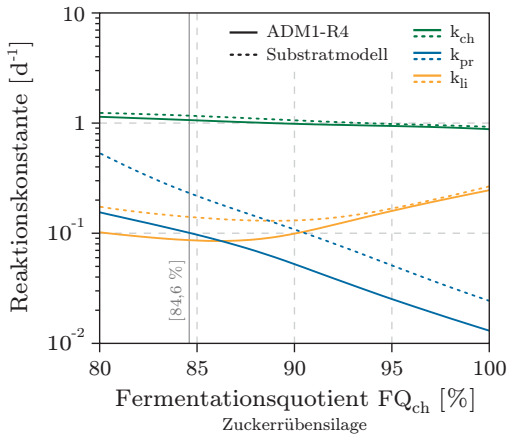
Im zweiten Versuch wird die kontinuierliche Vergärung von typischen Energiepflanzen im Labormaßstab erprobt [661]. Den Schwerpunkt der Untersuchungen bildet dabei ein Substratwechsel zwischen Mais- und Rübensilage sowie Roggenkorn gemäß Abbildung 3.6. Auf Basis der konkreten Substrateigenschaften in Tabelle C.3 stehen für die verwendete Mais- und Rübensilage dabei zwei Futtermittelanalysen zur Verfügung, welche in jeweils einem Mittelwert zusammengefasst werden; die eingesetzten Getreidekörner sind bereits durch die vorhandene Einzelanalyse eindeutig charakterisiert. Für den Ammoniumstickstoffgehalt der unterschiedlichen Substrate liegen keine Messwerte vor, sodass dieser im Rahmen der Parameteranpassung (ADM1-R3) hinsichtlich optimaler Simulationsergebnisse der Ammoniumstickstoffkonzentration im Gärmedium gemäß Tabelle 3.4 geschätzt wird.
Entsprechend der vorherigen Auswertung des ersten Laborversuchs wird beginnend mit dem stark reduzierten ADM1-R4 oder Substratmodell die Modellstruktur kontinuierlich bis zum vollständigen ADM1 oder Angelidaki-Modell erweitert; die Ergebnisse der numerischen Parameteridentifikation und Simulation werden im Folgenden im Detail diskutiert.

ADM1-R4 und Substratmodell

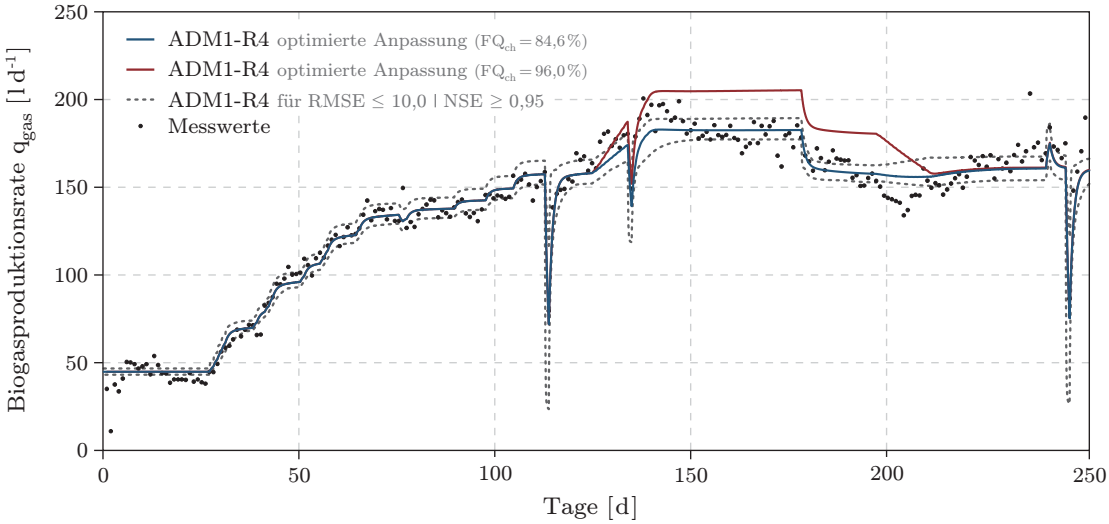
Für eine aussagekräftige Modellrechnung der vereinfachten Modellvarianten sind die unbekannten Reaktionskonstanten (k_{ch}, k_{pr} und k_{li}) anhand der quadratischen und absoluten Modellabweichung hinsichtlich realitätsnaher Simulationsergebnisse der Biogasproduktionsrate zu identifizieren. Alle weiteren Modellparameter und Konstanten sind durch die Standardwerte der jeweiligen Modellvariante in Tabelle B.7 und B.10 eindeutig bestimmt.
Während der Parameteroptimierung wird deutlich, dass bei der Kovergärung von Rübensilage und Roggenkorn (Tag 140 bis 211) in der Versuchsmitte – im Vergleich zur Monovergärung von Maissilage zum Versuchsbeginn bzw. -ende – eine zu hohe Biogasproduktionsrate berechnet wird, Abbildung 4.15c. Dieser Effekt lässt sich dabei auch nur geringfügig durch eine individuelle Wahl der kinetischen Modellparameter ausgleichen, sodass auf Basis der vorliegenden Substratanalysen und wissenschaftlichen Berechnungsgrundlage von Weissbach [707] der Gehalt an fermentierbaren Nährstoffanteilen anzupassen ist. Exemplarisch wird somit der hohe Fermentationsquotient für die Kohlenhydratfraktion der Rübensilage ($FQ_{ch} = 96,3\,\%$) als unbekannter Modellparameter definiert und gleichzeitig mit den drei Reaktionskonstanten erster Ordnung identifiziert. Unter Berücksichtigung der spezifischen Modellstöchiometrie ist die optimale Modellanpassung für das ADM1 bei 84,0 % ($NSE = 0,97$) und für das Substratmodell bei 85,2 % ($NSE = 0,96$) der Rohkohlenhydrate garantiert, Abbildung 4.15a. Für eine einheitliche Berechnungsgrundlage wird der Mittelwert aus den beiden Optima ($FQ_{ch} = 84,6\,\%$) für die weitere Prozesssimulation verwendet.
Grundsätzlich ist bei der Simulation von durchschnittlichen Tageswerten in gewissen Grenzen eine direkte Trennung zwischen unbekannten Fermentationsquotienten und Reaktionskonstanten nicht eindeutig möglich. So sind die optimierten Hydrolysekonstanten mitunter erheblich von der Wahl der fermentierbaren Nährstoffanteile abhängig, Abbildung 4.15b. Im nahen Umfeld der einzelnen Parameterwerte sind zudem identische Simulationsergebnisse für vielfältige Kombination der beiden Parametertypen zu erwarten. Entsprechend wird eine unabhängige und präzise Bestimmung der fermentierbaren Substratbestandteile vorausgesetzt, um eine plausible und belastbare Identifikation der kinetischen Modellparameter zu gewährleisten.



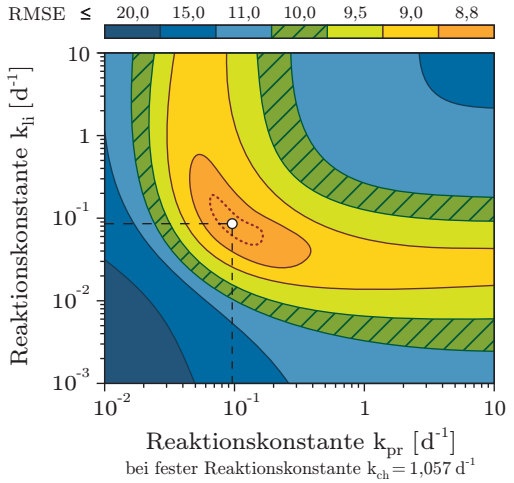
(a) Nash-Sutcliffe-Effizienz in Abhängigkeit vom Fermentationsquotienten FQ_{ch} (Zuckerrübe)



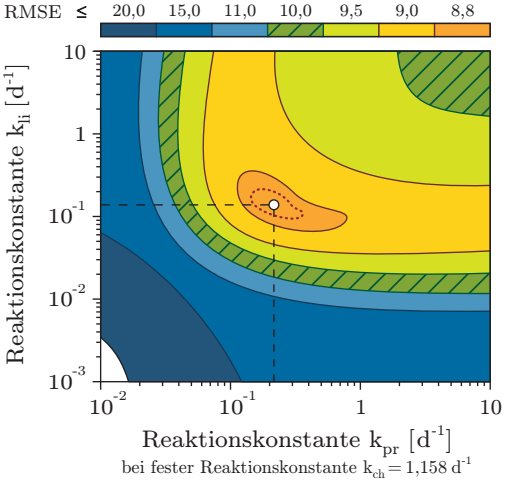
(b) Optimierte Reaktionskonstanten in Abhängigkeit vom Fermentationsquotienten FQ_{ch} (Zuckerrübe)



(c) Optimierte Anpassung und Vertrauensbereich der simulierten Biogasproduktionsrate (ADM1-R4)



(d) Zielfunktionswerte (RMSE ▷ q_{gas}) in Abhängigkeit von den Modellparametern des ADM1-R4



(e) Zielfunktionswerte (RMSE ▷ q_{gas}) in Abhängigkeit von den Modellparametern des Substratmodells

Abbildung 4.15: Versuch 2 – Simulationsergebnisse des ADM1-R4 und Substratmodells

Die erneute Parameteridentifikation bestätigt, dass bei angepasstem Modelleingang eine realitätsnahe und detaillierte Simulation der Biogasproduktionsrate (NSE = 0,96) durch das ADM1-R4 möglich ist, Abbildung 4.15c. Auf Basis vielfältiger Startwerte (*multi-start strategy* für n = 100) ist für beide Modellvarianten das globale Optimum der variablen Hydrolyskonstanten innerhalb der üblichen Wertebereiche und Parametergrenzen garantiert, Tabelle 4.11. Dabei sind für die beiden Zielfunktions- und Modellvarianten auch im zweiten Laborversuch keine erheblichen Unterschiede in den identifizierten Modellparametern zu erwarten. Durch das niedrige Biogasbildungspotential der Proteine (und Kohlenhydrate) ist im Substratmodell tendenziell mit leicht schnelleren Reaktionskonstanten erster Ordnung zu rechnen. Entsprechend der resultierenden Zielfunktionswerte ist mit dem ADM1-R4 dennoch eine geringfügig bessere Anpassung an die gemessene Biogasproduktionsrate möglich.

Tabelle 4.11: Versuch 2 – Identifizierte Parameter des ADM1-R4 und Substratmodells [a]

	ADM1-R4				**Substratmodell**			
	k_{ch} [d^{-1}]	k_{pr} [d^{-1}]	k_{li} [d^{-1}]	J_{opt} [$l\,d^{-1}$]	k_{ch} [d^{-1}]	k_{pr} [d^{-1}]	k_{li} [d^{-1}]	J_{opt} [$l\,d^{-1}$]
▸ **RMSE**	1,057	0,096	0,086	8,5181	1,158	0,216	0,139	8,6638
MAE	0,918	0,089	0,091	6,3724	1,052	0,207	0,145	6,4528

[a] Optimierte Reaktionskonstanten erster Ordnung auf Basis des erweiterten Simplexverfahrens (Kapitel 3.2.4) bei festen Standardwerten der verbleibenden Modellparameter gemäß Tabelle B.7 und B.10.

Die verwendeten Substrate sind weiterhin durch einen hohen Anteil an fermentierbaren Kohlenhydraten gekennzeichnet; der leicht erhöhte Proteingehalt der Roggenkörner ist aufgrund der geringen Fütterungsmengen (trotz hoher TS-Gehalte) zu vernachlässigen, Tabelle 3.4. Somit erfolgt die Parameteranpassung zur Simulation der Biogasproduktionsrate hauptsächlich über die Reaktionskonstante der Kohlenhydratfraktion. Für die Protein- und Fettfraktion lässt sich die Parametrierung der entsprechenden Hydrolysekonstante bei konstanten Abbaubedingungen der fermentierbaren Kohlenhydrate ($k_{ch} = 1,057$ bzw. $1,158\,d^{-1}$) grafisch darstellen und auswerten, Abbildung 4.15a und 4.15b. Das globale Optimum der numerischen Parameteridentifikation ○ wird durch das resultierende Zielfunktionsverhalten eindeutig bestätigt. Dabei ergeben sich in Abhängigkeit von dem konkreten Zielfunktionsbereich mitunter zahlreiche Parameterkombinationen, welche eine eindeutige Identifikation der beiden Modellparameter erschweren. Unter Berücksichtigung von möglichen Messunsicherheiten sind somit auch für zahlreiche Kombinationen der beiden Hydrolysekonstanten realitätsnahe Simulationsergebnisse (RMSE $\leq 10,0\,g\,l^{-1}$ bzw. NSE $\geq 0,95$) zu erwarten, Abbildung 4.15c. Ein eindeutige Identifikation der einzelnen Reaktionskonstanten ist ohne belastbare und präzise Informationen zur Konzentration an fermentierbaren Nährstoffen im Gärmedium nicht möglich.

Die kinetischen Kenngrößen bei der Monovergärung von Maissilage wurden in unterschiedlichen Veröffentlichungen anhand der Simulation und Modellanpassung des vollständigen ADM1 ausgewertet und diskutiert; für die Kovergärung von Rübensilage und Roggenkorn sind keine entsprechenden Untersuchungen zur Prozesssimulation oder Parameteridentifikation bekannt, Anhang E. Dabei wird die direkte Vergleichbarkeit mit den vorliegenden Ergebnissen durch die unterschiedlichen Modellstrukturen und den Einfluss der zusätzlichen Desintegrationskonstante k_{dis} der einschlägigen Veröffentlichungen zusätzlich erschwert. So ist in den Literaturquellen dabei mitunter eine Anpassung der Desintegrationskonstante (bei schnellen Hydrolysegeschwindigkeiten für $k_{hyd} = 10\,d^{-1}$) ausreichend, um die Biogasproduktionsrate realitätsnah abzubilden. Die entsprechenden Parameterwerte der Desintegrationsphase lassen sich für diesen Modellierungsansatz lediglich mit dem gesamten Wertebereich der vorliegenden Hydrolysekonstanten vergleichen.

Grundsätzlich werden die identifizierten Reaktionskonstanten für den Abbau der fermentierbaren Kohlenhydratfraktion ($k_{ch} = 0,92$ bis $1,158\,d^{-1}$) nicht eindeutig anhand vergleichbarer Untersuchungen aus der Literatur bestätigt. So wird bei der Monovergärung von Maissilage vielmehr ein niedriger Wertebereich zwischen 0,18 und 0,77 ermittelt.[12] Dabei ist bei Monovergärung von Energiepflanzen – insbesondere bei Rübensilage und Roggenkorn [449, 450] – mit hohen Umsatzraten zu rechnen, sodass die identifizierten und leicht erhöhten Reaktionskonstanten der Kohlenhydratfraktion für das verwendete Substratgemisch dennoch als plausibel einzuschätzen sind.
Für die niedrigen Reaktionskonstanten beim Abbau der fermentierbaren Proteine im ADM1-R4 ($k_{pr} = 0,089$ bis $0,096\,d^{-1}$) wurden ebenfalls keine vergleichbaren Parameterwerte bei der Vergärung von Energiepflanzen veröffentlicht; so belegen die Untersuchungen von Biernacki et al. oder Lübken bei der Monovergärung von Maissilage tendenziell schnellere Reaktionskonstanten zwischen $0,2446$ und $0,3\,d^{-1}$ [61, 382]. Dabei ist auf Basis des zuvor definierten Vertrauensbereichs eine plausiblere Parametrierung bei einer schnelleren Reaktionskonstante für die Hydrolyse der fermentierbaren Proteine grundsätzlich möglich, 4.15d. Die vorliegenden Reaktionskonstanten der Proteine im Substratmodell sind tendenziell mit den entsprechenden Parameterwerten von Biernacki et al. ($k_{pr} = 0,2246\,d^{-1}$) identisch.
Der identifizierte Parameterbereich der Fettfraktion ($k_{li} = 0,086$ bis $0,145\,d^{-1}$) der beiden Modellvarianten entspricht im Mittel dem Standardwert des ADM1 ($k_{li} = 0,1\,d^{-1}$) und ist damit ebenfalls mit dem publizierten Parameterwert von Biernacki et al. ($k_{li} = 0,1216\,d^{-1}$) zu vergleichen.

ADM1-R3

Die erweiterte Modellstruktur des ADM1-R3 ermöglicht die Simulation zusätzlicher Zustandsgrößen und Prozessindikatoren. Durch die implementierten Dissoziations- und Phasenübergangsprozesse der komplexeren Modellvarianten ab dem ADM-R4 ist dabei auch im zweiten Laborversuch eine manuelle Anpassung einzelner Fermentationsquotienten notwendig. Um weiterhin eine realitätsnahe Simulation der Biogasproduktionsrate zur gewährleisten, wird somit der fermentierbare Anteile der Kohlenhydratfraktion von Maissilage ($FQ_{ch} = 85\,\%$) und Rübensilage ($FQ_{ch} = 86\,\%$) hinsichtlich identischer Simulationsergebnisse im Vergleich zum ADM-R4 angepasst.
Die Simulation und Parameteridentifikation des ADM1-R3 erfolgt auf Basis der zuvor identifizierten Hydrolysekonstanten des ADM1-R4 sowie der unbekannten und variablen Wachstumsparameter der acetoklastischen Methanbildner; alle weiteren Modellparameter sind durch die jeweiligen Standardwerte des ADM1-R3 eindeutig definiert. Die numerische Optimierung wird dabei sowohl für die Summenkonzentration der Einzelsäuren aus der Gaschromatographie als auch für die praxisnahe Titration nach Kapp für unterschiedliche Zielfunktionen und Parameterkombinationen ausgewertet, Tabelle 4.12.
Bei gemeinsamer Identifikation der maximalen Wachstumsrate und Halbsättigungskonstante befinden sich die optimierten Modellparameter überwiegend an den oberen Grenzwerten der implementierten Parameterbereiche. Dabei werden die identifizierten Wachstumsraten unter Verwendung fester Standardwerte der Halbsättigungskonstante ($K_{S,ac} = 0,14\,g\,l^{-1}$) bei geringfügig schlechteren Zielfunktionswerten wieder in plausible Wertebereiche gerückt. Auch in der grafischen Auswertung der Fehlerfunktion ist deutlich ersichtlich, dass für alternative Parameterkombinationen im nahen Umfeld des globalen Minimums ○ weiterhin optimale Zielfunktionswerte gewährleistet sind.

[12] So identifizieren Biernacki et al. [61] bei der diskontinuierlichen Vergärung von Maissilage eine Hydrolysekonstante erster Ordnung von $k_{ch} = 0,6865\,d^{-1}$ (für $k_{dis} = 0,7705\,d^{-1}$). Lübken [382] unterscheidet zur kontinuierlichen Prozesssimulation zwischen schnell ($k_{ch} = 0,70\,d^{-1}$) und langsam ($k_{ch} = 0,18\,d^{-1}$) abbaubaren Kohlenhydraten (für $k_{dis} = 0,50\,d^{-1}$). Unter Vernachlässigung der Hydrolysegeschwindigkeit ($k_{hyd} = 10\,d^{-1}$) ermittelt Schlattmann [609] bei der kontinuierlichen Monovergärung von Maissilage eine Desintegrationskonstante von $k_{dis} = 0,70\,d^{-1}$.

Tabelle 4.12: Versuch 2 – Identifizierte Parameter des ADM1-R3 [a,b]

	ADM1-R3					
	FOS_{GC}			FOS_{KAPP}		
	$\mu_{m,ac}$ [d^{-1}]	$K_{S,ac}$ [$g\,l^{-1}$]	J_{opt} [$g\,l^{-1}$]	$\mu_{m,ac}$ [d^{-1}]	$K_{S,ac}$ [$g\,l^{-1}$]	J_{opt} [$g\,l^{-1}$]
RMSE	5,160	10,00	0,2599	0,678	10,00	1,1703
▸ **MAE**	1,253	1,339	0,1219	0,634	10,00	1,0438
RMSE	0,308	0,140	0,2953	0,211	0,140	2,1733
MAE	0,320	0,140	0,1384	0,223	0,140	2,0779

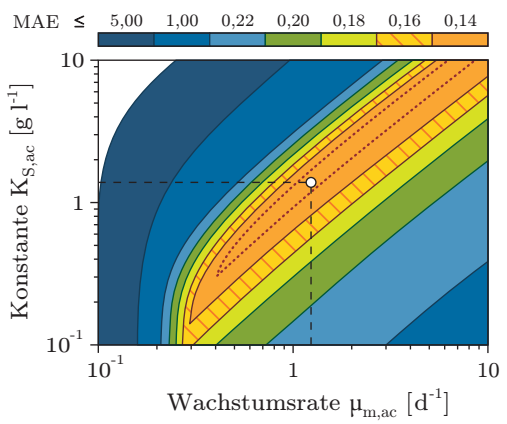
[a] Optimierte Wachstumsparameter auf Basis des erweiterten Simplexverfahrens bei optimierten Reaktionskonstanten (k_{ch}, k_{pr} und k_{li} für ▸ RMSE in Tabelle 4.11) sowie festen Standardwerten der verbleibenden Modellparameter gemäß Tabelle B.6.

[b] Parameterwerte an den Grenzen der implementierten Wertebereiche sind rot dargestellt. Feste Standardwerte des ADM1 für mesophile Betriebstemperaturen nach Batstone et al. [42] sind grün gekennzeichnet.

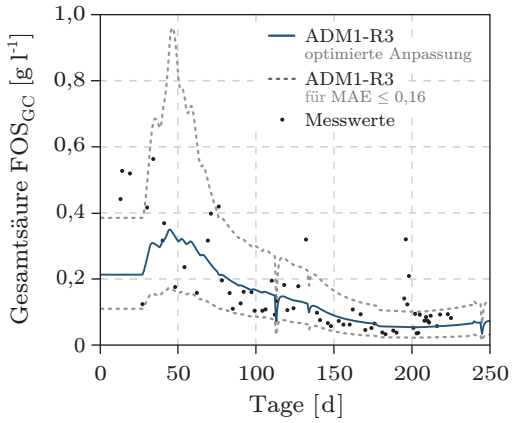
Die resultierenden Simulationsergebnisse bestätigen eine realitätsnahe Berechnung (eNSE $\geq 0,33$) der Gesamtsäurekonzentration FOS_{GC}. In Abhängigkeit von den Zielfunktionswerten lassen sich auch hier konkrete Vertrauensbereiche für die variablen Modellparameter definieren. Unter Berücksichtigung vielfältiger Parameterkombinationen (▨ in Abbildung 4.16a) können somit mögliche Unsicherheiten bei der Probenahme und analytischen Messwerterfassung in den Simulationsergebnissen berücksichtigt werden. Insbesondere die hohen Konzentrationen zum Versuchsbeginn lassen sich beispielsweise durch eine alternative Parameterwahl (bei langsameren Wachstumsraten) besser darstellen. Grundsätzlich sind dabei die Parameterkombinationen zu bevorzugen, welche sich innerhalb bzw. im nahen Umfeld der empirischen Parameterbereiche – für $\mu_{m,ac} = 0,1$ bis $0,91\,d^{-1}$ und $K_{S,ac} = 0,003$ bis $1,750\,g\,l^{-1}$ – der vorliegenden Literaturauswertung in Tabelle 3.6 befinden. Eine eindeutige Validierung der konkreten Wachstumsbedingung ist ohne zusätzliche Messewerte zur mikrobiellen Biomassekonzentration der beteiligten Spezies jedoch nicht möglich [501, 285, 159].

Für die Anwendung des ADM1-R3 werden neben dem Gehalt an fermentierbaren Nährstoffen oder flüchtigen Substratbestandteilen auch Angaben zur Ammoniumstickstoffkonzentration der einzelnen Substrate benötigt. Die fehlenden Kenngrößen zur Substratcharakterisierung werden im Rahmen der Modellanpassung für Maissilage ($S_{IN} = 1,583\,g\,l^{-1}$) sowie Rübensilagen und Roggenkorn ($S_{IN} = 1,378\,g\,l^{-1}$) durch den Abgleich mit experimentellen Messdaten (NH_4-N im Gärmedium) ermittelt. Somit lässt sich der qualitative Verlauf der Ammoniumstickstoffkonzentration nach entsprechender Anpassung der Zulaufcharakterisierung durch das ADM1-R3 simulieren, Abbildung 4.16c. Um dabei eine ausreichende Stickstoffversorgung der mikrobiellen Gemeinschaft zu gewährleisten und keinen Stickstoffmangel (siehe Tag 200) zu provozieren, wird in Abhängigkeit von der Substratkonzentration zum Versuchsbeginn eine entsprechend höhere Startkonzentration, als in den experimentellen Messdaten, berechnet.

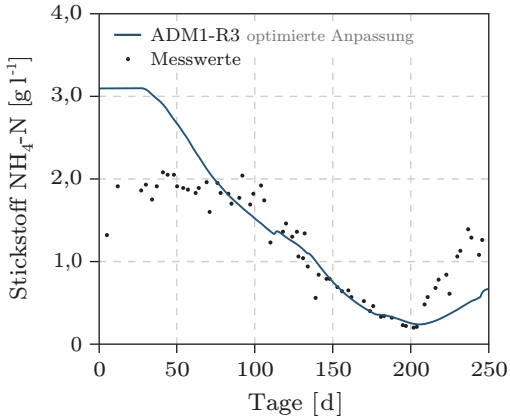
Grundsätzlich sind die identifizierten, substratspezifischen Ammoniumstickstoffkonzentrationen zwischen 1,378 und 1,583 $g\,l^{-1}$ mit den durchschnittlichen Messwerten von 1,605 $g\,l^{-1}$ einer typischen Futtermittelmischung (TMR) nach Schlattmann [609] zu vergleichen. Dabei ist insbesondere Maissilage üblicherweise durch niedrige Ammoniumstickstoffkonzentrationen zwischen 0,630 [737] und 0,764 $g\,l^{-1}$ [609] gekennzeichnet. Eine abschließende Bewertung ist ohne zusätzliche Information zur individuellen Qualität der verwendeten Substrate sowie der grundsätzlichen Vergleichbarkeit der unterschiedlichen analytischen Methoden zur Bestimmung der Ammoniumstickstoffkonzentration in festen oder flüssigen Substraten bzw. Gärmedien nicht möglich.



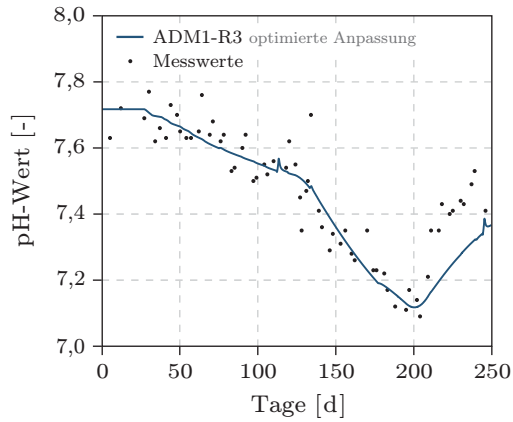
(a) Zielfunktionswerte (MAE ▷ FOS_{GC}) in Abhängigkeit von den Modellparametern des ADM1-R3



(b) Optimierte Anpassung und Vertrauensbereich der simulierten Gesamtsäurekonzentration (ADM1-R3)



(c) Optimierte Anpassung der simulierten Ammoniumstickstoffkonzentration NH_4-N (ADM1-R3)



(d) Optimierte Anpassung des simulierten pH-Werts (ADM1-R3)

Abbildung 4.16: Versuch 2 – Simulationsergebnisse des ADM1-R3

Der pH-Wertverlauf lässt sich nach manueller Anpassung der substratspezifischen Kationenkonzentration von Maissilage ($S_{cat^+} = 0,15\,g\,l^{-1}$), Rindergülle und Roggenkorn ($S_{cat^+} = 0,07\,g\,l^{-1}$) detailliert berechnen. Grundsätzlich wird das Simulationsergebnis der Ammoniumstickstoffkonzentration und des pH-Werts nur geringfügig vom zuvor definierten Vertrauensbereich der kinetischen Modellparameter beeinflusst, sodass auf eine explizite Darstellung der nur leicht abweichenden Simulationsergebnisse verzichtet wird.

ADM1-R2 und DBFZ-Modell

Das ADM1-R2 und DBFZ-Modell ermöglichen die detaillierte Abbildung charakteristischer Zwischenprodukte der Acetogenese. Für bestmögliche Simulationsergebnisse der einzelnen Gärsäuren sind die acht unbekannten Wachstumsparameter der beteiligten Mikroorganismen für unterschiedliche Zielfunktionsvarianten und Parameterkombination zu identifizieren, Tabelle 4.13. Durch die starke Streuung und einzelne Extremwerte der gemessenen Säurekonzentrationen sind dabei weiterhin nur für den absoluten Modellfehler (MAE) belastbare Simulationsergebnisse zu erwarten.
Bei gemeinsamer Identifikation der beiden Monod-Parameter (μ_m und K_S) befinden sich die optimierten Parameterkombinationen der beiden Modellvarianten häufig an den Grenzen der implementierten bzw. plausiblen Parameterbereiche. So führen insbesondere die geringen Konzentrationen an Valerian- und Buttersäure (Abbildung 4.17c und 4.17d) zu hohen Umsatzraten und schnellen Wachstumsgeschwindigkeiten der beteiligten Spezies. Auch für feste Standardwerte der Halbsättigungskon-

stante sind bei erneuter Identifikation lediglich für den Propion- und Essigsäureabbau belastbare Parameterwerte im typischen Wertebereich der Literaturauswertung (Abbildung 4.7) garantiert. Da auch im zweiten Laborversuch das dynamische Verhalten der Gesamtsäurekonzentration (Abbildung 4.16b) maßgeblich durch den Konzentrationsverlauf der Essigsäure bestimmt wird, sind die identifizierten Wachstumsparameter der acetoklastischen Methanbildner im ADM1-R2 und ADM1-R3 (FOS_{GC}) tendenziell identisch.

Tabelle 4.13: Versuch 2 – Identifizierte Parameter des ADM1-R2 und DBFZ-Modells [a,b]

	$\mu_{m,va}$ [d^{-1}]	$K_{S,va}$ [$g\,l^{-1}$]	J_{opt} [$g\,l^{-1}$]	$\mu_{m,bu}$ [d^{-1}]	$K_{S,bu}$ [$g\,l^{-1}$]	J_{opt} [$g\,l^{-1}$]	$\mu_{m,pro}$ [d^{-1}]	$K_{S,pro}$ [$g\,l^{-1}$]	J_{opt} [$g\,l^{-1}$]	$\mu_{m,ac}$ [d^{-1}]	$K_{S,ac}$ [$g\,l^{-1}$]	J_{opt} [$g\,l^{-1}$]
ADM1-R2												
RMSE	10,00	0,376	0,0063	10,00	0,205	0,0039	8,284	10,00	0,0998	3,173	4,995	0,2468
▸ **MAE**	9,999	0,177	0,0034	6,757	0,063	0,0025	0,114	0,027	0,0439	9,995	8,836	0,0977
RMSE	2,701	0,098	0,0063	5,441	0,110	0,0039	0,099	0,066	0,0999	0,317	0,140	2,2666
MAE	5,612	0,098	0,0034	10,00	0,110	0,0025	0,221	0,066	0,0439	0,336	0,140	0,1063
DBFZ-Modell												
RMSE	4,704	0,385	0,0063	9,989	0,539	0,0040	0,068	0,018	0,0996	0,748	10,00	0,2617
▸ **MAE**	1,406	0,072	0,0033	9,966	0,348	0,0025	0,065	0,005	0,0423	9,094	6,534	0,1018
RMSE	1,249	0,098	0,0063	2,082	0,110	0,0040	0,108	0,066	0,0996	0,510	0,140	0,2658
MAE	1,899	0,098	0,0033	3,168	0,110	0,0025	0,248	0,066	0,0427	0,720	0,140	0,1031

[a] Optimierte Wachstumsparameter auf Basis des erweiterten Simplexverfahrens (Kapitel 3.2.4) bei optimierten Reaktionskonstanten (k_{ch}, k_{pr} und k_{li} für ▸ RMSE in Tabelle 4.11) sowie festen Standardwerten der verbleibenden Modellparameter gemäß Tabelle B.5 bzw. B.9.

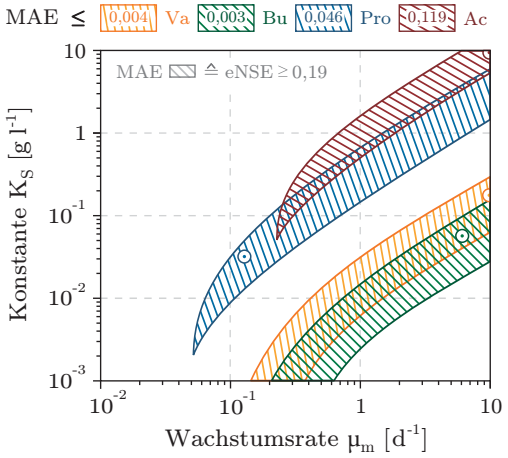
[b] Parameterwerte an den Grenzen der implementierten Wertebereiche sind rot dargestellt. Feste Standardwerte des ADM1 für mesophile Betriebstemperaturen nach Batstone et al. [42] sind grün gekennzeichnet.

Die resultierenden Simulationsergebnisse bestätigen, dass die grundsätzlichen Konzentrationsbereiche und Trends der einzelnen Säureverläufe durch das ADM1-R2 abgebildet werden können, Abbildung 4.17c bis 4.17f. Durch die niedrigen Konzentrationsbereiche und starken Streuungen der gemessenen Valerian- und Buttersäurekonzentration ist keine eindeutige und belastbare Modellanpassung möglich. Starke Messunsicherheiten führen bei der Propionsäurekonzentration nur im Mittel zu einem realitätsnahen Berechnungsergebnis. Entsprechend der simulierten Gesamtsäurekonzentration (FOS_{GC}) im ADM1-R3 wird der Konzentrationsverlauf der Essigsäure im ADM1-R2 mit hoher Genauigkeit berechnet; auch die simulierte Ammoniumstickstoffkonzentration oder der pH-Wert sind mit den Simulationsergebnissen des ADM1-R3 in Abbildung 4.16c und 4.16d identisch.

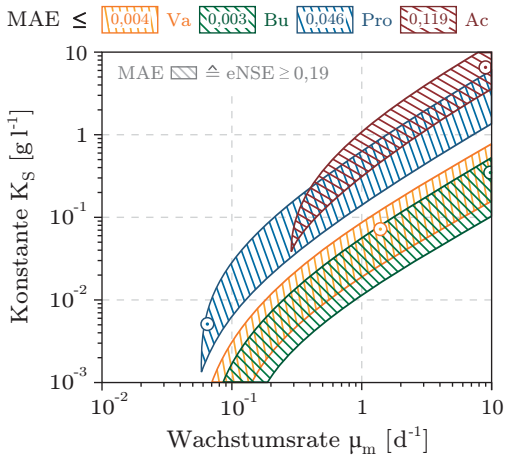
In Abhängigkeit von den konkreten Zielfunktionswerten, lassen sich für die Wachstumsparameter der implementierten Spezies mögliche Vertrauensbereiche (eNSE $\geq 0,19$) definieren, Abbildung 4.17a und 4.17b. Dabei sind für vielfältige Kombinationen der maximalen Wachstumsrate und Halbsättigungskonstante weiterhin vergleichbare Simulationsergebnisse der einzelnen Säuren zu erwarten. Innerhalb der Vertrauensbereiche ist somit eine bessere Abbildung einzelner Extremwerte möglich; auch Messunsicherheiten oder Streuungen lassen sich in gewissen Grenzen durch eine alternative Parameterwahl berücksichtigen.

Das grundsätzliche Zielfunktionsverhalten ist für beide Modellvarianten identisch, Abbildung 4.17a und 4.17b. Im Vergleich zum ADM1-R2 sind die potentiellen Wachstumsparameter der Propionsäuregärer im DBFZ-Modell tendenziell durch niedrigere Halbsättigungskonstanten bei höherer Sub-

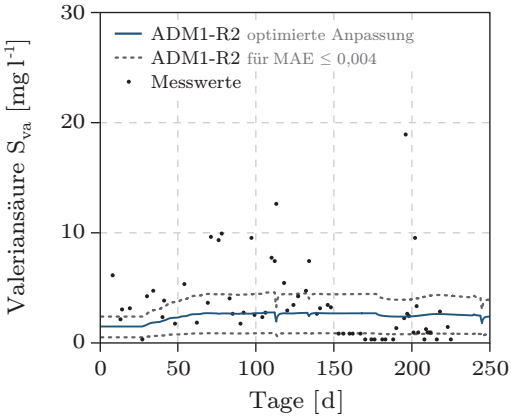
strataffinität gekennzeichnet. Auch die identifizierten Wachstumsbedingungen der acetoklastischen Methanbildner sind im DBFZ-Modell durch geringfügig schnellere Wachstumsgeschwindigkeiten bei leicht niedrigeren Halbsättigungskonstanten charakterisiert, Tabelle 4.13.



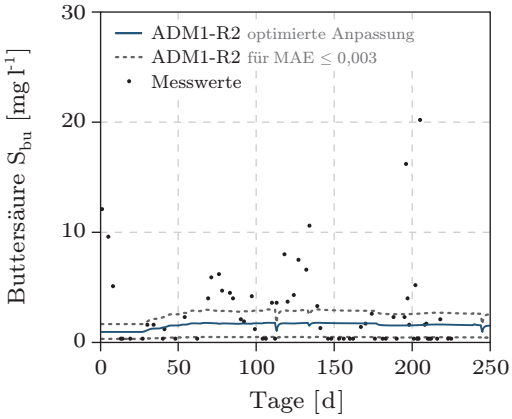
(a) Zielfunktionswerte (MAE ▷ VFA) und Vertrauensbereiche der Modellparameter des ADM1-R2



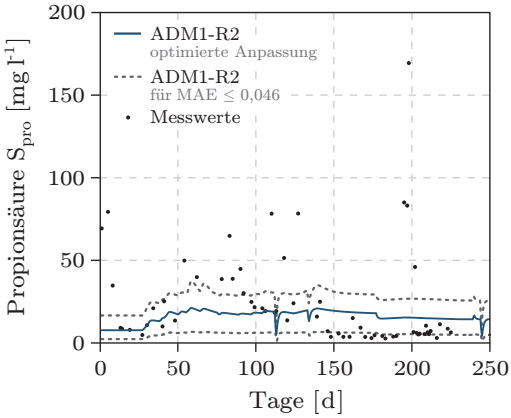
(b) Zielfunktionswerte (MAE ▷ VFA) und Vertrauensbereiche der Modellparameter des DBFZ-Modells



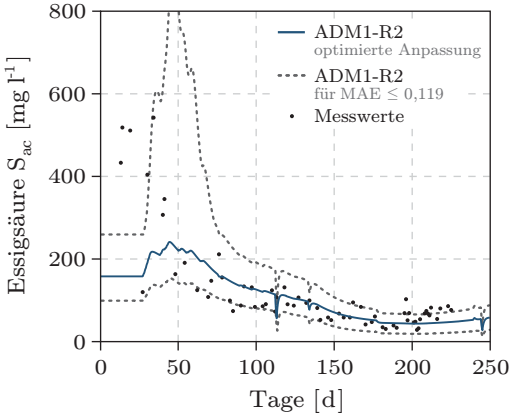
(c) Optimierte Anpassung und Vertrauensbereich der simulierten Valeriansäurekonzentration (ADM1-R2)



(d) Optimierte Anpassung und Vertrauensbereich der simulierten Buttersäurekonzentration (ADM1-R2)



(e) Optimierte Anpassung und Vertrauensbereich der simulierten Propionsäurekonzentration (ADM1-R2)



(f) Optimierte Anpassung und Vertrauensbereich der simulierten Essigsäurekonzentration (ADM1-R2)

Abbildung 4.17: Versuch 2 – Simulationsergebnisse des ADM1-R2 und DBFZ-Modells

ADM1-R1 und Angelidaki-Modell

Die Auswertung des ADM1-R1 basiert auf den zuvor identifizierten Reaktionskonstanten und Wachstumsparametern (Tabelle 4.11 und 4.13) der charakteristischen Modellvereinfachungen. Um ein optimiertes Simulationsergebnis der erweiterten Modellstruktur des ursprünglichen Angelidaki-Modells zu gewährleisten, ist auch hier eine modellspezifische Anpassung der individuellen Wachstumsparameter der Acetogenese und acetoklastischen Methanogenese erforderlich, Tabelle 4.14.

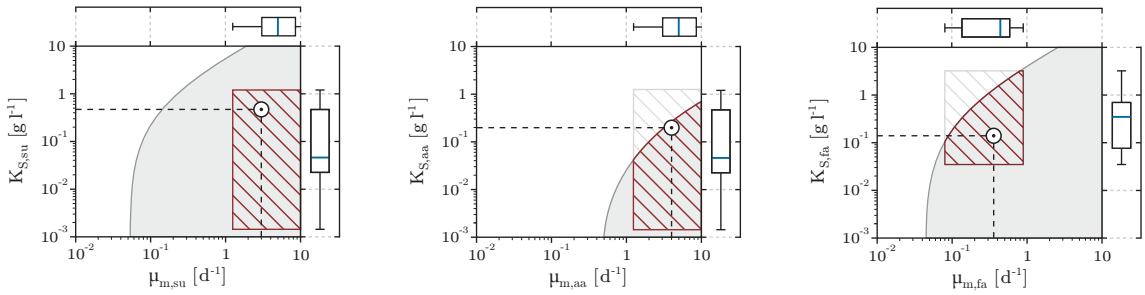
Tabelle 4.14: Versuch 2 – Identifizierte Parameter des Angelidaki-Modells

	Angelidaki-Modell											
	$\mu_{m,va}$ [d^{-1}]	$K_{S,va}$ [$g\,l^{-1}$]	J_{opt} [$g\,l^{-1}$]	$\mu_{m,bu}$ [d^{-1}]	$K_{S,bu}$ [$g\,l^{-1}$]	J_{opt} [$g\,l^{-1}$]	$\mu_{m,pro}$ [d^{-1}]	$K_{S,pro}$ [$g\,l^{-1}$]	J_{opt} [$g\,l^{-1}$]	$\mu_{m,ac}$ [d^{-1}]	$K_{S,ac}$ [$g\,l^{-1}$]	J_{opt} [$g\,l^{-1}$]
RMSE	10,00	0,801	0,0062	10,00	0,535	0,0040	0,072	0,023	0,0994	5,885	10,00	0,2538
▸ **MAE**	0,291	0,012	0,0033	0,123	0,002	0,0025	0,066	0,005	0,0422	9,947	9,301	0,0991
RMSE	1,276	0,098	0,0062	2,103	0,110	0,0040	0,109	0,066	0,0995	0,286	0,140	0,2717
MAE	1,982	0,098	0,0033	3,273	0,110	0,0025	0,245	0,066	0,0435	0,304	0,140	0,1057

[a] Optimierte Wachstumsparameter auf Basis des erweiterten Simplexverfahrens (Kapitel 3.2.4) bei optimierten Reaktionskonstanten (k_{ch}, k_{pr} und k_{li} für ▸ RMSE in Tabelle 4.11) sowie festen Standardwerten der verbleibenden Modellparameter gemäß Tabelle B.8.

[b] Parameterwerte an den Grenzen der implementierten Wertebereiche sind rot dargestellt. Feste Standardwerte des ADM1 für mesophile Betriebstemperaturen nach Batstone et al. [42] sind grün gekennzeichnet.

In Anlehnung an die vorherige Diskussion der Simulationsergebnisse des ersten Laborversuchs lassen sich die möglichen Parameterkombinationen der kinetischen Wachstumsparameter der Acidogenese im ADM1-R1 grafisch auswerten, Abbildung 4.18. So sind die potentiellen Monod-Parameter beim Abbau gelöster Zucker und langkettiger Fettsäuren durch einen großen Parameterbereich gekennzeichnet, Abbildung 4.18a und 4.18c. Die entsprechenden Modellparameter zur Charakterisierung des Aminosäureabbaus werden durch das konkrete Systemverhalten erheblich eingeschränkt, Abbildung 4.18b. Dabei wird für alle Wachstumsparameter eine sinnvolle Parametrierung innerhalb der typischen Parametergrenzen bei identischer Simulation (im Vergleich zum ADM1-R2) der messbaren Zwischenprodukte ermöglicht; auch für die Standardwerte des ADM1 ⊙ ist weiterhin ein unverändertes und bestmögliches Simulationsergebnis garantiert.



(a) Wachstumsparameter zur Simulation des Zuckerabbaus

(b) Wachstumsparameter zur Simulation des Aminosäureabbaus

(c) Wachstumsparameter zur Simulation des Fettsäureabbaus

möglicher Wertebereich bei identischem Säureabbau (NSE $\geq 0,9999$) im Vergleich zum ADM1-R2
plausibler Wertebereich unter Berücksichtigung typischer Parametergrenzen ⊙ Standardwert im ADM1
Boxplot der üblichen Parameterverteilung auf Basis der Literaturauswertung in Tabelle 3.6

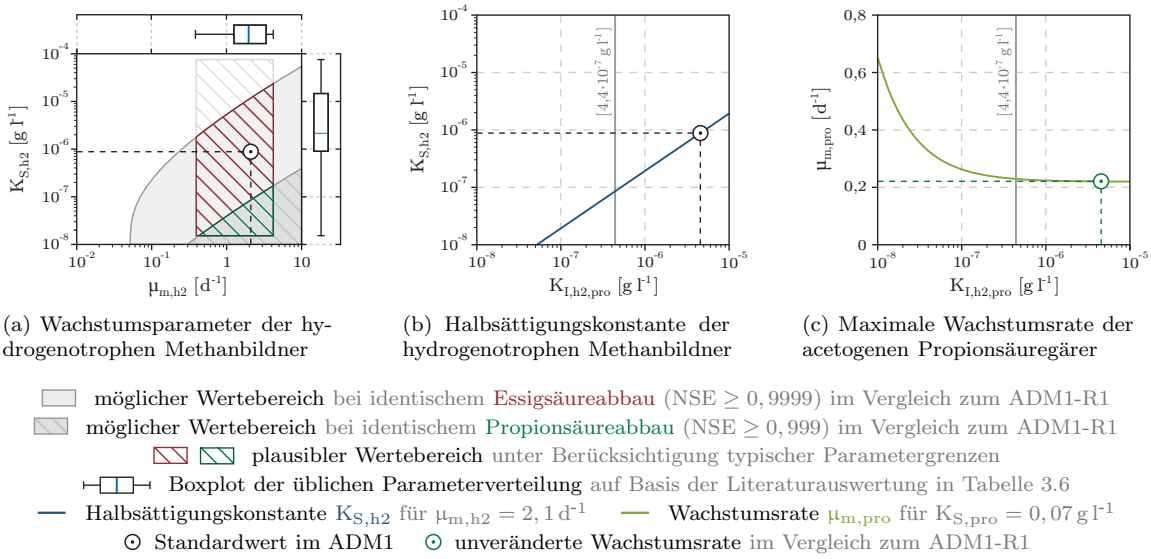
Abbildung 4.18: Versuch 2 – Wertebereiche zur Parametrierung der Acidogenese im ADM1-R1

Im Angelidaki-Modell wird der effektive Einfluss der zusätzlichen Prozessphasen und Inhibierungsfunktionen direkt durch die erneute Parameteridentifikation – bei festen Standardwerten der Acidogenese – berücksichtigt; entsprechend sind auch hier weiterhin bestmögliche Simulationsergebnisse der einzelnen Fettsäuren gewährleistet. Für eine eindeutige und belastbare Parametrierung der zusätzlichen Modellparameter der Acidogenese werden dabei entsprechende Messdaten zur Summenkonzentration der gelösten Zucker, Aminosäuren und langkettigen Fettsäuren benötigt.

ADM1

Die Parametrierung der erweiterten Modellstruktur des vollständigen ADM1 lässt sich auf Basis der bereits identifizierten Modellparameter sowie der zusätzlichen Einflussgrößen (Wasserstoffinhibierung) und Wachstumsparameter der hydrogenotrophen Methanbildner detailliert beschreiben. Grundsätzlich ist im Vergleich zum ADM1-R1 oder ADM1-R2 auch bei einer erneuten Identifikation aller beteiligten Monod-Parameter der Aceto- und Methanogenese kein verbessertes Simulationsergebnis des ADM1 zu erwarten.

Somit lassen sich die potentiellen Parameterbereiche der hydrogenotrophen Methanbildner ($\mu_{m,h2}$ und $K_{S,h2}$) für eine unveränderte Abbildung der messbaren Zustandsgrößen grafisch auswerten, Abbildung 4.19a. Dabei sind die acetoklastischen Methanbildner nicht direkt von der Wasserstoffhemmung betroffen, sodass für identische Wachstumsbedingungen dieser Spezies der Wertebereich der hydrogenotrophen Methanbildner durch eine Vielzahl an möglichen Parameterkombinationen innerhalb der sinnvollen Parametergrenzen gekennzeichnet ist. Die konkreten Wachstumsbedingungen beim Abbau aller weiteren Fettsäuren der Acido- und Acetogenese werden dabei mitunter erheblich durch die zusätzlichen Inhibierungsfunktionen beeinflusst, sodass beispielsweise ein entsprechend ungehemmter Propionsäureabbau nur für einen kleinen Ausschnitt des typischen Wertebereichs der üblichen Literaturdaten garantiert ist; auch für den Standardwert des ADM1 ⊙ ist bereits mit einem veränderten Propionsäureabbau zu rechnen. Für eine realitätsnahe Abbildung der relevanten Zwischenprodukte sind somit entweder die konkreten Wachstumsparameter der hydrogenotrophen Methanbildner oder der von der Wasserstoffhemmung betroffenen Mikroorganismen anzupassen.



(a) Wachstumsparameter der hydrogenotrophen Methanbildner

(b) Halbsättigungskonstante der hydrogenotrophen Methanbildner

(c) Maximale Wachstumsrate der acetogenen Propionsäuregärer

Abbildung 4.19: Versuch 2 – Vergleich unterschiedlicher Möglichkeiten zur Parametrierung des ADM1

Bei konstanter Wachstumsrate ($\mu_{m,h2} = 2,1\,d^{-1}$) ist beispielsweise die Halbsättigungskonstante der hydrogenotrophen Methanbildner hinsichtlich bestmöglicher Simulationsergebnisse der Propionsäurekonzentration zu verringern, Abbildung 4.19b. Auch eine Erhöhung der maximalen Wachstumsrate der Propionsäuregärer gleicht den hemmenden Einfluss der erhöhten Wasserstoffkonzentration aus, Abbildung 4.19c. Für unveränderte Wachstumsparameter ist für eine realitätsnahe Simulation der einzelnen Zwischenprodukte mit einer höheren Inhibierungskonstante ($K_{I,h2,pro} = 4,6 \cdot 10^{-6}\,g\,l^{-1}$) zu rechnen.
Eine realitätsnahe Validierung der konkreten Wachstumsbedingungen im vollständigen ADM1 ist auch hier nur anhand zusätzlicher Informationen zur Wasserstoffkonzentration in der Flüssigphase sowie der mikrobiellen Gemeinschaft der von der Wasserstoffhemmung betroffenen Mikroorganismen möglich. Für bestmögliche Simulationsergebnisse sowie identische Reaktionsbedingungen im Vergleich zu den vereinfachten Modellvarianten wird auch im zweiten Laborversuch die Halbsättigungskonstante der hydrogenotrophen Methanbildner entsprechend auf $K_{S,h2} = 8,6 \cdot 10^{-8}\,g\,l^{-1}$ verringert.

4.3.3 Versuch 3 - Getreideschlempe

Im dritten Laborversuch werden die Prozesseigenschaften und optimalen Betriebsbedingungen bei der kontinuierlichen Vergärung von Getreideschlempe untersucht. Das verwendete Substrat wird dabei als synthetische Dünnschlempe aus der Flüssigphase der in Wasser gelösten bzw. suspendierten Trockenschlempe gewonnen [611]. Für die Prozesssimulation wird auch hier ein Mittelwert aus unterschiedlichen Einzelanalysen zur Substrat- bzw. Zulaufcharakterisierung der Modelle verwendet, Tabelle C.4. Die Bestimmung der fermentierbaren Nährstoffanteile erfolgt anhand der substratspezifischen Schätzgleichungen für Getreide und Getreidekornsilagen (Weizen) nach Weissbach, Tabelle 3.2. Durch den technischen Trocknungsprozess bei der Produktion von Trockenschlempe verdampfen alle leicht flüchtigen Komponenten, sodass die Konzentration an organischen Fettsäuren zu vernachlässigen ist. Der Ammoniumstickstoffgehalt im Zulauf wird unter Berücksichtigung der hohen Proteinkonzentration (und fehlender Mess- oder Richtwerte) der verwendeten Getreideschlempe ebenfalls nicht berücksichtigt.
Beginnend mit dem stark vereinfachten ADM1-R4 wird die Modellstruktur wieder schrittweise bis zum vollständigen ADM1 erweitert; zusätzlich werden die implementierten Modellvarianten der stöchiometrischen Modellgrundlage von Angelidaki at al. ausgewertet.

ADM1-R4 und Substratmodell

Zur Prozesssimulation des ADM1-R4 oder Substratmodells werden die variablen Modellparameter (k_{ch}, k_{pr} und k_{li}) erneut auf Basis des erweiterten Simplexverfahrens entsprechend der vorherigen Modellanpassung zur Simulation des ersten und zweiten Laborversuchs identifiziert. Die Parameteridentifikation erfolgt auch hier über die quadratische und absolute Modellabweichung; alle weiteren Modellparameter und physikochemischen Konstanten sind als Standardwerte der jeweiligen Modellvariante in Tabelle B.7 und B.10 hinterlegt.
Bei der gleichzeitigen Identifikation der Reaktionskonstanten erster Ordnung ist das globale Minimum im ADM1-R4 – unter Berücksichtigung zufälliger Startwerte (*multi-start strategy* für $n = 100$) sowie der unterschiedlichen Zielfunktionsvarianten – nur für Hydrolysekonstanten der Fettfraktion an der unteren Parametergrenze ($k_{li} = 0,001\,d^{-1}$) garantiert, Tabelle 4.15. Auch im Substratmodell werden für die Reaktionskonstante der fermentierbaren Proteine tendenziell Parameterwerte an der oberen Grenze ($k_{li} = 10\,d^{-1}$) der implementierten Wertebereiche identifiziert. Für eine aussagekräftige Parametrierung erfolgt die erneute Parameteridentifikation bei festem Standardwert der Reaktionskonstante der Fettfraktion für $k_{li} = 0,1\,d^{-1}$.

Im ADM1-R4 wird dabei auch weiterhin keine sinnvolle Parameteroptimierung ermöglicht, sodass die Zielfunktion durch feste Standardwerte der Proteinfraktion ($k_{pr} = 0,2\,d^{-1}$) zusätzlich eingeschränkt wird. Da im Substratmodell jedoch auch für dieses Optimierungsszenario keine belastbare Parameterkombinationen zu erwarten sind, werden für diese Modellvariante die identifizierten Reaktionskonstanten der Kohlenhydratfraktion des ADM1-R4 ($k_{ch} = 1,00$ bzw. $0,86\,d^{-1}$) übernommen; die Identifikation erfolgt somit lediglich für variable Hydrolysekonstanten der Proteinfraktion.[13]

Tabelle 4.15: Versuch 3 – Identifizierte Parameter des ADM1-R4 und Substratmodells [a,b]

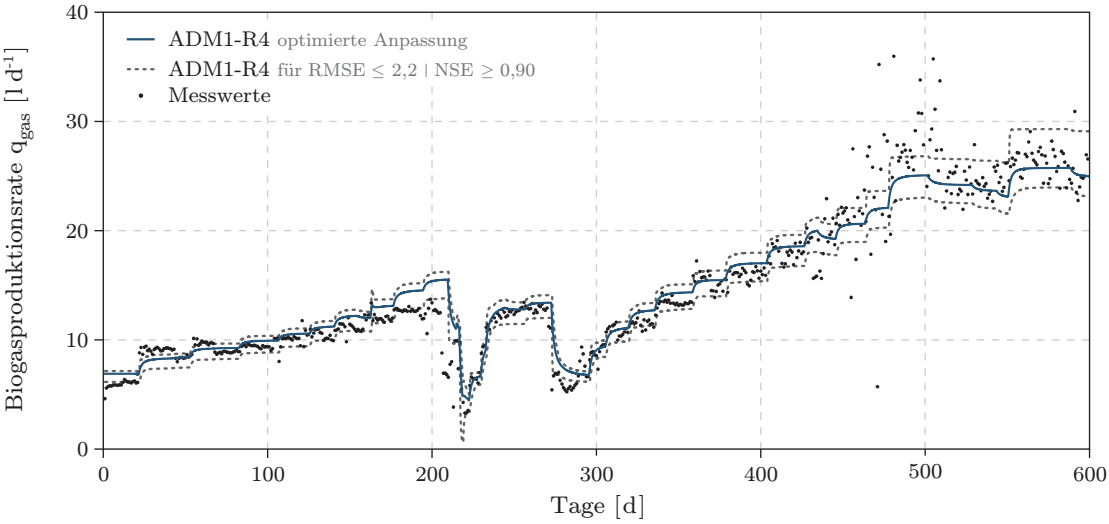
	ADM1-R4				**Substratmodell**			
	k_{ch} [d^{-1}]	k_{pr} [d^{-1}]	k_{li} [d^{-1}]	J_{opt} [$l\,d^{-1}$]	k_{ch} [d^{-1}]	k_{pr} [d^{-1}]	k_{li} [d^{-1}]	J_{opt} [$l\,d^{-1}$]
RMSE	2,180	0,422	0,001	1,7411	1,434	10,00	0,023	1,7379
MAE	2,814	0,395	0,001	1,0337	1,714	3,685	0,026	1,0284
▸ **RMSE**	1,000	0,200	0,100	1,8846	1,000	0,660	0,100	1,7741
MAE	0,860	0,200	0,100	1,2072	0,860	0,712	0,100	1,0720

[a] Optimierte Reaktionskonstanten erster Ordnung auf Basis des erweiterten Simplexverfahrens bei festen Standardwerten der verbleibenden Modellparameter gemäß Tabelle B.7 und B.10.

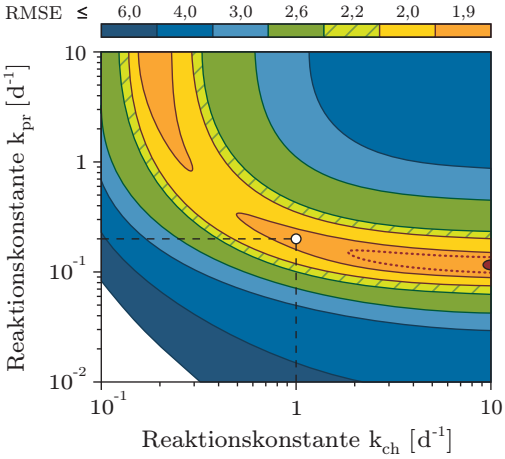
[b] Parameterwerte an den Grenzen der implementierten Wertebereiche sind rot dargestellt. Feste Standardwerte des ADM1 für mesophile Betriebstemperaturen nach Batstone et al. [42] sind grün gekennzeichnet. Zuvor identifizierte und feste Parameter des ADM1-R4 sind blau markiert.

Im Vergleich zu den anderen Laborversuchen unterscheiden sich die identifizierten Parameter in Abhängigkeit von der gewählten Zielfunktion mitunter deutlich voneinander. Das niedrigere Biogasbildungspotential der Proteine wird im Substratmodell durch erkennbar höhere Parameterwerte der entsprechenden Hydrolysekonstante k_{pr} ausgeglichen. Auf Basis der minimierten Zielfunktionswerte wird mithilfe des Substratmodells zudem ein geringfügig besseres Simulationsergebnis erzielt.
Die resultierenden Simulationsergebnisse auf Basis der optimierten Modellparameter (▸ RMSE in Tabelle 4.15) bestätigen die realitätsnahe Abbildung der Biogasproduktionsrate ($NSE = 0,93$) im ADM1-R4, Abbildung 4.20a. Die verwendete Dünnschlempe ist dabei durch einen hohen Anteil an fermentierbaren Kohlenhydraten und Proteinen gekennzeichnet, Tabelle 3.4. Entsprechend lässt sich bei festem Standardwert der Fettfraktion ($k_{li} = 0,1\,d^{-1}$) das Zielfunktionsverhalten der variablen Modellparameter detailliert auswerten. So wird auch in der grafischen Darstellung das globale Optimum ● für schnelle Reaktionskonstanten der Kohlenhydratfraktion bestätigt, Abbildung 4.20b und 4.20c. Jedoch sind auch für vielfältige (und plausiblere) Parameterkombinationen weiterhin optimale Simulationsergebnisse bei geringfügig schlechteren Zielfunktionswerten ▭ garantiert. Grundsätzlich steht im Substratmodell ein erheblich größerer Wertebereich bei gleicher Anpassungsgüte und tendenziell schnelleren Reaktionskonstanten als im ADM1-R4 zur Verfügung.
In Abhängigkeit von den entsprechenden Zielfunktionsbereichen lassen sich die Unsicherheiten bei der Parameteridentifikation auch als mögliche Vertrauensbereiche ($NSE \geq 0,90$) in die Darstellung der simulierten Biogasproduktionsrate übertragen, Abbildung 4.20a. Unter Berücksichtigung von möglichen Streuungen und Messunsicherheiten sind dabei weiterhin hinreichende Simulationsergebnisse für vielfältige Parameterkombinationen (▨ in Abbildung 4.20b) der Hydrolysekonstanten der fermentierbaren Kohlenhydrate und Proteine garantiert.

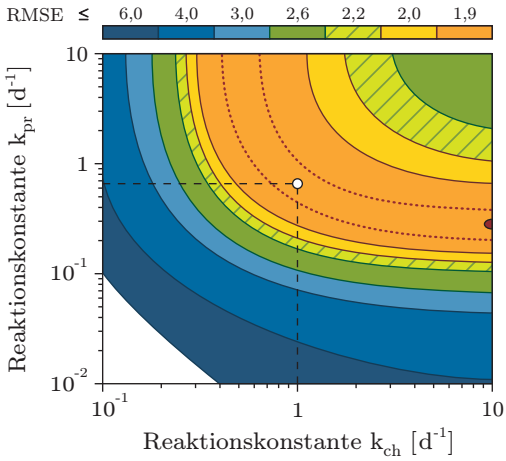
[13] Die erheblichen Einschränkungen und manuellen Anpassungen bei der numerischen Parameteridentifikation deuten darauf hin, dass die gewählte Modellstruktur, Nährstofffraktionierung bzw. Bestimmung der fermentierbaren Nährstoffanteile nur bedingt für die Simulation der vorliegenden Versuchsdaten geeignet sind.



(a) Optimierte Anpassung und Vertrauensbereich der simulierten Biogasproduktionsrate (ADM1-R4)



(b) Zielfunktionswerte (RMSE ▷ q_{gas}) in Abhängigkeit von den Modellparametern des ADM1-R4



(c) Zielfunktionswerte (RMSE ▷ q_{gas}) in Abhängigkeit von den Modellparametern des Substratmodells

Abbildung 4.20: Versuch 3 – Simulationsergebnisse des ADM1-R4 und Substratmodells

Für die kontinuierliche Vergärung von Schlempen aus der Bioethanolproduktion sind keine ausführlichen Simulationsstudien oder kinetischen Untersuchungen auf Basis der einschlägigen Modellansätze bekannt. Grundsätzlich werden die identifizierten Parameter und entsprechenden Standardwerte durch die empirischen Wertebereiche der Hydrolysekonstanten in Kapitel 4.1.4 bestätigt. Mit dem technischen Herstellungsprozess der synthetischen Dünnschlempe ist durch den hohen Gehalt an leicht abbaubaren Substratbestandteilen der Flüssigphase mit hohen Umsatzraten bzw. schnellen Reaktionskonstanten zu rechnen, welche entsprechende Betriebsbedingungen bei hoher Raumbelastung und kurzen Verweilzeiten überhaupt erst ermöglichen [611]. Die vergleichsweise hohen Hydrolysekonstanten der Kohlenhydrat- und Proteinfraktion sind somit als plausibel einzuschätzen.

ADM1-R3

Das ADM1-R3 lässt sich anhand der zusätzlichen Reaktionsgleichungen und Modellkomponenten zur Simulation weiterer Zwischenprodukte und Prozessindikatoren bei der Vergärung von Getreideschlempe auswerten. Mit der Anwendung der komplexen Modellstrukturen ab dem ADM1-R3 ist auch im dritten Laborversuch eine Anpassung einzelner Fermentationsquotienten erforderlich, um den Einfluss der zusätzlichen Dissoziations- und Phasenübergangsprozesse auf die Berechnung der

Biogasproduktionsrate auszugleichen und weiterhin bestmögliche Simulationsergebnisse zu gewährleisten. Mithilfe der zuvor identifizierten Reaktionskonstanten erster Ordnung (Tabelle 4.15) wird der fermentierbare Anteil der Rohkohlenhydrate der verwendeten Dünnschlempe von 79 auf 97 % für identische Simulationsergebnisse im Vergleich zum ADM1-R4 erhöht.
Die unbekannten Wachstumsparameter der acetoklastischen Methanbildner werden anhand der praxisnahen Kenngrößen zur Gesamtsäurekonzentration (FOS_{GC} und FOS_{KAPP}) identifiziert. Zusätzlich wird das Optimierungsverfahren hinsichtlich unterschiedlicher Zielfunktion (RMSE und MAE) und bei festem Standardwert der Halbsättigungskonstante ausgewertet, Tabelle 4.16.

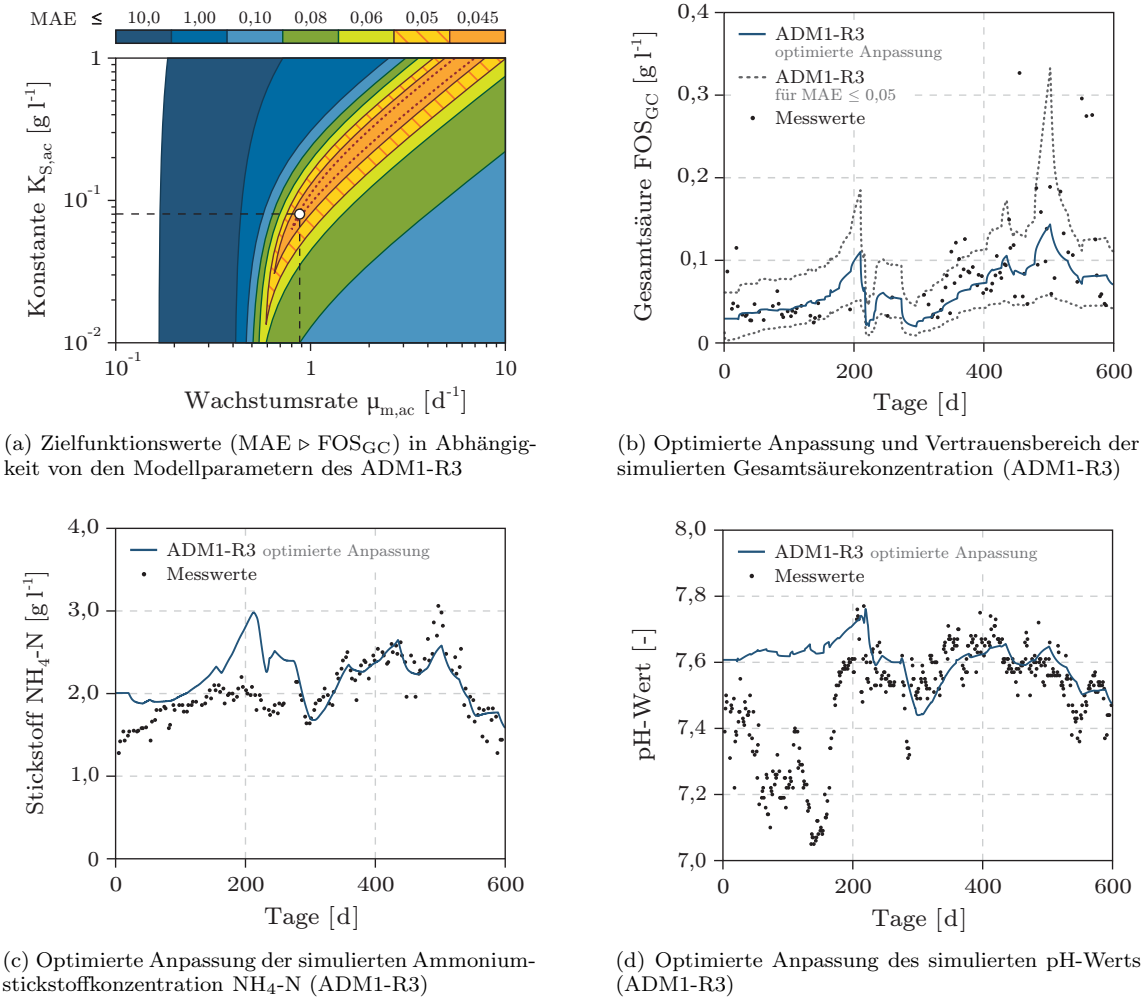
Tabelle 4.16: Versuch 3 – Identifizierte Parameter des ADM1-R3 [a,b]

	ADM1-R3					
	FOS_{GC}			FOS_{KAPP}		
	$\mu_{m,ac}$ [d^{-1}]	$K_{S,ac}$ [$g\,l^{-1}$]	J_{opt} [$g\,l^{-1}$]	$\mu_{m,ac}$ [d^{-1}]	$K_{S,ac}$ [$g\,l^{-1}$]	J_{opt} [$g\,l^{-1}$]
RMSE	1,261	0,194	0,0679	2,616	10,00	1,1806
▸ **MAE**	0,879	0,080	0,0370	1,551	4,640	0,5701
RMSE	1,040	0,140	0,0680	0,458	0,140	1,4726
MAE	1,223	0,140	0,0373	0,450	0,140	0,9231

[a] Optimierte Wachstumsparameter auf Basis des erweiterten Simplexverfahrens bei optimierten Reaktionskonstanten (k_{ch}, k_{pr} und k_{li} für ▸ RMSE in Tabelle 4.15) sowie festen Standardwerten der verbleibenden Modellparameter gemäß Tabelle B.6.

[b] Parameterwerte an den Grenzen der implementierten Wertebereiche sind rot dargestellt. Feste Standardwerte des ADM1 für mesophile Betriebstemperaturen nach Batstone et al. [42] sind grün gekennzeichnet.

So sind bereits bei der gemeinsamen Identifikation der maximale Wachstumsraten und Halbsättigungskonstante auf Basis der Summenkonzentration an Einzelsäuren (FOS_{GC}) plausible Parameterwerte innerhalb bzw. in der Nähe der üblichen Wertebereiche der einzelnen Modellparameter zu erwarten. Lediglich die identifizierten Monod-Parameter zur Simulation der Gesamtsäurekonzentration nach Kapp (FOS_{KAPP}) resultieren mitunter in hohen Parameterwerten am oberen Rand der implementierten Parametergrenzen, sodass für die vorliegenden Versuchsdaten und Zielfunktionsvarianten erst bei fester Halbsättigungskonstante belastbare Wachstumsparameter gewährleistet sind. Grundsätzlich sind dabei auch für vielfältige Parameterkombinationen im nahen Umfeld der optimieren Parameterkombination ○ weiterhin niedrige Zielfunktionswerte garantiert, Abbildung 4.21a.
Die realitätsnahen Simulationsergebnisse der Gesamtsäurekonzentration (FOS_{GC}) bestätigen die zuvor identifizierten Modellparameter, Abbildung 4.21b. Um einzelne Extremwerte besser abzubilden, führt die Parameteridentifikation über die mittleren Fehlerquadrate (RMSE) dabei tendenziell zu geringeren Wachstumsraten; das Grundniveau der Gesamtsäurekonzentration wird für diese Zielfunktionsvariante jedoch überschätzt (siehe Kapitel 4.4.1). Unter Berücksichtigung des konkreten Zielfunktionsverhaltens lassen sich auch hier konkrete Vertrauensbereiche für die variablen Modellparameter definieren. Entsprechend können mögliche Unsicherheiten bei der Probenahme und Messwerterfassung durch eine alternative Parameterwahl (in Abbildung 4.21a) mitunter besser erfasst werden. Dabei sind insbesondere die Parameterkombinationen zu bevorzugen, welche sich innerhalb der typischen Parameterbereiche ($\mu_{m,ac} = 0,1$ bis $0,91\,d^{-1}$ und $K_{S,ac} = 0,003$ bis $1,750\,g\,l^{-1}$) bzw. unterhalb der obere Parametergrenze der maximalen Wachstumsrate befinden. Eine eindeutige Validierung der identifizierten Wachstumsparameter ist ohne belastbare Messwerte zur mikrobiellen Biomassekonzentration nicht möglich [501, 285, 159].



(a) Zielfunktionswerte (MAE ▷ FOS_{GC}) in Abhängigkeit von den Modellparametern des ADM1-R3

(b) Optimierte Anpassung und Vertrauensbereich der simulierten Gesamtsäurekonzentration (ADM1-R3)

(c) Optimierte Anpassung der simulierten Ammoniumstickstoffkonzentration NH_4-N (ADM1-R3)

(d) Optimierte Anpassung des simulierten pH-Werts (ADM1-R3)

Abbildung 4.21: Versuch 3 – Simulationsergebnisse des ADM1-R3

Die Ammoniumstickstoffkonzentration im Gärmedium lässt sich anhand der vorliegenden Substratanalysen und daraus resultierenden Zulaufcharakterisierung simulieren, Abbildung 4.21c. Lediglich der konstante Anstieg (bis Tag 200) wird durch das ADM1-R3 tendenziell überschätzt; eine zusätzliche Anpassung der anorganischen Stickstoffkonzentration im Zulauf (für $S_{IN} > 0\,g\,l^{-1}$) ist somit nicht erforderlich bzw. zweckmäßig. Auch der pH-Wert kann nach entsprechender Anpassung der Kationenkonzentration im Zulauf ($S_{cat^+} = 0,15\,g\,l^{-1}$) realitätsnah berechnet werden, Abbildung 4.21d. Der instationäre Betriebszustand zum Versuchsbeginn lässt sich ebenfalls nicht eindeutig anhand der vorliegenden Simulationsergebnisse nachvollziehen. Grundsätzlich wird der Verlauf der Ammoniumstickstoffkonzentration oder des pH-Werts dabei nur geringfügig von den konkreten Wachstumsbedingungen der acetoklastischen Methanbildner beeinflusst, sodass der effektive Vertrauensbereich für diese beiden Kenngrößen nicht explizit in den Simulationsergebnissen dargestellt wird.

ADM1-R2 und DBFZ-Modell

Mit dem ADM1-R2 oder DBFZ-Modell lässt sich der Konzentrationsverlauf einzelner Fettsäuren differenziert berechnen. Die Parameteridentifikation der unbekannten kinetischen Modellparameter (μ_m und K_S) der Acetogenese und acetoklastischen Methanogenese wird für unterschiedliche Zielfunktionsvarianten ausgewertet; zusätzlich erfolgt die Identifikation der maximalen Wachstumsrate für feste und variable Parameterwerte der Halbsättigungskonstanten, Tabelle 4.17. Unter Berücksich-

tigung der niedrigen Konzentrationsverläufe – bei entsprechend starker Streuung der Messwerte – sind aussagekräftige Simulationsergebnisse weiterhin nur für die absolute Modellabweichung (MAE) zu erwarten.

Bei gemeinsamer Identifikation der unbekannten Wachstumsparameter befinden sich die optimierten Kombinationen der beiden Monod-Parameter häufig an den Grenzen der üblichen Parameterbereiche. So führen auch im dritten Laborversuch insbesondere die geringen Konzentrationen an Valerian- und Buttersäure (Abbildung 4.22c und 4.22d) zu schnellen Wachstumsgeschwindigkeiten der beteiligten Spezies, welche eine belastbare numerische Parameteranpassung erschweren. Durch die vergleichsweise geringe Essigsäurekonzentration (kleiner $0,1\,\mathrm{g\,l^{-1}}$) sind auch die kinetischen Wachstumsbedingungen der acetoklastischen Methanbildner überwiegend durch hohe Umsatzraten am Rand der empirischen Parametergrenzen gekennzeichnet. Die erneute Identifikation bei festem Standardwert der Halbsättigungskonstante resultiert ebenfalls in keinem plausiblen Optimierungsergebnis der maximalen Wachstumsrate.[14] Somit lassen sich lediglich die Monod-Parameter der Propionsäuregärer eindeutig anhand der typischen Wertebereiche der einzelnen Modellparameter in Kapitel 4.2 bestätigen. Ein eindeutige Identifikation ist dabei ohne zusätzliche Messwerte zur Konzentration an Mikroorganismen sowie Informationen zu den charakteristischen Zwischenprodukten und stöchiometrischen Abbauwegen bei der Vergärung von Getreideschlempe nicht möglich.

Tabelle 4.17: Versuch 3 – Identifizierte Parameter des ADM1-R2 und DBFZ-Modells [a,b]

	$\mu_{m,va}$ [d^{-1}]	$K_{S,va}$ [$g\,l^{-1}$]	J_{opt} [$g\,l^{-1}$]	$\mu_{m,bu}$ [d^{-1}]	$K_{S,bu}$ [$g\,l^{-1}$]	J_{opt} [$g\,l^{-1}$]	$\mu_{m,pro}$ [d^{-1}]	$K_{S,pro}$ [$g\,l^{-1}$]	J_{opt} [$g\,l^{-1}$]	$\mu_{m,ac}$ [d^{-1}]	$K_{S,ac}$ [$g\,l^{-1}$]	J_{opt} [$g\,l^{-1}$]
ADM1-R2												
RMSE	10,00	0,047	0,0042	10,00	0,074	0,0035	0,156	0,011	0,0291	0,928	0,086	0,0430
▸ **MAE**	2,931	0,001	0,0022	0,781	0,001	0,0023	0,186	0,008	0,0104	0,977	0,081	0,0242
RMSE	10,00	0,098	0,0045	10,00	0,110	0,0036	0,370	0,066	0,0317	1,217	0,140	0,0432
MAE	10,00	0,098	0,0034	10,00	0,110	0,0026	0,888	0,066	0,0108	1,388	0,140	0,0247
DBFZ-Modell												
RMSE	10,00	0,233	0,0042	10,00	0,309	0,0035	0,171	0,011	0,0291	9,938	1,361	0,0461
▸ **MAE**	0,244	0,001	0,0022	0,294	0,004	0,0023	0,208	0,009	0,0105	2,708	0,267	0,0262
RMSE	4,278	0,098	0,0042	3,632	0,110	0,0035	0,393	0,066	0,0315	1,539	0,140	0,0470
MAE	10,00	0,098	0,0023	4,889	0,110	0,0023	0,938	0,066	0,0108	1,693	0,140	0,0264

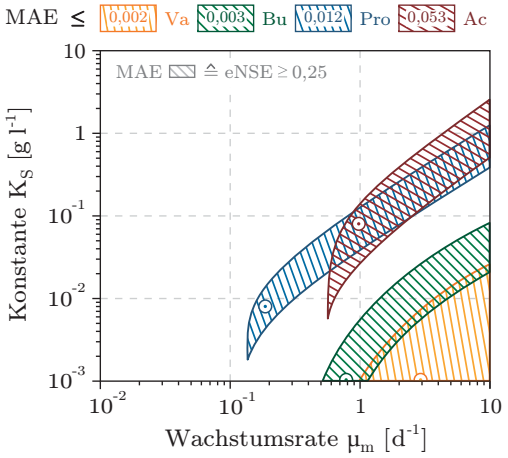
[a] Optimierte Wachstumsparameter auf Basis des erweiterten Simplexverfahrens (Kapitel 3.2.4) bei optimierten Reaktionskonstanten (k_{ch}, k_{pr} und k_{li} für ▸ RMSE in Tabelle 4.15) sowie festen Standardwerten der verbleibenden Modellparameter gemäß Tabelle B.5 bzw. B.9.

[b] Parameterwerte an den Grenzen der implementierten Wertebereiche sind rot dargestellt. Feste Standardwerte des ADM1 für mesophile Betriebstemperaturen nach Batstonte et al. [42] sind grün gekennzeichnet.

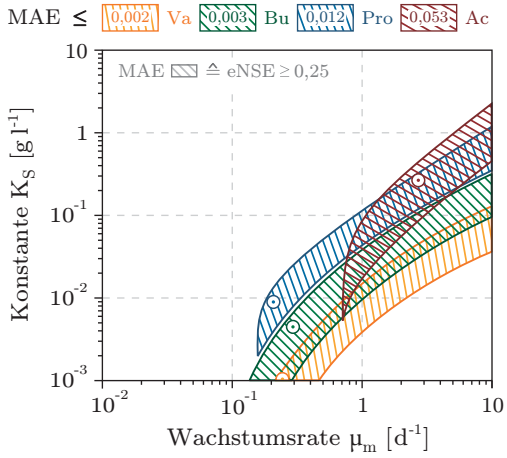
Unabhängig von einer abschließenden Validierung bzw. Plausibilisierung lässt sich der Verlauf der charakteristischen Gärsäuren auf Basis der zuvor identifizierten Modellparameter detailliert darstellen, Abbildung 4.22c bis 4.22f. Auch das sehr niedrige Konzentrationsniveau von Valerian- und Buttersäure wird mithilfe der hohen Wachstumsraten realitätsnahe berechnet. Der Verlauf der Essigsäurekonzentration entspricht dem dynamischen Abbauverhalten der Gesamtsäurekonzentration in Abbildung 4.21b; die simulierte Ammoniumstickstoffkonzentration oder der pH-Wert sind ebenfalls mit den Ergebnissen des ADM1-R3 identisch, Abbildung 4.21c und 4.21d.

[14] Dabei lässt sich unter Umständen durch eine angepasste Stöchiometrie eine verbesserte und plausiblere Parametrierung der kinetischen Modellparameter erzielen. Entsprechend werden für den konkreten Anwendungsfall bei der Getreideschlempevergärung aussagekräftige Informationen zu den stöchiometrischen Reaktionsgleichungen bzw. Koeffizienten (f_{su} und f_{aa} im ADM1) der Acidogenese benötigt.

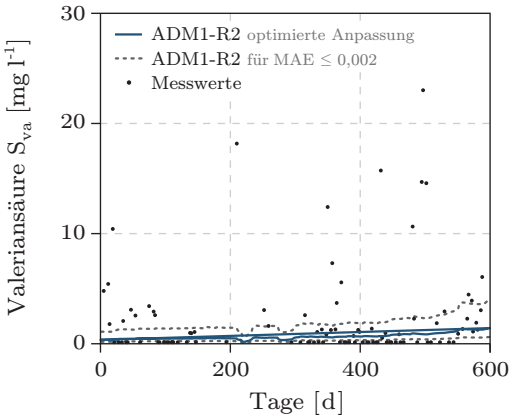
Um mögliche Messunsicherheiten zu berücksichtigen, lassen sich in Abhängigkeit vom Zielfunktionsverhalten mögliche Vertrauensbereiche (für eNSE $\geq 0,25$) für die einzelnen MONOD-Parameter definieren, Abbildung 4.22a und 4.22b. Dabei sind für alternative Parameterkombinationen weiterhin bestmögliche Simulationsergebnisse der einzelnen Zwischenprodukte gewährleistet, welche mitunter eine bessere Abbildung einzelner Extremwerte bzw. kleinerer Ausreißer und Messfehler ermöglichen.



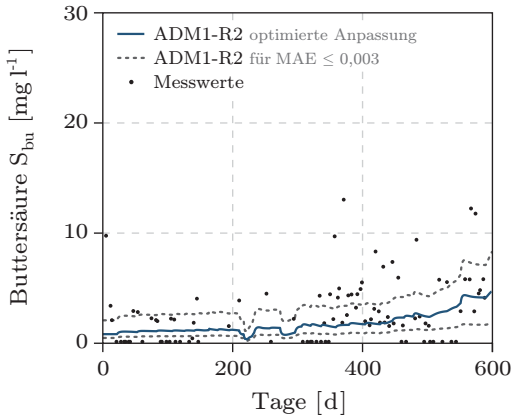
(a) Zielfunktionswerte (MAE ▷ VFA) und Vertrauensbereiche der Modellparameter des ADM1-R2



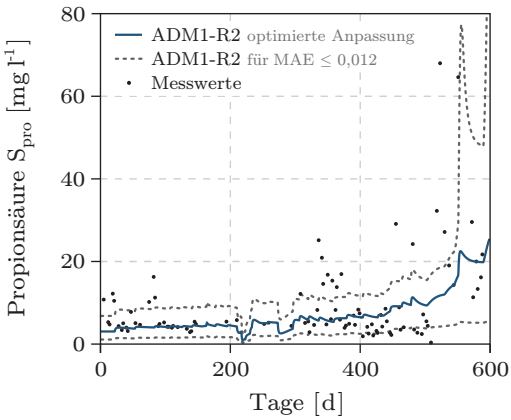
(b) Zielfunktionswerte (MAE ▷ VFA) und Vertrauensbereiche der Modellparameter des DBFZ-Modells



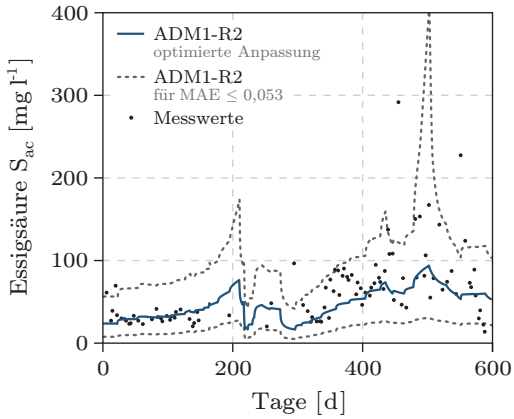
(c) Optimierte Anpassung und Vertrauensbereich der simulierten Valeriansäurekonzentration (ADM1-R2)



(d) Optimierte Anpassung und Vertrauensbereich der simulierten Buttersäurekonzentration (ADM1-R2)



(e) Optimierte Anpassung und Vertrauensbereich der simulierten Propionsäurekonzentration (ADM1-R2)



(f) Optimierte Anpassung und Vertrauensbereich der simulierten Essigsäurekonzentration (ADM1-R2)

Abbildung 4.22: Versuch 3 – Simulationsergebnisse des ADM1-R2 und DBFZ-Modell

Das Zielfunktionsverhalten für die numerische Anpassung der einzelnen Gärsäuren ist für beide Modellvarianten tendenziell identisch, Abbildung 4.22a und 4.22b. Im Vergleich zum ADM1-R2 ist der potentielle Wertebereich der Halbsättigungskonstante der Valerian- und Buttersäuregärer (und) im DBFZ-Modell tendenziell durch höhere Parameterwerte gekennzeichnet.

ADM1-R1 und Angelidaki-Modell

Die Simulation des ADM-R1 basiert auf den zuvor identifizierten Reaktionskonstanten und Monod-Parametern (Tabelle 4.15 und 4.17) der vereinfachten Modellvarianten. Für das Angelidaki-Modell ist durch die individuelle Modellstruktur sowie die zusätzlichen Inhibierungsfunktionen eine erneute Identifikation der charakteristischen Wachstumsparameter der Acetogenese und acetoklastischen Methanogenese erforderlich. Die numerische Parameteroptimierung der maximalen Wachstumsrate erfolgt auch hier für variable und feste Parameter- bzw. Standardwerte der Halbsättigungskonstante, Tabelle 4.18.

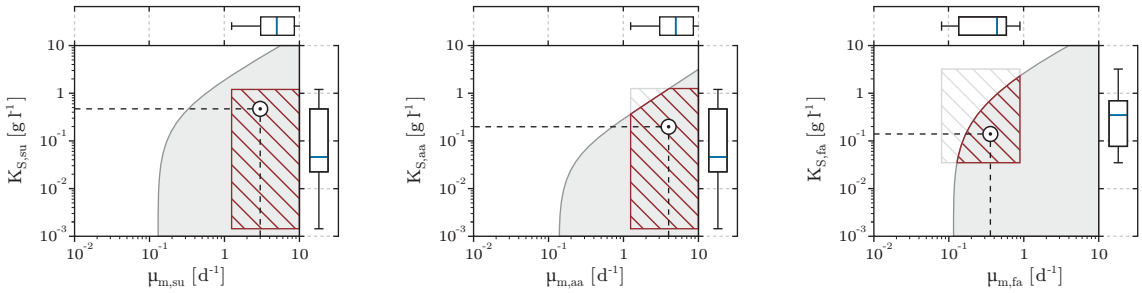
Tabelle 4.18: Versuch 3 – Identifizierte Parameter des Angelidaki-Modells

	Angelidaki-Modell											
	$\mu_{m,va}$ [d^{-1}]	$K_{S,va}$ [$g\,l^{-1}$]	J_{opt} [$g\,l^{-1}$]	$\mu_{m,bu}$ [d^{-1}]	$K_{S,bu}$ [$g\,l^{-1}$]	J_{opt} [$g\,l^{-1}$]	$\mu_{m,pro}$ [d^{-1}]	$K_{S,pro}$ [$g\,l^{-1}$]	J_{opt} [$g\,l^{-1}$]	$\mu_{m,ac}$ [d^{-1}]	$K_{S,ac}$ [$g\,l^{-1}$]	J_{opt} [$g\,l^{-1}$]
RMSE	10,00	0,232	0,0042	10,00	0,305	0,0035	0,173	0,012	0,0290	3,434	0,454	0,0444
▸ **MAE**	0,247	0,001	0,0022	0,305	0,004	0,0023	0,213	0,009	0,0105	2,471	0,260	0,0250
RMSE	4,300	0,098	0,0042	3,687	0,110	0,0035	0,399	0,066	0,0315	1,439	0,140	0,0448
MAE	10,00	0,098	0,0023	4,973	0,110	0,0023	0,948	0,066	0,0108	1,551	0,140	0,0251

[a] Optimierte Wachstumsparameter auf Basis des erweiterten Simplexverfahrens (Kapitel 3.2.4) bei optimierten Reaktionskonstanten (k_{ch}, k_{pr} und k_{li} für ▸ RMSE in Tabelle 4.15) sowie festen Standardwerten der verbleibenden Modellparameter gemäß Tabelle B.8.

[b] Parameterwerte an den Grenzen der implementierten Wertebereiche sind rot dargestellt. Feste Standardwerte des ADM1 für mesophile Betriebstemperaturen nach Batstone et al. [42] sind grün gekennzeichnet.

Entsprechend der Auswertung des ersten und zweiten Laborversuchs lässt sich die potentielle Parametrierung der zusätzlichen Prozessphasen der Acidogenese im ADM1-R1 grafisch darstellen, Abbildung 4.23. Grundsätzlich steht somit ein großer Wertebereich für vielfältige Kombinationen der variablen Monod-Parameter bei identischen Simulationsergebnissen im Vergleich zum ADM1-R2 zur Verfügung. Unter Berücksichtigung der typischen Parametergrenzen wird der mögliche Wertebereich zusätzlich begrenzt. Für die Acetogenese einfacher Zucker und Aminosäuren sind fast im gesamten Wertebereich der einschlägigen Literaturdaten unveränderte Simulationsergebnisse der messbaren Zustandsgrößen zu erwarten, Abbildung 4.23a und 4.23b. So werden lediglich die konkreten Wachstumsbedingungen für den Abbau langkettiger Fettsäuren durch die Schnittmenge aus den möglichen und sinnvollen Parameterbereichen erheblich eingeschränkt, Abbildung 4.23c. Im Vergleich zum ADM1-R2 sind bei festen Standardwerten ⊙ der einzelnen Modellparameter dabei weiterhin identische und bestmögliche Simulationsergebnisse des ADM1-R1 garantiert.
Im Angelidaki-Modell wird der effektive Einfluss der zusätzlichen Prozessphasen und Inhibierungsfunktionen direkt durch die erneute Identifikation der Monod-Parameter ausgeglichen, sodass auch im Angelidaki-Modell für die üblichen Standardwerte weiterhin bestmögliche Simulationsergebnisse der einzelnen Zwischenprodukte gewährleistet sind. Eine realitätsnahe und aussagekräftige Abbildung der konkreten Wachstumsbedingungen der beteiligten Mikroorganismen der Acetogenese wird dabei nur unter Verwendung belastbarer Messdaten zur Konzentration der gelösten Zucker, Aminosäuren und langkettigen Fettsäuren ermöglicht.



(a) Wachstumsparameter zur Simulation des Zuckerabbaus

(b) Wachstumsparameter zur Simulation des Aminosäureabbaus

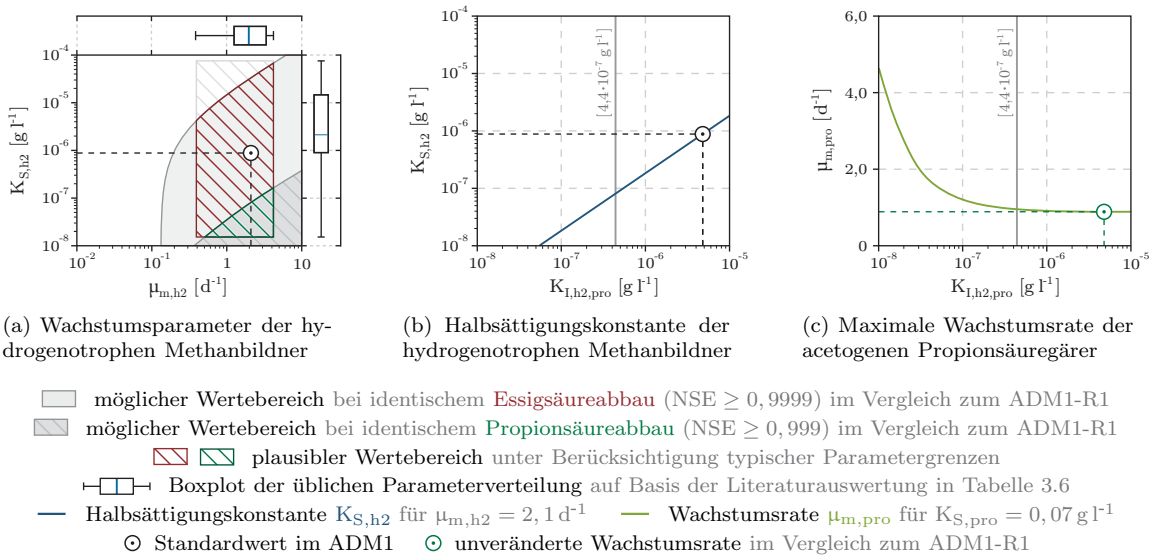
(c) Wachstumsparameter zur Simulation des Fettsäureabbaus

möglicher Wertebereich bei identischem Säureabbau (NSE $\geq 0,9999$) im Vergleich zum ADM1-R2
plausibler Wertebereich unter Berücksichtigung typischer Parametergrenzen ⊙ Standardwert im ADM1
Boxplot der üblichen Parameterverteilung auf Basis der Literaturauswertung in Tabelle 3.6

Abbildung 4.23: Versuch 3 – Wertebereiche zur Parametrierung der Acidogenese im ADM1-R1

ADM1

Für das vollständige ADM1 lässt sich die mögliche Parametrierung der erweiterten Modellstruktur auf Basis der zuvor identifizierten Modellparameter und dem zusätzlichen Einfluss der hydrogenotrophen Methanogenese detailliert auswerten. Durch die Wasserstoffkonzentration in der Flüssigphase und die daraus resultierende Wasserstoffinhibierung einzelner Mikroorganismen der Acido- und Acetogenese sind bei der Parameteranpassung dabei zusätzliche Abhängigkeiten zu berücksichtigen.
In Anlehnung an die vorherige Auswertung der ersten und zweiten Versuchsreihe lässt sich die mögliche Parametrierung der hydrogenotrophen Methanbildner ($\mu_{m,h2}$ und $K_{S,h2}$) bei der Simulation des dritten Laborversuchs hinsichtlich bestmöglicher Simulationsergebnisse der messbaren Zwischenprodukte grafisch darstellen, Abbildung 4.24a. Grundsätzlich wird das Wachstum der acetoklastischen Methanbildner nicht explizit von der Wasserstoffkonzentration in der Flüssigphase beeinflusst, sodass für identische Wachstumsbedingungen dieser Spezies die möglichen Monod-Parameter der hydrogenotrophen Methanbildner durch einen großen Wertebereich gekennzeichnet sind. Auch für vielfältige Kombinationen innerhalb der typischen Parametergrenzen sowie für den Standardwert des ADM1 ⊙ sind weiterhin unveränderte Abbaubedingungen bzw. ein identischer Konzentrationsverlauf der Essigsäure im Vergleich zum ADM1-R1 garantiert. Dabei führen die zusätzlichen Inhibierungsfunktionen beim Abbau der übrigen kurz- und langkettigen Fettsäuren schon bei geringen Wasserstoffkonzentrationen ($S_{h2} < 10^{-7}\,g\,l^{-1}$) zu einer Wachstumshemmung der betroffenen Mikroorganismen. Ein ungehemmter Propionsäureabbau ist somit nur in einem kleinen Randbereich bei schnellen Wachstumsraten und hoher Substrataffinität garantiert; für die Standardwerte des ADM1 ist bereits mit abweichenden Wachstumsbedingungen der Propionsäuregärer zu rechnen.
Um auch im vollständigen ADM1 eine realitätsnahe Abbildung der relevanten Zwischenprodukte zu ermöglichen, sind entweder die konkreten Wachstumsparameter der hydrogenotrophen Methanbildner oder aber die entsprechenden Monod-Parameter und Inhibierungskonstanten der von der Wasserstoffhemmung betroffenen Mikroorganismen anzupassen. Dabei sind jedoch auch bei einer erneuten Identifikation aller relevanten Modellparameter keine verbesserten Simulationsergebnisse – im Vergleich zum ADM1-R1 oder ADM1-R2 – zu erwarten. Für eine unveränderte und somit bestmögliche Simulation der Propionsäurekonzentration lässt sich beispielsweise die Halbsättigungskonstante der hydrogenotrophen Methanbildner senken, Abbildung 4.24b. Auch eine entsprechende Erhöhung der maximalen Wachstumsrate der acetogenen Propionsäuregärer wirkt einer Wasserstoffhemmung entgegen, Abbildung 4.24c. Bei unveränderten Modellparametern und Standardwerten ist eine höhere Inhibierungskonstante ($K_{I,h2,pro} = 4,9 \cdot 10^{-6}\,g\,l^{-1}$) als im ursprünglichen ADM1 zu verwenden.



(a) Wachstumsparameter der hydrogenotrophen Methanbildner

(b) Halbsättigungskonstante der hydrogenotrophen Methanbildner

(c) Maximale Wachstumsrate der acetogenen Propionsäuregärer

Abbildung 4.24: Versuch 3 – Vergleich unterschiedlicher Möglichkeiten zur Parametrierung des ADM1

Ohne zusätzlich Informationen zur Wasserstoffkonzentration im Gärmedium oder belastbare Messwerte zur Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft ist eine eindeutige Identifikation der unterschiedlichen Wachstumsparameter im vollständigen ADM1 nicht möglich. Um im Vergleich zu den vereinfachten Modellvarianten dabei weiterhin bestmögliche und identische Abbaubedingungen zu ermöglichen, wird für den weiteren Modell- und Methodenvergleich die Halbsättigungskonstante der hydrogenotrophen Methanbildner mit $K_{S,h2} = 8,1 \cdot 10^{-8}\,g\,l^{-1}$ angepasst.

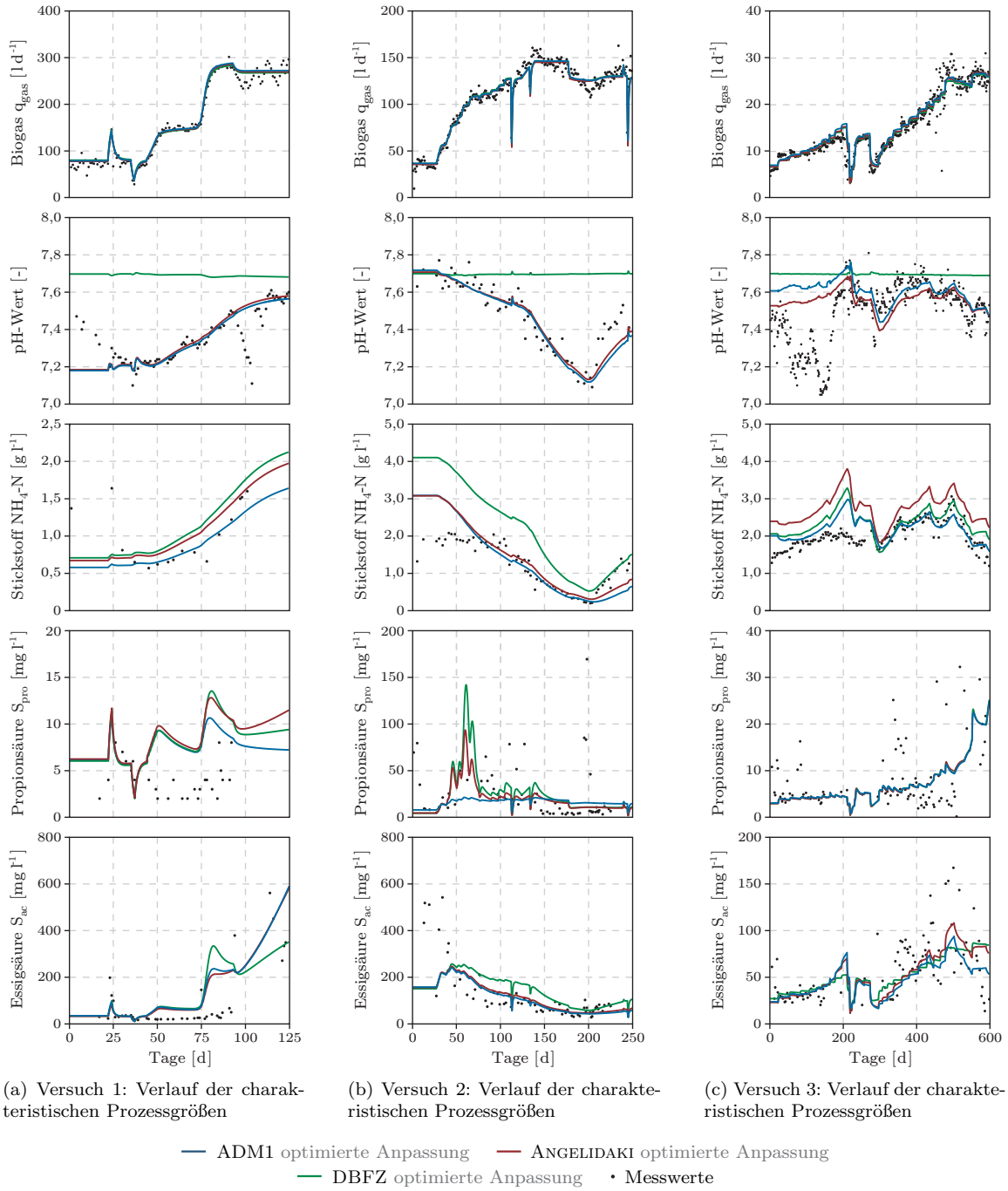
4.4 Modell- und Methodenvergleich

Für einen aussagekräftigen Vergleich der entwickelten Modellvarianten sind sowohl die konkreten Simulationsergebnisse als auch die verwendeten Methoden zur Substratcharakterisierung, Parameteridentifikation und Berechnung einzelner Zustandsgrößen oder wirksamer Inhibierungsfunktionen detailliert auszuwerten. Um die bestmögliche Modellanpassung zur Simulation der labortechnischen Vergärungsversuche zu gewährleisten und die methodischen Vor- und Nachteile der einzelnen Modellstrukturen herauszuarbeiten, werden die optimierten Simulationsergebnisse des ADM1, Angelidaki- und DBFZ-Modells in Abbildung 4.25 vergleichend dargestellt. Grundsätzlich sind dabei für die vielfältigen Vereinfachungen des ADM1 oder das Substratmodell überwiegend identische Ergebnisse der einzelnen Kenngrößen zu erwarten, soweit diese in der jeweiligen Modellvereinfachung mit abgebildet werden.

Die Gasproduktionsrate wird in allen Modellen und Versuchen realitätsnah und bei hoher Genauigkeit berechnet; die geringfügigen Abweichungen zwischen den einzelnen Modellvarianten sind zu vernachlässigen.

Für die Berechnung des pH-Werts sind im ADM1 und Angelidaki-Modell durch die methodischen Parallelen vergleichbare Simulationsergebnisse zu erwarten. Abgesehen von einigen Prozessinstabilitäten zu Beginn der ersten oder dritten Versuchsreihe lässt sich der pH-Wertverlauf auf Basis einer vollständigen Ionenbilanz durch die beiden Modellvarianten detailliert darstellen. Neben den konkreten Säuren und Basen besitzen dabei zusätzliche Anionen und Kationen (S_{cat^+} und S_{an^-}) einen starken Einfluss auf das Ergebnis der pH-Wertberechnung. Da im Rahmen der praxisnahen Prozesssimulation üblicherweise keine detaillierten Messdaten oder Informationen zur Ionenverteilung vorliegen, wurde ausgehend von den üblichen Standardwerten von Rosen und Jeppsson [572]

die Kationenkonzentration der verwendeten Substrate für ein bestmögliches Simulationsergebnis des ADM1 gemäß Abbildung 3.11 und Tabelle D.1 angepasst. Grundsätzlich lassen sich durch eine entsprechende Anpassung der Substrateigenschaften somit auch für das ANGELIDAKI-Modell optimierte Simulationsergebnisse hinsichtlich einer identischen pH-Wertberechnung im Vergleich zum ADM1 ermöglichen.



(a) Versuch 1: Verlauf der charakteristischen Prozessgrößen

(b) Versuch 2: Verlauf der charakteristischen Prozessgrößen

(c) Versuch 3: Verlauf der charakteristischen Prozessgrößen

Abbildung 4.25: Simulierte Prozessgrößen der unterschiedlichen Modellvarianten und Versuche

Der simulierte pH-Wert des DBFZ-Modells ist durch einen vergleichsweise hohen und konstanten pH-Wert (pH $\approx$ 7,7) gekennzeichnet. Grundsätzlich wird das Ergebnis des halbempirischen pH-Modells dabei lediglich durch die Summe an organischen Säuren (S_{vfa}) in der Flüssigphase sowie die Kohlenstoffdioxidkonzentration bzw. den entsprechenden Partialdruck (p_{co2}) in der Gasphase beeinflusst.

Da sich jedoch die Gesamtsäurekonzentration vorwiegend nur geringfügig auf einem niedrigen Konzentrationsniveau ($S_{vfa} < 800\,mg\,l^{-1}$) ändert und auch die Gasqualität – durch das fehlende Dissoziationsgleichgewicht von Kohlenstoffdioxid zu Hydrogencarbonat – nur in einem kleinen Konzentrationsbereich variiert (siehe Kapitel 4.4.5), wird folglich auch nur ein nahezu konstanter pH-Wertverlauf berechnet. Entsprechende Simulationsergebnisse (Versuch 1) werden durch die ursprünglichen Untersuchungen zur Entwicklung und Implementierung des DBFZ-Modells bestätigt [447].[15] Dabei gilt es zu prüfen, inwieweit sich die Dynamik des halbempirischen pH-Modells durch zusätzliche Eingangsgrößen oder eine erneute Kalibration der konstanten Modellparameter beeinflussen lässt. Für eine direkte Validierung und praxisnahe Vereinfachung der pH-Wertberechnung ist auch zu evaluieren, welche Bestandteile einen erheblichen Einfluss auf die Ionenbilanz besitzen und inwieweit sich diese Stoffe oder Summenparameter analytisch bestimmen lassen.
Der anorganische Stickstoff wird in den implementierten Modellvarianten durch die stöchiometrischen Modellsubstrate und das entsprechende Dissoziationsgleichgewicht von Ammonium und Ammoniak ($S_{IN} = S_{nh3} + S_{nh4^+}$) repräsentiert. Die Ammoniumstickstoffkonzentration im Gärmedium dient dabei als Stickstoffquelle für den mikrobiellen Biomasseaufbau und wird maßgebend durch die konkreten Wachstumsbedingungen, Substrateigenschaften und die jeweilige Verweilzeit beeinflusst. Da für die ausgewerteten Laborversuche nur teilweise entsprechende Messdaten zur Stickstoffkonzentration der verwendeten Substrate vorlagen, wurde der Ammoniumstickstoffgehalt im Zulauf mitunter durch geeignete Literaturwerte bzw. optimierte Eingangskonzentrationen anhand des ADM1 ergänzt (siehe Tabelle 3.4). Der qualitative Verlauf der simulierten Ammoniumstickstoffkonzentration ist dabei in allen Modellvarianten identisch. Entsprechend lässt sich auch hier durch die individuelle Anpassung der Substrateigenschaften (S_{IN} in Tabelle D.1) eine bessere Anpassung des Angelidaki- und DBFZ-Modells zur Prozesssimulation der ersten und zweiten Versuchsreihe erzielen.
Die Simulationsergebnisse der Propion- und Essigsäure sind überwiegend durch ähnliche Konzentrationsverläufe der einzelnen Modelle gekennzeichnet. Aufgrund der geringen Konzentrationsniveaus und streuenden Messwerte lässt sich dabei keine der implementierten Modellvarianten eindeutig favorisieren. Im ersten und zweiten Versuch ist die erhöhte Propionsäurekonzentration des Angedliaki- und DBFZ-Modells auf eine leicht erhöhte Essigsäurekonzentration ($S_{ac} > 200\,mg\,l^{-1}$) sowie die daraus resultierende Produkt- bzw. Essigsäurehemmung zurückzuführen. Zusätzlich wird während des zweiten Versuchs im DBFZ-Modell durch den konstant hohen pH-Wert und die erhöhte Ammoniumstickstoffkonzentration eine erhebliche Ammoniakhemmung der acetoklastischen Methanbildner berechnet (siehe Kapitel 4.4.3); entsprechend ist das bestmögliche Simulationsergebnis nur für eine leicht erhöhte Essigsäurekonzentration bei geringer bzw. gehemmter Wachstumsrate garantiert.
Für eine objektive Bewertung der numerischen Parameteranpassung und den daraus resultierenden Simulationsergebnissen sind im Folgenden die verwendeten Zielfunktionen und Gütekriterien systematisch auszuwerten.

4.4.1 Zielfunktion und Gütekriterium

Für die numerische Bewertung der Simulationsergebnisse und verbleibenden Modellabweichung sind zahlreiche Zielfunktionen und Gütekriterien bekannt (siehe Kapitel 3.2.3). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden unterschiedliche Kennzahlen auf Basis der quadratischen und absoluten Abweichung (RMSE und MAE) sowie der ursprünglichen und erweiterten Nash-Sutcliffe-Effizienz (NSE und eNSE) ausgewertet.

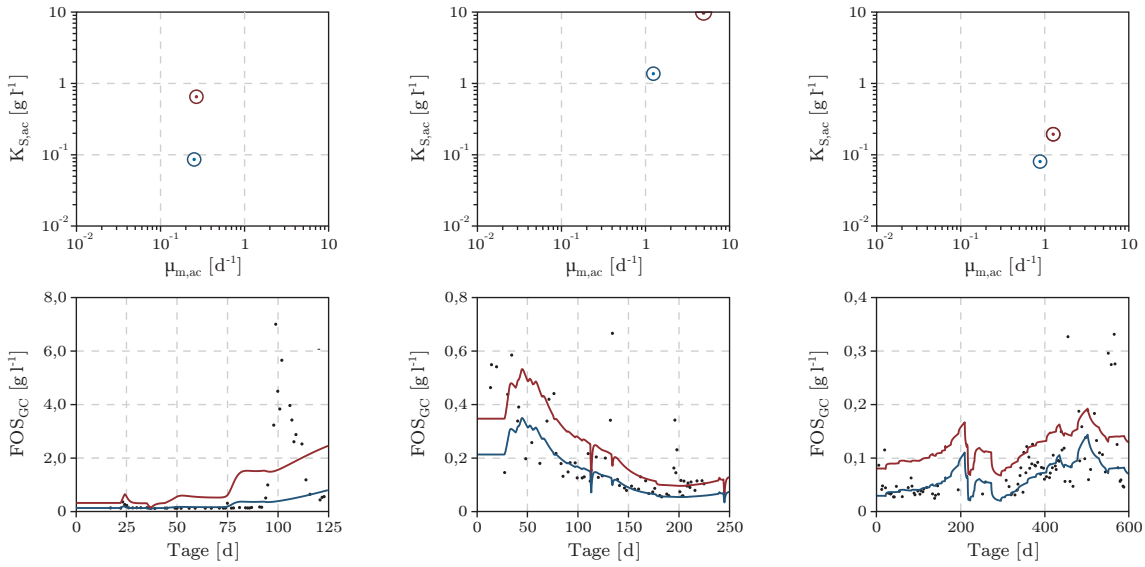
[15] Wird die Simulation von durchschnittlichen Tageswerten auf die detaillierte Abbildung der Tagesverläufe bei entsprechend quasi-kontinuierlicher Substratzufuhr angepasst, lassen sich durch die hohen Säurekonzentrationen nach der Fütterung mitunter realitätsnahe Berechnungsergebnisse des halbempirischen pH-Modells ermöglichen [489, 447].

In der klassischen System- und Optimierungstheorie wird üblicherweise die Summe der Fehlerquadrate als Zielfunktion zur Minimierung der verbleibenden Modellabweichung eingesetzt [503, 521, 555]. Entsprechend sind etablierte und leistungsstarke Verfahren – wie beispielsweise der Gauss-Newton- oder der Levenberg-Marquardt-Algorithmus [396, 440] – explizit zur Lösung nichtlinearer Ausgleichsprobleme auf Basis der quadratischen Abweichung entwickelt worden. Durch die Berechnung der Fehlerquadrate sind die Verfahren dabei insbesondere für Versuchsdaten mit normalverteilten Messfehlern (ohne Extremwerte und Ausreißer) geeignet.

Die Parameteridentifikation der Reaktionskonstanten erster Ordnung (k_{ch}, k_{pr} und k_{li}) sowie die entsprechenden Simulationsergebnisse bestätigen, dass die Zielfunktion auf Basis der quadratischen Abweichung (RMSE) in allen Versuchen und Modellvarianten eine gute Modellabbildung der Biogasproduktionsrate gewährleistet, Abbildung 4.25. Dabei sind die Abweichungen zwischen den identifizierten Parametern und daraus resultierenden Simulationsergebnissen beim Vergleich der unterschiedlichen Zielfunktionen (RMSE und MAE) im Rahmen der Modellanpassung des ADM1-R4 oder Substratmodells vergleichsweise gering, Tabelle 4.7, 4.11 und 4.15.

Als sensitive Indikatoren unterliegen die charakteristischen Gärsäuren einer Vielzahl an prozessspezifischen und analytischen Einflussfaktoren. Insbesondere bei niedrigen Säurekonzentrationen – wie beispielsweise bei Valerian- oder Buttersäure in Abbildung 4.12, 4.17 und 4.22 – streuen die durchschnittlichen Tageswerte dabei deutlich. Außerdem ist zum Ende der ersten und zu Beginn der zweiten Versuchsreihe ein erheblicher Anstieg der Säurekonzentration zu beobachten, welcher sich auf Basis der implementierten Modellvarianten nicht eindeutig abbilden lässt, Abbildung 4.25.

Durch die quadratische Fehlerberechnung (RMSE) besitzen einzelne Extremwerte und Ausreißer bei der Parameteroptimierung einen großen Einfluss auf die Zielfunktionswerte und das resultierende Simulationsergebnis, sodass ein Optimum lediglich für zu hohe Säurekonzentrationen garantiert ist, Abbildung 4.26. Wird die quadratische Abweichung durch absolute Differenzen (MAE) ersetzt, kann der erhebliche Einfluss von Extremwerten verringert und eine entsprechend niedrigere Abbildung der einzelnen Säuren ermöglicht werden.



(a) Versuch 1: kinetische Parameter und Gesamtsäurekonzentration

(b) Versuch 2: kinetische Parameter und Gesamtsäurekonzentration

(c) Versuch 3: kinetische Parameter und Gesamtsäurekonzentration

ADM1-R3 MAE optimierte Anpassung — ADM1-R3 RMSE optimierte Anpassung • Messwerte

Abbildung 4.26: Vergleich unterschiedlicher Zielfunktionen bei der Parameteridentifikation

Somit ist für die Parameteridentifikation der MONOD-Parameter die Zielfunktion auf Basis von absoluten Abweichungen (MAE) zu berechnen, um eine realitätsnahe Simulation der charakteristischen Gärsäuren bei hohen Wachstumsraten (im Vergleich zum RMSE) zu gewährleisten. Dabei kann es durchaus sinnvoll sein, einzelne Extremwerte bewusst anhand der quadratischen Zielfunktion anzupassen, solange sich diese Effekte auf erklärbare bzw. funktionale Zusammenhänge zurückführen und innerhalb der jeweiligen Modellstruktur abbilden lassen.
Grundsätzlich spiegelt sich der Einfluss der quadratischen und absoluten Fehlerberechnung bzw. Zielfunktion auch in den unterschiedlichen Varianten der NASH-SUTCLIFFE-Effizienz wider, Tabelle 4.19. So bietet die ursprüngliche NASH-SUTCLIFFE-Effizienz (NSE) für die Bewertung der Gasproduktionsrate auf Basis der quadratischen Abweichung belastbare Ergebnisse und ist insbesondere durch die direkten Parallelen zum etablierten Bestimmtheitsmaß R^2 für einen allgemeingültigen Modellvergleich geeignet. Unter Berücksichtigung von möglichen Extremwerten und Ausreißern ermöglicht die erweiterte NASH-SUTCLIFFE-Effizienz (eNSE) eine vergleichbare und robuste Bewertung der Simulationsergebnisse einzelner Zwischenprodukte und Prozessindikatoren. Dabei ist in Abhängigkeit von der jeweiligen Zielfunktion (RMSE oder MAE) und daraus resultierenden Parameterwerten bzw. Simulationsergebnissen zwangsläufig mit optimalen Funktionswerten der entsprechenden Gütefunktion (NSE oder eNSE) zu rechnen. Werden somit die Reaktionskonstanten erster Ordnung über die quadratische Modellabweichung angepasst, ist auch der bestmögliche NSE-Wert garantiert. Die Identifikation der MONOD-Parameter über die absolute Modellabweichung ermöglicht dagegen die höchstmöglichen eNSE-Werte.

Tabelle 4.19: Gütekriterien der ausgewerteten Modellvarianten und Versuche [a]

	Gütekriterium in [-]									
	NASH-SUTCLIFFE-Effizienz					erweiterte NASH-SUTCLIFFE-Effizienz				
	Biogas	pH	NH_4N	Pro	Ac	Biogas	pH	NH_4N	Pro	Ac
Versuch 1 Mais | Gülle										
ADM1	0,98	0,43	0,25	-0,26	-0,06	0,87	0,50	0,41	0,31	0,34
ANGELIDAKI	0,98	0,40	0,20	-0,26	-0,06	0,87	0,49	0,25	0,31	0,34
DBFZ	0,98	-6,08	0,02	-0,26	-0,08	0,87	-1,83	0,07	0,31	0,32
Versuch 2 Mais | Rübe | Roggen										
ADM1	0,96	0,75	0,20	-0,12	0,08	0,82	0,57	0,31	0,22	0,37
ANGELIDAKI	0,96	0,81	0,26	-0,08	0,12	0,82	0,61	0,33	0,25	0,34
DBFZ	0,96	-1,56	-2,75	-0,05	0,04	0,82	-0,50	-0,79	0,25	0,25
Versuch 3 Schlempe										
ADM1	0,93	-0,97	-2,28	-0,09	0,23	0,81	-0,23	-0,79	0,30	0,27
ANGELIDAKI	0,93	-0,37	-7,56	-0,09	0,19	0,81	-0,02	-2,44	0,30	0,25
DBFZ	0,93	-1,59	-2,69	-0,09	0,12	0,81	-0,59	-1,12	0,30	0,22

[a] Berechnung der ursprünglichen und erweiterten NASH-SUTCLIFFE-Effizienz auf Basis der entsprechenden Simulationsergebnisse der optimierten Modellanpassung gemäß Tabelle 3.7.

Die detaillierte Abbildung der Biogasproduktionsrate wird in allen Versuchen und Modellvarianten durch hohe Funktionswerte der NASH-SUTCLIFFE-Effizienz ($NSE > 0,93$ bzw. $eNSE > 0,81$) bestätigt, Abbildung 4.27. Dabei ist die erweiterte NASH-SUTCLIFFE-Effizienz bei gleicher Anpassung

und weitestgehend störungsfreien Messdaten durch niedrigere Funktionswerte gekennzeichnet, sodass sich mitunter nur schwer einschätzen lässt, in welchem Bereich bereits eine optimale Modellanpassung der simulierten Biogasproduktionsrate gewährleistet ist. Die Anpassungsgüte der charakteristischen Zwischenprodukte und Prozessindikatoren wird durch wesentlich niedrigere oder sogar negative NSE- und eNSE-Werte beschrieben. Durch die verwendete Zielfunktion (MAE) und zum Teil erheblichen Abweichungen zwischen den gemessenen und berechneten Prozessgrößen weisen die eNSE-Werte für den pH-Wert, Ammoniumstickstoffgehalt sowie die Propion- und Essigsäurekonzentration im Vergleich zu den NSE-Werten überwiegend höhere Wertebereiche auf. Folglich ist lediglich die erweiterte Nash-Sutcliffe-Effizienz für eine aussagekräftige Bewertung der simulierten Zustandsgrößen und implementierten Modellvarianten geeignet.

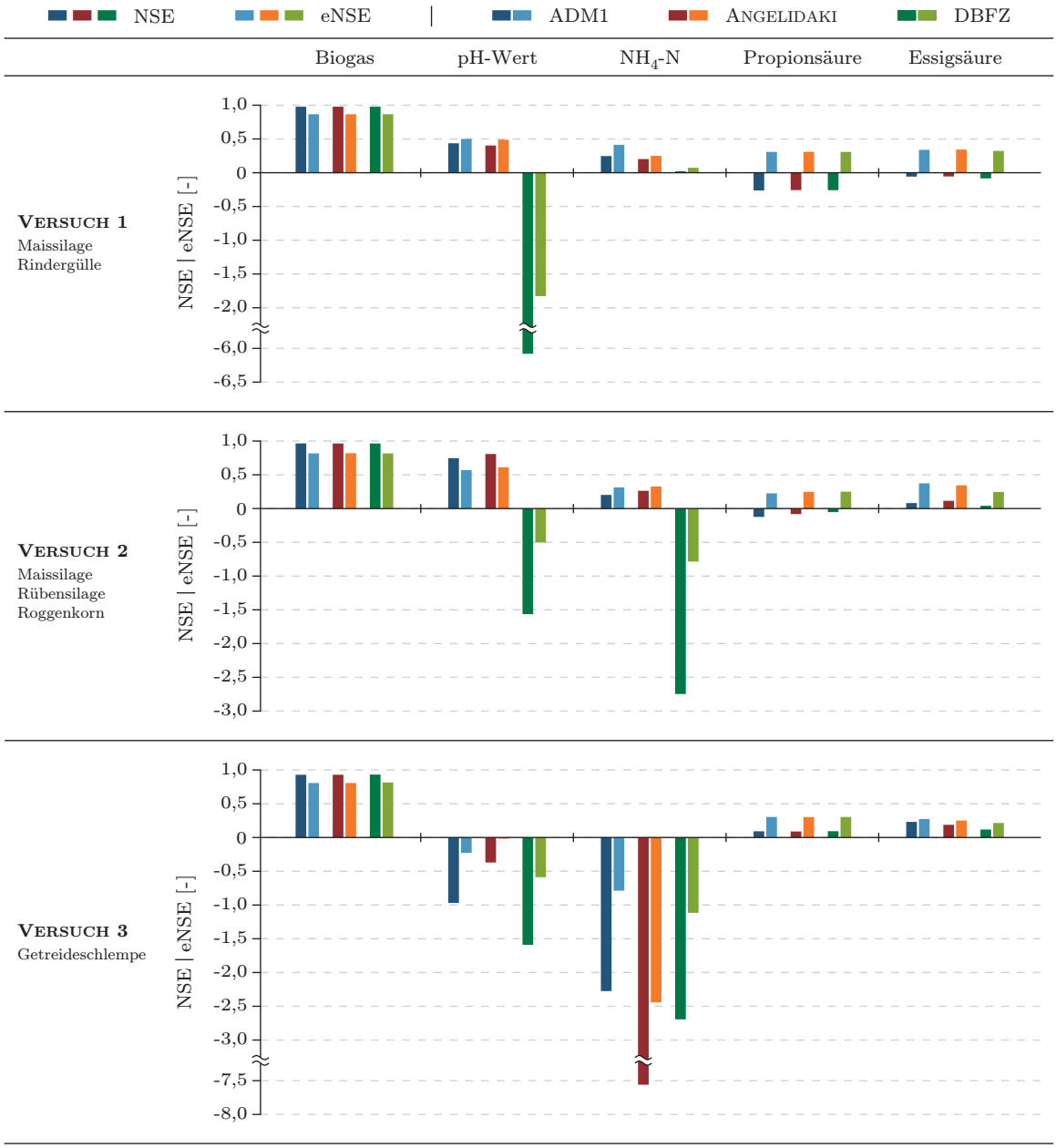
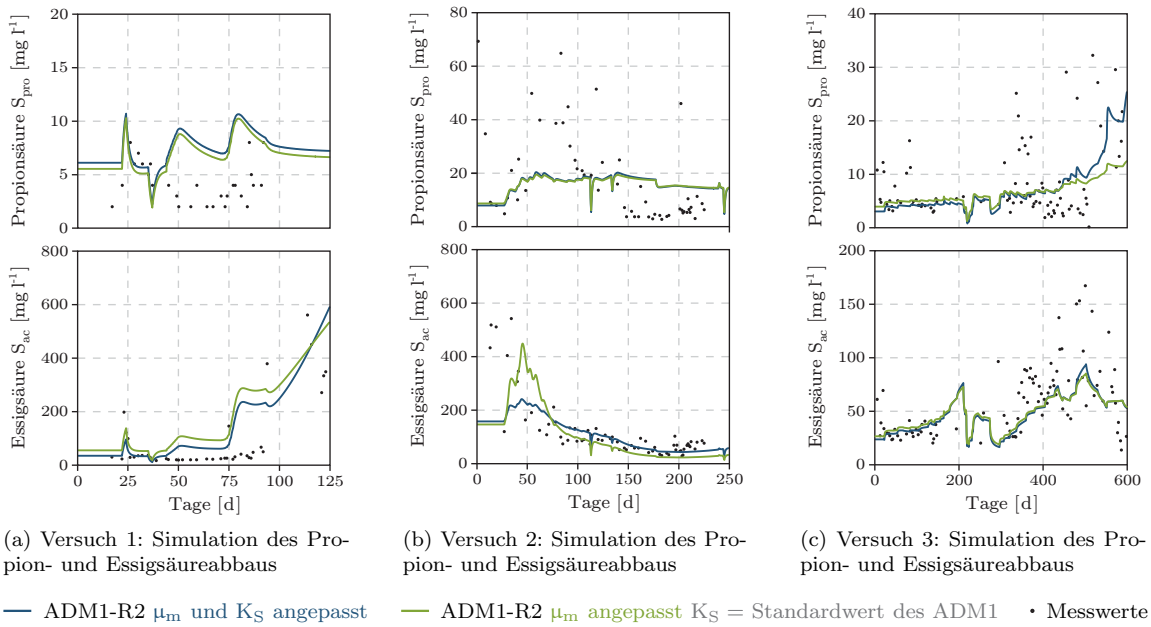


Abbildung 4.27: Gütekriterien der ausgewerteten Modellvarianten und Versuche nach Tabelle 4.19

Der unzureichende und konstante pH-Wertverlauf des DBFZ-Modells resultiert in allen Versuchen in negativen NSE- bzw. eNSE-Werten. Gemäß der Definition der NASH-SUTCLIFFE-Effizienz (siehe Kapitel 3.2.3) ist in diesen Fällen der Mittelwert der Messdaten besser zur Prozessabbildung geeignet als das entsprechende Ergebnis der Modellberechnung. Der simulierte pH-Wert im ADM1 und ANGELIDAKI-Modell ist im ersten und zweiten Versuch durch eine mittlere Anpassungsgüte ($0,49 < \text{eNSE} < 0,61$) gekennzeichnet, hingegen das Simulationsergebnis der dritten Versuchsreihe auch in diesen Modellvarianten leicht negative Funktionswerte (-0, 23 < eNSE < -0,02) verursacht.
Durch Prozessstörungen oder Instationaritäten – welche mitunter nicht eindeutig durch die unterschiedlichen Modellansätze abgebildet werden können – führt die Simulation der Ammoniumstickstoffkonzentration und der niederen Fettsäuren zu einer geringen Anpassungsgüte der erweiterten NASH-SUTCLIFFE-Effizienz. So ist insbesondere der berechnete Ammoniumstickstoffverlauf bei der Vergärung von Getreideschlempe (Versuch 3) aufgrund der erheblichen Modellabweichung zum Versuchsbeginn in allen Modellvarianten durch negative Funktionswerte charakterisiert; auch im zweiten Versuch wird die simulierte Stickstoffkonzentration des DBFZ-Modells durch einen negativen eNSE-Wert beschrieben. Für die einzelnen Gärsäuren sind dabei die Abweichungen der Funktionswerte ($0,23 < \text{eNSE} < 0,37$) zwischen den unterschiedlichen Versuchen und Modellvarianten vergleichsweise gering, sodass alle Modellvarianten den Verlauf der Propion- und Essigsäurekonzentration ähnlich detailliert erfassen, Abbildung 4.25.

4.4.2 Parameteridentifikation

Zur Parametrierung der MONOD-Kinetik stehen mit der maximalen Wachstumsrate und spezifischen Halbsättigungskonstante zwei variable Modellparameter für die Beschreibung der mikrobiellen Wachstumsbedingungen zur Verfügung. Entsprechend lassen sich somit für das ADM1-R2, DBFZ- oder ANGELIDAKI-Modell insgesamt jeweils acht Parameter zur Simulation der vier charakteristischen Gärsäuren bestimmen. Da sich die Konzentrationen der modellierten bzw. funktionalen Spezies bis heute analytisch nicht eindeutig bestimmen und sinnvoll zuordnen lassen, können die identifizierten Parameter μ_m und K_S jedoch nur indirekt über die jeweilige Substrat- und Produktkonzentration an organischen Säuren und dem resultierenden pH-Wert validiert werden. Durch die fehlenden Informationen zur mikrobiellen Biomassekonzentration und die erheblichen Unsicherheiten bei der Probenahme ist keine eindeutige und unabhängige Identifikation beider MONOD-Parameter möglich [501, 285, 159], sodass mitunter zahlreiche Parameterkombinationen existieren, welche identische Zielwerte garantieren (siehe Kapitel 3.2.1). Für eine aussagekräftige Interpretation der Simulationsergebnisse sowie eine sinnvolle Anwendung im großtechnischen Praxisbetrieb ist im Folgenden zu prüfen, inwieweit sich die optimierten Parametersätze anhand von Literatur- und Standardwerten bestätigen oder weiter vereinfachen lassen.
Sowohl der Vergleich der resultierenden Zielfunktionswerte (J_{opt} in Tabelle 4.9, 4.13 und 4.17) als auch die entsprechenden Simulationsergebnisse in Abbildung 4.28 belegen dabei deutlich, dass bei festem Standardwert der Halbsättigungskonstante und variabler Wachstumsrate für die Simulation der einzelnen Fettsäuren nur mit geringen Abweichungen gegenüber der gemeinsamen Identifikation beider MONOD-Parameter zu rechnen ist. Lediglich für besonders sensitive Versuchsabschnitte und Extremwerte – wie beispielsweise die erhöhte Essigsäurekonzentration zu Beginn der zweiten Versuchsreihe (Abbildung 4.28b) – unterscheiden sich die beiden Parametersätze vergleichsweise stark voneinander. Dabei lässt sich im niedrigen Konzentrationsbereich (kleiner 50 $\text{mg}\,\text{l}^{-1}$) durch die starke Streuung der Messdaten (siehe Propionsäureverlauf in Abbildung 4.28c) mitunter keine der beiden Varianten eindeutig favorisieren. Aufgrund der geringen Abweichungen gelten die identifizierten Wachstumsraten bei fester Halbsättigungskonstante (Standardwerte des ADM1) entsprechend der abschließenden Tabelle 5.2 im nachfolgenden Resümee als hinreichend genau.



(a) Versuch 1: Simulation des Propion- und Essigsäureabbaus

(b) Versuch 2: Simulation des Propion- und Essigsäureabbaus

(c) Versuch 3: Simulation des Propion- und Essigsäureabbaus

Abbildung 4.28: Vergleich unterschiedlicher Freiheitsgrade bei der Parameteridentifikation

Weiterhin beinhalten die gleichzeitig identifizierten Parameterkombinationen (μ_m und K_S) mitunter Extremwerte am Rand der typischen Wertebereiche der jeweiligen Parameter, sodass die einzelne Identifikation der maximalen Wachstumsrate (bei festem Standardwert für K_S) die entsprechenden Parameter wieder in einen sinnvollen Wertebereich rückt. Insbesondere die sehr geringen Konzentrationen an Valerian- und Buttersäure führen die Wachstumsparameter der beteiligten Mikroorganismen mitunter an die Grenzen der üblichen Literaturwerte. Da die Messwerte bei entsprechend geringen Konzentrationen mitunter sehr streuen und keine verlässliche Abbildung in einem sinnvollen Parameterbereich der MONOD-Parameter ermöglichen, ist in den unterschiedlichen Modellvarianten für die Definition der mikrobiellen Wachstumsparameter beim Abbau von Valerian und Buttersäure mit den empfohlenen Standardwerten des ADM1 zu rechnen.

4.4.3 Inhibitoren

In Abhängigkeiten von den implementierten Zustandsgrößen und Prozessindikatoren berücksichtigen die entwickelten Modellvarianten unterschiedliche Prozessinhibitoren und Hemmstoffe, Tabelle 4.20. Die stark vereinfachten Modellstrukturen des ADM1-R4 oder des Substratmodells beinhalten keine Inhibierungsfunktionen; mögliche Hemmeinflüsse lassen sich in diesen Modellvarianten somit lediglich indirekt über die resultierenden Bruttokinetiken der einzelnen Nährstoffe abbilden. In allen weiteren Modellansätzen werden in Abhängigkeit von einzelnen Zwischen- oder Endprodukten spezifische Wachstumsinhibitoren durch entsprechende Hemmfunktionen (siehe Kapitel 2.1.2) abgebildet.
So sind alle Mikroorganismengruppen von einer möglichen Stickstofflimitierung betroffen, welche bei niedrigen Konzentrationen an anorganischem Stickstoff das mikrobielle Wachstum begrenzt. Freies Ammonium bzw. Ammoniak besitzt dabei nur auf die Wachstumsgeschwindigkeit der acetoklastischen Methanbildner einen inhibierenden Einfluss. Für die pH-Hemmung ergeben sich unter Berücksichtigung der betroffenen Spezies unterschiedliche Grenzbereiche (siehe Kapitel 1.2.3). So können die primären und sekundären Gärer der Acido- und Acetogenese ($I_{pH,aa}$) im Vergleich zu den acetoklastischen und hydrogenotrophen Methanbildnern ($I_{ph,ac}$ und $I_{ph,h2}$) dabei mitunter erheblich niedrigere pH-Werte tolerieren; dies führt in der Regel zu einem entsprechend geringeren unteren Grenzwert der einseitigen pH-Funktion. Im vollständigen ADM1 ist zusätzlich eine produkteigene

Wasserstoffinhibierung beim Abbau lang- und kurzkettiger Säuren implementiert. Das DBFZ- und Angelidaki-Modell beinhalten hingegen eine Produkthemmung der Essigsäure während der Acetogenese einzelner Fettsäuren. Weiterhin berücksichtigt das ursprüngliche Modell von Angelidaki et al. den hemmenden Einfluss von hohen Konzentrationen an langkettigen Fettsäuren auf die Wachstumsgeschwindigkeit aller beteiligten Mikroorganismen.

Tabelle 4.20: Implementierte Inhibitoren der unterschiedlichen Modellvarianten

	I_{IN}	I_{nh3}	I_{pH}			I_{h2}			I_{ac}			I_{lcfa}
Modell	alle	ac	aa	ac	h2	fa	c4	pro	va	bu	pro	alle
ADM1	●	●	●	●	●	●	●	●	○	○	○	○
ADM1-R1	●	●	●	●	○	○	○	○	○	○	○	○
ADM1-R2	●	●	○	●	○	○	○	○	○	○	○	○
ADM1-R3	●	●	○	●	○	○	○	○	○	○	○	○
ADM1-R4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Angelidaki	●	●	●	●	○	○	○	○	●	●	●	●
DBFZ	●	●	○	●	○	○	○	○	●	●	●	○
Substrat	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

Der effektive Einfluss der charakteristischen Hemmstoffe und implementierten Inhibierungsfunktionen wird im Folgenden für die unterschiedlichen Modellvarianten und Versuchsreihen ausgewertet, Abbildung 4.29.

pH-Wert

Aufgrund der relativ stabilen und leicht basischen pH-Werte zwischen 7,0 und 8,0 ist bereits bei der Analyse der experimentellen Versuchsdaten der einzelnen Versuchsreihen mit keiner starken pH-Hemmung zu rechnen. Entsprechend besitzt auch die einseitige pH-Funktion für obere Grenzwerte unterhalb von 7,0 keinen Einfluss auf das Simulationsergebnis.

Stickstoff

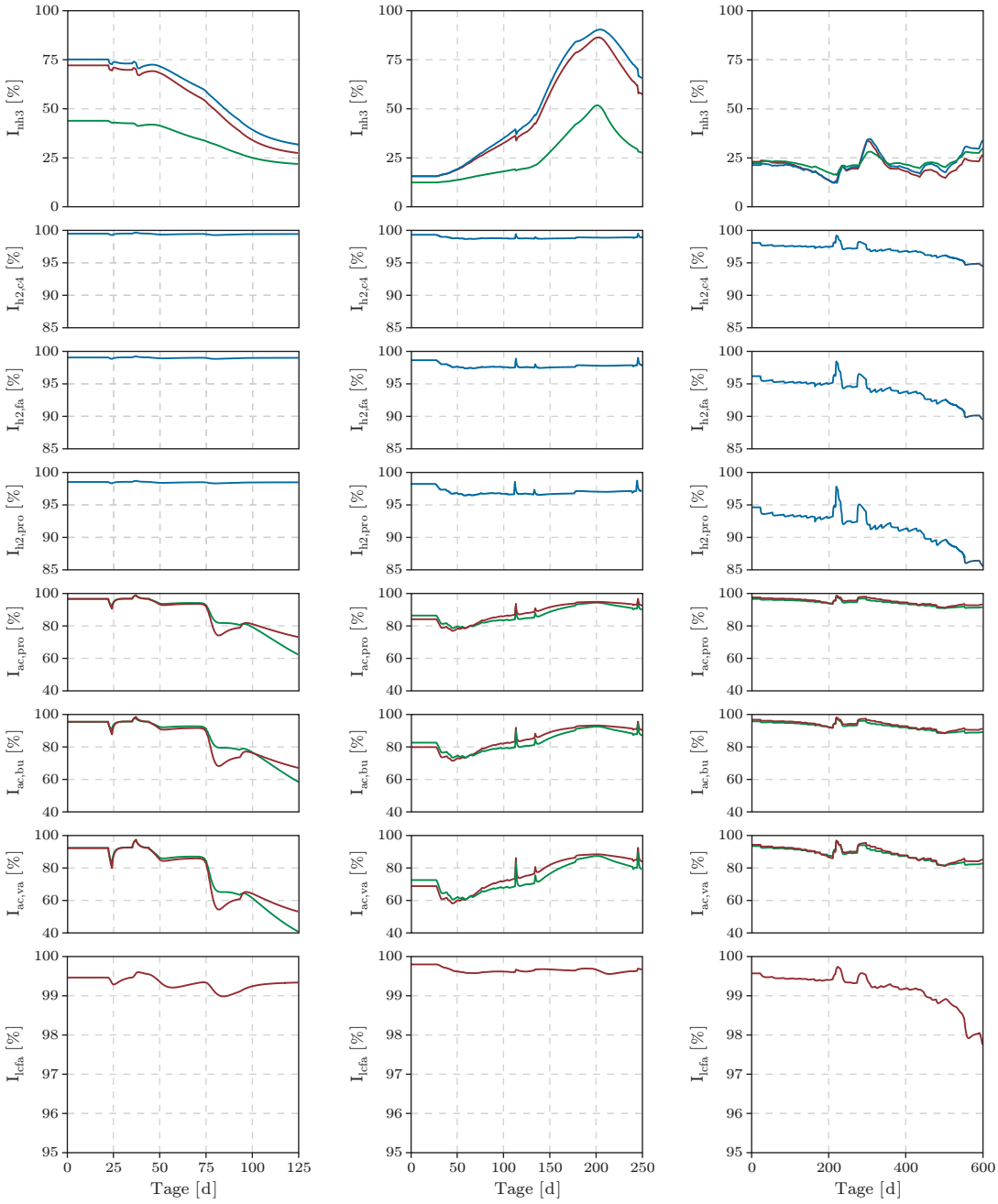
Auch eine Wachstumslimitierung durch Stickstoffmangel lässt sich bereits bei der Prüfung der Ammoniumstickstoffkonzentration ausschließen. Lediglich innerhalb der zweiten Versuchreihe (Mais, Rübe und Roggen) sinkt die Stickstoffkonzentration im zweiten Versuchsabschnitt bis auf einen Minimalwert von 200 $mg\,l^{-1}$; bei einer Inhibierungskonstante von 1,7 $mg\,l^{-1}$ ist diese Konzentration dennoch weit von einer effektiven Hemmung durch eine Stickstofflimitierung entfernt.

Ammoniak

Der erhöhte Ammoniumstickstoffgehalt führt hingegen bereits bei neutralen pH-Werten zu einer wirksamen Ammoniakkonzentration im Gärmedium. Durch die vergleichsweise geringe Inhibierungskonstante ($K_{I,nh3} = 31\ mg\,l^{-1}$) besitzt die Ammoniakhemmung somit in allen drei Versuchen einen erheblichen Einfluss auf die Wachstumsrate der acetoklastischen Methanbildner, Abbildung 4.29. Im DBFZ-Modell wird durch den hohen und konstanten pH-Wert das Dissoziationsgleichgewicht weiter in Richtung Ammoniak verschoben und der Hemmeffekt zusätzlich verstärkt.

Wasserstoff

Bei der Simulation des vollständigen ADM1 besitzt die Wasserstoffkonzentration in allen Versuchen einen wirksamen – wenn auch geringen – Einfluss auf die Abbaugeschwindigkeit der lang- und kurzkettigen Fettsäuren, Abbildung 4.29. Um im Vergleich zu den vereinfachten Modellvarianten des ADM1-R1 oder ADM1-R2 identische Wachstumsbedingungen zu gewährleisten, ist dabei mit einer höheren Hemmschwelle der Inhibierungskonstante $K_{I,h2}$ oder entsprechend schnelleren Wachstumsraten der betroffenen Spezies (gemäß Abbildung 4.14, 4.19 und 4.24 in Kapitel 4.3) zu rechnen.



(a) Versuch 1: Effektiver Einfluss der implementierten Inhibitoren

(b) Versuch 2: Effektiver Einfluss der implementierten Inhibitoren

(c) Versuch 3: Effektiver Einfluss der implementierten Inhibitoren

ADM1 optimierte Anpassung — Angelidaki optimierte Anpassung — DBFZ optimierte Anpassung

Abbildung 4.29: Wirksame Inhibierungsfunktionen der unterschiedlichen Modellvarianten

Essigsäure

Neben der pH-Wertinhibierung ist im DBFZ- und Angelidaki-Modell zusätzlich eine Produkt- bzw. Essigsäurehemmung der acetogenen Bakterien implementiert. Gemäß der empfohlenen Standardwerte von Angelidaki et al. [24, 25] nimmt der hemmende Einfluss der Essigsäure dabei mit zunehmender Kettenlänge der abgebauten Fettsäure ($K_{I,ac,pro} > K_{I,ac,bu} > K_{I,ac,va}$) zu. Anhand der entsprechenden Inhibierungskonstanten (Tabelle B.8) ist bereits bei niedrigen Essigsäurekonzentrationen von 100 $mg\,l^{-1}$ eine Hemmung ($I_{ac} = 80$ bis $91\,\%$) der beteiligten Mikroorganismen zu erwarten, Abbildung 4.29. Somit besitzen insbesondere die erhöhten Essigsäurekonzentrationen zum Ende der ersten und zu Beginn der zweiten Versuchsreihe einen erheblichen Einfluss auf die Wachstumsgeschwindigkeit der betroffenen Mikroorganismen.

Langkettige Fettsäuren

Durch den geringen Fettgehalt der eingesetzten Substratarten werden in allen Versuchen entsprechend niedrige Konzentrationen an langkettigen Fettsäuren ($S_{fa} < 0,1\,g\,l^{-1}$) berechnet. Bei einer Inhibierungskonstante von 5 $g\,l^{-1}$ besitzt die effektive Hemmung durch langkettige Fettsäuren im Angelidaki-Modell somit auch nur einen sehr geringen Einfluss ($I_{lcfa} > 98\,\%$) auf die Wachstumsgeschwindigkeit der betroffenen Spezies.

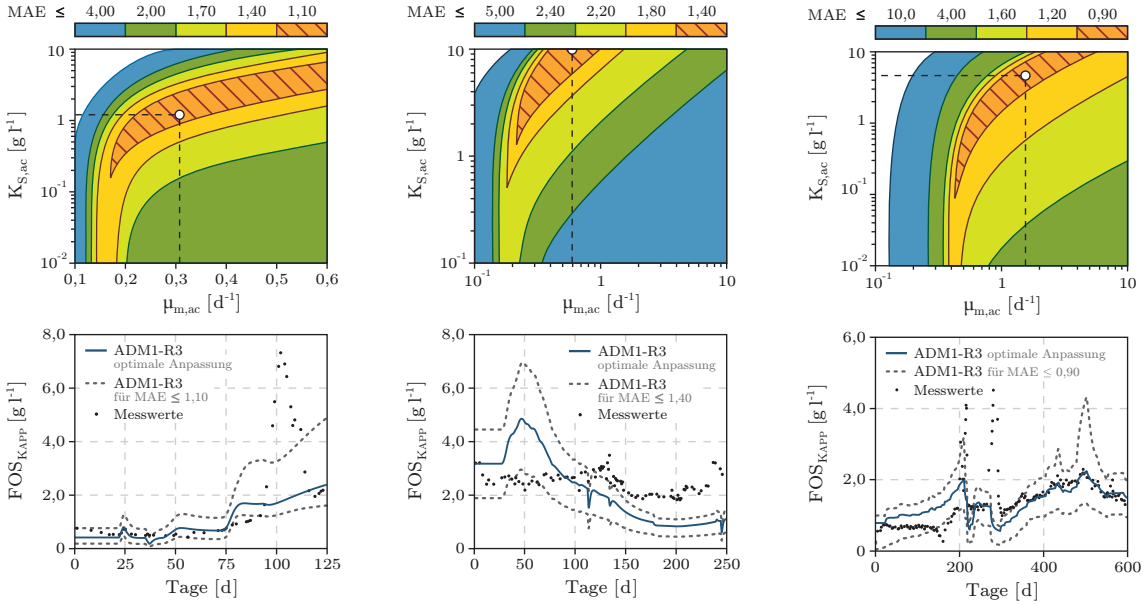
Grundsätzlich wird der wachstumslimitierende Einfluss bei der Parameteridentifikation durch höhere Wachstumsraten (oder niedrige Halbsättigungskonstanten) ausgeglichen, sodass auch bei einer wirksamen Hemmung mit hohen Abbauraten zu rechnen ist. Um das simulierte Prozessverhalten eindeutig zu bestätigen und einen detaillierten Nachweis der implementierten Inhibierungsfunktionen sowie eine konkrete Identifikation der verwendeten Inhibierungskonstanten zu ermöglichen, werden zusätzliche Messdaten zur Konzentration der beteiligten Mikroorganismengruppen und entsprechenden Zwischenprodukten benötigt.

4.4.4 Gesamtsäurekonzentration

Grundsätzlich lässt sich die Gesamtsäurekonzentration sowohl über die Summe an Einzelsäuren aus der Gaschromatographie (FOS_{GC}) als auch durch die praxisnahe Titration nach Kapp (FOS_{Kapp}) bestimmen [326, 98, 405], Tabelle C.1. Dabei wird bei der Titration neben den charakteristischen Fettsäuren mitunter eine Vielzahl an sauren Gärprodukten erfasst, welche sich üblicherweise nicht vollständig in den detektierten Einzelsäuren widerspiegeln; entsprechend weisen beide Analyseverfahren in der Regel unterschiedliche Ergebnisse aus.
Die Modellvariante des ADM1-R3 ermöglicht durch die vereinfachte Bruttoreaktion der Säurebildung (Acido- und Acetogenese) über die einzelne Komponente S_{ac} die Simulation der Gesamtsäurekonzentration in Form des Essigsäureäquivalents.[16] Die detaillierte Auswertung im Kapitel 4.3 (Abbildung 4.11b, 4.16b und 4.21b) zeigt, dass – abgesehen von einzelnen prozessspezifischen Störungen – der Verlauf der Gesamtsäurekonzentration FOS_{GC} anhand des ADM1-R3 hinreichend genau beschrieben werden kann.
Im Rahmen der Parameteridentifikation in Kapitel 4.3 wurde die Modellanpassung auf Basis des praxisnahen Summenparameters FOS_{Kapp} bereits auswertet, Tabelle 4.8, 4.12 und 4.16. Die entsprechenden Simulationsergebnisse bestätigen, dass auch der Konzentrationsverlauf FOS_{Kapp} der ersten und dritten Versuchsreihe bei geringer Modellabweichung abgebildet werden kann, da dieser

[16] Dabei beinhalten die Reaktionsgleichungen des ADM1-R3 bereits den direkten Abbau der partikulären Nährstoffe zu Essigsäure und bilden somit nicht den Einfluss anderer Gärsäuren oder Zwischenprodukte ab. Demnach lassen sich durch die Anpassung der Wachstumsparameter der acetoklastischen Methanbildner auch nur Effekte simulieren, welche die stöchiometrischen und reaktionskinetischen Randbedingungen bei der Vergärung von Essigsäure erfüllen.

grundsätzlich der Summe an Einzelsäuren FOS_{GC} bzw. maßgebend dem Verlauf der charakteristischen Essigsäure folgt, Abbildung 4.30. Dabei wird auch hier die Prozessstörung am Ende des ersten Versuchs (zwischen Tag 96 und 110 in Abbildung 4.30a) sowie der instationäre Beginn des dritten Versuchs (bis Tag 200 in Abbildung 4.30c) nur bedingt erkannt. Der vergleichsweise konstante Verlauf der zweiten Versuchsreihe lässt sich nicht anhand der implementierten Modellvariante abbilden und entspricht über die Versuchsdauer nur näherungsweise im Mittel dem grundsätzlichen Niveau der Messwerte, Abbildung 4.30b.



(a) Versuch 1: kinetische Parameter und Gesamtsäurekonzentration

(b) Versuch 2: kinetische Parameter und Gesamtsäurekonzentration

(c) Versuch 3: kinetische Parameter und Gesamtsäurekonzentration

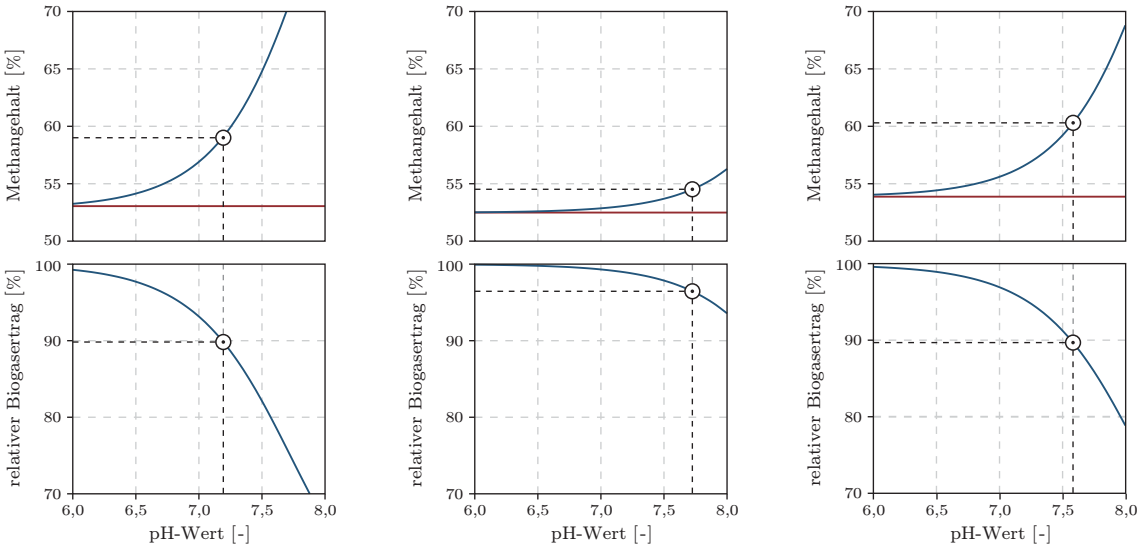
Abbildung 4.30: Simulation der Gesamtsäurekonzentration (Titration nach Kapp)

Im Allgemeinen kann somit auch die Gesamtsäurekonzentration über die Titration nach Kapp anhand der entwickelten Modellvariante des ADM1-R3 abgebildet werden, solange der prozessspezifische Konzentrationsverlauf dem Trend der einzelnen Fettsäuren bzw. der charakteristischen Essigsäure entspricht. Für eine verlässliche Simulation des praxisnahen Summenparameters FOS_{Kapp} sind die relevanten Stoffe und stöchiometrischen Abbauwege der bei der Titration wirksamen Säuren zusätzlich in das Modell zu integrieren.

4.4.5 Gasqualität

Grundsätzlich wird die Gasqualität sowohl durch die stöchiometrischen Biogasbildungspotentiale der einzelnen Nährstoffe und die jeweilige Substratzusammensetzung als auch durch die physikochemischen Phasenübergangsprozesse und Dissoziationsgleichgewichte der gelösten Gaskomponenten beeinflusst [180, 658, 42]. Insbesondere besitzen die vergleichsweise gute Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid und das Dissoziationsgleichgewicht zu Hydrogencarbonat in Abhängigkeit vom pH-Wert einen erheblichen Einfluss auf die Gasqualität. So verschiebt sich bei hohen pH-Werten das Dissoziationsgleichgewicht erheblich in Richtung Hydrogencarbonat (siehe Kapitel 1.2.3), sodass nur geringe Konzentrationen an Kohlenstoffdioxid in der Flüssigphase vorliegen; entsprechend sinkt die produzierte Kohlenstoffdioxid- bzw. Biogasmenge und steigt der Methangehalt in der Gasphase.

Die Prozesssimulation im stationären Betriebspunkt zum jeweiligen Versuchsbeginn (t = 0 d) zeigt deutlich, dass sich die Methankonzentration in Abhängigkeit vom pH-Wert mitunter erheblich erhöht und der relative Biogasertrag (im Vergleich zum ADM-R4) entsprechend sinkt, Abbildung 4.31. Dabei wird das wirksame Gleichgewicht zwischen Dissoziationsreaktionen und Phasenübergangsprozessen von weiteren Betriebsparametern beeinflusst. So ist die hydraulische Verweilzeit im zweiten Versuch (HRT = 185 d) – im Vergleich zur ersten und dritten Versuchsreihe (HRT = 25 und 33 d) – wesentlich länger, sodass grundsätzlich mehr Kohlenstoffdioxid über die Phasengrenze transportiert werden kann und sich der Einfluss der pH-Abhängigkeit verringert, Abbildung 4.31b.



(a) Versuch 1: Methankonzentration und Biogasertrag (HRT = 25 d)

(b) Versuch 2: Methankonzentration und Biogasertrag (HRT = 185 d)

(c) Versuch 3: Methankonzentration und Biogasertrag (HRT = 33 d)

Berechnung zum Versuchsbeginn (t = 0 d, stationärer Betrieb) | relativer Biogasertrag im Vergleich zum ADM1-R4

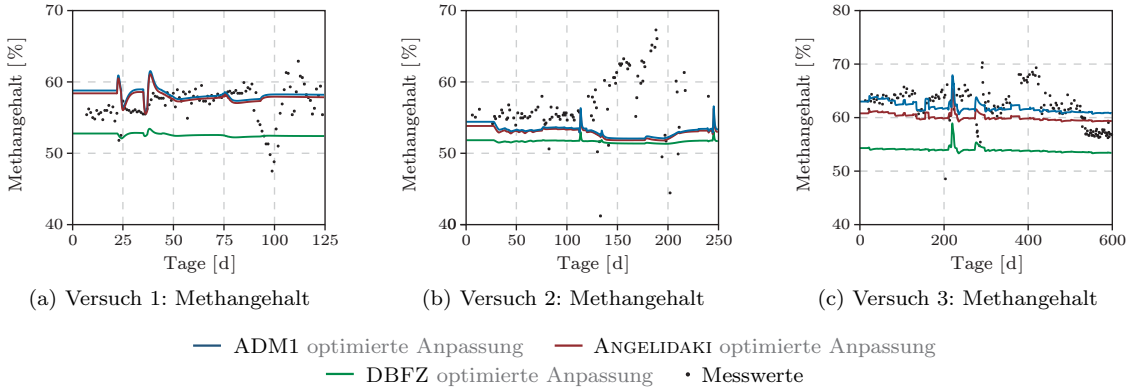
ADM1-R3 einschließlich pH-Wertberechnung und wirksamer Dissoziationsgleichgewichte — ADM1-R4

⊙ Betriebspunkt für konkrete Versuchsbedingungen und Simulationsergebnisse entsprechend Abbildung 4.25

Abbildung 4.31: Vergleich des Methangehalts und Gasertrags in Abhängigkeit vom pH-Wert

In den stark vereinfachten Modellvarianten des ADM1-R4, Substrat- oder DBFZ-Modells wird auf eine detaillierte Ionenbilanz sowie auf das Dissoziationsgleichgewicht zwischen Kohlenstoffdioxid und Hydrogencarbonat verzichtet. Entsprechend ist die Gasqualität – bei vollständiger Sättigung der Flüssigphase – in diesen Modellansätzen durch die stöchiometrischen Reaktionsgleichungen und die Nährstoffzusammensetzung der Substrate definiert.

Der Modellvergleich in Abbildung 4.32 zeigt dabei deutlich, dass unter Berücksichtigung der physikochemischen Phasenübergangsprozesse und Dissoziationsgleichgewichte eine Approximation der Biogasqualität (Methangehalt) möglich ist. In den vereinfachten Modellansätzen, wie beispielsweise dem DBFZ-Modell, wird der Methangehalt dabei konsequent unterschätzt. Um eine vergleichbare Berechnungsgrundlage und einheitliche Simulationsergebnisse zu garantieren, sind auf Basis praxisnaher Prozessparameter geeignete Methoden für eine robuste Berechnung des pH-Werts und entsprechender Dissoziationsgleichgewichte zur Erweiterung der vereinfachten Modellansätze zu evaluieren. Dabei ist auch eine detaillierte Prüfung und erneute Validierung des halbempirischen pH-Modells [489, 203, 448] im ursprünglichen DBFZ-Modell zu prüfen.



(a) Versuch 1: Methangehalt (b) Versuch 2: Methangehalt (c) Versuch 3: Methangehalt

Abbildung 4.32: Simulierter Methangehalt der unterschiedlichen Modellvarianten und Versuche

4.4.6 Fermentationsquotienten

Für die Berechnung der fermentierbaren Substratbestandteile sind zahlreiche Verfahren auf Basis von experimentellen Versuchen, konkreten Substratanalysen oder allgemeinen Richtwerten und Schätzgleichungen aus der Futtermittelkunde bekannt (siehe Kapitel 3.1.1). Eine allgemeingültige und präzise Berechnungsvorschrift ist bis heute nicht formuliert, sodass die jeweiligen Verfahren entweder nur für ausgewählte Substratarten einzusetzen sind oder aber keine vollständige, eindeutige und differenzierte Berechnung der fermentierbaren Nährstoffanteile ermöglichen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die wissenschaftlichen Grundlagen der umfangreichen Untersuchungen zur Bewertung der fermentierbaren organischen Trockensubstanz von Weissbach für eine differenzierte Berechnung der fermentierbaren Nährstoffanteile und belastbare Substratcharakterisierung von nachwachsenden Rohstoffen oder tierischen Exkrementen eingesetzt. Für die verwendeten Energiepflanzen und Futtermittel zeigt sich dabei deutlich, dass die nach Weissbach berechneten Fermentationsquotienten (FQ) mitunter einen erheblich größeren Anteil der organischen Trockensubstanz definieren als die vergleichbaren Verdauungsquotienten (VQ) der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft (DLG) oder des Deutschen Landwirtschaftsverlags (DLV), Tabelle 4.21. Insbesondere der Anteil an fermentierbaren Proteinen und Fetten wird bei der Verwendung der allgemeinen Verdauungskoeffizienten erheblich unterschätzt.

Die Abweichungen sind unter anderem durch die metabolischen Nährstoffausscheidungen endogenen Ursprungs zu begründen, welche in den klassischen Tabellenwerken der DLG oder des DLV üblicherweise nicht zur Korrektur der scheinbaren Verdaulichkeit berücksichtigt werden; die daraus resultierenden Verdauungsquotienten erfassen die biologisch fermentierbaren Substratbestandteile damit nur unvollständig.[17] Durch standardisierte Versuchsbedingungen bei definiertem Erhaltungsbedarf und konstanten metabolischen Ausscheidungen ermöglicht Weissbach eine nachträgliche Korrektur und kann somit von der scheinbaren Verdaulichkeit auf die eigentlichen Fermentationsquotienten schließen.

Für die Berechnung der fermentierbaren Substratbestandteile der synthetischen Getreideschlempe des dritten Laborversuchs existieren keine eindeutigen oder aussagekräftigen Verfahren. Im Gegensatz zu den publizierten Berechnungsmethoden von Weissbach beinhalten die klassischen Futterwerttabellen [149, 491] zwar konkrete Verdauungsquotienten für getrocknete Getreideschlempen, welche sich jedoch aufgrund der zuvor diskutierten Schwächen nicht für eine belastbare Bestimmung der

[17] Auch wenn die metabolischen Nährstoffausscheidungen endogen Ursprungs nur einen vergleichsweise geringen Anteil im Kot der Tiere umfassen, ist dennoch bei Substraten mit einer ohnehin geringen Nährstoffkonzentration an Proteinen und Fetten mit einer erheblichen Differenz zwischen der wahren und scheinbaren Verdaulichkeit zu rechnen.

fermentierbaren Nährstoffanteile nutzen lassen. Dabei dienen Weizenkörner als primäres Substrat bei der verfahrensspezifischen Bioethanolproduktion der verwendeten Trockenschlempe, sodass die entsprechenden Schätzgleichungen für Getreide und Getreidekornsilagen (Weizen) nach Weissbach [707, 708] für die Herleitung erster Richtwerte verwendet wurden, Tabelle 4.21.

Tabelle 4.21: Fermentations- und Verdauungsquotienen der verwendeten Futtermittel [a,b]

	Kohlenhydrate			**Proteine**			**Fette**		
	FQ_{XC} [%]	VQ_{XC} [c] [%]		FQ_{XP} [%]	VQ_{XP} [%]		FQ_{XL} [%]	VQ_{XL} [%]	
	Weissbach [707, 708]	DLG [149]	DLV [491]	Weissbach [707, 708]	DLG [149]	DLV [491]	Weissbach [707, 708]	DLG [149]	DLV [491]
Versuch 1									
Maissilage A	83	76	74	78	61	42	100	74	74
Maissilage B	78	73	74	79	56	42	100	79	74
Versuch 2									
Maissilage	[e] 83	75	74	78	57	42	100	83	74
Rübensilage	[e,f] 96	-	75	76	-	65	96	-	45
Roggenkorn	88	90	88	92	65	60	98	55	61
Versuch 3									
Getreideschlempe [d]	[e] 79	61	67	97	81	72	99	88	60

[a] Fermentationsquotienten (FQ) in % oTS bzw. Rohnährstoffe gemäß Tabelle 3.2 und Tabelle 3.4.

[b] Verdauungsquotienten (VQ) auf Basis der umfangreichen Futterwerttabellen der Deutschen Landwirtschaftsgesellschaft (DLG) und des Deutschen Landwirtschaftsverlags (DLV); Auswahl der konkreten Substratqualität (Erntezeitpunkt) anhand der TS- und oTS-Gehalte der vorliegenden Substratanalysen.

[c] Berechnung der resultierenden Verdaulichkeit von Rohkohlenhydraten anhand der susbtratspezifischen Verdauungskoeffizienten und des Gehalts an Rohfaser und stickstofffreien Extraktstoffen (NfE) gemäß Tabelle 3.4.

[d] Berechnungsergebnis der Fermentationsquotienten nach Weissbach für Getreide und Getreidekornsilagen (Weizen); Verdauungskoeffizienten für getrocknete Gerstenschlempe (DLG) bzw. getrocknete Weizenschlempe (DLV).

[e] Manuelle Anpassung der nährstoffspezifischen Fermentationsquotienten von Maissilage $FQ_{XC} = 85\,\%$ (Versuch 2), Zuckerrübensilage $FQ_{XP} = 86\,\%$ (Versuch 2) und Getreideschlempe $FQ_{XP} = 97\,\%$ (Versuch 3) zur Zulaufcharakterisierung des ADM1-R3 bis ADM1 und Angelidaki-Modells.

[f] Numerische Optimierung des Fermentationsquotienten von Rübensilage $FQ_{XC} = 85\,\%$ (Versuchs 2) zur Zulaufcharakterisierung des ADM1-R4, Substrat- und DBFZ-Modells.

Grundsätzlich wird das pflanzliche Ausgangsmaterial bei der Bioethanolgewinnung bereits durch Fermentations- und Destillationsprozesse sowie zusätzliche Additive und Sekundärsubstrate (Zuckersirup) erheblich verändert [30, 89], sodass die Methoden zur Berechung der fermentierbaren Substratbestandteile der ursprünglichen Energiepflanzen nicht zwangsläufig zur Charakterisierung des getrockneten Destillationsrückstands (Schlempe) geeignet sind. So werden insbesondere die zucker- und stärkehaltigen Substratbestandteile durch die alkoholische Gärung abgebaut und stehen entsprechend nicht mehr als fermentierbare Nährstoffe für den anaeroben Biogasprozess zur Verfügung. Dadurch dass die synthetische Dünnschlempe zudem aus der Flüssigphase der in Wasser gelösten bzw. suspendierten und gesiebten Trockenschlempe gewonnen wurde, wird die direkte Übertragbarkeit und biochemische Plausibilitätsprüfung zusätzlich erschwert.

Zur Bestimmung der Fermentationsquotienten von Rindergülle lassen sich die Untersuchungen zur FoTS von Schweinegülle nach Weissbach [714] oder die allgemeinen Richtwerte des KTBL [574, 151] verwenden, Tabelle 4.22. Dabei ist die Zusammensetzung von tierischen Exkrementen und Güllen erheblich von den verfütterten Energiepflanzen sowie dem jeweiligen Sammelverfahren abhängig. Auch die konkreten Versuchsbedingungen und Berechnungsverfahren zur Ermittlung der KTBL-Richtwerte sind nicht ausreichend dokumentiert, sodass beide Methoden mitunter erheblichen Unsicherheiten unterliegen.

Tabelle 4.22: Fermentationsquotienten der verwendeten Rindergülle

	Weissbach[a] [714]						KTBL[b] [574, 151]		
	oTS [g kg^{-1} TS]	FoTS [g kg^{-1} TS]	FQ_{XC} [%]	FQ_{XP} [%]	FQ_{XL} [%]	FQ_{oTS} [%]	oTS [g kg^{-1} TS]	FoTS [g kg^{-1} TS]	FQ_{oTS} [%]
Versuch 1									
Rindergülle A	793	431	44[c]	73	50	54	800	376	47
Rindergülle B	813	440	43[c]	73	51	54			

[a] Berechnung der Fermentationsquotienten auf Basis der scheinbaren Verdaulichkeit von Schweinegülle (unter Berücksichtigung der metabolischen Nährstoffausscheidungen endogenen Ursprungs) gemäß Gleichung 3.3 und Gleichung 3.1.

[b] Resultierende Angaben auf Basis der Herleitung in Kapitel 3.1.1 bzw. Tabelle 3.3.

[e] Manuelle Anpassung der nährstoffspezifischen Fermentationsquotienten von Rindergülle FQ_{XC} = 69 % (A und B) zur Prozesssimulation des ADM1-R3 bis ADM1 und Angelidaki-Modells.

Dennoch lässt sich anhand der dokumentierten Berechnungsverfahren ein enger Wertebereich zwischen 47 und 54 % der fermentierbaren Substratbestandteile an der oTS belegen. Da Rindergülle bereits den Verdauungstrakt der Tiere durchlaufen hat und folglich einen entsprechend hohen Anteil an schwer bzw. nicht-abbaubaren Nährstoffen enthält, sind die vergleichsweise geringen Fermentationsquotienten als plausibel einzuschätzen.

Die Simulationsergebnisse der vereinfachten Modellvarianten des ADM1-R4 oder Substratmodells belegen deutlich, dass unter Verwendung der berechneten Verdauungskoeffizienten (Tabelle 4.21 und 4.22) nach Weissbach und entsprechender Identifikation der kinetischen Modellparameter eine realitätsnahe Abbildung der Biogasproduktionsrate möglich ist, Abbildung 4.25.[18] Auch die Richtwerte zur Berechnung der verwendeten Getreideschlempe oder Rindergülle können – ohne Änderung oder detaillierte biochemische Plausibilitätsprüfung – zur Zulaufcharakterisierung der beiden Modellansätze eingesetzt werden.

Wird das zusätzliche Dissoziationsgleichgewicht zwischen Kohlenstoffdioxid und Hydrogencarbonat berücksichtigt, sinkt die verfügbare Kohlenstoffdioxidkonzentration in Abhängigkeit vom pH-Wert (siehe Kapitel 4.4.5 und Abbildung 4.31). Bei gleichbleibenden Fermentationsquotienten wird somit in den Modellvarianten ab dem ADM1-R3 oder Angelidaki-Modell der Biogasvolumenstrom – insbesondere bei hohen pH-Werten – entsprechend verringert, Abbildung 4.33.

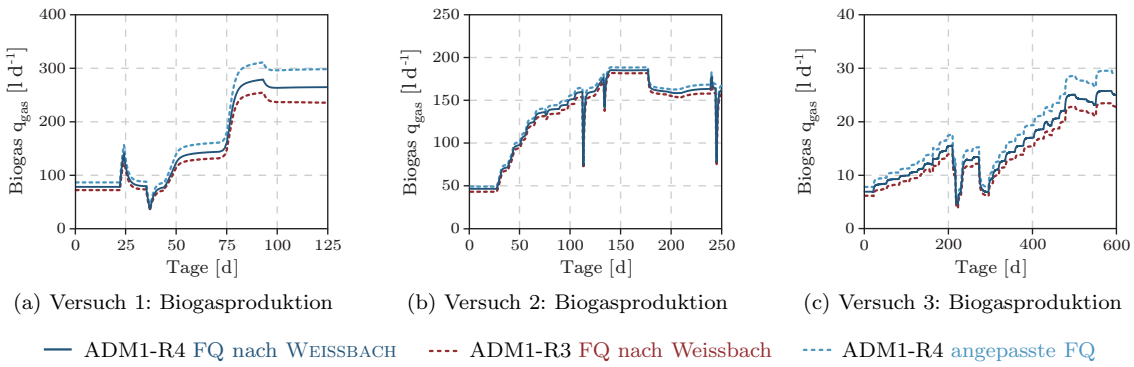


Abbildung 4.33: Vergleich der Biogasproduktion bei unterschiedlichen Fermentationsquotienten

[18] Lediglich der Anteil an fermentierbaren Kohlenhydraten der silierten Zuckerrüben (Versuch 2) wird bereits auf Basis der experimentellen Versuchsdaten von 96 auf 84 % oTS verringert, um eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Versuchsdaten zu erzielen, Tabelle 4.21 (Fußnote f).

Um somit auch für die komplexen Modellstrukturen realitätsnahe Simulationsergebnisse zu gewährleisten, wurden ausgewählte Fermentationsquotienten erhöht. Die Auswahl und manuelle Anpassung erfolgt ohne biochemischen Hintergrund bei identischen Hydrolysekonstanten und betrifft folgende Substrate bzw. Nährstofffraktionen:

Rindergülle	FQ_{XC}	$\approx$ 44 %	$\rightarrow$	69 %	Versuch 1
Maissilage	FQ_{XC}	= 83 %	$\rightarrow$	85 %	Versuch 2
Zuckerrübensilage	FQ_{XC}	= 85 %	$\rightarrow$	86 %	Versuch 2
Getreideschlempe	FQ_{XC}	= 79 %	$\rightarrow$	97 %	Versuch 3

Folglich ist die Methode zur Berechnung der fermentierbaren Substratbestandteile nach Weissbach nur bei zusätzlicher Anpassung einzelner Nährstoffe für die Zulaufcharakterisierung der komplexen Modellstrukturen zu verwenden. Zudem ist die notwendige Änderung der fermentierbaren Nährstoffanteile innerhalb des zweiten Versuchs aufgrund der längeren Verweilzeiten und geringeren pH-Abhängigkeit entsprechend kleiner (siehe Kapitel 4.4.5 und Abbildung 4.31). Dabei lässt sich kein allgemeingültiger Modelleingang für alle implementierten Modellvarianten identifizieren. So würde bei einer Verwendung der korrigierten Fermentationsquotienten der resultierende Biogasertrag im ADM1-R4 wiederum überschätzt, Abbildung 4.33.

Der Modellvergleich zeigt, dass in Abhängigkeit von den implementierten physikochemischen Prozessen mit unterschiedlichen Fermentationsquotienten zu rechnen ist. Für eine standardisierbare Modellanwendung bei vergleichbaren Simulationsergebnissen sind entsprechende Dissoziationsgleichgewichte in den vereinfachten Reaktionsmodellen (oder Bilanzen) zu berücksichtigen. Zudem wird auf Basis der bisherigen Untersuchungsergebnisse eine allgemeingültige Labormethode für eine direkte und präzise Bestimmung der fermentierbaren Nährstoffanteile beliebiger Substrate und Abfälle benötigt.

Kapitel 5

Resümee

5.1 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden geeignete Modellstrukturen zur praxisnahen Prozesssimulation von Biogasanlagen identifiziert, ausgewertet und systematisch vereinfacht. Die einzelnen Modellansätze unterscheiden sich dabei stark in der Anzahl der implementierten Prozessphasen, Komponenten und Parameter. Hingegen umfangreiche Modelle wie das vollständige ADM1 oder Angelidaki-Modell einzelne Abbauwege und Zwischenprodukte der Acido- und Acetogenese detailliert abbilden, beschreiben das stark vereinfachte ADM1-R4 oder Substratmodell die Biogasproduktion direkt über den Abbau einzelner Nährstoffe anhand einer Bruttoreaktion erster Ordnung.
Die modellbasierte Auswertung kontinuierlicher Laborversuche zur Vergärung landwirtschaftlicher Substrate und Reststoffe belegt deutlich, dass die entwickelten Modellvarianten für eine aussagekräftige Simulation der charakteristischen Kenngrößen und Prozessindikatoren der Biogastechnologie geeignet sind. Hinsichtlich der messtechnischen Ausstattung von großtechnischen Biogasanlagen besitzen insbesondere die vereinfachten Modellstrukturen durch die geringe Anzahl an benötigten Modellparametern und das robuste Systemverhalten klare Vorteile für den praxisnahen Einsatz. Dabei ist anhand der individuellen Zielstellung – unter Berücksichtigung des konkreten Anlagenkonzepts und der verfügbaren Messdaten – zu entscheiden, welche Modellteile für die jeweiligen Simulationsaufgaben benötigt werden. So lassen sich einfache Modelle für eine erste Prozesssimulation zur Anlagenauslegung oder einer substratspezifischen Vorhersage der Gasproduktion verwenden, dahingegen komplexe Modellstrukturen für eine detaillierte Abbildung relevanter Zwischenprodukte und wirksamer Prozessinhibitoren einzusetzen sind.
Die wesentlichen Aussagen und zentralen Forschungsergebnisse der Arbeit werden im Folgenden zusammengefasst:

Modellentwicklung

Die in der Literatur verfügbaren Prozessmodelle zur Simulation der Vergärung lassen sich anhand der abgebildeten Prozessphasen und Zustandsgrößen – von der Simulation einzelner Substratbestandteile (Essigsäure oder Glucose) bis zur Modellierung eines partikulären Komplexsubstrats – sinnvoll klassifizieren. Mit dem ADM1 und dem Prozessmodell von Angelidaki stehen zwei grundlegende Modellstrukturen zur Simulation von landwirtschaftlichen Biogasanlagen zur Verfügung, welche sowohl eine vollständige Abbildung der charakteristischen Prozessphasen als auch eine differenzierte Beschreibung der typischen Nährstoffklassen, Zwischenprodukte und Einflussgrößen der anaeroben Fermentationsprozesse ermöglichen.

Das etablierte und CSB-basierte ADM1 lässt sich anhand der charakteristischen Referenzsubstrate in eine massenbasierte Bezugseinheit überführen. Mit der Definition fester stöchiometrischer Reaktionsgleichungen und Modellsubstrate entfallen sowohl die variablen Biomasseertragskoeffizienten und Faktoren (Y und f) als auch die spezifischen Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte (C und N) der einzelnen Komponenten; die Anzahl der benötigten Modellparameter wird im Vergleich zum ursprünglichen ADM1 somit bereits um 41 Parameter verringert.
Die vollständige Modellstruktur des massenbasierten ADM1 lässt sich nun anhand von Bruttoreaktionen systematisch vereinfachen, Abbildung 5.1. Mit jedem Reduktionsschritt werden die stöchiometrischen Abbauwege der hydrogenotrophen Methanogenese, Acido- und Acetogenese bis zur acetoklastischen Methanogenese gezielt zusammengefasst. Auf Basis des ADM1 stehen damit vielfältige Modellvarianten (ADM1-R1 bis ADM1-R4) zur Verfügung, welche die Konzentration aussagekräftiger Zwischenprodukte detailliert beschreiben oder aber den gesamten Vergärungsprozess direkt über den Abbau einzelner Nährstoffe anhand einer Bruttoreaktion erster Ordnung abbilden.
Durch die gezielte Modellvereinfachung zum ADM1-R4 werden die 31 kinetischen Modellparameter und Inhibierungskonstanten des ADM1 auf 4 Reaktionskonstanten erster Ordnung reduziert; zusätzlich entfallen 14 von 21 physikochemischen Konstanten zur Beschreibung der Dissoziationsgleichgewichte. Die Anzahl der abgebildeten Prozesse (Zustandsgleichungen) und Modellkomponenten (Zustandsgrößen) wird von 19 auf 4 Reaktionen sowie von 34 auf 10 Komponenten verringert.

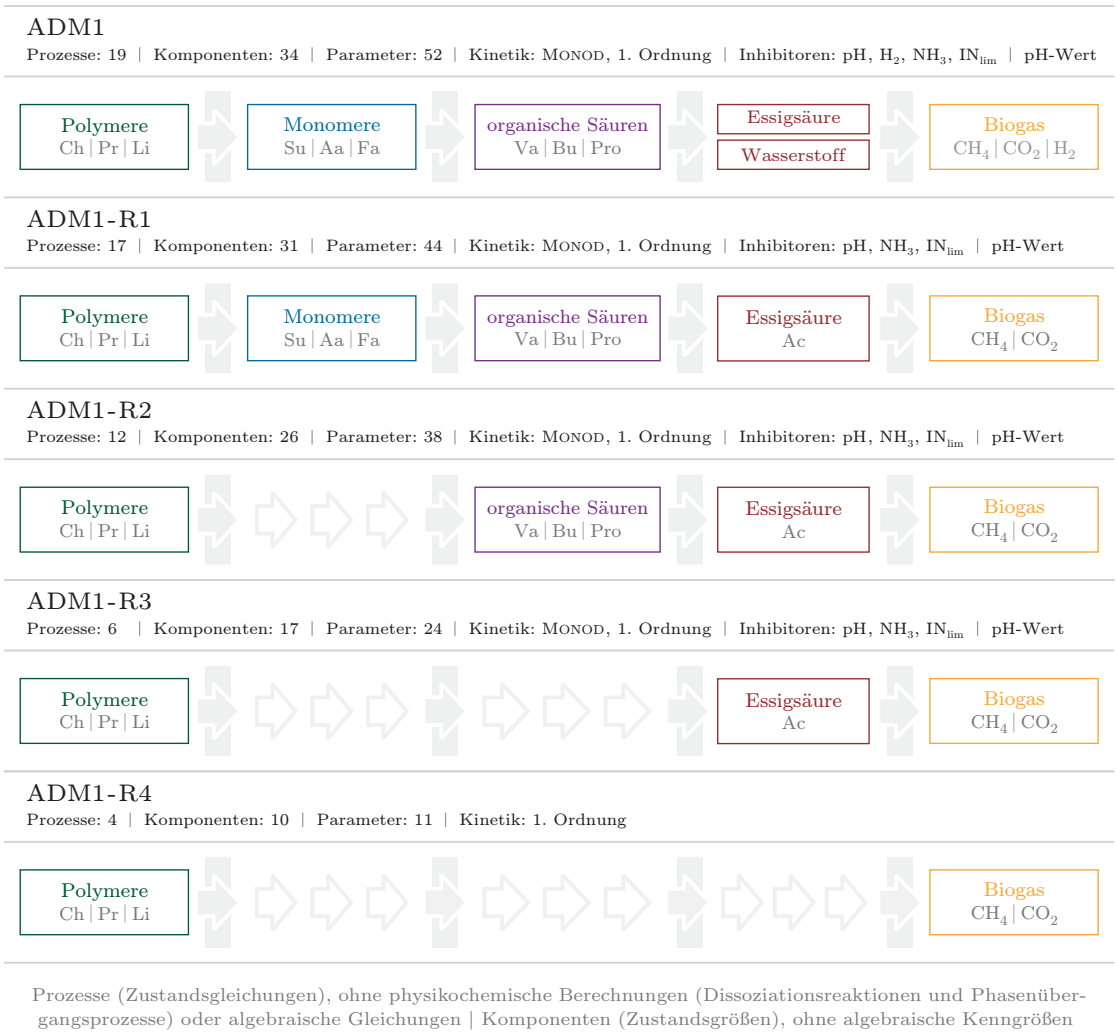


Abbildung 5.1: Prozessphasen und Komponenten der entwickelten Modellvarianten des ADM1

Modellstöchiometrie

Die massenbasierte Bezugseinheit des etablierten ADM1 ermöglicht es, die stöchiometrische Modellstruktur hinsichtlich der etablierten Kenngrößen der Biogastechnologie gezielt auszuwerten und mit den praxisnahen Richtwerten zu vergleichen. Dabei besitzt die explizite Modellierung des Zerfalls abgestorbener Mikroorganismen mitunter einen erheblich Einfluss auf das verfügbare Biogasbildungspotential und den mikrobiellen Biomasseertrag, sodass zwischen stöchiometrischen und effektiven Modelleigenschaften unterschieden wird, Tabelle 5.1.

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der stöchiometrischen Modelleigenschaften

	stöchiometrisch [a]				**effektiv** [b]		
	Biogas [$l\,kg^{-1}$]	Methan [%]	Y_{bac} [%]	X_{bac} [% TS]	Biogas [$l\,kg^{-1}$]	Methan [%]	Y_{bac} [%]
ADM1							
Kohlenhydrate	694	50,0	13,72	19	756 - 792	50,3 - 50,4	3,49 - 7,49
Proteine	855	52,6	17,23	77	934 - 979	52,7 - 52,7	4,93 - 9,41
Fette	1 189	75,1	22,86	4	1 294 - 1 354	72,5 - 73,3	6,54 - 12,48
Angelidaki							
Kohlenhydrate	680	50,0	15,09	18	727 - 753	49,9 - 49,9	4,18 - 8,06
Proteine	680	48,9	12,41	82	718 - 740	49,0 - 49,0	3,44 - 6,63
Fette	1 259	73,1	18,57	0	1 316 - 1 347	71,5 - 72,1	5,14 - 9,93

[a] Nährstoffspezifisches bzw. stöchiometrisches Biogasbildungspotential, unter Vernachlässigung möglicher Folgereaktionen durch den Zerfall und die Verwertung abgestorbener Mikroorganismen.

[b] Effektive Modelleigenschaften unter Berücksichtigung aller Folgereaktionen beim Zerfall und Abbau abgestorbener Mikroorganismen; resultierende Wertebereiche im stationären Prozesszustand bei direktem bzw. vollständigem Substratabbau ($k_{hyd} \rightarrow \infty$) für HRT = 50 bis 150 d und $k_{dec} = 0{,}02\,d^{-1}$ gemäß Kapitel 4.1.

Werden alle Folgereaktionen des Zerfalls und der Verwertung mikrobieller Biomasse berücksichtigt, entspricht das effektive Biogasbildungspotential der fermentierbaren Kohlenhydrate im ADM1 unter üblichen Reaktionsbedingungen (HRT = 50 bis 150 d und $k_{dec} = 0{,}02\,d^{-1}$) den typischen Literaturangaben zwischen 750 bis 792 $l\,kg^{-1}$. Der entsprechende Wertebereich im Angelidaki-Modell ist erkennbar niedriger und befindet sich somit weiterhin unterhalb bzw. an der unteren Grenze der einschlägigen Richtwerte. Das wirksame Biogasbildungspotential der fermentierbaren Proteine wird im ADM1 tendenziell überschätzt, hingegen sich der potentielle Wertebereich im Angelidaki-Modell innerhalb der üblichen Erfahrungswerte zwischen 650 und 793 $l\,kg^{-1}$ befindet. Die effektiven Wertebereiche für das Biogasbildungspotential der fermentierbaren Fette sind im ADM1 und Angelidaki-Modell tendenziell identisch und entsprechen damit den oberen Grenzwerten der etablierten Angaben zwischen 1 125 und 1 350 $l\,kg^{-1}$ in der praxisnahen Grundlagenliteratur.

Die stöchiometrischen Biomasseertragskoeffizienten der vorliegenden Modellvarianten sind mit einem Wertebereich zwischen 12,4 und 22,9 % der fermentierbaren Nährstoffe wesentlich höher als die vergleichbaren Literaturangaben. Unter Berücksichtigung aller Folgereaktionen des mikrobiellen Biomassezerfalls lässt sich für die typische Sterberate im ADM1 und repräsentative Verweilzeiten in landwirtschaftlichen Biogasanlagen ein effektiver Biomasseertrag zwischen 3,5 und 9,5 % FoTS bei der Vergärung von Energiepflanzen und Wirtschaftsdüngern (mit geringem Fettanteil) definieren.

Die resultierenden Nährstoffanteile bei der Modellierung des Zerfalls abgestorbener Mikroorganismen ergeben sich lediglich auf Basis einer geschlossenen Massen- bzw. Elementenbilanz und spiegeln nicht zwangsläufig die reale Zellzusammensetzung wider. Grundsätzlich bestätigen die stöchiometrischen Reaktionsgleichungen dabei einen hohen Proteinanteil (77 - 82 %) an der Trockenmasse der Zelle; der Gehalt an Kohlenhydraten und Fetten sowie der Anteil an charakteristischen Nukleinsäuren (RNA und DNA) lässt sich anhand der jeweiligen Modellstruktur jedoch nicht eindeutig zuordnen.

Simulationsergebnisse

Für einen aussagekräftigen Vergleich der implementierten Modellvarianten wurden die Simulationsergebnisse und Berechnungsmethoden bei der Prozesssimulation kontinuierlicher Laborversuche zur Vergärung typischer Energiepflanzen, Wirtschaftsdünger und industrieller Abfallprodukte landwirtschaftlichen Ursprungs (Getreideschlempe) detailliert ausgewertet.
So lässt sich die Biogasproduktionsrate in allen Versuchen und Modellansätzen bei hoher Genauigkeit (NSE $> 0,93$ bzw. eNSE $> 0,81$) abbilden. Auch der qualitative Verlauf des pH-Werts sowie der Konzentration von organischen Säuren oder Ammoniumstickstoff wird anhand der entwickelten Modellstrukturen realitätsnah berechnet. Dabei lassen sich einzelne Prozessstörungen oder Messunsicherheiten mitunter nicht eindeutig in den unterschiedlichen Modellvarianten darstellen, sodass die Simulation der einzelnen Zwischenprodukte und Prozessindikatoren im Mittel durch eine entsprechend niedrigere Anpassungsgüte (eNSE $< 0,61$) gekennzeichnet ist. Die halbempirische pH-Wertberechnung im DBFZ-Modell ist durch den konstanten und hohen pH-Wertverlauf nicht für eine realitätsnahe Prozesssimulation der vorliegenden Versuchsdaten geeignet.
Zudem besitzen die implementierten Dissoziationsreaktionen und Phasenübergangsprozesse von Kohlenstoffdioxid in Abhängigkeit vom pH-Wert einen erheblichen Einfluss auf die Berechnung der Biogasqualität. So verschiebt sich bereits bei leicht basischen pH-Werten das Dissoziationsgleichgewicht in Richtung Hydrogencarbonat, sodass nur geringe Konzentrationen an Kohlenstoffdioxid in der Flüssigphase vorliegen; entsprechend sinkt die produzierte Kohlenstoffdioxid- bzw. Biogasmenge und steigt der Methangehalt in der Gasphase. Der Modellvergleich zeigt deutlich, dass unter Berücksichtigung der physikochemischen Prozesse eine realitätsnahe Approximation der Biogasqualität möglich ist. In den vereinfachten Modellansätzen des ADM1-R4, Substrat- oder DBFZ-Modells wird der Methangehalt dabei konsequent unterschätzt.
Grundsätzlich sind für die entwickelten Modellvereinfachungen des ADM1 überwiegend identische Simulationsergebnisse der messbaren Kenngrößen garantiert; die zusätzlichen Prozessphasen der komplexen Modellstrukturen (ADM1 oder ADM1-R1) ermöglichen keine eindeutige und verbesserte Modellabbildung der vorliegenden Versuchsdaten. Abgesehen von der halbempirischen pH-Wertberechnung im DBFZ-Modell sind die Unterschiede der Simulationsergebnisse zwischen den implementierten Modellvarianten des ADM1 oder Angelidaki-Modells ebenfalls gering bzw. werden durch eine geeignete Parametrierung der variablen Modellparameter und unbekannten Eingangsgrößen ausgeglichen. Entsprechend ist auf Basis der konkreten Prozessbedingungen bzw. wirksamen Inhibitoren sowie der verfügbaren Messdaten eine geeignete Modellstruktur für die individuelle Zielstellung auszuwählen.

Parameteridentifikation

Für eine präzise Simulationsrechnung wurde die Identifikation der nährstoffspezifischen Reaktionskonstanten erster Ordnung (k_{ch}, k_{pr} und k_{li}) und der Monod-Parameter (μ_m und K_S) der vier charakteristischen Fettsäuren ausgewertet. Unter Berücksichtigung des verwendeten Simplexverfahrens und der konkreten Versuchsdaten besitzt die Wahl einer geeigneten Zielfunktion dabei mitunter einen erheblichen Einfluss auf das Ergebnis der numerischen Parameteroptimierung. So werden Prozessstörungen und Extremwerte – welche nicht eindeutig durch den jeweiligen Modellansatz abgebildet werden können – bei der quadratischen Fehlerberechnung (RMSE) überbewertet, sodass in diesen Fällen nur für den absoluten Fehler (MAE) eine hinreichende Modellanpassung garantiert ist.
Auf Basis der Messwerterfassung und Simulation von durchschnittlichen Tageswerten ergeben sich für die kinetischen Parameter große Wertebereiche und zahlreiche Abhängigkeiten, welche eine eindeutige Parameteridentifikation zusätzlich erschweren. Dies gilt insbesondere für die Identifikation

von Reaktionskonstanten, welche nur einen geringen Anteil der FoTS repräsentieren – wie üblicherweise Fette und Proteine bei landwirtschaftlichen Substraten – und somit für vielfältige Parameterkombinationen innerhalb der etablierten Parametergrenzen realitätsnahe Simulationsergebnisse der messbaren Zustandsgrößen garantieren. Mathematische Zielfunktionen besitzen ihr Optimum mitunter an den Grenzen der sinnvollen Parameterbereiche, sodass für eine aussagekräftige Parametrierung mit den entsprechenden Standardwerten der betroffenen Modellparameter zu rechnen ist.
Grundsätzlich ist für eine praxisnahe Prozesssimulation der ausgewerteten Vergärungsversuche eine Anpassung der drei Hydrolysekonstanten (k_{ch}, k_{pr} und k_{li}) und der maximalen Wachstumsraten beim Propion- und Essigsäureabbau ($\mu_{m,pro}$ und $\mu_{m,ac}$) ausreichend, Tabelle 5.2. Die Abweichungen der identifizierten Parameterwerte zwischen den einzelnen Modellvarianten sind gering. Im Vergleich zum etablierten ADM1 werden dabei im DBFZ- und Angelidaki-Modell das vergleichsweise niedrige Biogasbildungspotential der Proteinfraktion sowie der Einfluss der zusätzlichen Essigsäurehemmung während der Acetogenese durch entsprechend höhere Reaktionskonstanten (k_{pr}) und Wachstumsraten ($\mu_{m,pro}$) ausgeglichen.
Da auch für die stark vereinfachten Modellvarianten des ADM1-R4 oder Substratmodells bei gleicher Parametrierung der Reaktionskonstanten erster Ordnung identische Simulationsergebnisse der Biogasproduktionsrate garantiert sind, lässt sich zudem bestätigen, dass die enzymatische Hydrolyse bei der weitestgehend störungsfreien Vergärung feststoffreicher und lignocellulosehaltiger Substrate die geschwindigkeitslimitierende Prozessphase im anaeroben Abbauprozess definiert.

Tabelle 5.2: Zusammenfassung der identifizierten Modellparameter

	kinetische Modellparameter in [d^{-1}]				
	Reaktionskonstante erster Ordnung			maximale Wachstumsrate	
	k_{ch}	k_{pr}	k_{li}	$\mu_{m,ac}$	$\mu_{m,pro}$
Versuch 1 Mais | Rindergülle					
ADM1	0,589	0,041	0,100	0,778	0,282
Angelidaki	0,582	0,073	0,100	0,736	0,330
DBFZ	0,582	0,073	0,100	0,758	0,458
Versuch 2 Mais | Rübe | Roggen					
ADM1	1,057	0,096	0,086	0,322	0,221
Angelidaki	1,158	0,216	0,139	0,304	0,245
DBFZ	1,158	0,216	0,139	0,720	0,248
Versuch 3 Schlempe					
ADM1	1,000	0,200	0,100	0,888	1,388
Angelidaki	1,000	0,660	0,100	0,948	1,551
DBFZ	1,000	0,660	0,100	0,938	1,693

[a] Kinetische Modellparameter entsprechend der numerische Parameteridentifikation in Kapitel 4.3. Für alle weiteren Modellparameter sind die Standardwerte der jeweiligen Modellvariante bzw. des ADM1 im Anhang B zu verwenden.

[b] Numerische Parameteroptimierung anhand des erweiterten Simplexverfahrens; Einsatz unterschiedlicher Zielfunktionen zur Identifikation der Reaktionskonstanten erster Ordnung (RMSE) und Monod-Parameter (MAE).

[c] Für das ADM1 sind bei angepasster Halbsättigungskonstante $K_{S,h2} = 6,2 \cdot 10^{-8}\,g\,l^{-1}$ der hydrogenotrophen Methanbildner identische Simulationsergebnisse im Vergleich zu den vereinfachten Modellvarianten (ADM1-R1 bis ADM1-R4) garantiert.

[d] Feste Standardwerte des ADM1 nach [42] sind grün gekennzeichnet. Im ADM1 identifizierte und feste Parameterwerte sind blau markiert.

Prozessinhibierung

Auf Basis der vorliegenden Versuchsdaten und der entsprechenden Simulationsergebnisse lässt sich in allen Prozessmodellen eine effektive Ammoniakinhibierung der acetoklastischen Methanbildner nachweisen. Zusätzlich besitzt im DBFZ- und Angelidaki-Modell die Essigsäurehemmung mitunter einen erheblichen Einfluss auf das Wachstum der acetogenen Bakterien. Für die unterschiedlichen Inhibierungsfunktionen von gelöstem Wasserstoff oder langkettigen Fettsäuren lassen sich auf Basis der Simulationsergebnisse der einzelnen Modellvarianten keine signifikanten Prozesshemmungen feststellen. Auch eine pH-Wertinhibierung oder Stickstofflimitierung kann aufgrund der leicht basischen Milieubedingungen und der hohen Ammoniumstickstoffkonzentrationen im Gärmedium ausgeschlossen werden.

Fermentationsquotienten

Die wissenschaftlichen Grundlagen der umfangreichen Untersuchungen zur Bewertung der fermentierbaren organischen Trockensubstanz von Weissbach lassen sich als Basis für eine differenzierte Berechnung der fermentierbaren Nährstoffanteile und belastbare Substratcharakterisierung von nachwachsenden Rohstoffen oder tierischen Exkrementen verwenden, Tabelle 5.3. Im Vergleich zu den Verdauungsquotienten der klassischen Futterwerttabellen sind die berechneten fermentierbaren Nährstoffanteile dabei durch erheblich höhere Fermentationsquotienten gekennzeichnet.

Tabelle 5.3: Zusammenfassung der verwendeten Fermentationsquotienten [a]

	Fermentationsquotienten in [%]							
	ADM1-R4 | Substrat | DBFZ				ADM1 bis ADM1-R3 | Angelidaki [b]			
	FQ_{XC}	FQ_{XP}	FQ_{XL}	FQ_{oTS}	FQ_{XC}	FQ_{XP}	FQ_{XL}	FQ_{oTS}
Versuch 1								
Maissilage	81	79	100	82	81	79	100	82
Rindergülle	44	73	51	54	69	73	51	69
Versuch 2								
Maissilage	83	78	100	84	85	78	100	85
Rübensilage	85	76	96	85	86	76	96	86
Roggenkorn	88	92	98	88	88	92	98	88
Versuch 3								
Getreideschlempe	79	97	99	87	97	97	99	97

[a] Fermentationsquotienten (FQ) nach Weissbach in % der Rohnährstoffe gemäß Tabelle 4.21 und 3.3.

[b] Manuelle Anpassung der nährstoffspezifischen Fermentationsquotienten der Kohlenhydratfraktion von Rindergülle (Versuch 1), Mais- und Rübensilage (Versuch 2) sowie Getreideschlempe (Versuch 3) zur Prozesssimulation des ADM1-R3 bis ADM1 und Angelidaki-Modells; geänderte Parameter sind grün gekennzeichnet.

In Abhängigkeit von den implementierten physikochemischen Prozessen ist für die einzelnen Modelle dabei mit unterschiedlichen Fermentationsquotienten zu rechnen. So wird in den umfangreicheren Modellstrukturen des ADM1 bis ADM1-R3 sowie des Angelidaki-Modells die effektive Biogasproduktionsrate durch das Dissoziationsgleichgewicht von Kohlenstoffdioxid zusätzlich beeinflusst bzw. verringert. Um in den einzelnen Versuchen weiterhin realitätsnahe Simulationsergebnisse zu gewährleisten, ist für diese Modellvarianten somit eine manuelle Anpassung ausgewählter Fermentationsquotienten notwendig, Tabelle 5.3.

Eine geeignete Labormethode für eine direkte, detaillierte und präzise analytische Bestimmung der fermentierbaren Nährstoffe komplexer Substrate und Abfälle ist bis heute nicht bekannt.

Parameterverteilung

Als belastbare Grundlage für eine aussagekräftige Bewertung der identifizierten Parameter und weiterführende strukturelle Modellanalysen (Sensitivitätsanalyse) wurden zahlreiche Untersuchungen zur Identifikation der kinetischen Parameter bei der Vergärung vielfältiger Substrate und Reststoffe ausgewertet. Unter Berücksichtigung von Ausreißern steht damit eine umfangreiche Datensammlung zu typischen Verteilungen und sinnvollen Grenzwerten der charakteristischen Modellparameter im Biogasprozess zur Verfügung, welche sich im Detail mitunter erheblich von den etablierten Literatur- und Standardwerten unterscheidet, Tabelle 5.4.

Tabelle 5.4: Zusammenfassung der Literaturauswertung der Modellparameter [a]

	Parameterverteilung						
	Min	Max	Median	Mittel	$Q_{0,25}$	$Q_{0,75}$	n
Reaktionskonstante erster Ordnung in [d^{-1}]							
k_{ch}	0,02	2,88	0,47	0,33	0,16	1,12	32
k_{pr}	0,01	2,688	0,30	0,24	0,10	0,68	35
k_{li}	0,01	0,76	0,08	0,07	0,04	0,12	9
k_{dec}	0,001	1	0,030	0,039	0,015	0,098	76
Maximale Wachstumsrate in [d^{-1}]							
$\mu_{m,as}$	1,25	37,5	5	5,40	3,05	8,8	23
$\mu_{m,fa}$	0,08	0,89	0,44	0,29	0,11	0,6	11
$\mu_{m,c4}$	0,18	2,7	0,7	0,66	0,26	1,94	11
$\mu_{m,pro}$	0,12	1,2	0,28	0,36	0,204	0,68	20
$\mu_{m,ac}$	0,10	0,91	0,36	0,33	0,24	0,46	45
$\mu_{m,h2}$	0,38	4,2	1,97	1,86	1,27	3,34	25
Halbsättigungskonstante in [$mg\,l^{-1}$]							
$K_{S,as}$	1	1201	46	60	23	494	23
$K_{S,fa}$	30	3210	350	270	70	700	11
$K_{S,c4}$	0,7	231	30	27	7	154	11
$K_{S,pro}$	0,7	331	40	35	11	119	20
$K_{S,ac}$	3	1750	90	96	32	241	43
$K_{S,h2}$	$1{,}53 \cdot 10^{-5}$	0,0756	0,0021	0,0023	0,0012	0,0147	16
Biomasseertragskoeffizient in [$g\,g^{-1}$]							
Y_{as}	0,05	0,29	0,16	0,12	0,09	0,17	18
Y_{fa}	0,09	0,11	0,108	0,11	0,091	0,112	11
Y_{c4}	0,04	0,09	0,082	0,070	0,051	0,0851	10
Y_{pro}	0,027	0,094	0,048	0,049	0,040	0,061	16
Y_{ac}	0,019	0,115	0,0416	0,039	0,0286	0,05	37
Y_{h2}	0,143	0,930	0,34	0,32	0,28	0,4	13

[a] Statistische Lage- und Streuungsmaße der charakteristischen Modellparameter gemäß der ausführlichen Literaturauswertung in Kapitel 3.2.2 und 4.2.

5.2 Ausblick

Mit den unterschiedlichen Modellvarianten des etablierten ADM1 schließt die vorliegende Arbeit die Lücke zwischen einfachen Massen- bzw. Stoffbilanzen im stationären Anlagenbetrieb und umfangreichen Reaktionsmodellen zur dynamischen Prozesssimulation von Biogasanlagen. Für den wissenschaftlichen Diskurs stehen damit vielfältige und leistungsstarke Modellstrukturen zur Verfügung, welche sich hinsichtlich aktueller Fragestellung einsetzen, anpassen und auswerten lassen.
Von theoretischen Simulationsstudien bis hin zur angewandten Forschung im großtechnischen Anlagenbetrieb bietet die systematische Modellvereinfachung und der umfassenden Modellvergleich dabei eine belastbare Grundlage und konkrete Handlungsansätze für zukünftige Forschungsthemen. Hingegen die massenbasierte Modellgrundlage des etablierten ADM1 für eine detaillierte Zustandsanalyse auf Basis der kinetischen Abbaubedingungen und entsprechenden Massen- bzw. Energiebilanzen gezielt ausgewertet und erweitert werden kann, sind die stark vereinfachten Modellstrukturen als robuste Bausteine zur modellbasierten Prozessregelung oder Effizienzbewertung in der großtechnischen Anlagenpraxis zu evaluieren.
So belegen aktuelle Untersuchungen bereits den erfolgreichen Einsatz des ADM1-R4 zur numerischen Substrateinsatzoptimierung für eine bedarfsgerechte Biogaserzeugung und flexible Stromproduktion bei der Vergärung typischer Energiepflanzen und Wirtschaftsdünger [450]. Zusätzlich existieren erste Erfahrungen, um die massenbasierte Modellstruktur des vollständigen ADM1 durch metabolische Netzwerkmodelle einzelner Spezies auf Basis der dynamischen *Flux Balance Analysis* (FBA) zu erweitern [725].
Weitere Einsatzgebiete und konkreter Forschungsbedarf für eine intensive Anwendung dynamischer Prozessmodelle zur praxisnahen Simulation von Biogasanlagen werden im Folgenden definiert:

- Die entwickelten Modelle und Methoden sind anhand zusätzlicher Versuchsdaten zur kontinuierlichen Vergärung vielfältiger Substrate, Reststoffe oder Abfälle bei detaillierter Messwerterfassung (Tagesverlauf) im Labor- und Praxismaßstab zu erproben.

- Um eine robuste Zustandsüberwachung und aussagekräftige Effizienzbewertung – unter Berücksichtigung wirksamer Wachstumsinhibitoren und Prozessstörungen – zu ermöglichen, sind geeignete Verfahren für den ergänzenden Einsatz der unterschiedlich komplexen Modellvarianten zu entwickeln.

- Für eine gezielte und automatisierte Identifikation der kinetischen Modellparameter sind sowohl die zahlreichen Verfahren zur numerischen Parameteridentifikation als auch die verfügbaren Methoden zur optimalen Versuchsplanung (OED) systematisch zu evaluieren.

- Anhand der vorliegenden Literaturauswertung zu den typischen Wertebereichen der kinetischen Kenngrößen ist die lokale und globale Sensitivität sowie die strukturelle und praktische Identifizierbarkeit der relevanten Modellparameter detailliert zu untersuchen.

- Die entwickelten Modellstrukturen sind als belastbare Grundlage für die Entwicklung modellbasierter Steuerungs- und Regelungskonzepte zur gezielten Prozessoptimierung an großtechnischen Biogasanlagen einzusetzen.

- Für eine detaillierte Abbildung der kinetischen Substrateigenschaften sind die Modelle durch substratspezifische Reaktionskonstanten und Fraktionsanteile – wie beispielsweise schnell, mittel und langsam abbaubare Nährstoffe – zu erweitern.

- Auf Basis der bisherigen Untersuchungsergebnisse von WEISSBACH wird eine standardisierbare Labormethode (in-vitro-Methode) für eine direkte und präzise Bestimmung der fermentierbaren Nährstoffanteile beliebiger Substrate und Abfälle benötigt.

- Um eine vergleichbare Berechnungsgrundlage und einheitliche Simulationsergebnisse (Biogasquantität und -qualität) zu gewährleisten, sind auf Basis praxisnaher Prozessparameter geeignete Methoden für eine robuste Berechnung des pH-Werts zur Erweiterung der vereinfachten Modellansätze zu ermitteln.

- Es gilt zu prüfen, inwieweit sich das dynamische Simulationsverhalten des halbempirischen pH-Modells durch zusätzliche Eingangsgrößen oder eine erneute Kalibration der konstanten Modellparameter beeinflussen lässt.

- Unter Berücksichtigung der konkreten Substrateigenschaften sind praxisnahe Methoden für eine aussagekräftige Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung (Summenformel) und der daraus resultierenden Abbauwege (Reaktionsgleichungen) der fermentierbaren Proteine und Fette zu entwickeln.

- Für eine realitätsnahe Definition der kinetischen Wachstums- und Sterberaten sowie der mikrobiellen Biomasseertragskoeffizienten werden belastbare Methoden für eine präzise und differenzierte Bestimmung der Zellkonzentration in komplexen Gärmedien benötigt.

- Die vereinfachten Modellstrukturen lassen sich als leistungsstarke Reaktionsmodelle – bei kurzen Rechenzeiten – für die Entwicklung und Ortsdiskretisierung partieller Differentialgleichungssysteme (NAVIER-STOKES-Gleichungen) zur numerischen Strömungssimulation von Biogasanlagen einsetzen.

Literaturverzeichnis

[1] Abdoun, E. ; Weiland, P.: Optimierung der Monovergärung von Nachwachsenden Rohstoffen durch die Zugabe von Spurenelementen. In: *Wie viel Biogas steckt in Pflanzen? Abschluss-Symposium des Biogas Crops Network (BCN).* Potsdam, 2009

[2] Abu Qdais, H. ; Bani Hani, K. ; Shatnawi, N.: Modeling and optimization of biogas production from a waste digester using artificial neural network and genetic algorithm. In: *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 54, Nr. 6 (2010), S. 359–363

[3] Aceves-Lara, C.A. ; Aguilar-Garnica, E. ; Alcaraz-Gonzalez, V. ; Gonzalez-Reynoso, O. ; Steyer, J.P. ; Dominguez-Beltran, J.L. ; Gonzalez-Alvarez, V.: Kinetic parameters estimation in an anaerobic digestion process using successive quadratic programming. In: *Water Science and Technology*, Vol. 52, Nr. 1-2 (2005), S. 419–426

[4] Adler, P. ; Billig, E. ; Brosowski, A. ; Daniel-Gromkea, J. ; Falke, I. ; Fischer, E. ; Grope, J. ; Holzhammer, U. ; Postel, J. ; Schnutenhaus, J. ; Stecher, K. ; Szomszed, G. ; Trommler, M. ; Urban, W. ; Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR, Hrsg.): *Leitfaden Biogasaufbereitung und -Einspeisung.* 5. Auflage. FNR, Gülzow, 2014

[5] Aguilar, A. ; Casas, C. ; Lema, J.M.: Degradation of volatile fatty acids by differently enriched methanogenic cultures: Kinetics and inhibition. In: *Water Research*, Vol. 29, Nr. 2 (1995), S. 505–509

[6] Ahn, J.H. ; Forster, C.F.: The effect of temperature variations on the performance of mesophilic and thermophilic anaerobic filters treating a simulated papermill wastewater. In: *Process Biochemistry*, Vol. 37 (2002), S. 589–594

[7] Ahring, B.K.: Methanogenesis in thermophilic biogas reactors. In: *Antonie van Leeuwenhoek*, Vol. 67, Nr. 1 (1995), S. 91–102

[8] Ahring, B.K. ; Ibrahim, A.A. ; Mladenovska, Z.: Effect of Temperature increase from 55 to 65°C on Performance and Microbial Population Dynamics of an Anaerobic Reactor Treating Cattle Manure. In: *Water Research*, Vol. 35 , Nr. 10 (2001), S. 2446–2452

[9] Ahring, B.K. ; Sandberg, M. ; Angelidaki, I.: Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors. In: *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 43, Nr. 3 (1995), S. 559–565

[10] Ahring, B.K. ; Westermann, P.: Kinetics of Butyrate, Acetate, and Hydrogen Metabolism in a Thermophilic, Anaerobic, Butyrate-Degrading Triculture. In: *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 53, Nr. 2 (1987), S. 434–439

[11] Ahring, B.K. ; Westermann, P.: Product Inhibition of Butyrate Metabolism by Acetate and Hydrogen in a Thermophilic Coculture. In: *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 54, Nr. 10 (1988), S. 2393–2397

[12] Alkaya, E. ; Erguder, T.H. ; Demirer, G.N.: Effect of operational parameters on anaerobic co-digestion of dairy cattle manure and agricultural residues: A case study for the Kahramanmaras region in Turkey. In: *Engineering in Life Sciences*, Vol. 10, Nr. 6 (2010), S. 552–559

[13] Alphenaar, P.A. ; Visser, A. ; Lettinga, G.: The effect of liquid upward velocity and hydraulic retention time on granulation in UASB reactors treating wastewater with a high sulphate content. In: *Bioresource Technology*, Vol. 43, Nr. 3 (1993), S. 249–258

[14] Altas, L.: Inhibitory effect of heavy metals on methane-producing anaerobic granular sludge. In: *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 162, Nr. 2-3 (2009), S. 1551–1556

[15] Amon, T. ; Döhler, H. ; Grebe, S. ; Klages, S. ; Roth, U. ; Wilken, D. ; Wulf, S.: Qualität und Verwertung des Gärrückstandes. In: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR) (Hrsg.): *Leitfaden Biogas: Von der Gewinnung zur Nutzung.* 6. Auflage. FNR, Gülzow, 2013, S. 184–202

[16] Andrews, J.F.: A Mathematical Model for the Continuous Culture of Microorganisms Utilizing Inhibitory Substrate. In: *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 10 (1968), S. 707–723

[17] Andrews, J.F.: Dynamic Model of the Anaerobic Digestion Process. In: *Journal of the Sanitary Engineering Division*, Vol. 95, Nr. 1 (1969), S. 95–116

[18] Andrews, J.F. ; Graef, S.P.: Dynamic Modeling and Simulation of the Anaerobic Digestion Process. In: Pohland, F. G. (Hrsg.): *Anaerobic Biological Treatment Process.* American Chemical Society, Washington, 1971 (Advances in Chemistry Series), S. 126–162

[19] Andrews, J.F. ; Graef, S.P.: Stability and Control of Anaerobic Digestion. In: *Journal Water Pollution Control Federation*, Vol. 46, Nr. 4 (1974), S. 666–683

[20] Andrews, J.F. ; Pearson, E.A.: Kinetics and Characteristics of Volatile Acid Production in Anaerobic Fermentation Processes. In: *International Journal of Air and Water Pollution*, Vol. 9 (1965), S. 439–461

[21] Angelidaki, I. ; Ahring, B.K.: Effects of free long-chain fatty acids on thermophilic anaerobic digestion. In: *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 37 (1992), S. 808–812

[22] Angelidaki, I. ; Ahring, B.K.: Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia. In: *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 38 (1993), S. 560–564

[23] Angelidaki, I. ; Ahring, B.K.: Anaerobic thermophilic digestion of manure at different Ammonia loads: Effect of temperature. In: *Water Research*, Vol. 28, Nr. 3 (1994), S. 727–731

[24] Angelidaki, I. ; Ellegaard, L. ; Ahring, B.K.: A Mathematical Model for Dynamic Simulation of Anaerobic Digestion of Complex Substrates: Focusing on Ammonia Inhibition. In: *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 42, Nr. 2 (1993), S. 159–166

[25] Angelidaki, I. ; Ellegaard, L. ; Ahring, B.K.: A Comprehensive Model of Anaerobic Bioconversion of Complex Substrates to Biogas. In: *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 63, Nr. 3 (1999), S. 363–372

[26] Arab, H.: *Konzeptionierung, Erstellung und Betrieb einer Versuchsfermenteranlage zur Bearbeitung von Fragestellungen im Bereich Inputmaterialien und Mikrobiologie bei landwirtschaftlichen Biogasanlagen.* Technische Universität München, München, 2005

[27] Archer, D.B. ; Powell, G.E.: Dependence of the specific growth rate of methanogenic mutualistic cocultures on the methanogen. In: *Archives of Microbiology*, Vol. 141, Nr. 2 (1985), S. 133–137

[28] Atkinson, A.C. ; Donev, A. N. ; Tobias, R.D.: *Optimum Experimental Designs.* Oxford University Press, New York, 2007

[29] Baere, L.A. D. ; Devocht, M. ; Assche, P. van ; Verstraete, W.: Influence of high NaCl and NH4Cl salt levels on methanogenic associations. In: *Water Research*, Vol. 18, Nr. 5 (1984), S. 543–548

[30] Baerns, M. ; Behr, A. ; Brehm, A. ; Gmehling, J. ; Hinrichsen, K.O. ; Hofmann, H. ; Onken, U. ; Palkovits, R. ; Renken, A.: *Technische Chemie.* 2. Auflage. Wiley-VCH, Weinheim, 2013

[31] Bajohr, S. ; Ortloff, F. ; Graf, T. ; Perl, T.: Biogasaufbereitung. In: Graf, F. (Hrsg.) ; Bajohr, S. (Hrsg.): *Biogas: Erzeugung, Aufbereitung, Einspeisung.* 2. Auflage. Oldenbourg Industrieverlag, München, 2013, S. 161–229

[32] Bakeev, K. (Hrsg.): *Process Analytical Technology.* 2. Auflage. Wiley, New York, 2010

[33] Balch, W.E. ; Fox, G.E. ; Magrum, L.J. ; Woese, C.R. ; Wolfe, R.S.: Methanogens: reevaluation of a unique biological group. In: *Microbiological Reviews*, Vol. 43, Nr. 2 (1979), S. 260–296

[34] Banks, C.J. ; Zhang, Y. ; Jiang, Y. ; Heaven, S.: Trace element requirements for stable food waste digestion at elevated ammonia concentrations. In: *Bioresource Technology*, Vol. 104 (2012), S. 127–135

[35] Barker, H.A.: Amino Acid Degradation by Anaerobic Bacteria. In: *Annual Review of Biochemistry*, Vol. 50 (1981), S. 23–40

[36] Barredo, M.S. ; Evison, L.M.: Effect of propionate toxicity on methanogen-enriched sludge, Methanobrevibacter smithii, and Methanospirillum hungatii at different pH values. In: *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 57, Nr. 6 (1991), S. 1764–1769

[37] Baserga, U.: Landwirtschaftliche Co-Vergärungs-Biogasanlagen: Biogas aus organischen Reststoffen und Energiegras. In: *FAT-Berichte*, 512 (1998), S. 1–11

[38] Bastin, G. ; Dochain, D.: *On-line Estimation and Adaptive Control of Bioreactors.* Elsevier, Amsterdam, 1990

[39] Batstone, D.: *High-rate Anaerobic Treatment of Complex Wastewater*, University of Queensland, Dissertation, 2000

[40] Batstone, D.J.: Mathematical Modelling of Anaerobic Reactors Treating Domestic Wastewater: Rational Criteria for Model Use. In: *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, Vol. 5, Nr. 1 (2006), S. 57–71

[41] Batstone, D.J.: Modelling and control in anaerobic digestion: achievements and challenges. In: *Proceedings of the 13th World Congress on Anaerobic Digestion.* Santiago de Compostela, Spanien, 2013

[42] Batstone, D.J. ; Keller, J. ; Angelidaki, I. ; Kalyuzhnyi, S.V. ; Pavlostathis, S.G. ; Rozzi, A. ; Sanders, W.T.M. ; Siegrist, H. ; Vavilin, V.A.: *Anaerobic Digestion Model No. 1.* IWA Publishing, London, 2002

[43] Batstone, D.J. ; Keller, J. ; Angelidaki, I. ; Kalyuzhnyi, S.V. ; Pavlostathis, S.G. ; Rozzi, A. ; Sanders, W.T.M. ; Siegrist, H. ; Vavilin, V.A.: The IWA Anaerobic Diogestion Model No. 1 (ADM). In: *Water Science and Technology*, Vol. 45, Nr. 10 (2002), S. 65–73

[44] Batstone, D.J. ; Keller, J. ; Newell, R.B. ; Newland, M.: Modelling anaerobic degradation of complex wastewater. I: model development. In: *Bioresource Technology*, Vol. 75, Nr. 1 (2000), S. 67–74

[45] Batstone, D.J. ; Keller, J. ; Newell, R.B. ; Newland, M.: Modelling anaerobic degradation of complex wastewater. II: parameter estimation and validation using slaughterhouse effluent. In: *Bioresource Technology*, Vol. 75, Nr. 1 (2000), S. 75–85

[46] Batstone, D.J. ; Keller, J. ; Steyer, J.P.: A review of ADM1 extensions, applications and analysis: 2002-2005. In: *Water Science and Technology*, Vol. 54, Nr. 4 (2006), S. 1–10

[47] Batstone, D.J. ; Pind, P.F. ; Angelidaki, I.: Kinetics of thermophilic, anaerobic oxidation of straight and branched chain butyrate and valerate. In: *Biotechnology and Bioengineering*, Vol.84, Nr. 2 (2003), S. 195–204

[48] Batstone, D.J. ; Puyol, D. ; Flores-Alsina, X. ; Rodriguez, J.: Mathematical modelling of anaerobic digestion processes applications and future needs. In: *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, Vol. 14, Nr. 4 (2015), S. 595–613

[49] Batstone, D.J. ; Tait, S. ; Starrenburg, D.: Estimation of Hydrolysis Parameters in Full-Scale Anerobic Digesters. In: *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 102, No. 5 (2009), S. 1513–1520

[50] Bauer, C. ; Korthals, M. ; Gronauer, A. ; Lebuhn, M.: Methanogens in biogas production from renewable resources - a novel molecular population analysis approach. In: *Water Science and Technology*, Vol. 58, Nr. 7 (2008), S. 1433–1439

[51] Bauer, C. ; Lebuhn, M. ; Gronauer, A.: *Mikrobiologische Prozesse in landwirtschaftlichen Biogasanlagen.* Bayrische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL), Freising, 2009

[52] Beeftink, H.H. ; Heijden, R.T.J.M. van d. ; Heijnen, J.J.: Maintenance requirements: energy supply from simultaneous endogenous respiration and substrate consumption. In: *FEMS Microbiology Letters*, Vol. 73, Nr. 3 (1990), S. 203–209

[53] Bengelsdorf, F.R.: *Characterization of the microbial community in a biogas reactor supplied with organic residues*, Univeristät Ulm, Dissertation, 2011

[54] Berg, J.M. ; Tymoczko, J.L. ; Stryer, L.: *Biochemistry.* 6. Auflage. W.H. Freeman and Company, New York, 2007

[55] Bernard, O. ; Bastin, G.: Identification of reaction networks for bioprocesses: determination of a partially unknown pseudo-stoichiometric matrix. In: *Bioprocess and Biosystems Engineering*, Vol. 27, Nr. 5 (2005), S. 293–301

[56] Bernard, O. ; Bastin, G.: On the estimation of the pseudo-stoichiometric matrix for macroscopic mass balance modelling of biotechnological processes. In: *Mathematical Biosciences*, Vol. 193, Nr. 1 (2005), S. 51–77

[57] 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: *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 75, Nr. 4 (2001), S. 425–438

[58] Bernard, O. ; Polit, M. ; Hadj-Sadok, Z. ; Pengov, M. ; Dochain, D. ; Estaben, M. ; Labat, P.: Advanced monitoring and control of anaerobic wastewater treatment plants: software sensors and controllers for an anaerobic digester. In: *Water Science and Technology*, Vol. 43, Nr. 7 (2001), S. 175–182

[59] Bhattacharya, S.K. ; Parkin, G.F.: The Effect of Ammonia on Methane Fermentation Processes. In: *Journal Water Pollution Control Federation*, Vol. 61, Nr. 1 (1989), S. 55–59

[60] Bhattacharya, S.K. ; Uberoi, V. ; Dronamraju, M.M.: Interaction between acetate fed sulfate reducers and methanogens. In: *Water Research*, Vol. 30, Nr. 10 (1996), S. 2239–2246

[61] Biernacki, P. ; Steinigeweg, S. ; Borchert, A. ; Uhlenhut, F.: Application of Anaerobic Digestion Model No. 1 for describing anaerobic digestion of grass, maize, green weed silage, and industrial glycerine. In: *Bioresource Technology*, Vol. 127 (2013), S. 188–194

[62] Bischofsberger, W. ; Dichtl, N. ; Rosenwinkel, K.H. ; Seyfried, C.F. ; Böhnke, B.: *Anaerobtechnik.* 2. Auflage. Springer, Berlin, 2005

[63] Bisswanger, H.: *Enzymkinetik: Theorie und Methoden.* 3. Auflage. Wiley-VCH, Weinheim, 2000

[64] Blackman, F.F.: Optima and Limiting Factors. In: *Annals of Botany*, Vol. 19, Nr. 2 (1905), S. 281–296

[65] Blaxter, K.L. ; Czerkawski, J.: Modification of the methane production of the sheep by supplementation of its diet. In: *Journal of the Science of Food and Agriculture*, Vol. 17, Nr. 9 (1966), S. 417–421

[66] Blumensaat, F. ; Keller, J.: Modelling of two-stage anaerobic digestion using the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1). In: *Water Research*, Vol. 39, Nr. 1 (2005), S. 171–183

[67] Boardman, G.D. ; McVeigh, P.J.: Use of UASB Technology to Treat Crab Processing Wastewaters. In: *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 123, Nr. 8 (1997), S. 776–785

[68] Bochmann, G. ; Herfellner, T. ; Susanto, F. ; Kreuter, F. ; Pesta, G.: Application of enzymes in anaerobic digestion. In: *Water Science and Technology*, Vol. 56, Nr. 10 (2007), S. 29–35

[69] Bodegom, P. van: Microbial Maintenance: A Critical Review on Its Quantification. In: *Microbial Ecology*, Vol. 53, Nr. 4 (2007), S. 513–523

[70] Boe, K. ; Batstone, D.J. ; Steyer, J.P. ; Angelidaki, I.: State indicators for monitoring the anaerobic digestion process. In: *Water Research*, Vol. 44, Nr. 20 (2010), S. 5973–5980

[71] Boe, K. ; Karakashev, D. ; Trably, E. ; Angelidaki, I.: Effect of post-digestion temperature on serial CSTR biogas reactor performance. In: *Water Research*, Vol. 43 (2009), S. 669–676

[72] Boe, K. ; Steyer, J.P. ; Angelidaki, I.: Monitoring and control of the biogas process based on propionate concentration using online VFA measurement. In: *Water Sci Technol.*, Vol. 57, Nr. 5 (2008), S. 661–666

[73] Bok, F.A.M. de ; Plugge, C.M. ; Stams, A.J.M.: Interspecies electron transfer in methanogenic propionate degrading consortia. In: *Water Research*, Vol. 38 (2004), S. 1368–1375

[74] Boon, F.: *Influence of pH, High Volatile Fatty Acid Concentrations and Partial Hydrogen Pressure on Hydrolysis*, University of Wageningen, Masterarbeit, 1994

[75] Borja, R. ; Banks, C.J.: Response of an anaerobic fluidized bed reactor treating ice-cream wastewater to organic, hydraulic, temperature and pH shocks. In: *Journal of Biotechnology*, Vol. 39 (1995), S. 251–259

[76] Borja, R. ; Martin, A. ; Banks, C.J. ; Alonso, V. ; Chica, A.: A kinetic Study of Anaerobic Digestion of Olive Mill Wastewater at mesophilic and thermophilic temperatures. In: *Environmental Pollution*, Vol. 88 (1995), S. 13–18

[77] Borja, R. ; Martin, A. ; Sanchez, E. ; Rincon, B. ; Raposo, F.: Kinetic modelling of the hydrolysis, acidogenic and methanogenic steps in the anaerobic digestion of two-phase olive pomace (TPOP). In: *Process Biochemistry*, Vol. 40, Nr. 5 (2005), S. 1841–1847

[78] Borja, R. ; Sanchez, E. ; Duran, M.M.: Effect of the clay mineral zeolite on ammonia inhibition of anaerobic thermophilic reactors treating cattle manure. In: *Journal of Environmental Science and HealthPart A: Environmental Science and Engineering and Toxicology: Toxic/ Hazardous Substances and Environmental Engineering*, Vol. 31, Nr. 2 (1996), S. 479–500

[79] Borja, R. ; Sanchez, E. ; Weiland, P.: Influence of ammonia concentration on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. In: *Process Biochemistry*, Vol. 31, Nr. 5 (1996), S. 477–483

[80] Bouallagui, H. ; Haouari, O. ; Touhami, Y. ; Cheikh, R. B. ; Marouani, L. ; Hamdi, M.: Effect of temperature on the performance of an anaerobic tubular reactor treating fruit and vegetable waste. In: *Process Biochemistry*, Vol. 34 (2004), S. 2143–2148

[81] Boubaker, F. ; Ridha, B.C.: Modelling of the mesophilic anaerobic co-digestion of olive mill wastewater with olive mill solid waste using anaerobic digestion model No. 1 (ADM1). In: *Bioresource Technology*, Vol. 99, Nr. 14 (2008), S. 6565–6577

[82] Bourier, G.: *Beschreibende Statistik: Praxisorientierte Einführung mit Aufgaben und Lösungen.* 9. Auflage. Gabler, Wiesbaden, 2011

[83] Bousková, A. ; Dohányos, M. ; Schmidt, J.E. ; Angelidaki, I.: Strategies for changing temperature from mesophilic to thermophilic conditions in anaerobic CSTR reactors treating sewage sludge. In: *Water Research*, Vol. 39 (2005), S. 1481–1488

[84] Boyle, W.C.: Energy recovery from sanitary landfills - a review. A seminar held in Göttingen. In: Schlegel, H.G. (Hrsg.) ; Barnea, S. (Hrsg.): *Microbial Energy Conversion.* Pergamon Press, Oxford, 1976, S. 119–138

[85] Brambilla, M. ; Araldi, F. ; Marchesi, M. ; Bertazzoni, B. ; Zagni, M. ; Navarotto, P.: Monitoring of the startup phase of one continuous anaerobic digester at pilot scale level. In: *Biomass and Bioenergy*, Vol. 36 (2012), S. 439–446

[86] Bratley, P. ; Fox, B.L.: Algorithm 659 - Implementing Sobol's Quasirandom Sequence Generator. In: *ACM Transactions on Mathematical Software*, Vol. 14, Nr. 1 (1988), S. 88–100

[87] Braun, E.: *Biogas - Methangärung organischer Abfallstoffe.* Springer, Wien, 1982

[88] Braun, R. ; Huber, P. ; Meyrath, J.: Ammonia toxicity in liquid piggery manure digestion. In: *Biotechnology Letters*, Vol. 3, Nr. 4 (1981), S. 159–164

[89] Breitmaier, E. ; Jung, G.: *Organische Chemie - Grundlagen, Verbindungsklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur, Naturstoffe, Syntheseplanung, Nachhaltigkeit.* 7. Auflage. Thieme, Stuttgart, 2012

[90] Breure, A.M. ; Andel, J.G. van: Hydrolysis and acidogenic fermentation of a protein, gelatin, in an anaerobic continuous culture. In: *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 20 (1984), S. 40–45

[91] Brown, T.L. ; LeMay, H.E ; Bursten, B.E. ; Murphy, C.J. ; Woodward, P.M. ; Stoltzfus, M.W.: *Chemistry - The Central Science*. 13. Auflage. Pearson Education, New York, 2015

[92] Brulé, M. ; Oechsner, H. ; Jungbluth, T.: Exponential model describing methane production kinetics in batch anaerobic digestion: a tool for evaluation of biochemical methane potential assays. In: *Bioprocess and Biosystems Engineering*, Vol. 37, Nr. 9 (2014), S. 1759–1770

[93] Brune, G. ; Sahm, H.: Anaerobe Umsetzung von organisch hochbelasteten Abwässern aus der Zellstoffindustrie. In: *Wissenschaft und Umwelt*, Vol. 3 (1981), S. 124–126

[94] Bryant, M.P.: Microbial Methane Production - Theoretical Aspects. In: *Journal of Animal Science*, Vol. 48, Nr. 1 (1979), S. 193–201

[95] Bryant, M.P. ; Campbell, L.L. ; Reddy, C.A. ; Crabill, M.R.: Growth of Desulfovibrio in Lactate or Ethanol Media Low in Sulfate in Association with H2-Utilizing Methanogenic Bacteria. In: *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 33, Nr. 5 (1977), S. 1162–1169

[96] Bryant, M.P. ; Wolin, E. A. ; Wolin, M.J. ; Wolfe, R.S.: Methanobacillus omelianskii, a Symbiotic Association of Two Species of Bacteria. In: *Archives of Microbiology*, Vol. 59, Nr. 1-3 (1967), S. 20–31

[97] Bryers, J.D.: Structured modeling of the anaerobic digestion of biomass particulates. In: *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 27, Nr. 5 (1985), S. 638–649

[98] Buchauer, K.: A comparison of two simple titration procedures to determine volatile fatty acids in influents to waste-water and sludge treatment processes. In: *Water SA*, Vol. 24, Nr. 1 (1998), S. 49–56

[99] Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV, Hrsg.): *Das Erneuerbare-Energien-Gesetz: Daten und Fakten zu Biomasse - Die Novelle 2012*. BMELV, Berlin, 2012

[100] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi, Hrsg.): *Das Erneuerbare-Energien-Gesetz 2014: Die wichtigsten Fakten zur Reform des EEG*. BMWi, Berlin, 2014

[101] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi, Hrsg.): *Erneuerbare Energien in Zahlen - Nationale und internationale Entwicklung im Jahr 2015*. BMWi, Berlin, 2016

[102] Burgess, J.E. ; Quarmby, J. ; Stephenson, T.: Role of micronutrients in activated sludge-based biotreatment of industrial effluents. In: *Biotechnology Advances*, Vol. 17, Nr. 1 (1999), S. 49–70

[103] Burkschat, M. ; Cramer, E. ; Kamps, U.: *Beschreibende Statistik: Grundlegende Methoden der Datenanalyse*. 2. Auflage. Springer, Berlin, 2012

[104] Buswell, A.M. ; Müller, H.F.: The Mechanism of Methane Fermentation. In: *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 44, Nr. 3 (1952), S. 550–552

[105] Callander, I.J. ; Barford, J.P.: Precipitation, Chelation, and the Availability of Metals as Nutrients in Anaerobic Digestion. I. Methodology. In: *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 25, Nr. 8 (1983), S. 1947–1957

[106] Calli, B. ; Mertoglu, B. ; Inanc, B. ; Yenigun, O.: Effects of high free ammonia concentrations on the performances of anaerobic bioreactors. In: *Process Biochemistry*, Vol. 40, Nr. 3-4 (2005), S. 1285–1292

[107] Cappenberg, T.E.: A study of mixed continuous cultures of sulfate-reducing and methane-producing bacteria. In: *Microbial Ecology*, Vol. 2, Nr. 1 (1975), S. 60–72

[108] Carlsson, M. ; Lagerkvist, A. ; Morgan-Sagastume, F.: The effects of substrate pre-treatment on anaerobic digestion systems: a review. In: *Waste Management*, Vol. 32, Nr. 9 (2012), S. 1634–1650

[109] Cavaleiro, A.J. ; Salvador, A.F. ; Alves, J.I. ; Alves, M.: Continuous High Rate Anaerobic Treatment of Oleic Acid Based Wastewater is Possible after a Step Feeding Start-Up. In: *Environmental Science and Technology*, Vol. 43, Nr. 8 (2009), S. 2931–2936

[110] Cesur, D. ; Albertson, M.L.: Modification of Anaerobic Digestion Model No. 1 for Accumulation and Biomass Recycling. In: *American Geophysical Union Hydrology Days*. Fort Collins, USA, 2005, S. 1–30

[111] Chachkhiani, M. ; Dabert, P. ; Abzianidze, T. ; Partskhaladze, G. ; Tsiklauri, L. ; Dudauri, T. ; Godon, J.J.: 16S rDNA characterisation of bacterial and archaeal communities during start-up of anaerobic thermophilic digestion of cattle manure. In: *Bioresource Technology*, Vol. 93 (2004), S. 227–232

[112] Chae, K.J. ; Jang, A. ; Yim, S.K. ; Kim, I.S.: The effects of digestion temperature and temperature shock on the biogas yields from the mesophilic anaerobic digestion of swine manure. In: *Bioresource Technology*, Vol. 99 (2008), S. 1–6

[113] Chang, J.E. ; Noike, T. ; Matsumoto, J.: Effect of retention time and feed substrate concentration on methanogenesis in anaerobic digestion. In: *Proceedings of the Japan Society of Civil Engineers*, Nr. 320 (1982), S. 67–76

[114] Chang, J.E. ; Noike, T. ; Matsumoto, J.: Characteristics of mixed substrate utilization in methanogenic phase of anaerobic digestion. In: *Proceedings of the Japan Society of Civil Engineers*, Nr. 335 (1983), S. 79–87

[115] Chang, J.E. ; Noike, T. ; Matsumoto, J.: Effect of pH on methanogenesis in anaerobic digestion. In: *Proceedings of the Japan Society of Civil Engineers*, Nr. 333 (1983), S. 101–108

[116] Chaplin, M.F. ; Bucke, C.: *Enzyme Technology*. University Press, Cambridge, 1990

[117] Chen, M.: Adaptation of mesophilic temperatures populations to thermophilic anaerobic sewage fermentor. In: *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 45, Nr. 4 (1983), S. 1271–1276

[118] Chen, Y. ; Cheng, J. J. ; Creamer, K.S.: Inhibition of anaerobic digestion process: A review. In: *Bioresource Technology*, Vol. 99, Nr. 10 (2008), S. 4044–4064

[119] Chen, Y.R. ; Hashimoto, A.G.: Kinetics of Methane Fermentation. In: *Biotechnology and Bioengineering Symposium*. Vol. 8. Wiley, New York, 1978, S. 269–282

[120] Chen, Z. ; Hu, D. ; Zhang, Z. ; Ren, N. ; Zhu, H.: Modeling of two-phase anaerobic process treating traditional Chinese medicine wastewater with the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1. In: *Bioresource Technology*, Vol. 100, Nr. 20 (2009), S. 4623–4631

[121] Chmiel, H. (Hrsg.): *Bioprozesstechnik*. 3. Auflage. Spektrum, Heidelberg, 2011

[122] Choorit, W. ; Wisarnwan, P.: Effect of temperature on the anaerobic digestion of palm oil mill effluent. In: *Electronic Journal of Biotechnology*, Vol. 10, Nr. 3 (2007), S. 376–385

[123] Chorukova, E. ; Simeonov, I.: A Simple Mathematical Model of the Anaerobic Digestion of Wasted Fruits and Vegetables in Mesophilic Conditions. In: *International Journal of Bioautomation*, Vol. 19, Nr. 1 (2015), S. 69–80

[124] Christ, O. ; Faulstich, M. ; Rabus, J.: Modellierungsansätze für anaerobe Prozesse. In: *Tagungsband der Fachtagung: Anaerobe biologische Abfallbehandlung*. Dresden, 1998

[125] Christ, O. ; Wilderer, P.A. ; Angerhofer, R.R. ; Faulstich, M.: Mathematical modelling of the hydrolysis of anaerobic processes. In: *Water Science and Technology*, Vol. 41, Nr. 3 (2000), S. 61–65

[126] Christen, P. ; Jaussi, R.: *Biochemie*. Springer, Berlin, 2005

[127] Chynoweth, D.P.: Environmental impact of biomethanogenesis. In: *Environmental Monitoring and Assessment*, Vol. 42 (1996), S. 3–18

[128] Cimatoribus, C.: *Simulation and nonlinear control of anaerobic digestion*, Universität Stuttgart, Dissertation, 2009

[129] Cleff, T.: *Deskriptive Statistik und moderne Datenanalyse: Eine computergestützte Einführung mit Excel, PASW (SPSS) und STATA*. 2. Auflage. Gabler, Wiesbaden, 2011

[130] Colleran, E. ; Finnegan, S. ; Lens, P.: Anaerobic treatment of sulphate-containing waste streams. In: *Antonie van Leeuwenhoek*, Vol. 67, Nr. 1 (1995), S. 29–46

[131] Conrad, R. ; Wetter, B.: Influence of temperature on energetics of hydrogen metabolism in homoacetogenic, methanogenic, and other anaerobic bacteria. In: *Archives of Microbiology*, Vol. 155, Nr. 1 (1990), S. 94– 98

[132] Contois, D.E.: Kinetics of Bacterial Growth: Relationship between Population Density and Specific Growth Rate of Continuous Cultures. In: *Journal of General Microbiology*, Vol. 21 Nr. 1 (1959), S. 40–50

[133] Copp, J.B. ; Jeppsson, U. ; Rosen, C.: Towards an ASM1 - ADM1 state variable interface for plant-wide wastewater treatment modeling. In: *Proceedings of the 76th Annual Water Environment Federation Conference and Exposition (WEFTEC)*. Dallas, USA, 2003

[134] Cord-Ruwisch, R. ; Seitz, H.J. ; Conrad, R.: The capacity of hydrogenotrophic anaerobic bacteria to compete for traces of hydrogen depends on the redox potential of the terminal electron acceptor. In: *Arch Microbiol*, Vol. 149, Nr. 4 (1988), S. 350–357

[135] Corder, R.E. ; Hook, L.A. ; Larkin, J.M. ; Frea, J.I.: Isolation and characterization of two new methane-producing cocci: Methanogenium olentangi, sp. nov., and Methanococcus deltae, sp. nov. In: *Archives of Microbiology*, Vol. 134, Nr. 1 (1983), S. 28–32

[136] Cordier, J.-L. ; Butsch, B.M. ; Birou, B. ; Stockar, U.: The relationship between elemental composition and heat of combustion of microbial biomass. In: *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 25, Nr. 4 (1987), S. 305–312

[137] Costello, D.J. ; Greenfield, P.F. ; Lee, P.L.: Dynamic Modelling of a single-stage high-rate anaerobic reactor - I. Model Derivation. In: *Water Research*, Vol. 25, Nr. 7 (1991), S. 847–858

[138] Costello, D.J. ; Greenfield, P.F. ; Lee, P.L.: Dynamic Modelling of a single-stage high-rate anaerobic reactor - II. Model Verification. In: *Water Research*, Vol. 25, Nr. 7 (1991), S. 859–871

[139] Cruwys, J.A. ; Dinsdale, R.M. ; Hawkes, F.R. ; Hawkes, D.L.: Development of a static headspace gas chromatographic procedure for the routine analysis of volatile fatty acids in wastewaters. In: *Journal of Chromatography A*, Vol. 945, Nr. 1-2 (2002), S. 195–209

[140] Czepuck, K. ; Oechsner, H. ; Schumacher, B. ; Lemmer, A.: Biogasausbeuten im Labor im Vergleich zur rechnerischen Abschätzung. In: *Landtechnik*, Vol. 61, Nr. 2 (2006), S. 82–83

[141] Dalla-Torre, A. ; Stephanppoulos, G.: Mixed culture model of anaerobic digestion: Application to the evaluation of startup procedures. In: *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 28, Nr. 7 (1986), S. 1106–1118

[142] Demirel, B. ; Neumann, L. ; Scherer, P.: Microbial Community Dynamics of a Continuous Mesophilic Anaerobic Biogas Digester Fed with Sugar Beet Silage. In: *Engineering in Life Sciences*, Vol. 8, Nr. 4 (2008), S. 390–398

[143] Demirel, B. ; Scherer, P.: Trace element requirements of agricultural biogas digesters during biological conversion of renewable biomass to methane. In: *Biomass and Bioenergy*, Vol. 35, Nr. 3 (2011), S. 992–998

[144] Denac, M. ; Miguel, A. ; Dunn, I.J.: Modeling dynamic experiments on the anaerobic degradation of molasses wastewater. In: *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 31, Nr. 1 (1988), S. 1–10

[145] Derbal, K. ; Bencheikh-lehocine, M. ; Cecchi, F. ; Meniai, A.-H. ; Pavan, P.: Application of the IWA ADM1 model to simulate anaerobic co-digestion of organic waste with waste activated sludge in mesophilic condition. In: *Bioresource Technology*, Vol.100, Nr. 4 (2009), S. 1539–1543

[146] Dereli, R.K. ; Ersahin, M.E. ; Ozgun, H. ; Ozturk, I. ; Aydin, A.F.: Applicability of Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1) for a specific industrial wastewater: Opium alkaloid effluents. In: *Chemical Engineering Journal*, Vol. 165, Nr. 1 (2010), S. 89–94

[147] D'Errico, J.: *MathWorks File Exchange: fminsearchbnd, fminsearchcon - Bound constrained optimization using fminsearch*. `https://de.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/8277-fminsearchbnd--fminsearchcon`. Version: November 2015

[148] Deuflhard, P. ; Hohmann, A.: *NumerischeMathematik 1 - Eine algorithmisch orientierte Einführung*. 4. Auflage. Walter de Gruyter, Berlin, 2008

[149] Deutsche Landwirtschafts-Gesellschaft (DLG, Hrsg.): *Futterwerttabellen - Wiederkäuer*. 7. Auflage. DLG, Frankfurt, 1997

[150] Deveci, N. ; Ciftci, G.: A mathematical model for the anaerobic treatment of Baker's yeast effluents. In: *Waste Management*, Vol. 21, Nr. 1 (2001), S. 99–103

[151] Döhler, H. ; Eckel, H. ; Fröba, N. ; Grebe, S. ; Hartmann, S. ; Häussermann, U. ; Klages, S. ; Sauer, N. ; Nakazi, S. ; Niebaum, A. ; Roth, U. ; Wirth, B. ; Wulf, S.: *Faustzahlen Biogas*. 3. Auflage. Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL), Darmstadt, 2013

[152] Diekert, G. ; Wohlfarth, G.: Metabolism of homoacetogens. In: *Antonie van Leeuwenhoek*, Vol. 66 (1994), S. 209–221

[153] DIN 53804: *Statistische Auswertungen - Teil 1: Kontinuierliche Merkmale*. Beuth, Berlin, 2002

[154] Dinamarca, S. ; Aroca, G. ; Chamy, R. ; Guerrero, L.: The influence of pH in the hydrolytic stage of anaerobic digestion of the organic fraction of urban solid waste. In: *Water Science and Technology*, Vol. 48, Nr. 6 (2003), S. 249–254

[155] Dixon, W.J.: Processing data for outliers. In: *Biometrics*, Vol. 9 (1953), S. 74–89

[156] Dochain, D.: State observation and adaptive linearizing control for distributed parameter (bio)chemical reactors. In: *International Journal of Adaptive Control and Signal Processing*, Vol. 15, Nr. 6 (2001), S. 633–653

[157] Dochain, D. (Hrsg.): *Bioprocess control*. ISTE Ltd and Wiley, New York, 2008

[158] Dochain, D. ; Vanrolleghem, P.: *Dynamical Modelling and Estimation in Wastewater Treatment Processes*. IWA Publishing, London, 2001

[159] Dochain, D. ; Vanrolleghem, P.A. ; Daele, M. V.: Structural identifiability of biokinetic models of activated sludge respiration. In: *Water Research*, Vol. 29, Nr. 11 (1995), S. 2571–2578

[160] Dohme, F. ; Machmüller, A. ; Wasserfallen, A. ; Kreuzer, M.: Ruminal methanogenesis as influenced by individual fatty acids supplemented to complete ruminant diets. In: *Letters in Applied Microbiology*, Vol. 32, Nr. 1 (2001), S. 47–51

[161] Donoso-Bravo, A. ; Carballa, M. ; Ruiz-Filippi, G. ; Chamy, R.: Treatment of low strength sewage with high suspended organic matter content in an anaerobic sequencing batch reactor and modeling. In: *Electronic Journal of Biotechnology*, Vol.12, Nr.3 (2009), S. 1–10

[162] Donoso-Bravo, A. ; Mailier, J. ; Martin, C. ; Rodriguez, J. ; Aceves-Lara, C.A. ; Wouwer, A.V.: Model selection, identification and validation in anaerobic digestion: A review. In: *Water Research*, Vol. 45, Nr. 17 (2011), S. 5347–5364

[163] Donoso-Bravo, A. ; Mailier, J. ; Ruiz-Filippi, G. ; Wouwer, A.V.: Identification in an anaerobic batch system: global sensitivity analysis, multi-start strategy and optimization criterion selection. In: *Bioprocess and Biosystems Engineering*, Vol. 36, Nr. 1 (2013), S. 35–43

[164] Donoso-Bravo, A. ; Pérez-Elvira, S. ; Fdz-Polanco, F.: Simplified mechanistic model for the two-stage anaerobic degradation of sewage sludge. In: *Environmental Technology*, Vol. 36, Nr. 10 (2015), S. 1334–1346

[165] Donoso-Bravo, A. ; Pérez-Elvira, S.I. ; Fdz-Polanco, F.: Application of simplified models for anaerobic biodegradability tests: Evaluation of pre-treatment processes. In: *Chemical Engineering Journal*, Vol. 160, Nr. 2 (2010), S. 607–614

[166] Dubach, A.C. ; Bachofen, R.: Methanogens: A short taxonomic overview. In: *Experientia*, Vol. 41, Nr. 4 (1985), S. 441–446

[167] Durand, J.H. ; Iannotti, E.L. ; Fischer, J.R. ; Miles, J.B.: Modeling, simulating and optimizing the anaerobic digestion of swine manure. In: *Biological Wastes*, Vol. 24, Nr. 1 (1988), S. 1–15

[168] Eastman, J.A. ; Ferguson, J.F.: Solubilization of Particulate Organic Carbon during the Acid Phase of Anaerobic Digestion. In: *Journal Water Pollution Control Federation*, Vol. 53, Nr. 3 (1981), S. 352–366

[169] Eck, C. ; Garcke, H. ; Knabner, P.: *Mathematische Modellierung*. 2. Auflage. Springer, Berlin, 2011

[170] Eder, B. ; Schulz, H.: *Biogas-Praxis: Grundlagen - Planung - Anlagenbau - Beispiele - Wirtschaftlichkeit*. 5. Auflage. Ökobuch, Staufen bei Freiburg, 2012

[171] Edwards, V.H.: The influence of high substrate concentrations on microbial kinetics. In: *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 12, Nr. 5 (1970), S. 679–712

[172] Effenberger, M. ; Aschmann, V. ; Herb, C. ; Helm, M. ; Müller, J.S.: *Empfehlungen für die messtechnische Ausstattung landwirtschaftlicher Biogasanlagen*. Arbeitsgemeinschaft Landechnik und landwirtschaftliches Bauwesen in Bayern, Freising, 2012

[173] Eisenbrand, G. (Hrsg.) ; Meyer, A.H. (Hrsg.): *RÖMPP Lexikon Lebensmittelchemie*. 2. Auflage. Thieme, Stuttgart, 2006

[174] El-Fadel, M. ; Maroun, R. ; Eldeen, R.B.F. ; Ghanimeh, S.: ADM1 performance using SS-OFMSW with non-acclimated inoculums. In: *Water Science and Technology*, Vol. 66, Nr. 9 (2012), S. 1885–1892

[175] El-Mashad, H.M. ; Zeeman, G. ; Lettinga, G.: Thermophilic Anaerobic digestion of cow manure. Effect of temperature on hydrolysis. In: *Proceedings of the 9th World Congress Anaerobic Digestion*. Antwerpen, Belgien, 2001

[176] El-Mashad, H.M. ; Zeeman, G. ; Loon, W.K.P. van ; Bot, G.P.A. ; Lettinga, G.: Effect of temperature and temperature fluctuation on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure. In: *Bioresource Technology*, Vol. 95 (2004), S. 191–201

[177] Elbeshbishy, E. ; Nakhla, G.: Batch anaerobic co-digestion of proteins and carbohydrates. In: *Bioresource Technology*, Vol. 116 (2012), S. 170–178

[178] Elefsiniotis, P. ; Oldham, W.K.: Influence of pH on the Acid-Phase Anaerobic Digestion of Primary Sludge. In: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 60, Nr. 1 (1994), S. 89–96

[179] Elferink, S.J.W.H.O. ; Visser, A. ; Pol, L.W.H. ; Stams, A.J.M.: Sulfate reduction in methanogenic bioreactors. In: *FEMS Microbiology Reviews*, Vol. 15, Nr. 2-3 (1994), S. 119–136

[180] Emig, G. ; Klemm, E.: *Technische Chemie: Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*. 5. Auflage. Springer, Berlin, 2005

[181] Englezos, P. ; Kalogerakis, N.: *Applied Parameter Estimation for Chemical Engineers*. Marcel Dekker, New York, 2001

[182] Esposito, G. ; Frunzo, L. ; Panico, A. ; Pirozzi, F.: Model calibration and validation for OFMSW and sewage sludge co-digestion reactors. In: *Waste Management*, Vol. 31, Nr. 12 (2011), S. 2527–2535

[183] Facchin, V. ; Cavinato, C. ; Fatone, F. ; Pavan, P. ; Cecchi, F. ; Bolzonella, D.: Effect of trace element supplementation on the mesophilic anaerobic digestion of foodwaste in batch trials: The influence of inoculum origin. In: *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 70 (2013), S. 71–77

[184] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR, Hrsg.): *Ergenisse des Biogas-Messprogramms*. FNR, Gülzow, 2005

[185] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR, Hrsg.): *Biogas-Messprogramm II*. FNR, Gülzow, 2010

[186] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR, Hrsg.): *Energiepflanzen für Biogasanlagen*. FNR, Gülzow, 2012

[187] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR, Hrsg.): *Schema einer landwirtschaftlichen Biogasanlage*. `https://mediathek.fnr.de/grafiken/daten-und-fakten/bioenergie/biogas.html`. Version: Juli 2015

[188] Fahrmeir, L. ; Kneib, T. ; Lang, S.: *Regression - Modelle, Methoden und Anwendungen.* Springer, Berlin, 2007

[189] Fahrmeir, L. ; Künstler, R. ; Pigeot, I. ; Tutz, G.: *Statistik: Der Weg zur Datenanalyse.* 6. Auflage. Springer, Berlin, 2007

[190] Fang, H.H.P. ; Liu, H.: Effect of pH on Hydrogen production from glucose by a mixed culture. In: *Bioresource Technology*, Vol. 82, Nr. 1 (2002), S. 87–93

[191] Fedorovich, V. ; Lens, P. ; Kalyuzhnyi, S.: Extension of Enaerobic Digestion Model No. 1 with processes of sulfate reduction. In: *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 109, Nr. 1-3 (2003), S. 33–45

[192] Feng, X.M. ; Karlsson, A. ; Svensson, B.H. ; Bertilsson, S.: Impact of trace element addition on biogas production from food industrial waste - Linking process to microbial communities. In: *FEMS Microbiology Ecology*, Vol. 74, Nr. 1 (2010), S. 226–240

[193] Feng, Y. ; Behrendt, J. ; Wendland, C. ; Otterpohl, R.: Parameter analysis of the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1 for the anaerobic digestion of blackwater with kitchen refuse. In: *Water Science and Technology*, Vol. 54, Nr. 4 (2006), S. 139–147

[194] Fermoso, F.G. ; Bartacek, J. ; Jansen, S. ; Lens, P.N.L.: Metal supplementation to UASB bioreactors: from cell-metal interactions to full-scale application. In: *Science of The Total Environment*, Vol. 407, Nr. 12 (2009), S. 3652–3667

[195] Fernandez, A. ; Huang, S. ; Seston, S. ; Xing, J. ; Hickey, R. ; Criddle, C. ; Tiedje, J.: How Stable Is Stable? Function versus Community Composition. In: *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 65, Nr. 8 (1999), S. 3697–3704

[196] Ferry, J.G.: Biochemistry of Methanogenesis. In: *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*, Vol. 27, Nr. 6 (1992), S. 473–503

[197] Fezzani, B. ; Cheikh, R.B.: Extension of the anaerobic digestion model No. 1 (ADM1) to include phenol compounds biodegradation processes for simulating the anaerobic co-digestion of olive mill wastes at mesophilic temperature. In: *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 172, Nr. 2-3 (2009), S. 1430–1438

[198] Flotats, X. ; Ahring, B.K. ; Angelidaki, I.: Parameter identification of thermophilic anaerobic degradation of valerate. In: *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 109, Nr. 1 (2003), S. 47–62

[199] Flotats, X. ; Palatsi, J. ; Ahring, B.K. ; Angelidaki, I.: Identifiability study of the proteins degradation model, based on ADM1, using simultaneous batch experiments. In: *Water Science and Technology*, Vol. 54, Nr. 4 (2006), S. 31–39

[200] Fricke, K. ; Heussner, C. ; Hüttner, A. ; Turk, T. ; Banemann, D. ; Pereira, C. ; Bauer, W. ; Bidlingmaier, W.: Vergärung von Bio- und Grünabfällen - Teil 3: Maßnahmen zur Verbesserung der Funktionalität und Energieeffizienz bei Vergärung von Bio- und Grünabfällen. In: *Müll und Abfall*, Vol. 3 (2014), S. 116–125

[201] Fricke, K. ; Heussner, C. ; Hüttner, A. ; Turk, T. ; Bauer, W. ; Bidlingmaier, W.: Vergärung von Bio- und Grünabfällen - Teil 1: Ausbaupotenzial bei der Vergärung von Bio- und Grünabfällen. In: *Müll und Abfall*, Vol. 12 (2013), S. 628–635

[202] Fricke, K. ; Santen, H. ; Wallmann, R. ; Hüttner, A. ; Dichtl, N.: Operating problems in anaerobic digestion plants resulting from nitrogen in MSW. In: *Waste Management*, Vol. 27, Nr. 1 (2007), S. 30–43

[203] Fritsche, B. ; Zorn, S. ; Müller, K. ; Reinhold, J. ; Löhmannsröben, H.G.: *Intelligente Prozesssteuerung für Biogasanlagen auf der Basis kontinuierlicher Prozessanalysen.* Institut für Energetik und Umwelt, Leipzig, 2005

[204] Fritz, Thomas: *Entwicklung, Implementierung und Validierung eines praxisnahen Verfahrens zur Bestimmung von Biogas- bzw. Methanerträgen*, Universität Rostock, Dissertation, 2008

[205] Fuchs, G. ; Schlegel, H.: *Allgemeine Mikrobiologie.* Thieme, Stuttgart, 2007

[206] Fukuzaki, S. ; Nishio, N. ; Shobayashi, M. ; Nagai, S.: Methane by Hydrogen, Acetate, and Propionate Inhibition of the Fermentation of Propionate to. In: *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 56, Nr. 3 (1990), S. 719–723

[207] Gaden, D.L.F.: *Modelling Anaerobic Digesters in Three Dimensions: Integration of Biochemistry with Computational Fluid Dynamics*, University of Manitoba, Canada, Dissertation, 2013

[208] Gaida, D.: *Dynamic Real-Time Substrate Feed Optimization of Anaerobic Co-Digestion Plants*, Universität Leiden, Dissertation, 2014

[209] Gali, A. ; Benabdallah, T. ; Astals, S. ; Mata-Alvarez, J.: Modified version of ADM1 model for agro-waste application. In: *Bioresource Technology*, Vol. 100, Nr. 11 (2009), S. 2783–2790

[210] Gallert, C. ; Bauer, S. ; Winter, J.: Effect of ammonia on the anaerobic degradation of protein by a mesophilic and thermophilic biowaste population. In: *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 50, Nr. 4 (1998), S. 495–501

[211] Gallert, C. ; Winter, J.: Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic wastes: effect of ammonia on glucose degradation and methane production. In: *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 48, Nr. 3 (1997), S. 405–410

[212] Gallert, C. ; Winter, J.: Bacterial Metabolism in Wastewater Treatment Systems. In: Jördening, H.J. (Hrsg.) ; Winter, J. (Hrsg.): *Environmental Biotechnology: Concepts and Applications.* Wiley-VCH, Weinheim, 2005

[213] García-Diéguez, C. ; Bernard, O. ; Roca, E.: Reducing the Anaerobic Digestion Model No. 1 for its application to an industrial wastewater treatment plant treating winery effluent wastewater. In: *Bioresource Technology*, Vol. 132, (2013), S. 244–253

[214] Garcia-Ochoa, F. ; Santos, V.E. ; Naval, L. ; Guardiola, E. ; Lopeza, B.: Kinetic Model for Anaerobic Digestion of Livestock Manure. In: *Enzyme and Microbial Technology*, Vol. 25, Nr. 1-2 (1999), S. 55–60

[215] Gaudy, A.F. ; Gaudy, E.T.: *Microbiology for Environmental Scientists and Engineers.* McGraw-Hill, Tokyo, 1980

[216] Gavala, H.N. ; Angelidaki, I. ; Ahring, B.K.: Kinetics and Modeling of Anaerobic Digestion Process. In: Ahring, B.K. (Hrsg.): *Biomethanation I.* Springer, Berlin, 2003, S. 57–93

[217] Gavala, H.N. ; Lyberatos, G.: Influence of anaerobic culture acclimation on the degradation kinetics of various substrates. In: *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 74, Nr. 3 (2001), S. 181–195

[218] Gavala, H.N. ; Skiadas, I.V. ; Bozinis, N.A. ; Lyberatos, G.: Anaerobic codigestion of agricultural industries' wastewaters. In: *Water Science and Technology*, Vol. 34, Nr. 11 (1996), S. 67–75

[219] Gavala, H.N. ; Skiadas, I.V. ; Lyberatos, G.: On the performance of a centralised digestion facility receiving seasonal agroindustrial wastewaters. In: *Water Science and Technology*, Vol. 40, Nr. 1 (1999), S. 339–346

[220] Gavala, H.N. ; Yenal, U. ; Skiadas, I.V. ; Westermann, P. ; Ahring, B.K.: Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of primaryand secondarysludge. Effect of pre-treatment at elevated temperature. In: *Water Research*, Vol. 37 (2003), S. 4561–4572

[221] Gerardi, M.H.: *The Microbiology of Anaerobic Digesters.* Wiley, Hoboken, 2003

[222] Gerdes, I. ; Klawonn, F. ; Kruse, R.: *Evolutionionäre Algorithmen - Genetische Algorithmen - Strategien und Optimierungsverfahren - Beispielanwendungen.* Vieweg, Wiesbaden, 2004

[223] Ghosh, S. ; Henry, M.P. ; Klass: Bioconversion of water hyacinth-coastal bermuda grass-MSW-sludge blends to methane. In: *Biotechnology and Bioengineering Symposium*, Vol. 10 (1980), S. 163–187

[224] Ghosh, S. ; Klass, D.L.: Two-phase anaerobic digestion. In: *Process Biochemistry*, Vol. 13 (1978), S. 15–24

[225] Ghosh, S. ; Pohland, F.G.: Kinetics of Substrate Assimilation and Product Formation in Anaerobic Digestion. In: *Journal Water Pollution Control Federation*, Vol. 46, Nr. 4 (1974), S. 748–759

[226] Gikas, P.: Kinetic responses of activated sludge to individual and joint nickel (Ni(II)) and cobalt (Co(II)): An isobolographic approach. In: *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 143, Nr. 1-2 (2007), S. 246–256

[227] Giraldo-Gomez, E. ; Goodwin, S. ; Switzenbaum, M.S.: Influence of mass transfer limitations on determination of the half saturation constant for hydrogen uptake in a mixed-culture CH4-producing enrichment. In: *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 40, Nr. 7 (1992), S. 768–776

[228] Girault, R. ; Nauleau, G. Bridoux F. ; Poullain, C. ; Buffet, J. ; Steyer, J.P. ; Sadowski, A.G. ; Béline, F.: A waste characterisation procedure for ADM1 implementation based on degradation kinetics. In: *Water Research* ., Vol. 46, Nr. 13 (2012), S. 4099–4110

[229] Girault, R. ; Rousseau, P. ; Steyer, J.P. ; Bernet, N. ; Beline, F.: Combination of batch experiments with continuous reactor data for ADM1 calibration: application to anaerobic digestion of pig slurry. In: *Water Science and Technology*, Vol. 63, Nr. 11 (2011), S. 2575–2582

[230] Güngör-Demirci, G. ; Demirer, G.N.: Effect of initial COD concentration, nutrient addition, temperature and microbial acclimation on anaerobic treatability of broiler and cattle manure. In: *Bioresource Technology*, Vol. 93 (2004), S. 109–117

[231] Günther, T.: *Zum Fällungsprozess und Wachstum kugelförmiger SiO2-Partikel*, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Dissertation, 2008

[232] Godon, J.J. ; Zumstein, E. ; Dabert, P. ; Habouzit, F. ; Moletta, R.: Molecular microbial diversity of an anaerobic digestor as determined by small-subunit rDNA sequence analysis. In: *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 63, Nr. 7 (1997), S. 2802–2813

[233] Golkowska, K. ; Sibisi-Beierlein, N. ; Greger, M.: Kinetic Considerations on Thermophilic Digestion of Maize Silage at Different Feeding Modes. In: *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 84, Nr. 9 (2012), S. 1551–1558

[234] Gonzalez, G. ; Urrutia, H. ; Roeckel, M. ; Aspe, E.: Protein hydrolysis under anaerobic, saline conditions in presence of acetic acid. In: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 80, Nr. 2 (2005), S. 151–157

[235] Gorris, L.G.M. ; Deursen, J.M.A. van ; Drift, C. van d. ; Vogels, G.D.: Inhibition of propionate degradation by acetate in methanogenic fluidized bed reactors. In: *Biotechnology Letters*, Vol. 11, Nr. 1 (1989), S. 61–66

[236] Gottschalk, G.: *Bacterial Metabolism*. 2. Auflage. Springer, Berlin, 2008

[237] Gourdon, R. ; Vermande, P.: Effects of propionic acid concentration on anaerobic digestion of pig manure. In: *Biomass*, Vol. 13, Nr. 1 (1987), S. 1–12

[238] Gracia, M. de ; Sancho, L. ; Garcia-Heras, J.L. ; Vanrolleghem, P. ; Ayesa, E.: Mass and charge conservation check in dynamic models: application to the new ADM1 model. In: *Water Science and Technology*, Vol. 53, Nr. 1 (2006), S. 225–240

[239] Grady, C.P.L. ; Daigger, G.T. ; Love, N.G. ; Filipe, C.D.M.: *Biological Wastewater Treatment*. 3. Auflage. IWA Publishing, London, 2011

[240] Grau, P. ; Dohanyos, M. ; Chudoba, J.: Kinetics of multicomponent substrate removal by activated sludge. In: *Water Research*, Vol. 9, Nr. 7 (1975), S. 637–642

[241] Greco, R.L. ; Coto, J.M. ; Dentel, S.K. ; Gossett, J.M.: *Aluminium-Organic Influencing Anaerobic Digestion of Coagulated Substrates*. Cornell University, New York, 1983

[242] Grim, J. ; Nilsson, D. ; Hansson, P.A. ; Nordberg, A.: Demand-Orientated Power Production from Biogas: Modeling and Simulations under Swedish Conditions. In: *Energy Fuels*, Vol. 29, Nr. 7 (2015), S. 4066–4075

[243] Görtz, G. ; Meissauer, G.: *Verfahren zur Bestimmung flüchtiger Fettsäuren (VFA) in anaeroben Fermentaten*. Patent DE 10134658 C2, 2003

[244] Grubbs, F.E.: Sample Criteria for Testing Outlying Observations. In: *The Annals of Mathematical Statistics*, Vol. 32, Nr. 1 (1950), S. 27–58

[245] Grubbs, F.E.: Procedures for Detecting Outlying Observations in Samples. In: *Technometrics*, Vol. 11, Nr. 2 (1969), S. 1–21

[246] Götz, J. ; Beck, J. ; Hiepp, G.: *Motivation, Voraussetzungen und Möglichkeiten für die Prozessüberwachung*. Arbeitsgemeinschaft Landechnik und landwirtschaftliches Bauwesen in Bayern, Freising, 2009

[247] Guisasola, A. ; Sharma, K.R. ; Keller, J. ; Yuan, Z.: Development of a model for assessing methane formation in rising main sewers. In: *Water Research*, Vol. 43, Nr. 11 (2009), S. 2874–2884

[248] Gujer, W. ; Zehnder, A.J.B.: Convertion Processes in Anaerobic Digestion. In: *Water Science and Technology*, Vol. 15 (1983), S. 127–167

[249] György, A. ; Kocsis, L.: Efficient Multi-Start Strategies for Local Search Algorithms. In: *Journal of Artificial Intelligence Research*, Vol. 41 (2011), S. 407–444

[250] Haag, J.E. ; Wouwer, A.V. ; Queinnec, I.: Macroscopic modelling and identification of an anaerobic waste treatment process. In: *Chemical Engineering Science*, Vol. 58 (2003), S. 4307–4316

[251] Hahn, H. ; Krautkremer, B. ; Hartmann, K. ; Wachendorf, M.: Review of concepts for a demand-driven biogas supply for flexible power generation. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 29 (2014), S. 383–393

[252] Haldane, J.B.S.: *Enzymes*. Longmans, Green and Company, London, 1930

[253] Hanaki, K. ; Matsuo, T. ; Nagase, M.: Mechanism of inhibition caused by long-chain fatty acids in anaerobic digestion process. In: *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 23, Nr. 7 (1981), S. 1591–1610

[254] Hansen, K.H. ; Angelidaki, I. ; Ahring, B.K.: Anaerobic Digestion of Swine Manure: Inhibition by Ammonia. In: *Water Research*, Vol. 32, Nr. 1 (1998), S. 5–12

[255] Hao, L.-P. ; Lü, F. ; He, P.-J. ; Li, L. ; Shao, L.-M.: Predominant Contribution of Syntrophic Acetate Oxidation toThermophilic Methane Formation at High Acetate Concentrations. In: *Environmental Science and Technology*, Vol. 45, Nr. 2 (2011), S. 508–513

[256] Harada, H. ; Uemura, S. ; Momonoi, K.: Interaction between sulfate-reducing bacteria and methane-producing bacteria in UASB reactors fed with low strength wastes containing different levels of sulfate. In: *Water Research*, Vol. 28, Nr. 2 (1994), S. 355–367

[257] Harper, S.R. ; Pohland, F.G.: Recent Developments in Hydrogen Management During Anaerobic Biological Wastewater Treatment. In: *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 28, Nr. 4 (1986), S. 585–602

[258] Hashimoto, A.G.: Ammonia inhibition of methanogenesis from cattle wastes. In: *Agricultural Wastes*, Vol. 17, Nr. 4 (1986), S. 241–261

[259] Hassam, S. ; Ficara, E. ; Leva, A. ; Harmand, J.: A generic and systematic procedure to derive a simplified model from the anaerobic digestion model No. 1 (ADM1). In: *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 99 (2015), S. 193–203

[260] Havlik, I. ; Votruba, J. ; Sobotka, M.: Mathematical modelling of the anaerobic digestion process: Application of dynamic mass-energy balance. In: *Folia Microbiologica*, Vol. 31, Nr. 1 (1986), S. 56–68

[261] Heiermann, M. ; Quinones, T.S. ; Budde, J. ; Schaff, J. ; Hilse, A. ; Plöchl, M.: Prozessoptimierung durch den Einsatz von Enzymen in Biogasanlagen. In: *Einsatz von Hilfsmitteln zur Steigerung der Effizienz und Stabilität des Biogasprozesses*. FNR, Gülzow, 2010

[262] Heijnen, J.J.: Bioenergetics of Microbial Growth. In: *Encyclopedia of Bioprocess Technology*. Wiley, New York, 2002, S. 267–291

[263] Heinzle, E. ; Dunn, I.J. ; Ryhiner, G.B.: Modeling and control for anaerobic wastewater treatment. In: Fiechter, A. (Hrsg.): *Bioprocess Design and Control*. Vol. 48. Springer, Berlin, 1993, S. 79–114

[264] Henderson, P.J.F.: Ion Transport by Energy-Conserving Biological Membranes. In: *Annual Review of Microbiology*, Vol. 25 (1971), S. 393–428

[265] Hendriks, A.T.W.M. ; Zeeman, G.: Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. In: *Bioresource Technology*, Vol.100, Nr. 1 (2009), S. 10–18

[266] Henkelmann, G. ; Köcker, K.M. zu ; Gronauer, A. ; Effenberger, M. ; Heuwinkel, H. ; Lebuhn, M.: *Schlüsselparameter zur Kontrolle des Gärprozesses Laboranalytik*. Arbeitsgemeinschaft Landechnik und landwirtschaftliches Bauwesen in Bayern, Freising, 2010

[267] Hennig, A. (Hrsg.) ; Poppe, S. (Hrsg.): *Abprodukte tierischer Herkunft als Futtermittel*. VEB Deutscher Landwirtschaftsverlag, Berlin, 1975

[268] Henze, M. ; Gujer, W. ; Mino, T. ; Loosdrecht, M. van: *Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3*. IWA Publishing, London, 2000

[269] Hertwig, K. ; Martens, L.: *Chemische Verfahrenstechnik: Berechnung, Auslegung und und Betrieb chemischer Reaktoren*. 2. Auflage. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, 2012

[270] Heukelekian, H.: Basic principles of sludge digestion. In: McCabe, J. (Hrsg.) ; Eckenfelder, W.W. (Hrsg.): *Biological Treatment of Sewage and Industrial Wastes*. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1958

[271] Heyes, R.H. ; Hall, R.J.: Kinetics of Two Subgroups of Propionate-Using Organisms in Anaerobic Digestion. In: *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 46, Nr. 3 (1983), S. 710–715

[272] Hill, D.T.: A comprehensive dynamic model for animal waste methanogenesis. In: *Transactions of the American Society of Agricultural and Biological Engineers (ASABE)*, Vol. 25, Nr. 5 (1982), S. 1374–1380

[273] Hill, D.T. ; Barth, C.L.: A dynamic model for simulation of animal waste digestion. In: *Journal of Water Polution and Control Federation*, Vol. 49 (1977), S. 2129–2143

[274] Hill, D.T. ; Bolte, J.P.: Digester Stress as Related to Iso-butyric and Iso-valeric Acids. In: *Biological Wastes*, Vol. 28, Nr. 1 (1989), S. 33–37

[275] Hill, D.T. ; Cobb, S.A. ; Bolte, J.P.: Using Volatile Fatty Acid Relationships to Predict Anaerobic Digester Failure. In: *Transactions of the ASABE*, Vol. 30, Nr. 2 (1987), S. 496 –501

[276] Hill, D.T. ; Holmberg, R.D.: Long chain volatile fatty acid relationships in anaerobic digestion of swine waste. In: *Biological Wastes*, Vol. 23, Nr. 3 (1988), S. 195–214

[277] Hills, D.J.: Effects of carbon: Nitrogen ratio on anaerobic digestion of dairy manure. In: *Agricultural Wastes*, Vol. 1, Nr. 4 (1979), S. 267–278

[278] Hinkelmann, K. ; Kempthorne, O.: *Design and Analysis of Experiments: Advanced Experimental Design*. Wiley, New York, 2005

[279] Hinkelmann, K. ; Kempthorne, O.: *Design and Analysis of Experiments: Introduction to Experimental Design*. 2. Auflage. Wiley, New York, 2008

[280] Hinken, L. ; Urban, I. ; Haun, E. ; Weichgrebe, D. ; Rosenwinkel, K.-H.: The valuation of malnutrition in the mono-digestion of maize silage by anaerobic batch tests. In: *Water Science and Technology*, Vol. 58, Nr. 7 (2008), S. 1453–1459

[281] Hitzmann, B. ; Scheper, T.: Bioprozessanalytik und -steuerung. In: Chmiel, H. (Hrsg.): *Bioprozesstechnik*. 3. Auflage. Spektrum, Heidelberg, 2011, S. 263–294

[282] Hoban, D.J. ; Berg, L. van d.: Effect of Iron on Conversion of Acetic Acid to Methane During Methanogenic Fermentations. In: *Journal of Applied Microbiology*, Vol. 47, Nr. 1 (1979), S. 153–159

[283] Hobson, P.N. ; Shaw, B.G.: Inhibition of methane production by Methanobacterium formicicum. In: *Water Research*, Vol. 10, Nr. 10 (1976), S. 849–852

[284] Hochloff, P. ; Braun, M.: Optimizing biogas plants with excess power unit and storage capacity in electricity and control reserve markets. In: *Biomass Bioenergy*, Vol. 65 (2014), S. 125–135

[285] Holmberg, A.: On the practical identifiability of microbial growth models incorporating Michaelis-Menten type nonlinearities. In: *Mathematical Biosciences*, Vol. 62, Nr. 1 (1982), S. 23–43

[286] Holubar, P. ; Zani, L. ; Hager, M. ; Fröschl, W. ; Radak, Z. ; Braun, R.: Modelling of anaerobic digestion using self-organizing maps and artificial neural networks. In: *Water Science and Technology*, Vol. 41, Nr. 12 (2000), S. 159–156

[287] Holubar, P. ; Zani, L. ; Hager, M. ; Fröschl, W. ; Radak, Z. ; Braun, R.: Advanced controlling of anaerobic digestion by means of hierarchical neural networks. In: *Water Research*, Vol. 36, Nr. 10 (2002), S. 2582–2588

[288] Homma, T. ; Saltelli, A.: Importance measures in global sensitivity analysis of nonlinear models. In: *Reliability Engineering and System Safety*, Vol. 52, Nr. 1 (1996), S. 1–17

[289] Horiuchi, J. ; Kikuchi, S. ; Kobayashi, M. ; Kanno, T. ; Shimizu, T.: Modeling of pH response in continuous anaerobic acidogenesis by an artificial neural network. In: *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 9, Nr. 3 (2001), S. 199–204

[290] Hörnicke, M.: *Identifikation kinetischer Parameter für ein vereinfachtes Reaktionsmodell des Biogasprozesses*, Technische Universität Dresden, Diplomarbeit, 2015

[291] Hu, Z.H. ; Yu, H.Q.: Application of rumen microorganisms for enhanced anaerobic fermentation of corn stover. In: *Process Biochemistry*, Vol. 40, Nr. 7 (2005), S. 2371–2377

[292] Huang, C.J.: The effect of dilution rate on the kinetics of anaerobic acidogenesis. In: Reilly, P.J. (Hrsg.): *Proceedings of the 13th Annual Biochemical Engineering Symposium*. Ames, USA, 1983

[293] Huete, E. ; Gracia, M. de ; Ayesa, E. ; Garcia-Heras, J.L.: ADM1-based methodology for the characterisation of the influent sludge in anaerobic reactors. In: *Water Science and Technology*, Vol. 54, Nr. 4 (2006), S. 157–166

[294] Humphrey, A.E: The hydrolysis of cellulosic materials to useful products. In: Brown, R.D (Hrsg.) ; Jurasek, L. (Hrsg.): *Hydrolysis of Cellulose: Mechanisms of Enzymatic and Acid Catalysis*. American Chemical Society, Washington, 1979, S. 22–53

[295] Hungate, R.E. ; Smith, W. ; Bauchop, T. ; Yu, I. ; Rabinowitz, J.C.: Formate as an Intermediate in the Bovine Rumen Fermentation. In: *Journal of Bacteriology*, Vol. 102, Nr. 2 (1970), S. 389–397

[296] Huser, B.A.: *Methanbildung aus Acetate*, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Dissertation, 1981

[297] Hwu, C.S. ; Tseng, S.K. ; Yuan, C.Y. ; Kulik, Z. ; Lettinga, G.: Biosorption of long-chain fatty acids in UASB treatment process. In: *Water Research*, Vol. 32, Nr. 5 (1998), S. 1571–1579

[298] Imboden, D.M. ; Koch, S.: *Systemanalyse: Einführung in die mathematische Modellierung natürlicher Systeme*. 1. Auflage. Springer, Berlin, 2008

[299] Iranpour, R. ; Cox, H.H.J. ; Fan, S. ; Abkian, V. ; Kearney, J. ; Haug, R.T.: Short-Term and Long-Term Effects of Increasing Temperatures on the Stability and the Production of Volatile Sulfur Compounds in Full-Scale Thermophilic Anaerobic Digesters. In: *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 91, Nr. 2 (2005), S. 199–212

[300] Isa, Z. ; Grusenmeyer, S. ; Verstraete, W.: Sulfate Reduction Relative to Methane Production in High-Rate Anaerobic Digestion: Technical Aspects. In: *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 51, Nr. 3 (1986), S. 572–579

[301] Isermann, R. ; Münchhof, M.: *Identification of Dynamic Systems*. Springer, Berlin, 2011

[302] Jain, S. ; Lala, A.K. ; Bhatia, S.K. ; Kudchadker, A.P.: Modelling of hydrolysis controlled anaerobic digestion. In: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 53, Nr. 4 (1992), S. 337–344

[303] Janssen, P.H.M. ; Heuberger, P.S.C.: Calibration of process-oriented models. In: *Ecological Modelling*, Vol. 83, Nr. 1-2 (1996), S. 55–66

[304] Jarvis, A. ; Nordberg, A. ; Jarlsvik, T. ; Mathisen, B. ; Svensson, B.H.: Improvement of a grass-clover silage-fed biogas process by the addition of cobalt. In: *Biomass and Bioenergy*, Vol. 12, Nr. 6 (1997), S. 453–460

[305] Jeong, H.S. ; Suh, C.W. ; Lim, J.L. ; Lee, S.H. ; Shin, H.S.: Analysis and application of ADM1 for anaerobic methane production. In: *Bioprocess and Biosystems Engineering*, Vol. 27, Nr. 2 (2005), S. 81–89

[306] Jeppsson, U. ; Pons, M.n. ; Nopens, I. ; Alex, J. ; Copp, J.B. ; Gernaey, K.V. ; Steyer, C. Rosen J. ; Vanrolleghem, P.A.: Benchmark simulation model no 2: general protocol and exploratory case studies. In: *Water Science and Technology*, Vol. 56, Nr. 8 (2007), S. 67–78

[307] Jeris, J.S. ; McCarty, P.L.: The Biochemistry of Methane Formation Using C14 Tracers. In: *Journal Water Pollution Control Federation*, Vol. 37, Nr. 2 (1965), S. 178–192

[308] Jetten, M.S.M. ; Stams, A.J.M. ; Zehnder, A.J.B.: Methanogenesis from acetate: a comparison of the acetate metabolism in Methanothrix soehngenii and Methanosarcina spp. In: *FEMS Microbiology Reviews*, Vol. 88 (1992), S. 181–198

[309] Jimenez, J. ; Latrille, E. ; Harmand, J. ; Robles, A. ; Ferrer, J. ; Gaida, D. ; Wolf, C. ; Mairet, F. ; Bernard, O. ; Alcaraz-Gonzalez, V. ; Mendez-Acosta, H. ; Zitomer, D. ; Totzke, D. ; Spanjers, H. ; Jacobi, F. ; Guwy, A. ; Dinsdale, R. ; Premier, G. ; Mazhegrane, S. ; Ruiz-Filippi, G. ; Seco, A. ; Ribeiro, T. ; Pauss, A. ; Steyer, J.P.: Instrumentation and control of anaerobic digestion processes - a review and some research challenges. In: *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, Vol. 14, Nr. 4 (2015), S. 615–648

[310] Jäkel, K.: Der Schwefel muss raus. In: *dlz Agrarmagazin*, Nr. 2 (2007), S. 90–96

[311] Joe, S. ; Kuo, F.Y.: Remark on Algorithm 659 - Implementing Sobol's Quasirandom Sequence Generator. In: *ACM Transactions on Mathematical Software*, Vol. 29, Nr. 1 (2003), S. 49–57

[312] Jokela, J.P.Y. ; Vavilin, V.A. ; Rintala, J.A.: Hydrolysis rates, methane production and nitrogen solubilisation of grey waste components during anaerobic degradation. In: *Bioresource Technology*, Vol. 96, Nr. 4 (2005), S. 501–508

[313] Jones, R.M. ; MacGregor, J.F. ; Murphy, K.L. ; Hall, E.R.: Towards a Useful Dynamic Model of the Anaerobic Wastewater Treatment Process: A Practical Illustration of Process Identification. In: *Water Science and Technology*, Vol. 25, Nr. 7 (1992), S. 61–71

[314] Jung, J.-Y. ; Lee, S.-M. ; Shin, P.-K. ; Chung, Y.-C.: Effect of pH on Phase Separated Anaerobic Digestion. In: *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, Vol. 5, Nr. 6 (2000), S. 456–459

[315] Kabara, J.J.: Medium-chain fatty acids and esters. In: Branen, A.L. (Hrsg.) ; Davidson, P.M. (Hrsg.): *Antimicrobials in food*. Dekker, New York, 1983, S. 109–140

[316] Kaiser, F. ; Metzner, T. ; Effenberger, M. ; Gronauer, A.: *Sicherung der Prozessstabilität in landwirtschaftlichen Biogasanlagen*. Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL), Freising, 2007

[317] Kaiser, F.L.: *Einfluss der stofflichen Zusammensetzung auf die Verdaulichkeit nachwachsender Rohstoffe beim anaeroben Abbau in Biogasreaktoren*, Technische Universität München, Dissertation, 2007

[318] Kalfas, H. ; Skiadas, I.V. ; Gavala, H.N. ; Stamatelatou, K. ; Lyberatos, G.: Application of ADM1 for the simulation of anaerobic digestion of olive pulp under mesophilic and thermophilic conditions. In: *Water Science and Technology*, Vol. 54, Nr. 4 (2006), S. 149–156

[319] Kaltschmitt, M. (Hrsg.) ; Hartmann, H. (Hrsg.) ; Hofbauer, H. (Hrsg.): *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*. Springer, Berlin, 2009

[320] Kaltschmitt, M. (Hrsg.) ; Streicher, W. (Hrsg.) ; Wiese, A. (Hrsg.): *Erneuerbare Energien: Systemtechnik, Wirtschaftlichkeit, Umweltaspekte*. Springer, Berlin, 2013

[321] Kalyuzhnyi, S.V.: Batch anaerobic digestion of glucose and its mathematical modeling. II. Description, verification and application of model. In: *Bioresource Technology*, Vol. 59, Nr. 2-3 (1997), S. 249–258

[322] Kalyuzhnyi, S.V. ; Davlyatshina, M.A.: Batch anaerobic digestion of glucose and its mathematical modeling. I. Kinetic Investigations. In: *Bioresource Technology*, Volume 59, Nr. 1 (1997), S. 73–80

[323] Kalyuzhnyi, S.V. ; Fedorovich, V.V.: Mathematical modelling of competition between sulphate reduction and methanogenesis in anaerobic reactors. In: *Bioresource Technology*, Vol. 65, Nr. 3 (1998), S. 227–242

[324] Kalyuzhnyi, S.V. ; Gachok, V.P. ; Sklyar, V.I. ; Varfolomeyev, S.D.: Kinetic Investigation and Mathematical Modeling of Methanogenesis of Glucose. In: *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 28-29, Nr. 1 (1991), S. 183–195

[325] Kampmann, K. ; Ratering, S. ; Baumann, R. ; Schmidt, M. ; Zerr, W. ; Schnell, S.: Hydrogenotrophic methanogens dominate in biogas reactors fed with defined substrates. In: *Systematic and Applied Microbiology*, Vol. 35, Nr. 6 (2012), S. 404–413

[326] Kapp, H.: *Schlammfaulung mit hohem Feststoffgehalt*, Universität Stuttgart, Dissertation, 1984

[327] Karakashev, D. ; Batstone, D.J. ; Trably, E. ; Angelidaki, I.: Acetate Oxidation Is the Dominant Methanogenic Pathway from Acetate in the Absence of Methanosaetaceae. In: *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 72, Nr. 7 (2006), S. 5138–5141

[328] Karhadkar, P.P. ; Audic, J.M. ; Faup, G.M. ; Khanna, P.: Sulfide and sulfate inhibition of methanogenesis. In: *Water Research*, Vol. 21, Nr. 9 (1987), S. 1061–1066

[329] Karlsson, A. ; Einarsson, P. ; Schnürer, A. ; Sundberg, C. ; Ejlertsson, J. ; Svensson, B.H.: Impact of trace element addition on degradation efficiency of volatile fatty acids, oleic acid and phenyl acetate and on microbial populations in a biogas digester. In: *Journal of Bioscience and Bioengineering*, Vol. 114, Nr. 4 (2012), S. 446–452

[330] Kaspar, H.F.: *Untersuchungen zur Kopplung von Wasserstoff und Methanbildung im Faulschlamm*, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Dissertation, 1977

[331] Kaspar, H.F. ; Wuhrmann, K.: Kinetic parameters and relative turnovers of some important catabolic reactions in digesting sludge. In: *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 36, Nr. 1 (1978), S. 1–7

[332] Kayhanian, M.: Performance of a High-Solids Anaerobic Digestion Process Under Various Ammonia Concentrations. In: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 59, Nr. 4 (1994), S. 349–352

[333] Kayhanian, M. ; Rich, D.: Pilot-scale high solids thermophilic anaerobic digestion of municipal solid waste with an emphasis on nutrient requirements. In: *Biomass and Bioenergy*, Vol. 8, Nr. 6 (1995), S. 433–444

[334] Keller, J. ; Romli, M. ; Lee, P.L. ; Greenfield, P.F.: Dynamic Model Simulation and Verification of a Two-Stage High-Rate Anaerobic Treatment Process with Recycle. In: *Water Science and Technology*, Vol. 28, Nr. 11-12 (1993), S. 197–207

[335] Kennedy, K.J. ; Hamoda, M.F. ; Droste, R.L.: Kinetics of Downflow Anaerobic Attached Growth Reactors. In: *Journal Water Pollution Control Federation*, Vol. 59, Nr. 4 (1987), S. 212–221

[336] Keshtkar, A. ; Ghaforian, H. ; Abolhamd, G. ; Meyssami, B.: Dynamic simulation of cyclic batch anaerobic digestion of cattle manure. In: *Bioresource Technology*, Vol. 80, Nr. 1 (2001), S. 9–17

[337] Keshtkar, A. ; Meyssami, B. ; Abolhamd, G. ; Ghaforian, H. ; Asadi, M. K.: Mathematical modeling of non-ideal mixing continuous flow reactors for anaerobic digestion of cattle manure. In: *Bioresource Technology*, Vol. 87, Nr. 1 (2003), S. 113–124

[338] Keymer, U. ; Schilcher, A.: *Überlegungen zur Errechnung theoretischer Gasausbeuten vergärbarer Substrate in Biogasanlagen.* Landtechnik, Freising, 1997

[339] Keymer, U. ; Schilcher, A.: *Biogasanlagen: Berechnung der Gasausbeute von Kosubstraten.* `http://www.lfl.bayern.de/iba/energie/031560/`. Version: Januar 2012

[340] Khan, A.W. ; Trottier, T.M.: Effect of sulfur-containing compounds on anaerobic degradation of cellulose to methane by mixed cultures obtained from sewage sludge. In: *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 35, Nr. 6 (1978), S. 1027–1034

[341] Khanal, S.K. ; Hu, J.C.: Anaerobic Treatment of High Sulfate Wastewater with Oxygenation to Control Sulfide Toxicity. In: *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 129, Nr. 12 (2003), S. 1104–1111

[342] Kiely, G. ; Tayfur, G. ; Dolan, C. ; Tanji, K.: Physical and Mathematical Modelling of anaerobic digestion of organic waste. In: *Water Research*, Vol. 31, Nr. 3 (1997), S. 534–540

[343] Kim, J.K. ; Oh, B.R. ; Chun, Y.N. ; Kim, S.W.: Effects of Temperature and Hydraulic Retention Time on Anaerobic Digestion of Food Waste. In: *Journal of Bioscience and Bioengineering*, Vol. 102, Nr. 4 (2006), S. 328–332

[344] Kim, M. ; Y.H. ; Ahn. ; Speece, R.E.: Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion; mesophilic vs. thermophilic. In: *Water Research*, Vol. 36 (2002), S. 4369–4385

[345] Kirchgessner, M.: *Tierernährung: Leitfaden für Studium, Beratung und Praxis.* 14. Auflage. DLG-Verlag, Frankfurt, 2014

[346] Kleerebezem, R. ; Loosdrecht, M.C.M.: A Generalized Method for Thermodynamic State Analysis of Environmental Systems. In: *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Vol. 40, Nr. 1 (2010), S. 1–54

[347] Kleerebezem, R. ; Loosdrecht, M.C.M. van: Waste characterization for implementation in ADM1. In: *Water Science and Technology*, Vol. 54, Nr. 4 (2006), S. 167–174

[348] Kleinstreuer, C. ; Poweigha, T.: Dynamic Simulator for Anaerobic Digestion Processes. In: *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 24, Nr. 9 (1982), S. 1941–1951

[349] Klocke, M. ; Mähnert, P. ; Mundt, K. ; Souidi, K. ; Linke, B.: Microbial community analysis of a biogas-producing completely stirred tank reactor fed continuously with fodder beet silage as mono-substrate. In: *Systematic and Applied Microbiology*, Vol. 30, Nr. 2 (2007), S. 139–151

[350] Klocke, M. ; Nettmann, E. ; Bergmann, I. ; Mundt, K. ; Souidi, K. ; Mumme, J. ; Linke, B.: Characterization of the methanogenic Archaea within two-phase biogas reactor systems operated with plant biomass. In: *Systematic and Applied Microbiology*, Vol. 31, Nr. 3 (2008), S. 190–205

[351] Kloss, R.: *Planung von Biogasanlagen nach technisch-wirtschaftlichen Kriterien.* Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, 1986

[352] Koch, K.: *Verfahrenstechnische Untersuchungen und mathematische Modellierung der Prozesse bei der Vergärung von Grassilage*, Technischen Universität München, Dissertation, 2010

[353] Koch, K. ; Gepperth, S. ; Andrade, D. ; Ebertseder, F. ; Gronauer, A.: Hilfsmitteleinsatz bei der Biogaserzeugung - Überblick und Erfahrungen aus Labor und Praxis. In: *Einsatz von Hilfsmitteln zur Steigerung der Effizienz und Stabilität des Biogasprozesses.* FNR, Gülzow, 2010

[354] Koch, K. ; Lübken, M. ; Gehring, T. ; Wichern, M. ; Horn, H.: Biogas from grass silage - Measurements and modeling with ADM1. In: *Bioresource Technology*, Vol. 101, Nr. 21 (2010), S. 8158–8165

[355] Komemoto, K. ; Lim, Y.G. ; Nagao, N. ; Onoue, Y. ; Niwa, C. ; Toda, T.: Effect of temperature on VFA's and biogas production in anaerobic solubilization of food waste. In: *Waste Management*, Vol. 29 (2009), S. 2950–2955

[356] Kortum, G. ; Vogel, W. ; Andrussow, K.: *Dissoziationskonstante organischer Säuren in wässriger Lösung.* Institut für physikalische Chemie, Universität Tübingen, 1960

[357] Koster, I.W.: Characteristics of the pH-influenced adaptation of methanogenic sludge to ammonium toxicity. In: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 36, Nr. 10 (1986), S. 445–455

[358] Koster, I.W. ; Cramer, A.: Inhibition of Methanogenesis from Acetate in Granular Sludge by Long-Chain Fatty Acids. In: *Appl. Environ. Microbiol, Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 53, No. 2 (1987), S. 403–409

[359] Koster, I.W. ; Koomen, E.: Ammonia inhibition of the maximum growth rate of hydrogenotrophic methanogens at various pH-levels and temperatures. In: *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 28 (1988), S. 500–505

[360] Koster, I.W. ; Lettinga, G.: The influence of ammonium-nitrogen on the specific activity of pelletized methanogenic sludge. In: *Agricultural Wastes*, Vol. 9, Nr. 3 (1984), S. 205–216

[361] Koster, I.W. ; Lettinga, G.: Anaerobic Digestion at Extreme Ammonia Concentrations. In: *Biological Wastes*, Vol. 25, Nr. 1 (1988), S. 51–59

[362] Koster, I.W. ; Rinzema, A. ; Vegt, A.L. de ; Lettinga, G.: Sulfide inhibition of the methanogenic activity of granular sludge at various pH-levels. In: *Water Research*, Vol. 20, Nr. 12 (1986), S. 1561–1567

[363] Koutrouli, E.C. ; Kalfas, H. ; Gavala, H.N. ; Skiadas, I.V. ; Stamatelatou, K. ; Lyberatos, G.: Hydrogen and methane production through two-stage mesophilic anaerobic digestion of olive pulp. In: *Bioresource Technology*, Vol. 100, Nr. 15 (2009), S. 3718–3723

[364] Krassowski, J.: *Prozessüberwachung und -automatisierung zur Dynamisierung und Verbesserung der Effizienz des Biogasanlagenbetriebs.* Fraunhofer Umsicht, Oberhausen, 2009 (Band 2)

[365] Krause, L. ; Diaz, N.N. ; Edwards, R.A. ; Gartemann, K.H. ; Krömeke, H. ; Neuweger, H. ; Pühler, A. ; Runte, K.J. ; Schlüter, A. ; Stoye, J. ; Szczepanowski, R. ; Tauch, A. ; Goesmann, A.: Taxonomic composition and gene content of a methane-producing microbial community isolated from a biogas reactor. In: *Journal of Biotechnology*, 136 (2008), S. 91–101

[366] Krause, P. ; Boyle, D.P. ; Bäse, F.: Comparison of different efficiency criteria for hydrological model assessment. In: *Advances in Geosciences*, Vol. 5 (2005), S. 89–97

[367] Kröber, M. ; Bekel, T. ; Diaz, N.N. ; Goesmann, A. ; Jaenicke, S. ; Krause, L. ; Miller, D. ; Runte, K.J. ; Viehöver, P. ; Pühler, A. ; Schlüter, A.: Phylogenetic characterization of a biogas plant microbial community integrating clone library 16S-rDNA sequences and metagenome sequence data obtained by 454-pyrosequencing. In: *Journal of Biotechnology*, Vol. 142, Nr. 1 (2009), S. 38–49

[368] Kristjansson, J.K. ; Schönheit, P. ; Thauer, R.K.: Different Ks values for hydrogen of methanogenic bacteria and sulfate reducing bacteria: An explanation for the apparent inhibition of methanogenesis by sulfate. In: *Archives of Microbiology*, Vol. 131, Nr. 3 (1982), S. 278–282

[369] Kroeker, E.J. ; Schulte, D.D. ; Sparling, A.B. ; Lapp, H.M.: Anaerobic Treatment Process Stability. In: *Journal Water Pollution Control Federation*, Vol. 51, No. 4 (1979), S. 718–727

[370] Kroiss, H. ; Emde, W. von d. (Hrsg.): *Wiener Mitteilungen.* Vol. 62: *Anaerobe Abwasserreinigung.* Universitätsdruckerei, Wien, 1985

[371] Kube, J.: Massenbilanzierung und Restgaspotential von Biogasanlagen unter Berücksichtigung der Reaktionskinetik. In: *7. Fachtagung Biogas*, VDI, Düsseldorf, 2013 (VDI Berichte 2208), S. 85–98

[372] Kugelman, I.J. ; Chin, K.K.: Toxicity, synergism and antagonism in anaerobic waste treatment processes. In: Gould, R.F. (Hrsg.): *Anaerobic Biological Treatment Process.* Vol. 105. American Chemical Society, Washington, 1971

[373] Kujawski, O. ; Steinmetz, H.: Development of instrumentation systems as a base for control of digestion process stability in full-scale agricultural and industrial biogas plants. In: *Water Science and Technology*, Vol. 60 Nr. 8 (2009), S. 2055–2063

[374] Kythreotou, N. ; Florides, G. ; Tassou, S.A.: A review of simple to scientific models for anaerobic digestion. In: *Renewable Energy*, Vol. 71 (2014), S. 701–714

[375] Lagarias, J.C. ; Reeds, J. A. ; Wright, M. H. ; Wright, P. E.: Convergence Properties of the Nelder-Mead Simplex Method in Low Dimensions. In: *SIAM Journal of Optimization*, Vol. 9, Nr. 1 (1998), S. 112–147

[376] Lange, B. ; Vejdelek, Z.J.: *Photometrische Analyse.* 1. Auflage. Verlag Chemie, Weinheim, 1980

[377] Langerak, E. van: *Control of calcium carbonate precipitation in anaerobic reactors*, Wageningen Agricultural University, Dissertation, 1998

[378] Lau, I.W.C. ; Fang, H.H.P.: Effect of Temperature Shock to Thermophilic Granules. In: *Water Research*, Vol. 31, Nr. 10 (1997), S. 2626–2632

[379] Lauwers, J. ; Nimmegeers, P. ; Logist, F. ; Impe, J. V.: Structural identifiability analysis of the Anaerobic Digestion Model No. 1 using a local algebraic observability approach. In: *IFAC-PapersOnLine*, Vol. 48, Nr. 1 (2015), S. 470–475

[380] Lawrence, A.W. ; McCarty, P.L.: The Role of Sulfide in Preventing Heavy Metal Toxicity in Anaerobic Treatment. In: *Journal Water Pollution Control Federation*, Vol. 37, Nr. 3 (1965), S. 392–406

[381] Lawrence, A.W. ; McCarty, P.L.: Kinetics of Methane Fermentation in Anaerobic Treatment. In: *Journal Water Pollution Control Federation*, Vol. 41, Nr. 2 (1969), S. R1–R17

[382] Lübken, M.: *Mathematical Modeling of Anaerobic Digestion Processes*, Technische Universität München, Dissertation, 2009

[383] Lübken, M. ; Gehring, T. ; Wichern, M.: Microbiological fermentation of lignocellulosic biomass: current state and prospects of mathematical modeling. In: *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 85, Nr. 6 (2010,), S. 1643–1652

[384] Lübken, M. ; Kosse, P. ; Koch, K. ; Gehring, T. ; Wichern, M.: Influent Fractionation for Modeling Continuous Anaerobic Digestion Processes. In: Guebitz, G.M. (Hrsg.) ; Bauer, A. (Hrsg.) ; Bochmann, G. (Hrsg.) ; Gronauer, A. (Hrsg.) ; Weiss, S. (Hrsg.): *Biogas Science and Technology*. Vol. 151. Springer International Publishing, Schweiz, 2015, S. 137–169

[385] 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 Research*, Vol. 41, Nr. 18 (2007), S. 4085–4096

[386] Lebuhn, M. ; Bauer, C. ; Munk, B. ; Gronauer, A.: Population dynamics of methanogens during acidification of biogas fermenters fed with maize silage - a causal analyses. In: *Interantionale Wissenschaftstagung Biogas Science 2009*. Stuttgart, 2009, S. 319–332

[387] Lebuhn, M. ; Gronauer, A.: Mikrooganismen im Biogasprozess - die unbekannten Wesen. In: *Landtechnik*, Vol. 64, Nr. 2 (2009), S. 127–130

[388] Lebuhn, M. ; Liu, F. ; Heuwinkel, H. ; Gronauer, A.: Biogas production from mono-digestion of maize silage-long-term process stability and requirements. In: *Water Science and Technology*, Vol. 58, Nr. 8 (2008), S. 1645–1651

[389] Lee, M.Y. ; Suh, C.W. ; Ahn, Y.T. ; Shin, H.S.: Variation of ADM1 by using temperature-phased anaerobic digestion (TPAD) operation. In: *Bioresource Technology*, Vol. 100, Nr. 11 (2009), S. 2816–2822

[390] Lehninger, A.L. ; Nelson, D.L. (Hrsg.) ; Cox, M.M. (Hrsg.): *Principles of Biochemistry*. 5. Auflage. W.H. Freeman and Company, New York, 2008

[391] Lehtomäki, A. ; Vavilin, V.A. ; Rintala, J.A.: Kinetic analysis of methane production from energy crops. In: *Proceedings 4th International Symposium Anaerobic digestion of solid wastes*. Kopenhagen, Dänemark, 2005, S. 67–72

[392] Lemmer, A. ; Oechsner, H.: Biogaserzeugung. In: Graf, F. (Hrsg.) ; Bajohr, S. (Hrsg.): *Biogas: Erzeugung, Aufbereitung, Einspeisung*. 2. Auflage. Oldenbourg Industrieverlag, München, 2013, S. 83–132

[393] Lemmer, A. ; Vintiloiu, A. ; Preissler, D. ; Bastam, C. ; Bäuerle, L. ; O, H.: Untersuchungen zum Einsatz von Mineralstoffen in Biogasanlagen - Bedeutung der Mineralstoffe für die anaeroben Mikroorganismen und Ursache für Konzentrationsunterschiede in Biogasfermentern. In: *Einsatz von Hilfsmitteln zur Steigerung der Effizienz und Stabilität des Biogasprozesses*. FNR, Gülzow, 2010

[394] Lens, P.N.L. ; Visser, A. ; Janssen, A.J.H. ; Pol, L.W.H. ; Lettinga, G.: Biotechnological Treatment of Sulfate-Rich Wastewaters. In: *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Vol. 28, Nr. 1 (1998), S. 41–88

[395] Lessner, D.J.: Methanogenesis Biochemistry. In: *Encyclopedia of Life Sciences*. Wiley, New York, 2009

[396] Levenberg, K.: A Method for the Solution of Certain Problems in Least Squares. In: *Quarterly of Applied Mathematics*, Vol. 2, Nr. 2 (1944), S. 164–168

[397] Lewis, W.K. ; Whitman, W.G.: Principles of Gas Absorption. In: *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol.26, Nr. 12 (1924), S. 1215–1220

[398] Löffler, D.: *Entwicklung einer Regelungsstrategie für den Anaerobprozess am Beispiel landwirtschaftlicher Biogasanlagen*, Universität Stuttgart, Dissertation, 2012

[399] Li, Y.Y. ; Lam, S. ; Fan, H.H.P.: Interactions between methanogenic, sulfate-reducing and syntrophic acetogenic bacteria in the anaerobic degradation of benzoate. In: *Water Research*, Vol. 30, Nr. 7 (1996), S. 1555–1562

[400] Liebetrau, J.: *Regelungsverfahren für die anaerobe Behandlung von organischen Abfällen*, Bauhaus-Universität Weimar, Dissertation, 2008

[401] Liebetrau, J. ; Daniel-Gromke, J. ; Denysenko, V. ; Rensberg, N. ; Scheftelowitz, M. ; Nelles, M.: Aktuelle Entwicklungen bei der Erzeugung und Nutzung von Biogas. In: *Biogas Innovationskongress 2016*. Osnabrück, 2016, S. 15–27

[402] Liebetrau, J. ; Daniel-Gromke, J. ; Jacobi, F.: Flexible Power Generation from Biogas. In: Thrän, D. (Hrsg.): *Smart Bioenergy: Technologies and concepts for a more flexible bioenergy provision in future energy systems*. Springer, Berlin, 2015, S. 67–82

[403] Liebetrau, J. ; Kraft, E. ; Bidlingmaier, W.: Hydrolysis rate of solid waste as a parameter for process control of digesters. In: *Proceedings of the 4th International ORBIT Conference*. Perth, Australien, 2003

[404] Liebetrau, J. ; Kraft, E. ; Bidlingmaier, W.: The influence of the hydrolysis rate of co-substrates on process behaviour. In: *Proceedings of the 10th World Congress on Anaerobic Digestion*. Montreal, Canada, 2004, S. 1296–1300

[405] Liebetrau, J. (Hrsg.) ; Pfeiffer, D. (Hrsg.) ; Thrän, D. (Hrsg.): *Messmethodensammlung Biogas*. Deutsches Biomasseforschungszentrum (DBFZ), Leipzig, 2013

[406] Liebetrau, J. ; Scholwin, F.: Prozess- und Messgrößen für die Überwachung und Regelung des Biogasprozesses. In: *Biogas 2009: Energieträger der Zukunft*. VDI-Berichte Nr. 2057. VDI, Düsseldorf, 2009

[407] Lier, J.B van ; Grolle, K.C. ; Frijters, C.T. ; Stams, A.J. ; Lettinga, G.: Effects of acetate, propionate, and butyrate on the thermophilic anaerobic degradation of propionate by methanogenic sludge and defined cultures. In: *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 59, Nr. 4 (1993), S. 1003–1011

[408] Lier, J.B. van ; Martin, J.L.S. ; Lettinga, G.: Effect of Temperature on the Anaerobic Thermophilic Conversion of Volatile Fatty Acids by Dispersed and Granular Sludge. In: *Water Research*, Vol. 30, Nr. 1 (1996), S. 199–207

[409] Lier, J.B. van ; Rebac, S. ; Lettinga, G.: High-Rate Anaerobic Wastewater Treatment under psychrophilic and thermophilic conditions. In: *Water Science and Technology*, Vol. 35, Nr. 10 (1997), S. 199–206

[410] Lin, C.Y. ; Sato, K. ; Noike, T. ; Matsumoto, J.: Methanogenic digestion using mixed substrate of acetic, propionic and butyric acids. In: *Water Research*, Vol. 20, Nr. 3 (1986), S. 385–394

[411] Lin, C.Y. ; Shei, S.H.: Heavy metal effects on fermentative hydrogen production using natural mixed microflora. In: *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 33, Nr. 2 (2008), S. 587–593

[412] Lindorfer, H.: Verbesserung der Wirtschaftlichkeit von Biogasanlagen durch die Optimierung der Fermenterbiologie. In: *Fachtagung Biogas der Arbeitsgruppe Biogas beim TBV e.V.* Jena, 2009

[413] Lindorfer, H. ; Braun, R. ; Kirchmayr, R.: Self-heating of anaerobic digesters using energy crops. In: *Water Science and Technology*, Vol. 53, Nr. 8 (2006), S. 159–166

[414] Lindorfer, H. ; Waltenberger, R. ; Köllner, K. ; Braun, R. ; Kirchmayr, R.: New data on temperature optimum and temperature changes in energy crop digesters. In: *Bioresource Technology*, Vol. 99 (2008), S. 7011–7019

[415] Liu, F.H. ; Wang, S.B. ; Zhang, J.S. ; Zhang, J. ; Yan, X. ; Zhou, H.K. ; Zhao, G.P. ; Zhou, Z.H.: The structure of the bacterial and archaeal community in a biogas digester as revealed by denaturing gradient gel electrophoresis and 16S rDNA sequencing analysis. In: *Journal of Applied Microbiology*, Vol. 106 (2009), S. 952–966

[416] Ljung, L.: *System Identificatio: Theory for the User*. Prentice Hall, New Jersey, 1999

[417] Llabrés-Luengo, P. ; Mata-Alvarez, J.: Kinetic study of the anaerobic digestion of straw-pig manure mixtures. In: *Biomass*, Vol. 14, Nr. 2 (1987), S. 129–142

[418] Lo, H.M. ; Chiang, C.F. ; Tsao, H.C. ; Pai, T.Y. ; Liu, M.H. ; Kurniawan, T.A. ; Chao, K.P. ; Liou, C.T. ; Lin, K.C. ; Chang, C.Y. ; Wang, S.C. ; Banks, C.J. ; Lin, C.Y. ; Liu, W.F. ; Chen, P.H. ; Chen, C.K. ; Chiu, H.Y. ; Wu, H.Y. ; Chao, T.W. ; Chen, Y.R. ; Liou, D.W. ; Lo, F.C.: Effects of spiked metals on the MSW anaerobic digestion. In: *Waste Management and Research*, Vol. 30, Nr. 1 (2012), S. 32–48

[419] Loehr, R.C.: *Agricultural Waste Management - Problems, Processes, and Approaches*. Academic Press, New York, 1974

[420] Lokshina, L.Y. ; Vavilin, V.A.: Kinetic analysis of the key stages of low temperature methanogenesis. In: *Ecological Modelling*, Vol. 117, Nr. 2-3 (1999), S. 285–303

[421] 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 Research*, Vol. 35, Nr. 12 (2001), S. 2913–2922

[422] Lokshina, L.Y. ; Vavilin, V.A. ; Salminen, E. ; Rintala, J.: Modeling of Anaerobic Degradation of Solid Slaughterhouse Waste: inhibition effects of long-chain fatty acids or ammonia. In: *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 109, Nr. 1-3 (2003), S. 15–32

[423] López, I. ; Borzacconi, L.: Modelling a full scale UASB reactor using a COD global balance approach and state observers. In: *Chemical Engineering Journal*, Vol. 146, Nr. 1 (2009), S. 1–5

[424] López, I. ; Borzacconi, L.: Modelling of slaughterhouse solid waste anaerobic digestion: Determination of parameters and continuous reactor simulation. In: *Waste Management*, Vol. 30, Nr. 10 (2010), S. 1813–1821

[425] López, I. ; Passeggi, M. ; Borzacconi, L.: Validation of a simple kinetic modelling approach for agro-industrial waste anaerobic digesters. In: *Chemical Engineering Journal*, Vol. 262 (2015), S. 509–516

[426] López, I. ; Passeggi, M. ; Borzacconi, L.: Variable kinetic approach to modelling an industrial waste anaerobic digester. In: *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 96 (2015), S. 7–13

[427] Lupton, F.S. ; Zeikus, J.G.: Physiological basis for sulfate-dependent hydrogen competition between sulfidogens and methanogens. In: *Current Microbiology*, Vol. 11, Nr. 1 (1984), S. 7–11

[428] Lyberatos, G. ; Skiadas, I.V.: Modelling of anaerobic digestion - A review. In: *Global NEST Journal*, Vol. 1, Nr. 2 (1999), S. 63–76

[429] Lynd, L.R. ; Grethlein, H.E. ; Wolkin, R.H.: Fermentation of Cellulosic Substrates in Batch and Continuous Culture by Clostridium thermocellum. In: *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 55, Nr. 12 (1989), S. 3131–3139

[430] Machmüller, A.: Medium-chain fatty acids and their potential to reduce methanogenesis in domestic ruminants. In: *Agriculture, Ecosystems and Environment*, Vol. 112, Nr. 2-3 (2006), S. 107–114

[431] Mackie, R.I. ; Bryant, M.P.: Anaerobic digestion of cattle waste at mesophilic and thermophilic temperatures. In: *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 43 (1995), S. 346–350

[432] Madigan, M.T. ; Martinko, J.M. ; Stahl, D.A. ; Clark, D.P.: *Brock biology of microorganisms*. 13. Auflage. Pearson Education, San Francisco, 2012

[433] Madsen, M. ; Holm-Nielsen, J.B. ; Esbensen, K.H.: Monitoring of anaerobic digestion processes: A review perspective. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 15, Nr. 6 (2011), S. 3141–3155

[434] Mailleret, L. ; Bernard, O. ; Steyer, J.P.: Robust regulation of anaerobic digestion processes. In: *Water Science and Technology*, Vol. 48, Nr. 6 (2003), S. 87–94

[435] Mairet, F. ; Bernard, O. ; Cameron, E. ; Ras, M. ; Lardon, L. ; Steyer, J.P. ; Chachuat, B.: Three-Reaction Model for the Anaerobic Digestion of Microalgae. In: *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 109, Nr. 2 (2012), S. 415–125

[436] Mairet, F. ; Bernard, O. ; Ras, M. ; Lardon, L. ; Steyer, J.P.: Modeling anaerobic digestion of microalgae using ADM1. In: *Bioresource Technology*, Vol. 102, Nr. 13 (2011), S. 6823–6829

[437] Makinia, J.: *Mathematical Modelling and Computer Simulation of Activated Sludge Systems*. IWA Publishing, London, 2010

[438] Malberg, H.: *Meteorologie und Klimatologie - Eine Einfuhrung*. Springer, Berlin, 2007

[439] Marchaim, U. ; Krause, C.: Propionic to acetic acid ratios in overloaded anaerobic digestion. In: *Bioresource Technology*, Vol. 43, Nr. 3 (1993), S. 195–203

[440] Marquardt, D.W.: An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. In: *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, Vol. 11, Nr. 2 (1963), S. 431–441

[441] Martin, M.A ; Raposo, F. ; Borja, R. ; Martin, A.: Kinetic study of the anaerobic digestion of vinasse pretreated with ozone, ozone plus ultraviolet light, and ozone plus ultraviolet light in the presence of titanium dioxide. In: *Process Biochemistry*, Vol. 37, Nr. 7 (2002), S. 699–706

[442] Maskow, T. ; Paufler, S.: What does calorimetry and thermodynamics of living cells tell us? In: *Methods*, Vol. 76 (2015), S. 3–10

[443] Massé, D.I. ; Massé, L.: The effect of temperature on slaughterhouse wastewater treatment in anaerobic sequencing batch reactors. In: *Bioresource Technology*, Vol. 76 (2001), S. 91–98

[444] Massey, M.L. ; Pohland, F.G.: Phase Separation of Anaerobic Stabilization by Kinetic Controls. In: *Journal Water Pollution Control Federation*, Vol. 50, Nr. 9 (1978), S. 2204–2222

[445] Mata-Alvarez, J.: Fundamentals of the Anaerobic Digestion Process. In: Mata-Alvarez, J. (Hrsg.): *Biomethanization of the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes*. IWA Publishing, London, 2003, S. 1–20

[446] Mather, M.: *Mathematische Modellierung der Methangärung*, Technische Universität München, Dissertation, 1985

[447] Mauky, E.: *Erweiterung und Validierung des nichtlinearen Prozessmodells "Biogasanlage"*, Hochschule für Technik, Wirtschaft und Kultur Leipzig, Masterarbeit, 2010

[448] Mauky, E. ; Fritsche, B. ; Schreiber, A. ; Liebetrau, J. ; Schmidt, T.: *Robustes Prozessmodell zur dynamischen Simulation der anaeroben Fermentation*. Deutsches Biomasseforschungszentrum (DBFZ), Leipzig, 2011 (8)

[449] Mauky, E. ; Jacobi, H.F. ; Liebetrau, J. ; Ne, M.: Flexible biogas production for demand-driven energy supply: Feeding strategies and types of substrates. In: *Bioresource Technology*, Vol. 178, Nr. 1 (2015), S. 262–269

[450] Mauky, E. ; Weinrich, S. ; Jacobi, H.F. ; Nägele, H.J. ; Liebetrau, J. ; Nelles, M.: Model predictive control for demand-driven biogas production in full-scale. In: *Chemical Engineering and Technology*, Vol. 39, Nr. 4 (2016), S. 652–664

[451] Mawson, A.J. ; Earle, R.L. ; Larsen, V.F.: Degradation of acetic and propionic acids in the methane fermentation. In: *Water Research*, Vol. 25, Nr. 12 (1991), S. 1549–1554

[452] McCartney, D.M. ; Oleszkiewicz, J.A.: Sulfide inhibition of anaerobic degradation of lactate and acetate. In: *Water Research*, Vol. 25, Nr. 2 (1991), S. 203–209

[453] McCartney, D.M. ; Oleszkiewicz, J.A.: Competition between Methanogens and Sulfate Reducers: Effect of COD: Sulfate Ratio and Acclimation. In: *Water Environment Research*, Vol. 65, Nr. 5 (1993), S. 655–664

[454] McCarty, P.L.: Anaerobic Waste Treatment Fundamentals, Part Three: Toxic Materials and their Control. In: *Public Works*, Vol. 95, Nr. 11 (1964), S. 91–94

[455] McCarty, P.L.: Anaerobic Waste Treatment Fundamentals, Part Two: Environmental Requirements and Control. In: *Public Works*, Vol. 95, Nr. 10 (1964), S. 123–126

[456] McCarty, P.L.: Thermodynamics of biological synthesis and growth. In: *International Journal of Air and Water Pollution*, Vol. 9 (1965), S. 621–639

[457] McCarty, P.L.: Energetics and kinetics of anaerobic treatment. In: Gould, R.F. (Hrsg.): *Anaerobic Biological Treatment Process*. Vol. 105. American Chemical Society, Washington, 1971, S. 91–107

[458] McCarty, P.L.: Energetics of organic matter degradation. In: Mitchell, R. (Hrsg.): *Water Pollution Microbiology*. Wiley, New York, 1972, S. 91–118

[459] McCarty, P.L. ; McKinney, R.E.: Salt Toxicity in Anaerobic Digestion. In: *Journal Water Pollution Control Federation*, Vol. 33, Nr. 4 (1961), S. 399–415

[460] McCarty, P.L. ; McKinney, R.E.: Volatile Acid Toxicity in Anaerobic Digestion. In: *Journal Water Pollution Control Federation*, Vol. 33, No. 3 (1961), S. 223–232

[461] McInerney, M.J. ; Bryant, M.P.: Basic Principles of bioconverions in anaerobic digestion and methanogenesis. In: Sofer, S.R. (Hrsg.) ; Zaborsky, O.R. (Hrsg.): *Biomass Conversion Processes for Energy and Fuels*. Plenum Press, New York, 1981

[462] McInerney, M.J. ; Bryant, M.P. ; Pfennig, N.: Anaerobic Bacterium that Degrades Fatty Acids. In: *Archives of Microbiology*, Vol. 122, Nr. 2 (1979), S. 129–135

[463] Mähnert, P.: *Kinetik der Biogasproduktion aus nachwachsenden Rohstoffen und Gülle*, Humboldt-Universität zu Berlin, Dissertation, 2007

[464] Michaelis, L. ; Menten, M. L.: Die Kinetik der Invertin-Wirkung. In: *Biochemische Zeitschrift*, Vol. 49 (1913), S. 334–369

[465] Mingzhi, H. ; Ma, Y. ; Jinquan, W. ; Yan, W.: Simulation of a paper mill wastewater treatment using a fuzzy neural network. In: *Expert Systems with Applications*, Vol. 36, Nr. 3 (2009), S. 5064–5070

[466] Miron, Y. ; Zeeman, G. ; Lier, J.B. van ; Lettinga, G.: The role of sludge retention time in the hydrolysis and acidification of lipids, carbohydrates and proteins during digestion of primary sludge in CSTR systems. In: *Water Research*, Vol. 34, Nr. 5 (2000), S. 1705–1713

[467] Mitterleitner, H. ; Dehl, W.: *Biogas - Menge und Qualität, Berechnung Messmethode, Optimierung*. Landtechnik, Freising, 1999

[468] Münch, E. von ; Keller, J. ; Lant, P. ; Newell, R.: Mathematical modelling of prefermenters - I. Model development and verification. In: *Water Research*, Vol. 33, Nr. 12 (1999), S. 2757–2768

[469] Münch, E. von ; Lant, P. ; Newell, R.: Mathematical modelling of prefermenters - II. Model applications. In: *Water Research*, Vol. 33, Nr. 12 (1999), S. 2844–2854

[470] Méndez-Acosta, H.O. ; Alcaraz-González, V. ; González-Álvarez, V. ; García-Sandoval, J.P.: A robust control scheme to improve the stability of anaerobic digestion processes. In: *Journal of Process Control*, Vol. 20, Nr. 4 (2010), S. 375–383

[471] Moletta, R. ; Verrier, D. ; Albagnac, G.: Dynamic Modelling of Anaerobic Diogestion. In: *Water Research*, Vol. 20, Nr. 4 (1986), S. 427–434

[472] Monod, J.: The Growth of Bacterial Cultures. In: *Annual Review of Microbiology*, Vol. 3 (1949), S. 371–394

[473] Moriasi, D.N. ; Arnold, J.G. ; Liew, M.W. van ; Bingner, R.L. ; Harmel, R.D. ; Veith, T.L.: Model Evaluation Guidelines for Systematic Quantification of Accuracy in Watershed Simulations. In: *Transactions of the American Society of Agricultural and Biological Engineers*, Vol. 50, Nr. 3 (2007), S. 885–900

[474] Morris, M.D.: Factorial Sampling Plans for Preliminary Computational Experiments. In: *Technometrics*, Vol. 33, Nr. 2 (1991), S. 161–174

[475] Mortimer, C. ; Müller, U.: *Das Basiswissen der Chemie*. 9. Auflage. Thieme, Stuttgart, 2007

[476] Moser, H.: *The Dynamics of Bacterial Populations maintained in the Chemostat*. Nr. 614. Carnegie Institution, Washington, 1958

[477] Mosey, F.E.: Mathematical modelling of the anaerobic digestion process: Regulatory mechanisms for the formation of short-chain voltatile acids from glucose. In: *Water Science and Technology*, Vol. 15, Nr. 8-9 (1983), S. 209–232

[478] Mountfort, D.O. ; Asher, R.A.: Effect of inorganic sulfide on the growth and metabolism of Methanosarcina barkeri strain DM. In: *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 37, Nr. 4 (1979), S. 670–675

[479] Märkl, H.: Methangewinnung aus Molke. In: *Wissenschaft und Umwelt*, Vol. 3 (1981), S. 129–134

[480] Mösche, M. ; Jördening, H.J.: Comparison of different models of substrate and product inhibition in anaerobic digestion. In: *Water Research*, Vol. 33, Nr. 11 (1999), S. 2545–2554

[481] Mu, S.J. ; Zeng, Y. ; Wu, P. ; Lou, S.J. ; Tartakovsky, B.: Anaerobic digestion model no. 1-based distributed parameter model of an anaerobic reactor: I. Model development. In: *Bioresource Technology*, Vol. 99, Nr. 9 (2008), S. 3665–3675

[482] Muha, I.: *Modellierung und Simulation eines Biogasreaktors*, Goethe-Universität Frankfurt am Main, Dissertation, 2012

[483] Mundrack, K. ; Kunst, S.: *Biologie der Abwasserreinigung*. 5. Auflage. Spektrum, Heidelberg, 2003

[484] Murnleitner, E.: *State Detection and Feedback Control of the Anaerobic Wastewater Treatment Using Fuzzy Logic*, Technischen Universität München, Dissertation, 2001

[485] Musvoto, E.V. ; Wentzel, M.C. ; Ekama, G.A.: Integrated chemical - physical processes modelling - II. simulating aeration treatment of anaerobic digester supernatants. In: *Water Research*, Vol. 34, Nr. 6 (2000), S. 1868–1880

[486] Musvoto, E.V. ; Wentzel, M.C. ; Loewenthal, R.E. ; Ekama, G.A.: Integrated chemical - physical processes modelling - I. Development of a kinetic-based model for mixed weak acid/base systems. In: *Water Research*, Vol. 34, Nr. 6 (2000), S. 1857–1867

[487] Nagase, M. ; Matsuo, T.: Interactions Between Amino-Acid-Degrading Bacteria and Methanogenic Bacteria in Anaerobic Digestion. In: *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 24 (1982), S. 2227–2239

[488] Nash, J.E. ; Sutcliff, J.V.: River flow forecasting through conceptual models - Part I: A discussion of principles. In: *Journal of Hydrology*, Vol. 10, Nr. 3 (1970), S. 282–290

[489] Naumann, D.: *Entwicklung eines halbempirischen Modells zur Berechnung von pH-Werten unter den Verhältnissen der anaeroben Gärung*, Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden, Diplomarbeit, 2008

[490] Negri, E.D. ; Mata-Alvarez, J. ; Sans, C. ; Cecchi, F.: A Mathematical Model of Volatile Fatty Acids (VFA) Production in a Plug-Flow Reactor Treating the Organic Fraction of Municipal Solid Waste (MSW). In: *Water Science and Technology*, Vol. 27, Nr. 2 (1993), S. 201–208

[491] Nehring, K. (Hrsg.) ; Beyer, M. (Hrsg.) ; Hoffmann, B. (Hrsg.): *Futtermitteltabellenwerk*. 2. Auflage. VEB Deutscher Landwirtschaftsverlag, Berlin, 1972

[492] Nelder, J.A. ; Mead, R.: A simplex method for function minimization. In: *Computer Journal*, Vol. 7 (1965), S. 308–313

[493] Nessler, J.: *Über das Verhalten des Jodquecksilbers und der Quecksilberverbindungen überhaupt zu Ammoniak und über eine neue Reaction auf Ammoniak*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg in Breisgau, Dissertation, 1856

[494] Nettmann, E. ; Bergmann, I. ; Klocke, M.: Methanogene Archaea in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. In: *Interantionale Wissenschaftstagung Biogas Science 2009*. Stuttgart, 2009, S. 303–318

[495] Neumann, H.: *Biogas: Strom aus Gülle und Biomasse*. Landwirtschaftsverlag, Münster, 2002

[496] Nguyen, D. ; Gadhamshetty, V. ; Nitayavardhana, S. ; Khanal, S.K.: Automatic process control in anaerobic digestion technology: A critical review. In: *Bioresource Technology*, Vol. 193 (2015), S. 513–522

[497] Nie, Y.Q. ; Liu, H. ; Du, G.C. ; Chen, J.: Acetate production by a coupled syntrophic acetogenesis with homoacetogenesis process: Effect of sludge inoculum concentration. In: *Environmental Technology*, Vol. 30, Nr. 2 (2009), S. 141–150

[498] Nielsen, H.B. ; Ahring, B.K.: Responses of the biogas process to pulses of oleate in reactors treating mixtures of cattle and pig manure. In: *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 95, Nr. 1 (2006), S. 96–105

[499] Nielsen, H.B. ; Mladenovska, Z. ; Westermann, P. ; Ahring, B.K.: Comparison of two-stage thermophilic (68°C/55°C) anaerobic digestion with one-stage thermophilic (55°C) digestion of cattle manure. In: *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 86, Nr. 3 (2004), S. 291–300

[500] Nielsen, H.B. ; Uellendahl, H. ; Ahring, B.K.: Regulation and optimization of the biogas process: Propionate as a key parameter. In: *Biomass and Bioenergy*, Vol. 31, Nr. 11-12 (2007), S. 820–830

[501] Nihtilä, M. ; Virkkunen, J.: Practical identifiability of growth and substrate consumption models. In: *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 19, Nr 12 (1977), S. 1831–1850

[502] Nissen, V.: *Einführung in Evolutionäre Algorithmen - Optimierung nach dem Vorbild der Evolution.* Vieweg, Wiesbaden, 1997

[503] Nocedal, J. ; Wright, S.J.: *Numerical Optimization.* 2. Auflage. Springer, Berlin, 2006

[504] Noike, T. ; Endo, G. ; Chang, J.-E. ; Yaguchi, J.-I. ; Matsumoto, J.-I.: Characteristics of Carbohydrate Degradation and the Rate-limiting Step in Anaerobic Digestion. In: *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 27 (1985), S. 1482–1489

[505] Nopens, I. ; Batstone, D.J. ; Copp, J.B. ; Jeppsson, U. ; Volcke, E. ; Alex, J. ; Vanrolleghem, P.A.: An ASM/ADM model interface for dynamic plant-wide simulation. In: *Water Research*, Vol. 43, Nr. 7 (2009), S. 1913–1923

[506] Nordmann, W.: Die Überwachung der Schlammfaulung. In: *Korrespondenz Abwasser - Informationen für das Betriebspersonal von Abwasseranlagen*, Vol. 3 (1977)

[507] Nosrati, M. ; Shojaosadati, S.A. ; Sreekrishnan, T. R. ; Mukhopadhyay, S. N.: Inhibition of thermophilic anaerobic digestion of waste food by long chain fatty acids and propionate. In: *Iranian Journal of Biotechnology*, Vol. 2, Nr. 4 (2004), S. 261–268

[508] Novak, J.T. ; Carlson, D.A.: The Kinetics of Anaerobic Long Chain Fatty Acid Degradation. In: *Journal Water Pollution Control Federation*, Vol. 42, Nr.11 (1970), S. 1932–1943

[509] Noykova, N.A. ; Gyllenberg, M.: Sensitivity analysis and parameter estimation in a model of anaerobic waste water treatment processes with susbstrate inhibition. In: *Bioprocess Engineering*, Vol. 23 (2000), S. 343–349

[510] Nyns, E.-J. ; Marzano, C.M.A.D.S. ; Binot, R. ; Bol, T. ; Fripiat, J.-L. ; Hutschemakers, J. ; Melchior, J.-L. ; Perez, I. ; Naveau, H.: Volatile fatty acids, an important state parameter for the control of the reliability and the productivities of methane anaerobic digestions. In: *Biomass*, Vol. 1, Nr. 1 (1981), S. 47–59

[511] Obaya, C. ; Valdés, E. ; Ramos, J.: Stability Studies of Thermophilic Anaerobic Sludges under Suboptimal Feeding Conditions and Temperatures. In: *Acta Biotechnologica*, Vol. 14, Nr. 2 (1994), S. 193–198

[512] Oechsner, H. ; Lemmer, A. ; Ramhold, D. ; Mathies, E. ; Mayrhuber, E. ; Preissler, D.: *Verfahren zur Biogaserzeugung.* Patent EP 1997901 A2, 2008

[513] O'Flaherty, V. ; Lens, P. ; Leahy, B. ; Colleran, E.: Long-term competition between sulphate-reducing and methane-producing bacteria during full-scale anaerobic treatment of citric acid production wastewater. In: *Water Research*, Vol. 32, Nr. 3 (1998), S. 815–825

[514] O'Flaherty, V. ; Mahony, T. ; O'Kennedy, R. ; Colleran, E.: Effect of pH on growth kinetics and sulphide toxicity thresholds of a range of methanogenic, syntrophic and sulphate-reducing bacteria. In: *Process Biochemistry*, Vol. 33, Nr. 5 (1998), S. 555–569

[515] Oleszkiewicz, J.A. ; Marstaller, T. ; McCartney, D.M.: Effects of pH on sulfide toxicity to anaerobic processes. In: *Environmental Technology Letters*, Vol. 10. Nr. 9 (1989), S. 815–822

[516] Oleszkiewicz, J.A. ; Sharma, V.K.: Stimulation and Inhibition of Anaerobic Processes by Heavy Metals - A Review. In: *Biological Wastes*, Vol. 3, Nr. 1 (1990), S. 45–67

[517] O'Rourke, J.T.: *Kinetics of anaerobic treatment at reduced temperatures*, Standford University, Dissertation, 1968

[518] Page, D.I. ; Hickey, K.L. ; Narula, R. ; Main, A.L. ; Grimberg, S.J.: Modeling anaerobic digestion of dairy manure using the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1). In: *Water Science and Technology*, Vol. 58, No. 3 (2008), S. 689–695

[519] Palatsi, J. ; Illa, J. ; Prenafeta-Boldu, 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: *Bioresource Technology*, Vol. 101, Nr. 7 (2010), S. 2243–2251

[520] Palatsi, J. ; Laureni, M. ; Andres, M.V. ; Flotats, X. ; Nielsen, H.B. ; Angelidaki, I.: Strategies for recovering inhibition caused by long chain fatty acids on anaerobic thermophilic biogas reactors. In: *Bioresource Technology*, Vol. 100, Nr. 20 (2009), S. 4588–4596

[521] Papageorgiou, M. ; Leibold, M. ; Buss, M.: *Optimierung: Statische, dynamische, stochastische Verfahren f ür die Anwendung.* Markos Papageorgiou · Marion Leibold Martin Buss. Springer, Berlin, 2012

[522] Parawira, W.: Enzyme research and applications in biotechnological intensification of biogas production. In: *Critical Reviews in Biotechnology*, Vol. 32, Nr. 2 (2011), S. 172–186

[523] Pavlostathis, S.G. ; Giraldo-Gomez, E.: Kinetics of Anaerobic Treatment: A Critical Review. In: *Critical Reviews in Environmental Control*, Vol. 21, Nr. 5/6 (1991), S. 441–490

[524] Pavlostathis, S.G. ; Miller, T.L. ; Wolin, M.J.: Kinetics of Insoluble Cellulose Fermentation by Continuous Cultures of Ruminococcus albus. In: *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 54, Nr. 11 (1988), S. 2660–2663

[525] Pavlostathis, S.G. ; Miller, T.L. ; Wolin, M.J.: Cellulose fermentation by continuous cultures of Ruminococcus albus and Methanobrevibacter smithii. In: *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 33, Nr. 1 (1990), S. 109–116

[526] Pereira, C.P.P.: *Anaerobic Digestion in Sustainable Biomass Chains*, Wageningen University, Dissertation, 2009

[527] Pereira, M.A. ; Sousa, D.Z. ; Mota, M. ; Alves, M.M.: Mineralization of LCFA associated with anaerobic sludge: Kinetics, enhancement of methanogenic activity, and effect of VFA. In: *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 88, Nr. 4 (2004), S. 502–511

[528] Perrin, D.D.: *Dissociation constants of inorganic acids and bases in aqueous solution.* Butterworth and Company, London, 1969

[529] Petersen, E.E.: *Chemical Reaction Analysis.* Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New York, 1965

[530] Petre, E. ; Selisteanu, D. ; Sendrescu, D.: Adaptive and robust-adaptive control strategies for anaerobic wastewater treatment bioprocesses. In: *Chemical Engineering Journal*, Vol. 217, Nr. 1 (2013), S. 363–378

[531] Phelps, T.J. ; Zeikus, J.G.: Influence of pH on Terminal Carbon Metabolism in Anoxic Sediments from a Mildly Acidic Lake. In: *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 48, Nr. 6 (1984), S. 1088–1095

[532] Pind, P.F. ; Angelidaki, I. ; Ahring, B.K. ; Stamatelatou, K. ; Lyberatos, G.: Monitoring and Control of Anaerobic Reactors. In: Scheper, T. (Hrsg.): *Biomethanation II.* Vol. 82. Springer, Berlin, 2003

[533] Pobeheim, H. ; Munk, B. ; Johansson, J. ; Guebitz, G.M.: Influence of trace elements on methane formation from a synthetic model substrate for maize silage. In: *Bioresource Technology*, Vol. 101 (2010), S. 836–839

[534] Poggi-Varaldo, H.M. ; Tingley, J. ; Oleszkiewicz, J.A.: Inhibition of growth and acetate uptake by ammonia in batch anaerobic digestion. In: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 52, Nr. 1 (1991), S. 135–143

[535] Pohland, F.G. ; Ghosh, S.: Developments in Anaerobic Stabilization of Organic Wastes - The Two-Phase Concept. In: *Environmental Letters*, Vol. 1, Nr. 4 (1971), S. 255–266

[536] Pohland, F.G. ; Ghosh, S.: Developments in Anaerobic Treatment Processes. In: *Biotechnology and Bioengineering Symposium.* Wiley, New York, 1971, S. 85–106

[537] Pohlheim, H.: *Evolutionäre Algorithmen - Verfahren, Operatoren und Hinweise für die Praxis.* Springer, Berlin, 2000

[538] Polit, M. ; Genovesi, A. ; Claudet, B.: Fuzzy logic observers for a biological wastewater treatment process. In: *Applied Numerical Mathematics*, Vol. 39, Nr. 2 (2001), S. 173–180

[539] Pons, M.N. ; Adouani, N. ; Luo, M. ; Pacaud, S.: Dynamic simulation of anaerobic digestion of farm residues using ADM1. In: *11th International Symposium on Computer Applications in Biotechnology.* Leuven, Belgien, 2010, S. 347–352

[540] Preissler, D. ; Drochner, U. ; Lemmer, A. ; Oechsner, H. ; Jungbluth, T.: Schwefelbindung in Biogasanlagen mittels Eisensalzen. In: *Landtechnik*, Vol. 65, Nr. 3 (2010), S. 201–203

[541] Pukelsheim, F.: *Optimal Design of Experiments.* Wiley, New York, 1993

[542] Pullammanappallil, P.C. ; Chynoweth, D.P. ; Lyberatos, G. ; Svoronos, S.A.: Stable performance of anaerobic digestion in the presence of a high concentration of propionic acid. In: *Bioresource Technology*, Vol. 78, Nr. 2 (2001), S. 165–169

[543] Pullammanappallil, P.C. ; Owens, J.M. ; Svoronos, S.A. ; Lyberatos, G. ; Chynoweth, D.P.: Dynamic Model for Converntionally Mixed Anaerobic Digestion Reactors. In: *American Institute of Chemical Engineers Annual Meeting.* Los Angeles, USA, 1991, S. 43–53

[544] Punal, A. ; Palazzotto, L. ; Bouvier, J.C. ; Conte, T. ; Steyer, J.P.: Automatic control of volatile fatty acids in anaerobic digestion using a fuzzy logic based approach. In: *Water Science and Technology*, Vol. 48, Nr. 6 (2003), S. 103–110

[545] Rabitz, H.: Systems Analysis at the Molecular Scale. In: *Science*, Vol. 246 (1989), S. 221–226

[546] Ramirez, I. ; Motteta, A. ; Carrère, H. ; Déléris, 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 Research*, Vol. 43, Nr. 14 (2009), S. 3479–3492

[547] Ramsay, I.R.: *Modelling and control of high-rate anaerobic wastewater treatment systems*, University of Queensland, Brisbane, Dissertation, 1997

[548] Ramsay, I.R. ; Pullammanappallil, P.C.: Protein degradation during anaerobic wastewater treatment: derivation of stoichiometry. In: *Biodegradation*, Vol. 12 (2001), S. 247–257

[549] Ramsay, I.R. ; Pullammanappallil, P.C.: Full-Scale Application of a Dynamic Model for High-Rate Anaerobic Wastewater Treatment Systems. In: *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 131, Nr. 7 (2005), S. 1030–1036

[550] Raol, J.R. ; Girija, G. ; Singh, J.: *Modelling and Parameter Estimation of Dynamic Systems*. Institution of Engineering and Technology, London, 2004

[551] Rappl, C.: *Anwendung eines modellgestützten Meß- und Regelungsverfahrens beim anaeroben Essigsäureabbau*, Technische Universität Berlin, Dissertation, 1994

[552] Rastogi, G. ; Ranadeb, D.R. ; Yeoleb, T.Y. ; Patolea, M.S. ; Shouche, Y.S.: Investigation of methanogen population structure in biogas reactor by molecular characterization of methyl-coenzyme Mreductase A (mcrA) genes. In: *Bioresource Technology*, Vol. 99, Nr. 13 (2008), S. 5317–5326

[553] Rückauf, H.: *Modellierung und Intensivierung des Biogasprozesses*, Technische Hochschule Leuna-Merseburg, Habilitation (Dissertation B), 1989

[554] Reich, G. ; Reppich, M.: *Regenerative Energietechnik: Überblick über ausgewählte Technologien zur nachhaltigen Energieversorgung*. Springer, Wiesbaden, 2013

[555] Reinhardt, R. ; Hoffmann, A. ; Gerlach, T.: *Nichtlineare Optimierung: Theorie, Numerik und Experimente*. Springer, Berlin, 2013

[556] Renard, P. ; Breusegem, V. van ; Nguyen, M.T. ; Naveau, H. ; Nyns, E.-J.: Implementation of an adaptive controller for the startup and steady-state running of a biomethanation process operated in the CSTR mode. In: *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 38, Nr. 8 (1991), S. 805–812

[557] Rensburg, P. van ; Musvoto, E.V. ; Wentzel, M.C ; Ekama, G.A: Modelling multiple mineral precipitation in anaerobic digester liquor. In: *Water Research*, Vol. 37, Nr. 12 (2003), S. 3087–3097

[558] Richard, D. ; Pradere, P. Chevalet F. ; Giraud, N. ; Soubaya, T.: *Biologie im Überblick - Grundwissen in Lerneinheiten*. Springer, Berlin, 2013

[559] Rieger, C. ; Weiland, P.: Prozessstörungen frühzeitig erkennen. In: *Biogas Journal*, Vol. 9, Nr. 4 (2006), S. 18–20

[560] Rinzema, A. ; Boone, M. ; Knippenberg, K. van ; Lettinga, G.: Bactericidal Effect of Long Chain Fatty Acids in Anaerobic Digestion. In: *Water Environment Research*, Vol. 66, Nr. 1 (1994), S. 40–49

[561] Ristow, N.E. ; Sötemann, S.W. ; Wentzel, M.C. ; Loewenthal, R.E. ; Ekama, G.A: The effects of hydraulic retention time and feed COD concentration on the rate of hydrolysis of primary sewage sludge under methanogenic conditions. In: *Water Science and Technology*, Vol. 54, Nr. 5 (2006), S. 91–100

[562] Rivard, C.J. ; Henson, J.M. ; Thomas, M.V. ; Smith, P.H.: Isolation and Characterization of Methanomicrobium paynteri sp. nov., a Mesophilic Methanogen Isolated from Marine Sediments. In: *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 46, Nr. 2 (1983), S. 484–490

[563] Rivera-Salvador, V. ; López-Cruz, I.L. ; Espinosa-Solares, T. ; Aranda-Barradas, J.S. ; Huber, D.H. ; Sharma, D. ; Toledo, J.U.: Application of Anaerobic Digestion Model No. 1 to describe the syntrophic acetate oxidation of poultry litter in thermophilic anaerobic digestion. In: *Bioresource Technology*, Vol. 167 (2014), S. 495–502

[564] Robbins, J.E. ; Gerhardt, S.A. ; Kappel, T.J.: Effects of Total Ammonia on Anaerobic Digestion and an Example of Digestor Performance from Cattle Manure-Protein Mixtures. In: *Biological Wastes*, Vol. 27, Nr. 1 (1989), S. 1–14

[565] Robinson, J.A. ; Tiedje, J.M.: Competition between sulfate-reducing and methanogenic bacteria for H2 under resting and growing conditions. In: *Archives of Microbiology*, Vol. 137, Nr. 1 (1984), S. 26–32

[566] Rodríguez, A. ; Quiroz, G. ; Femat, R. ; Méndez-Acosta, H.O. ; León, J. de: An adaptive observer for operation monitoring of anaerobic digestion wastewater treatment. In: *Chemical Engineering Journal*, Vol. 269, Nr. 1 (2015), S. 186–193

[567] Rodriguez, J. ; Roca, E. ; Lema, J.M. ; Bernard, O.: Determination of the adequate minimum model complexity required in anaerobic bioprocesses using experimental data. In: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 83, Nr. 12 (2008), S. 1694–1702

[568] Roediger, H. ; Roedinger, M. ; Kapp, H.: *Anaerobe alkalische Schlammfaulung*. 4. Auflage. R. Oldenbourg, München, 1990

[569] Romli, M. ; Keller, J. ; Lee, P.L. ; Greenfield, P.F.: The influence of pH on the performance of a two-stage anaerobic treatment system: model prediction and validation. In: *Water Science and Technology*, Vol. 30, Nr. 8 (1994), S. 35–44

[570] Romli, M. ; Keller, J. ; Lee, P.L. ; Greenfield, P.F.: Model prediction and verification of a two-stage high-rate anaerobic wastewater treatment system subjected to shock loads. In: *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 73, Nr. 2 (1995), S. 151–154

[571] Rose, C.S. ; Pirt, S.J.: Conversion of glucose to fatty acids and methane: roles of two mycoplasmal agents. In: *Journal of Bacteriology*, Vol. 147, Nr. 1 (1981), S. 248–254

[572] Rosen, C. ; Jeppsson, U.: *Aspects on ADM1 Implementation within the BSM2 Framework*. Lund University, Lund, 2006

[573] Rosen, C. ; Vrecko, D. ; Gernaey, K.V. ; Pons, M.N ; Jeppsson, U.: Implementing ADM1 for plant-wide benchmark simulations in Matlab/Simulink. In: *Water Science and Technology*, Vol. 54, Nr. 4 (2006), S. 11–19

[574] Roth, U. (Hrsg.) ; Wulf, S. (Hrsg.): *Gasausbeuten in landwirtschaftlichen Biogasanlagen*. Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL), Darmstadt, 2010

[575] Rousseau, P. ; Steyer, J.P. ; Volcke, E. ; Béline, N. Bernet F.: Combined anaerobic digestion and biological nitrogen removal for piggery wastewater treatment: a modelling approach. In: *Water Science and Technology*, Vol. 58, Nr. 1 (2008), S. 133–141

[576] Rozzi, A.: Modelling and control of anaerobic digestion process. In: *Transactions of the Institue of Measurment and Control*, Vol. 6, Nr. 3 (1984), S. 153–159

[577] Rozzi, A. ; Merlini, S. ; Passino, R.: Development of a four population model of the anaerobic degradation of carbohydrates. In: *Environmental Technology Letters*, Vol. 6, Nr. 12 (1985), S. 610–619

[578] Röske, I. ; Uhlmann, D.: *Biologie der Wasser- und Abwasserbehandlung*. UTB Ulmer, Stuttgart, 2005

[579] Rubia, M.A. de l. ; Perez, M. ; Romero, L.I. ; Sales, D.: Anaerobic Mesophilic and Thermophilic Municipal Sludge. In: *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, Vol. 16, Nr. 3 (2002), S. 119–124

[580] Ruel, S.M. ; Comeau, Y. ; Ginestet, P. ; Heduit, A.: Modeling acidogenic and sulfate-reducing processes for the determination of fermentable fractions in wastewater. In: *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 80, Nr. 5 (2002), S. 525–536

[581] Ruile, S. ; Schmitz, S. ; Mönch-Tegeder, M. ; Oechsner, H.: Degradation efficiency of agricultural biogas plants - A full-scale study. In: *Bioresource Technology*, Vol. 178 (2015), S. 341–349

[582] Russell, D.L.: *Practical Wastewater Treatment*. Wiley, New York, 2006

[583] Ruzicka, M.: An extension of the Mosey model. In: *Water Research*, Vol. 30, Nr. 10 (1996), S. 2440–2446

[584] Ryhiner, G.: *Regelung und adaptive On-Line Optimierung von ein- und zweistufigen anaeroben Fliessbett-Reaktoren*, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Dissertation, 1990

[585] Ryhiner, G.B. ; Heinzle, E. ; Dunn, I.J.: Modeling and simulation of anaerobic wastewater treatment and its application to control design: Case whey. In: *Biotechnology Progress*, Vol. 9, Nr. 3 (1993), S. 332–343

[586] Sahm, H.: Biologie der Methanbildung. In: *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 53, Nr. 11 (1981), S. 854–863

[587] Sales-Cruz, M. ; Gani, R.: Aspects of modelling and model identification for bioprocesses through a computer-aided modelling system. In: *Computer Aided Chemical Engineering*, Vol. 18 (2004), S. 1123–1128

[588] Salminen, E. ; Rintala, J. ; Lokshina, L.Y. ; Vavilin, V.A.: Anaerobic batch degradation of solid poultry slaughterhouse waste. In: *Water Science and Technology*, Vol. 41, Nr. 3 (2000), S. 33–41

[589] Saltelli, A. ; Ratto, M. ; Andres, T. ; Campolongo, F. ; Cariboni, J. ; Gatelli, D. ; Saisana, M. ; Tarantola, S.: *Global Sensitivity Analysis: The Primer*. Wiley, New York, 2008

[590] Saltelli, A. ; Ratto, M. ; Tarantola, S. ; Campolongo, F.: Sensitivity Analysis for Chemical Models. In: *Chemical Reviews*, Vol. 105, Nr. 7 (2005), S. 2811–2827

[591] Saltelli, A. ; Tarantola, S. ; Campolongo, F. ; Ratto, M.: *Sensitivity Analysis in Practice: A Guide to Assessing Scientific Models*. Wiley, New York, 2004

[592] Sander, R.: *Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry*. `http://www.henrys-law.org/henry-3.0.pdf`. Version: 2014 Mai

[593] Sanders, W.T.M.: *Anaerobic hydrolysis during digestion of complex substrates*, Wageningen University, Dissertation, 2001

[594] Sanders, W.T.M. ; Geerink, M. ; Zeeman, G. ; Lettinga, G.: Anaerobic hydrolysis kinetics of particulate substrates. In: *Water Science and Technology*, Vol. 41, Nr. 3 (2000), S. 17–24

[595] Schattauer, A. ; Abdoun, E. ; Weiland, P. ; Plöchl, M. ; Heiermann, M.: Abundance of trace elements in demonstration biogas plants. In: *Biosystems Engineering*, Vol. 108, Nr. 1, January 2011 (2011), S. 57–65

[596] Schauer, N.L. ; Ferry, J.G.: Metabolism of Formate in Methanobacterium formicicum. In: *Journal of Bacteriology*, Vol. 142, Nr. 3 (1980), S. 800–807

[597] Schüch, A. ; Daniel-Gromke, J. ; Liebetrau, J. ; Nelles, M.: Stand und Perspektiven der Abfall- und Reststoffvergärung in Deutschland. In: *Biogas Journal*, Vol. 2 (2014), S. 34–38

[598] Scheftelowitz, M. ; Daniel-Gromke, J. ; Rensberg, N. ; Denysenko, V. ; Hillebrand, K. ; Naumann, N. ; Ziegler, D. ; Witt, J. ; Beil, M. ; Bey, W.: *Stromerzeugung aus Biomasse (Vorhaben IIa Biomasse)*. Deutsches Biomasseforschungszentrum (DBFZ), Leipzig, 2014

[599] Scheftelowitz, M. ; Rensberg, N. ; Denysenko, V. ; Daniel-Gromke, J. ; Stinner, W. ; Naumann, K. Hillebrand N. ; Peetz, D. ; Hennig, C. ; Thrän, D. ; Beil, M. ; Kasten, J. ; Vogel, L.: *Stromerzeugung aus Biomasse (Vorhaben IIa Biomasse)*. Deutsches Biomasseforschungszentrum (DBFZ), Leipzig, 2015

[600] Schenkendorf, R.: *Optimal Experimental Design for Parameter Identification and Model Selection*, Universität Magdeburg, Dissertation, 2014

[601] Scherer, P.: Biologische Grundlagen. In: *Mechanische und biologische Verfahren der Abfallbehandlung*. Ernst, Berlin, 2002

[602] Scherer, P.: Wirkungsweise von Spurenelementen in der Biogasversorgungskette. In: *Fachtagung - Spurenelemente in Biogasanlagen: Wirkungsweise, Versorgungswege, Handlungsempfehlungen*. Göttingen, 2011

[603] Scherer, P. ; Krakat, N. ; Satke, K. ; Westphal, A. ; Neumann, L. ; Schmidt, O. ; Demirel, B. ; Scharfenberg, N. ; Rösner, C. ; Unbehauen, M.: Neue mikrobiologische Erkenntnisse bei der Vergärung von Rübensilagen unter kontrollierten, Fuzzy geregelten Reaktorbedingungen ergeben Konsequenzen bei der Prozessführung. In: *Wieviel Biogas steckt in Pflanzen? Abschluss-Symposium des Biogas Crops Network (BCN)*. Potsdam, 2009, S. 79–95

[604] Scherer, P. ; Krakat, N. ; Westphal, A. ; Satke, K. ; Neumann, L.: Systematic analysis of biogas plants by microbiological and genetic methods: Comparison hyper-thermophilic (60°C) with thermophilic (55°C). In: *Interantionale Wissenschaftstagung Biogas Science 2009*. Stuttgart, 2009, S. 283–301

[605] Scherer, P. ; Neumann ; Demirel ; Schmidt, O. ; Unbehauen, M.: Long term fermentation studies about the nutritional requirements for biogasification of fodder beet silage as mono-substrate. In: *Biomass and Bioenergy*, Vol. 33, Nr. 5 (2009), S. 873–881

[606] Scherer, P. ; Sahm, H.: Influence of sulphur-containing compounds on the growth of Methanosarcina barkeri in a defined medium. In: *European journal of applied microbiology and biotechnology*, Vol. 12, Nr. 1 (1981), S. 28–35

[607] Schieder, D. ; Gronauer, A. ; Lebuhn, M. ; Bayer, K. ; Beck, J. ; Hiepp, G. ; Binder, S.: *Prozessmodell Biogas*. Arbeitsgemeinschaft Landechnik und landwirtschaftliches Bauwesen in Bayern, Freising, 2010

[608] Schink, B.: Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation. In: *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, Vol. 61, Nr. 2 (1997), S. 262–280

[609] Schlattmann, M.: *Weiterentwicklung des Anaerobic Digestion Model (ADM1) zur Anwendung auf landwirtschaftliche Substrate*, Technische Universität München, Dissertation, 2011

[610] Schlüter, A. ; Bekel, T. ; Diaz, N.N. ; Dondrup, M. ; Eichenlaub, R. ; Gartemann, K.H. ; Krause, I. Krahn L. ; Krömeke, H. ; Kruse, O. ; Mussgnug, J.H. ; Neuweger, H. ; Niehaus, K. ; Pühler, A. ; Runte, K.J. ; Szczepanowski, R. ; Tauch, A. ; Tilker, A. ; Viehöver, P. ; Goesmann, A.: The metagenome of a biogas-producing microbial community of a production-scale biogas plant fermenter analysed by the 454-pyrosequencing technology. In: *Journal of Biotechnology*, Vol. 136 (2008), S. 77–90

[611] Schmidt, T. ; Pröter, J. ; Scholwin, F. ; Nelles, M.: Anaerobic digestion of grain stillage at high organic loading rates in three different reactor systems. In: *Biomass and Bioenergy*, Vol. 55 (2013), S. 285–290

[612] Schön, M.: *Numerical modelling of anaerobic digestion processes in agricultural biogas plants*, Universität Innsbruck, Dissertation, 2009

[613] Schön, M.A. ; Sperl, D. ; Gadermaier, M. ; Goberna, M. ; Franke-Whittle, I. ; Insam, H. ; Ablinger, J. ; Wett, B.: Population dynamics at digester overload conditions. In: *Bioresource Technology*, Vol. 100, Nr. 23 (2009), S. 5648–5655

[614] Schönheit, P.: Grundlagen des Kohlehydratabbaus in Mikroorganismen. In: Antranikian, G. (Hrsg.): *Angewandte Mikrobiologie*. Springer, Berlin, 2006, S. 24–72

[615] Schönheit, P. ; Kristjansson, J.K. ; Thauer, R.K.: Kinetic mechanism for the ability of sulfate reducers to out-compete methanogens for acetate. In: *Archives of Microbiology*, Vol. 132, Nr. 3 (1982), S. 285–288

[616] Schnürer, A. ; Zellner, G. ; Svensson, B.H.: Mesophilic syntrophic acetate oxidation during methane formation in biogas reactors. In: *FEMS Microbiology Ecology 29*, Vol. 29 (1999), S. 249–261

[617] Schönwiese, C.D.: *Klimatologie*. UTB Ulmer, Stuttgart, 2013

[618] Scholwin, F. ; Liebetrau, J. ; Edelmann, W.: Biogaserzeugung und -nutzung. In: Kaltschmitt, M. (Hrsg.) ; Hartmann, H. (Hrsg.) ; Hofbauer, H. (Hrsg.): *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*. 2. Auflage. Springer, Berlin, 2009, S. 851–874

[619] Schubert, S.: *Biochemie*. UTB Ulmer, Stuttgart, 2008

[620] Schulze, P.: *Beschreibende Statistik*. 6. Auflage. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, 2007

[621] Schumacher, B. ; J. Liebetrau, J. ; Wedwitschka, H.: A Concept of a Comparative Energetic and Economic Assessment of Pre-Treatment Technologies for Substrates. In: *BioGasWorld - International Anaerobic Digestion Symposium*. Berlin, 2013, S. 160–167

[622] Scott, R.I. ; Williams, T.N. ; Whitmore, T.N. ; Lloyd, D.: Direct measurement of methanogenesis in anaerobic digestors by membrane inlet mass spectrometry. In: *European journal of applied microbiology and biotechnology*, Vol. 18, Nr. 4 (1983), S. 236–241

[623] Sekiguchi, Y. ; Kamagata, Y. ; Syutsubo, K. ; Ohashi, A. ; Harada, H. ; Nakamura, K.: Phylogenetic diversity of mesophilic and thermophilic granular sludges determined by 16s rRNA gene analysis. In: *Microbiology*, Vol. 144 (1998), S. 2655–2665

[624] Senner, J. ; Tali, E. ; Burmeister, F.: Konditionierung von aufbereiteten Biogasen zur Einspeisung ins Erdgasnetz. In: Graf, F. (Hrsg.) ; Bajohr, S. (Hrsg.): *Biogas: Erzeugung, Aufbereitung, Einspeisung.*. 2. Auflage. Oldenbourg Industrieverlag, München, 2013, S. 231–268

[625] Seyfried, C.-F. ; Bode, H.: Anaeroben Verfahren zur Behandlung von Industrieabwässern - Arbeitsbericht des ATV-Fachausschusses. In: *Korrespondenz Abwasser*, Nr. 10 (1990), S. 1247–1251

[626] Shea, T.G. ; Pretorius, W.A. ; Cole, R.D. ; Pearson, E.A.: Kinetics of hydrogen assimilation in the methane fermentation. In: *Water Research*, Vol. 2, Nr. 12 (1968), S. 833–848

[627] Sherwood, S.C. ; Bony, S. ; Dufresne, J.L.: Spread in model climate sensitivity traced to atmospheric convective mixing. In: *Nature*, Vol. 505, Nr. 7481 (2014), S. 37–42

[628] Shimada, T. ; Morgenroth, E. ; Tandukar, M. ; Pavlostathis, S. G. ; Smith, A. ; Raskin, L. ; Kilian, R.E.: Syntrophic acetate oxidation in two-phase (acid-methane) anaerobic digesters. In: *Water Science and Technology*, Vol. 64, Nr. 9 (2011), S. 1812–1820

[629] Shimizu, T. ; Kudo, K. ; Nasu, Y.: Anaerobic waste-activated sludge digestion - A bioconversion mechanism and kinetic model. In: *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 41, Nr. 11 (1993), S. 1082–1091

[630] Siegrist, H. ; Renggli, D. ; Gujer, W.: Mathematical Modelling of Anaerobic Mesophilic Sewage Sludge Treatment. In: *Water Science and Technology*, Vol. 27, Nr. 2 (1993), S. 25–36

[631] Siegrist, H. ; Vogt, D. ; Garcia-Heras, J.L. ; Gujer, W.: Mathematical model for meso- and thermophilic anaerobic sewage sludge digestion. In: *Environmental Science and Technology*, Vol. 36, Nr. 5 (2002), S. 1113–1123

[632] Simeonov, I.: Mathematical modeling and parameters estimation of anaerobic fermentation processes. In: *Bioprocess Engineering*, Vol. 2, Nr. 4 (1999), S. 377–381

[633] Simeonov, I. ; Momchev, V. ; Grancharov, D.: Dynamic modeling of mesophilic anaerobic digestion of animal waste. In: *Water Research*, Vol. 30, Nr. 5 (1996), S. 1087–1094

[634] Singh, R. ; Jain, M.K. ; Tauro, P.: Rate of anaerobic digestion of cattle waste. In: *Agricultural Wastes*, Vol. 4, Nr. 4 (1982), S. 267–272

[635] Skiadas, I.V. ; Gavala, H.N. ; Lyberatos, G.: Modelling of the Periodic Anaerobic Baffled Reactor (PABR) based on the retaining factor concept. In: *Water Research*, Vol. 34, Nr. 15 (2000), S. 3725–3736

[636] Smith, M.R. ; Mah, R.A.: Acetate as Sole Carbon and Energy Source for Growth of Methanosarcina Strain 227. In: *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 39, Nr. 5 (1980), S. 993–999

[637] Smith, P.H. ; Bordeaux, F.M. ; Goto, M. ; Shiralipour, A. ; Wilke, A. ; Andrews, J.F. ; Ide, S. ; Barnett, M.W.: Biological Production of Methane from Biomass. In: Smith, W.H. (Hrsg.) ; Frank, J.R. (Hrsg.): *Methane from Biomass: A Systems Approach*. Elsevier, London, 1988, S. 291–334

[638] Smith, P.H. ; Mah, R.A.: Kinetics of Acetate Metabolism During Sludge Digestion. In: *Applied Microbiology*, Vol. 14, Nr. 3 (1966), S. 368–371

[639] Sánchez, E. ; Borja, R. ; Weiland, P. ; Travieso, L. ; Martín, A.: Effect of temperature and pH on the kinetics of methane production, organic nitrogen and phosphorus removal in the batch anaerobic digestion process of cattle manure. In: *Bioprocess Engineering*, Vol. 22 (2000), S. 247–252

[640] Sánchez, E. ; Borja, R. ; Weiland, P. ; Travieso, L. ; Martín, A.: Effect of substrate concentration and temperature on the anaerobic digestion of piggery waste in a tropical climate. In: *Process Biochemistry*, Vol. 37 (2001), S. 483–489

[641] Sobol, I.M.: Distribution of points in a cube and approximate evaluation of integrals. In: *USSR Computational Mathematics and Mathematical Physics*, Vol. 7, Nr. 4 (1967), S. 86–112

[642] Sobol, I.M.: Sensitivity analysis for non-linear athematical models. In: *Mathematical Modeling and Computational Experiment*, Vol. 1, Nr. 4 (1993), S. 407–414

[643] Soest, P.J. V. ; Robertson, J.B. ; Lewis, B.A.: Methods for Dietary Fiber, Neutral Detergent Fiber, and Nonstarch Polysaccharides in Relation to Animal Nutrition. In: *Journal of Dairy Science*, Vol. 74, Nr. 10 (1991), S. 3583–3597

[644] Soliva, C.R. ; Meile, L. ; Hindrichsen, I.K. ; Kreuzer, M. ; Machmüller, A.: Myristic acid supports the immediate inhibitory effect of lauric acid on ruminal methanogens and methane release. In: *Anaerobe*, Vol. 10, Nr. 5 (2004), S. 269–276

[645] Solon, K. ; Flores-Alsina, X. ; Gernaey, K.V. ; Jeppsson, U.: Effects of influent fractionation, kinetics, stoichiometry and mass transfer on CH4, H2 and CO2 production for (plant-wide) modeling of anaerobic digesters. In: *Water Science and Technology*, Vol. 71, Nr. 6 (2015), S. 870–877

[646] Soubes, M. ; Muxi, L. ; Fernandez, A. ; Tarlera, S. ; Queirolo, M.: Inhibition of methanogenesis from acetate by Cr+3 and ammonia. In: *Biotechnology Letters*, Vol. 16, Nr. 2 (1994), S. 195–200

[647] Souidi, K.: *Mikrobielle Diversität in Biogasreaktoren*, Humboldt-Universität Berlin, Dissertation, 2008

[648] Speece, R.E.: Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. In: *Environmental Science and Technology*, Vol. 17, Nr. 9 (1983), S. 416A–427A

[649] Speece, R.E.: *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters.* Archae Press, Nashville, 1996

[650] Sprott, G.D. ; Patel, G.B.: Ammonia Toxicity in Pure Cultures of Methanogenic Bacteria. In: *Systematic and Applied Microbiology*, Vol.7 (1986), S. 358–363

[651] Stack, R.J. ; Cotta, M.A.: Effect of 3-Phenylpropanoic Acid on Growth of and Cellulose Utilization by Cellulolytic Ruminal Bacteria. In: *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 52, Nr. 1 (1986), S. 209–210

[652] Stafford, D.A.: The effects of mixing and volatile fatty acid concentrations on anaerobic digester performance. In: *Biomass*, Vol. 2, Nr. 1 (1982), S. 43–55

[653] Stamatelatou, K.: *Optimization of Anaerobic Digestion Systems*, University of Patras, Dissertation, 1999

[654] Stickland, L.H.: Studies in the metabolism of the strict anaerobes (genus Clostridium). In: *Biochemical Journal*, Vol. 28, Nr. 5 (1934), S. 1746–1759

[655] Stocker, T.F ; Qin, D. ; Plattner, G.K. ; Tignor, M. ; Allen, S.K. ; Boschung, J. ; Nauels, A. ; Xia, Y. ; Bex, V. ; Midgley, P.M. ; IPCC (Hrsg.): *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.* University Press, Cambridge, 2013

[656] Strik, D.P.B.T.B. ; Domnanovich, A.M. ; Holubar, P.: A pH-based control of ammonia in biogas during anaerobic digestion of artificial pig manure and maize silage. In: *Process Biochemistry*, Vol. 41 (2006), S. 1235–1238

[657] Strik, D.P.B.T.B. ; Domnanovich, A.M. ; Zani, L. ; Braun, R. ; Holubar, P.: Prediction of trace compounds in biogas from anaerobic digestion using the MATLAB Neural Network Toolbox. In: *Environmental Modelling and Software*, Vol. 20, Nr. 6 (2005), S. 803–810

[658] Stumm, W. ; Morgan, J.J.: *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters.* 3. Auflage. Wiley, New York, 1995

[659] Sulaiman, A. ; A.M.Nikbakht ; Tabatabaei, M. ; Khatamifar, M. ; Hassan, M.A.: Modeling anaerobic process for wastewater treatment: new trends and methodologies. In: *2010 International Conference on Biology, Environment and Chemistry.* Hong Kong, China, 2011, S. 32–36

[660] Sung, S. ; Liu, T.: Ammonia inhibition on thermophilic anaerobic digestion. In: *Chemosphere*, Vol. 53, Nr. 1 (2003), S. 43–52

[661] Sutter, R.: *Analyse und Beschreibung der Einflussgrößen auf die Optimierung der Rohbiogasproduktion hinsichtlich der Konstanz von Biogasqualität und -menge*, Universität Rostock, Dissertation, 2012

[662] Switzenbaum, M.S. ; Giraldo-Gomez, E. ; Hickey, R.F.: Monitoring of the anaerobic methane fermentation process. In: *Enzyme and Microbial Technology*, Vol. 12, Nr. 10 (1990), S. 722–730

[663] Tailliez, P. ; Girard, H. ; Longin, R. ; Beguin, P. ; Millet, J.: Cellulose Fermentation by an Asporogenous Mutant and an Ethanol-Tolerant Mutant of Clostridium thermocellum. In: *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 55, Nr. 1 (1989), S. 203–206

[664] Takashima, M. ; Speece, R.E. ; Parkin, G.F.: Mineral requirements for methane fermentation. In: *Critical Reviews in Environmental Control*, Vol. 19, Nr. 5 (1990), S. 465–479

[665] Tartakovsky, B. ; Mu, S.J. ; Zeng, Y. ; Lou, S.J. ; Guiot, S.R. ; Wu, P.: Anaerobic digestion model No. 1-based distributed parameter model of an anaerobic reactor: II. Model validation. In: *Bioresource Technology*, Vol. 99, Nr. 9 (2008), S. 3676–3684

[666] Tay, J.H. ; Zhang, X.: A fast predicting neural fuzzy model for high-rate anaerobic wastewater treatment systems. In: *Water Research*, Vol. 34, Nr. 11 (2000), S. 2849–2860

[667] Taylor, G.T.: The methanogenic bacteria. In: Bull, M.J. (Hrsg.): *Progress in Industrial Microbiology*. Vol. 16. Elsevier, Amsterdam, 1982, S. 231–329

[668] Temudo, M.F. ; Kleerebezem, R. ; Loosdrecht, M.C.M.: Influence of the pH on (open) mixed culture fermentation of glucose: A chemostat study. In: *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 98, Nr. 1 (2007), S. 69–79

[669] Tessier, G.: Croissance des populations bacteriennes et quantite d'aliment disponible. In: *Revue Scientifique Paris*, Vol. 80 (1942), S. 209–216

[670] Thamsiriroj, T. ; Murphy, J.D.: Modelling mono-digestion of grass silage in a 2-stage CSTR anaerobic digester using ADM1. In: *Bioresource Technology*, Vol. 102, Nr. 2 (2011), S. 948–959

[671] Thamsiriroj, T. ; Nizami, A.S. ; Murphy, J.D.: Why does mono-digestion of grass silage fail in long term operation? In: *Applied Energy*, Vol. 95 (2012), S. 64–76

[672] Thauer, R.K. ; Jungermann, K. ; Decker, K.: Energy Conservation in Chemotrophic Anaerobic Bacteria. In: *Bacteriological Reviews*, Vol. 41, Nr. 1 (1977), S. 100–180

[673] Tippe, H.: *Prozessoptimierung und Entwicklung von Regelungsstrategien für die zweistufige thermophile Methanisierung ligno-cellulosehaltiger Feststoffsuspensionen*, Technische Universität Berlin, Dissertation, 1999

[674] Tschui, M.: *Dynamisches Verhalten der mesophilen anaeroben Schlammstabilisierung*, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Dissertation, 1989

[675] Turanyi, T.: Sensitivity Analysis of Complex Kinetic Systems: Tools and Application. In: *Journal of Mathematical Chemistry*, Vol. 5 (1990), S. 203–248

[676] Ueki, A. ; Matsuda, K .. ; Ohtsuki, C.: Sulfate-reduction in the anaerobic digestion of animal waste. In: *Journal of General and Applied Microbiology*, Vol. 32, Nr. 2 (1986), S. 111–123

[677] Valentini, A. ; Garuti, G. ; Rozzi, A. ; Tilche, A.: Anaerobic degradation kinetics of particulate organic matter: a new approach. In: *Water Science and Technology*, Vol. 36, Nr. 6-7 (1997), S. 239–246

[678] Vanrolleghem, P.A. ; Rosen, C. ; Zaher, U. ; Copp, J. ; Benedetti, L. ; Ayesa, E. ; Jeppsson, U.: Continuity-based interfacing of models for wastewater systems described by Petersen matrices. In: *Water Science and Technology*, Vol. 52, Nr. 1-2 (2005), S. 493–500

[679] Varel, V.H. ; Isaacson, H.R. ; Bryant, M.P.: Thermophilic methane production from cattle waste. In: *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 33, Nr. 2 (1977), S. 298–307

[680] Varfolomeyev, S. ; Kalyuzhnyy, S. ; Spivak, S.: Kinetic Regularities of Methane Production by a Methanogenic Association. In: *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 22, Nr. 3 (1989), S. 351–360

[681] Vavilin, V.A. ; Angelidaki, I.: Anaerobic degradation of solid material: importance of initiation centers for methanogenesis, mixing intensity, and 2D distributed model. In: *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 89, Nr. 1 (2005), S. 113–122

[682] Vavilin, V.A. ; Fernandez ; Palatsi ; Flotats, X.: Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview. In: *Waste Management*, Vol. 28, Nr. 6 (2008), S. 939–951

[683] Vavilin, V.A. ; Lokshina, L.Y. ; Jokela, J.P. ; Rintala, J.A: Modeling solid waste decomposition. In: *Bioresource Technology*, Vol. 93, Nr. 1 (2004), S. 69–81

[684] Vavilin, V.A. ; Rytov, S. V. ; Lokshina, L.Y.: A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organinc matter. In: *Bioresource Technology*, Vol. 56, Nr. 2-3 (1996), S. 229–237

[685] Vavilin, V.A. ; Vasiliev, V.B. ; Ponomarev, A.V. ; Rytow, S.V.: Simulation model 'Methane' as a tool for effective biogas production during anaerobic conversion of complex organic matter. In: *Bioresource Technology*, Vol. 48 (1994), S. 1–8

[686] Vavilin, V.A. ; Vasiliev, V.B. ; Rytov, S.V. ; Ponomarev, A.V.: Self-oscillating coexistence of methanogens and sulfate-reducers under hydrogen sulfide inhibition and the pH-regulating effect. In: *Bioresource Technology*, Vol. 49, Nr. 2 (1994), S. 105–119

[687] Veeken, A. ; Hamelers, B.: Effect of temperature on hydrolysis rates of selected biowaste components. In: *Bioresource Technology*, Vol. 69, Nr. 3 (1999), S. 249–254

[688] Veeken, A. ; Kalyuzhnyi, S. ; Scharff, H. ; Hamelers, B.: Effect of pH and VFA on Hydrolysis of Organic Solid Waste. In: *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 126, Nr. 12 (2000), S. 1076–1081

[689] Velsen, A.F.M. van: Adaptation of methanogenic sludge to high ammonia-nitrogen concentrations. In: *Water Research*, Vol. 13, Nr. 10 (1979), S. 995–999

[690] Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten (VDULFA): *Methodenbuch III - Die chemische Untersuchung von Futtermitteln.* 3. Auflage (inkl. 1.-8. Ergänzung). VDLUFA Verlag, Darmstadt, 2012

[691] Verein Deutscher Ingenieure (VDI, Hrsg.): *Richtline 6430 - Vergärung organischer Stoffe: Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche.* Beuth, Berlin, 2016

[692] Vindis, P. ; Murse, B. ; Janzekovic, M. ; Cus, F.: The impact of mesophilic and thermophilic anaerobic digestion on biogas production. In: *Journal of Achievments in Materials and Manufacturing Engineering*, Vol. 36, Nr. 2 (2009), S. 192–198

[693] Vintiloiu, A. ; Boxriker, M. ; Lemmer, A. ; Oechsner, H. ; Jungbluth, T.: Trace Elements in the Biogas Process: Influence of Different Concentrations and Bioavailability. In: *4th International Conference on Sustainable Energy and Environment.* Bangkok, Thailand, 2011

[694] Vintiloiu, A. ; Lemmer, A. ; Oechsner, H. ; Jungbluth, T.: Mineral substances and macronutrients in the anaerobic conversion of biomass: An impact evaluation. In: *Engineering in Life Sciences*, Vol. 12, Nr. 3 (2012), S. 287–294

[695] Viotti, P. ; Genova, P. D. ; Falcioli, F.: Numerical analysis of the anaerobic co-digestion of the organic fraction from municipal solid waste and wastewater: prediction of the possible performances at Olmeto plant in Perugia (Italy). In: *Waste Management and Research*, Vol. 22 (2004), S. 115–128

[696] Visser, A.: *The anaerobic treatment of sulfate containing wastewater*, Wageningen Agricultural University, Dissertation, 1995

[697] Visser, A. ; Beeksma, I. ; Zee, F. van d. ; Stams, A.J.M. ; Lettinga, G.: Anaerobic degradation of volatile fatty acids at different sulphate concentrations. In: *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 40, Nr. 4 (1993), S. 549–556

[698] Visser, A. ; Hulshoff Pol, L.W. ; Lettinga, G.: Competition of methanogenic and sulfidogenic bacteria. In: *Water Science and Technology*, Vol. 33, Nr. 3 (1996), S. 99–110

[699] Voss, E. ; Weichgrebe, D. ; Rosenwinkel, K.H.: FOS/TAC: Herleitung, Methodik, Anwendung und Aussagekraft. In: *Interantionale Wissenschaftstagung Biogas Science 2009.* Stuttgart, 2009, S. 275–282

[700] Wackett, L.P. ; Dodge, A.G. ; Ellis, L.B.M.: Microbial Genomics and the Periodic Table. In: *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 70, Nr. 2 (2004), S. 647–655

[701] Walter, E.: *Identifiability of Parametric Models.* Pergamon Press, Kronberg, 1987

[702] Walter, E. ; Pronzato, L.: *Identification of Parametric Models from experimental Data.* Springer, Berlin, 1997

[703] Walters, F.H. ; Morgan, S.L. ; Parker, L.R. ; Deming, S.N.: *Sequential Simplex Optimization.* CRC Press, Florida, 1991

[704] Wandrey, C. ; Aivasidis, A.: Continuous Anaerobic Digestion with Methanosarcina barkeri. In: *Annals of the New York Academy of Sciences*, Vol. 413, Biochemical Engineering III (1983), S. 489–500

[705] Wang, Q. ; Kuninobu, M. ; Ogawa, H.I. ; Kato, Y.: Degradation of volatile fatty acids in highly effcient anaerobic digestion. In: *Biomass and Bioenergy*, Vol. 16, Nr. 6 (1999), S. 407–416

[706] Watter, H.: *Nachhaltige Energiesysteme: Grundlagen, Systemtechnik und Anwendungsbeispiele aus der Praxis.* Vieweg und Teubner, Wiesbaden, 2009

[707] Weissbach, F.: *Wissenschaftliche Grundlagen der Qualitätsbewertung von Nachwachsenden Rohstoffen für die Biogaserzeugung.* 2007. – unveröffentliche Methodenbeschreibung (persönliche Mitteilung)

[708] Weissbach, F.: Zur Bewertung des Gasbildungspotenzials von nachwachsenden Rohstoffen. In: *Landtechnik*, Vol. 63, Nr. 6 (2008), S. 356–358

[709] Weissbach, F.: Ausnutzungsgrad von Nawaros bei der Biogasgewinnung. In: *Landtechnik*, Vol. 64, Nr. 1 (2009), S. 18–21

[710] Weissbach, F.: Die Bewertung von nachwachsenden Rohstoffen für die Biogasgewinnung. Teil I: Das Gasbildungspotenzial der fermentierbaren Nährstoffe. In: *Pflanzenbauwissenschaften*, Vol. 13, Nr. 2 (2009), S. 72–85

[711] Weissbach, F.: Das Gasbildungspotenzial von frischen und silierten Zuckerrüben bei der Biogasgewinnung. In: *Landtechnik*, Vol. 64, Nr. 6 (2009), S. 394–397

[712] Weissbach, F.: Das Gasbildungspotenzial von Halm- und Körnerfrüchten bei der Biogasgewinnung. In: *Landtechnik*, Vol. 64, Nr. 5 (2009), S. 317–321

[713] Weissbach, F.: Wie viel Biogas liefern Nachwachsende Rohstoffe? In: *Neue Landwirtschaft*, Vol. 11 (2009), S. 107–112

[714] Weissbach, F.: Das Gasbildungspotenzial von Schweinegülle bei der Biogasgewinnung. In: *Landtechnik*, Vol. 66, Nr. 6 (2011), S. 460–464

[715] Weissbach, F.: Das Gasbildungspotenzial von Hühnertrockenkot bei der Biogasgewinnung. In: *Landtechnik*, Vol. 67, Nr. 4 (2012), S. 299–304

[716] Weissbach, F. ; Kuhla, S. ; Prym, R.: Modell und Methode zur Schätzung des energetischen Futterwertes auf der Basis der erweiterten Futtermittelanalyse. In: *VDLUFA-Schriftenreihe*, Nr. 32 (1990), S. 499–504

[717] Weissbach, F. ; Kuhla, S. ; Schmidt, L.: Schätzung der umsetzbaren Energie von Grundfutter mittels einer Cellulase-Methode. In: *Proceedings of the Society of Nutrition Physiology*, Vol. 5 (1996), S. 115

[718] Weissbach, F. ; Kuhla, S. ; Schmidt, L. ; Henkels, A.: Schätzung der Verdaulichkeit und der umsetzbaren Energie von Gras und Grasprodukten. In: *Proceedings of the Society of Nutrition Physiology*, Band 8 (1999), S. 72

[719] Weissbach, F. ; Strubelt, C.: Die Korrektur des Trockensubstanzgehaltes von Maissilagen als Substrat für Biogasanlagen. In: *Landtechnik*, Vol. 63, Nr. 2 (2008), S. 2–4

[720] Weiland, P.: Grundlagen der Methangärung - Biologie und Substrate. In: *Biogas als regenerative Energie - Stand und Perspektiven*, VDI, Düsseldorf, 2001 (VDI Berichte 1620)

[721] Weiland, P.: Wichtige Messdaten für den Prozessablauf und Stand der Technik in der Praxis. In: *Messen, Steuern, Regeln bei der Biogaserzeugung*. FNR, Gülzow, 2008, S. 17–31

[722] Weiland, P.: Biogas production: current state and perspectives. In: *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 85, Nr. 4 (2010), S. 849–860

[723] Weiland, P. ; Gemmeke, B. ; Rieger, C. ; Schröder, J. ; Plogsties, V. ; Kissel, R. ; Bachmaier, H. ; Schumacher, B. ; Vogtherr, J.: *Biogas-Messprogramm II: 61 Biogasanlagen im Vergleich*. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), Gülzow, 2010

[724] Weimer, P.J. ; Zeikus, J.G.: One carbon metabolism in methanogenic bacteria. In: *Archives of Microbiology*, Vol. 119, Nr. 1 (1978), S. 49–57

[725] Weinrich, S. ; Koch, S. ; Benndorf, D. ; Reichl, U. ; Klamt, S. ; Centler, F.: Adding Species to the Mix: Refining Models of Anaerobic Digestion. In: *Posterbeitrag - Conference on Constraint-Based Reconstruction and Analysis (COBRA)*. Heidelberg, 2015

[726] Weinrich, S. ; Nelles, M.: Critical comparison of different model structures for the applied simulation of the anaerobic digestion of agricultural energy crops. In: *Bioresource Technology*, Vol. 178, Nr. 1 (2015), S. 306–312

[727] Weinrich, S. ; Weissbach, F. ; Pröter, J. ; Liebetrau, J. ; Nelles, M.: Massenbilanzierung von Biogasanlagen: Möglichkeiten und Herausforderungen für die Effizienzbewertung von Biogasanlagen. In: *Tagungsband des 8. Rostocker Bioenergieforums*. Rostock, 2014, S. 351–361

[728] Wellinger, A. ; Baserga, U. ; Edelmann, W. ; Egger, K. ; Seiler, B.: *Biogas Handbuch: Grundlagen - Planung - Betrieb landwirtschaftlicher Biogasanlagen*. 2. Auflage. Wirz, Aarau, 1991

[729] Weng, C.N. ; Jeris, J.S.: Biochemical mechanisms in the methane fermentation of glutamic and oleic acids. In: *Water Research*, Vol. 10, Nr. 1 (1976), S. 9–18

[730] Wenzel, W.: *Mikrobiologische Charakterisierung eines Anaerobreaktors zur Behandlung von Rübenmelasse-schlempe*, Technische Universität Berlin, Dissertation, 2002

[731] Wesselak, V. ; Schabbach, T. ; Link, T. ; Fischer, J.: *Regenerative Energietechnik*. Springer, Berlin, 2013

[732] Westerholm, M. ; Dolfing, J. ; Sherry, A. ; Gray, N.D. ; Head, I.M. ; Schnürer, A.: Quantification of syntrophic acetate-oxidizing microbial communities in biogas processes. In: *Environmental Microbiology Reports*, Vol. 3, Nr. 4 (2011), S. 500–505

[733] Wett, B. ; Schoen, M. ; Phothilangka, P. ; Wackerle, F. ; Insam, H.: Model-based design of an agricultural biogas plant: application of anaerobic digestion model no.1 for an improved four chamber scheme. In: *Water Science and Technology*, Vol. 55, Nr. 10 (2007), S. 21–28

[734] Whitman, W.B. ; Brown, T.L. ; Boone, D.R.: The Methanogenic Bacteria. In: Dworkin, M. (Hrsg.) ; Falkow, S. (Hrsg.): *The Prokaryotes Vol. 3*. 3. Auflage. Springer, New York, 2006, S. 719–767

[735] Whitman, W.G.: The two-film theory of absorption. In: *Chemical and Metallurgical Engineering*, Vol. 29 (1923), S. 147–154

[736] Wichern, M. ; Gehring, T. ; Fischer, K. ; Andrade, D. ; Lübken, M. ; Koch, K. ; Gronauer, A. ; Horn, H.: Monofermentation of grass silage under mesophilic conditions: Measurements and mathematical modeling with ADM 1. In: *Bioresource Technology*, Vol. 100, Nr. 4 (2009), S. 1675–1681

[737] Wichern, M. ; Lübken, M. ; Koch, K. ; Gehring, T. ; Horn, H.: Eignung des Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM 1) zur Prozesssteuerung landwirtschaftlicher Biogasanlagen. In: *Messen, Steuern, Regeln bei der Biogaserzeugung*. FNR, Gülzow, 2008

[738] Wichern, M. ; Lübken, M. ; Schlattmann, M. ; Gronauer, A. ; Horn, H.: Investigations and mathematical simulation on decentralized anaerobic treatment of agricultural substrate from livestock farming. In: *Water Science and Technology*, Vol. 58, Nr. 1 (2008), S. 67–72

[739] Wiegant, W.M. ; Zeeman, G.: The mechanism of ammonia inhibition in the thermophilic digestion of livestock wastes. In: *Agricultural Wastes*, Vol. 16, Nr. 4 (1986), S. 243–253

[740] Wiese, H.: *Vergleich verschiedener Methoden zur Quantifizierung von Mikroorganismen in Biogasreaktoren im Labormaßstab*, Hochschule Hannover, Bachelorarbeit, 2015

[741] Wiese, J. ; Haeck, M.: Instrumentation, control and automation for full-scale manure-based biogas systems. In: *Water Science and Technology*, Vol. 54, Nr. 9 (2006), S. 1–8

[742] Wiese, J. ; König, R.: From a black-box to a glass-box system: the attempt towards a plant-wide automation concept for full-scale biogas plants. In: *Water Science and Technology*, Vol. 60, Nr. 2 (2009), S. 321–327

[743] Wiese, J. ; Kujawski, O. ; König, R. ; Dickmann, K.: Instrumentation, Control and Automation for Biogas Plants - Three Full-Scale Examples. In: *Proceedings of the 5th international IWA symposium of anaerobic digestion of solid waste and energy crops*. Hammamet, Tunesien, 2008, S. 1–8

[744] Wiesmann, U.: Kinetik und Reaktionstechnik der anaeroben Abwasserreinigung. In: *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 60, Nr. 6 (1988), S. 464–474

[745] Wilson, C.A.: *The Effect of Steady-State Digestion Temperature on the Performance, Stability, and Biosolids Odor Production associated with Thermophilic Anaerobic Digestion*, Virginia Polytechnic Institute and State University, Masterarbeit, 2006

[746] Wilson, C.A. ; Murthy, S.M. ; Fang, Y. ; Novak, J.T.: The effect of temperature on the performance and stability of thermophilic anaerobic digestion. In: *Water Science and Technology*, Vol. 57, Nr. 2 (2008), S. 297–304

[747] Winfrey, M.R. ; Zeikus, J.G.: Effect of sulfate on carbon and electron flow during microbial methanogenesis in freshwater sediments. In: *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 33, Nr. 2 (1977), S. 275–281

[748] Winkin, J.J. ; Dochain, D. ; Ligarius, P.: Dynamical analysis of distributed parameter tubular reactors. In: *Automatica*, Vol. 36, Nr. 3 (2000), S. 349–361

[749] Wirth, R. ; Kovács, E. ; Maróti, G. ; Bagi, Z. ; Rákhely, G. ; Kovács, K.L.: Characterization of a biogas-producing microbial community by short-read next generation DNA sequencing. In: *Biotechnology for Biofuels*, Vol. 5, Nr. 41 (2012)

[750] Wise, D.L. ; Cooney, C.L. ; Augenstein, D.C.: Biomethanation: Anaerobic fermentation of CO2, H2 and CO to methane. In: *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 20, Nr. 8 (1978), S. 1153–1172

[751] Wittmann, C. ; Zeng, A.P. ; Deckwer, W.D.: Growth inhibition by ammonia and use of a pH-controlled feeding strategy for the effective cultivation of Mycobacterium chlorophenolicum. In: *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 44, Nr. 3-4 (1995), S. 519–525

[752] Wolf, C. ; McLoone, S. ; Bongards, M.: Plant optimization using genetic algorithms and particle swarm optimization. In: *Irish Signals and Systems Conference (ISSC)*. Galway, Irland, 2008

[753] Wolfsberger, A.: *Modelling and Control of the Anaerobic Digestion of Energy Crops*, Universität für Bodenkultur Wien, Dissertation, 2008

[754] Wolfsberger, A. ; Beisteiner, S. ; Holubar, P.: Modelling the decomposition of energy crops in anaerobic digestion. In: *14th European Conference and Exhibition: Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*. Paris, Frankreich, 2005

[755] Wolin, M.J.: Interspecies transfer between H2-producing and methaneproducing species. In: Schlegel, H.G. (Hrsg.) ; Gottschalk, G. (Hrsg.) ; Pfenning, N. (Hrsg.): *Symposium on microbial production and utilization of gases*. Göttingen, 1975, S. 141–150

[756] Wood, D.K. ; Tchobanoglous, G.: Trace Elements in Biological Waste Treatment. In: *Journal Water Pollution Control Federation*, Vol. 47, Nr. 7 (1975), S. 1933–1945

[757] Woods, C.E. ; Malina, J.F.: Stage Digestion of Wastewater Sludge. In: *Journal Water Pollution Control Federation*, Vol. 37, Nr. 11 (1965), S. 1495–1505

[758] Yang, S.T. ; Okos, M.R.: Kinetic study and mathematical modeling of methanogenesis of acetate using pure cultures of methanogens. In: *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 30, Nr. 5 (1987), S. 661–667

[759] Yasui, H. ; Goel, R.: Application of Mathematical Models to Anaerobic Digestion Process. In: Fang, H.H.P. (Hrsg.): *Environmental Anaerobic Technology: Applications And New Developments*. Imperial College Press, London, 2010, S. 241–258

[760] Yasui, H. ; Goel, R. ; Li, Y.Y. ; Noike, T.: Modified ADM1 structure for modelling municipal primary sludge hydrolysis. In: *Water Research*, Vol. 42, Nr.1-2 (2008), S. 249–259

[761] Yin, X.: *Zur Identifikation zeitkontinuierlicher nichtlinearer Systeme*, Universität Duisburg Essen, Dissertation, 1994

[762] Yoda, M. ; Kitagawa, M. ; Miyaji, Y.: Long term competition between sulfate-reducing and methane-producing bacteria for acetate in anaerobic biofilm. In: *Water Research*, Vol. 21, Nr. 12 (1987), S. 1547–1556

[763] Yue, Z.B. ; Yu, H.Q. ; Wang, Z.L.: Anaerobic digestion of cattail with rumen culture in the presence of heavy metals. In: *Bioresource Technology*, Vol. 98, Nr. 4 (2007), S. 781–786

[764] Zaher, U. ; Buffiere, P. ; Steyer, J.P. ; Chen, S.: A procedure to estimate proximate analysis of mixed organic wastes. In: *Water Environment Research*, Vol. 81, Nr. 4 (2009), S. 407–415

[765] Zaher, U. ; Grau, P. ; Benedetti, L. ; Ayesa, E. ; Vanrolleghem, P.A.: Transformers for interfacing anaerobic digestion models to pre- and post-treatment processes in a plant-wide modelling context. In: *Environmental Modelling and Software*, Vol. 22, Nr. 1 (2007), S. 40–58

[766] Zamanzadeh, M. ; Parker, W.J. ; Verastegui, Y. ; Neufeld, J.D.: Biokinetics and bacterial communities of propionate oxidizing bacteria in phased anaerobic sludge digestion systems. In: *Water Research*, Vol. 47, Nr. 4 (2013), S. 1558–1569

[767] Zandvoort, M.H. ; Hullebusch, E.D. van ; Fermoso, F.G. ; Lens, P.N.L.: Trace Metals in Anaerobic Granular Sludge Reactors: Bioavailability and Dosing Strategies. In: *Engineering in Life Sciences*, Vol. 6, Nr. 3 (2006), S. 293–301

[768] Zeeman, G. ; Wiegant, W.M. ; Koster-Treffers, M.E. ; Lettinga, G.: The influence of the total-ammonia concentration on the thermophilic digestion of cow manure. In: *Agricultural Wastes*, Vol. 14, Nr. 1 (1985), S. 19–35

[769] Zehnder, A.J.B.: Ecology of methane formation. In: Mitchell, R. (Hrsg.): *Water Pollution Microbiology, Vol. 2*. Wiley, New York, 1978, S. 349–376

[770] Zehnder, A.J.B. ; Huser, B.A. ; Brock, T.D. ; Wuhrmann, K.: Characterization of an acetate-decarboxylating, non-hydrogen-oxidizing methane bacterium. In: *Archives of Microbiology*, Vol. 124, Nr. 1 (1980), S. 1–11

[771] Zehnder, A.J.B. ; Wuhrmann, K.: Physiology of a Methanobacterium strain AZ. In: *Archives of Microbiology*, Vol. 111, Nr. 3 (1977), S. 199–205

[772] Zell, A.: *Simulation neuronaler Netze*. Oldenbourg, München, 2003

[773] Zhang, I. ; Lee, Y.W. ; Jahn, D.: Anaerobic co-digestion of food waste and piggery wastewater: Focusing on the role of trace elements. In: *Bioresource Technology*, Vol. 102, Nr. 8 (2011), S. 5048–5059

[774] Zhang, P. ; Chen, Y. ; Zhou, Q.: Waste activated sludge hydrolysis and short-chain fatty acids accumulation under mesophilic and thermophilic conditions: Effect of pH. In: *Water Research*, Vol. 43, Nr. 15 (2009), S. 3735–3742

[775] Zhou, H. ; Löffler, D. ; Kranert, M.: Model-based predictions of anaerobic digestion of agricultural substrates for biogas production. In: *Bioresource Technology*, Vol. 102, Nr. 23 (2011), S. 10819–10828

[776] Zickefoose, C. ; Hayes, R.B.: *Anaerobic Sludge Digestion: Operations Manual*. US Environmental Protection Agency, Washington, 1976

[777] Ziesing, H.J.: *Energieverbrauch in Deutschland im Jahr 2015*. Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen, Berlin, 2016

[778] Zinder, S.H. ; Koch, M.: Non-aceticlastic methanogenesis from acetate: acetate oxidation by a thermophilic syntrophic coculture. In: *Archives of Microbiology*, Vol. 138, Nr. 3 (1984), S. 263–272

[779] Zinder, S.H. ; Mah, R.A.: Isolation and Characterization of a Thermophilic Strain of Methanosarcina Unable to Use H2-CO2 for Methanogenesis. In: *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 38, Nr. 5 (1979), S. 996–1008

[780] Zitomer, D.H. ; Johnson, C.C. ; Speece, R.E.: Metal Stimulation and Municipal Digester Thermophilic/Mesophilic Activity. In: *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 134, Nr. 1 (2008), S. 42–47

[781] Zölsmann, H. ; Mielke, A. ; Fischer, S. ; Marx, C. ; Effenberger, M.: *Entschwefelung von Biogas in landwirtschaftlichen Biogasanlagen*. Arbeitsgemeinschaft Landechnik und landwirtschaftliches Bauwesen in Bayern, Freising, 2013

[782] Zoetemeyer, R.J. ; Arnoldy, P. ; Cohen, A. ; Boelhouwer, C.: Influence of temperature on the anaerobic acidification of glucose in a mixed culture forming part of a two-stage digestion process. In: *Water Research*, Vol. 16 (1982), S. 313–321

[783] Zoetemeyer, R.J. ; Heuvel, J.C. van d. ; Cohen, A.: pH influence on acidogenic dissimilation of glucose in an anaerobic digestor. In: *Water Research*, Vol. 16, Nr. 3 (1982), S. 303–311

[784] Zoetemeyer, R.J. ; Matthijsen, A.J.C.M. ; Cohen, A. ; Boelhouwer, C.: Product inhibition in the acid forming stage of the anaerobic digestion process. In: *Water Research*, Vol. 16, Nr. 5 (1982), S. 633–639

[785] Zupancic, G.D. ; Ros, M.: Heat and energy requirements in thermophilic anaerobic sludge digestion. In: *Renewable Energy*, Vol. 28 (2003), S. 2255–2267

[786] Zverlov, V.V. ; Hiegl, W. ; Köck, D.E. ; Kellermann, J. ; Schwarz, W.H.: Prevalence and role of hydrolytic bacteria in mesophilic and thermophilic biogas reactors. In: *Interantionale Wissenschaftstagung Biogas Science 2009*. Stuttgart, 2009, S. 267–282

Anhang

A Modellstrukturen

Tabelle A.1a: Bilanzgleichungen und Lösung eines einfachen Reaktionsmodells

Differenzialgleichungen

$$\frac{dX_{ch}}{dt} = D\,(X_{ch,in} - X_{ch}) - X_{ch}\,k_{ch} + f_{ch,x}\,X_{bac}\,k_{dec}$$

$$\frac{dX_{pr}}{dt} = D\,(X_{pr,in} - X_{pr}) - X_{pr}\,k_{pr} + f_{pr,x}\,X_{bac}\,k_{dec}$$

$$\frac{dX_{li}}{dt} = D\,(X_{li,in} - X_{li}) - X_{li}\,k_{li} + f_{li,x}\,X_{bac}\,k_{dec}$$

$$\frac{dX_{bac}}{dt} = D\,(X_{bac,in} - X_{bac}) - X_{bac}\,k_{dec} + Y_{ch}\,X_{ch}\,k_{ch} + Y_{pr}\,X_{pr}\,k_{pr} + Y_{li}\,X_{li}\,k_{li}$$

$$\frac{dV_{ch4}}{dt} = V_{liq}\,(v_{ch4,ch}\,X_{ch}\,k_{ch} + v_{ch4,pr}\,X_{pr}\,k_{pr} + v_{ch4,li}\,X_{li}\,k_{li})$$

$$\frac{dV_{co2}}{dt} = V_{liq}\,(v_{co2,ch}\,X_{ch}\,k_{ch} + v_{co2,pr}\,X_{pr}\,k_{pr} + v_{co2,li}\,X_{li}\,k_{li})$$

$$D = \frac{1}{HRT} = \frac{q_{liq}}{V_{liq}}$$

Implizite Lösung im stationären Prozesszustand | $\frac{dX_i}{dt} = 0$

$$X_{ch} = \frac{D\,X_{ch,in} + f_{ch,x}\,X_{bac}\,k_{dec}}{D + k_{ch}}$$

$$X_{pr} = \frac{D\,X_{pr,in} + f_{pr,x}\,X_{bac}\,k_{dec}}{D + k_{pr}}$$

$$X_{li} = \frac{D\,X_{li,in} + f_{li,x}\,X_{bac}\,k_{dec}}{D + k_{li}}$$

$$X_{bac} = \frac{D\,X_{bac,in} + (Y_{ch}\,X_{ch}\,k_{ch} + Y_{pr}\,X_{pr}\,k_{pr} + Y_{li}\,X_{li}\,k_{li})}{D + k_{dec}}$$

$$\dot{V}_{ch4} = V_{liq}\,(v_{ch4,ch}\,X_{ch}\,k_{ch} + v_{ch4,pr}\,X_{pr}\,k_{pr} + v_{ch4,li}\,X_{li}\,k_{li})$$

$$\dot{V}_{co2} = V_{liq}\,(v_{co2,ch}\,X_{ch}\,k_{ch} + v_{co2,pr}\,X_{pr}\,k_{pr} + v_{co2,li}\,X_{li}\,k_{li})$$

Tabelle A.1b: Bilanzgleichungen und Lösung eines einfachen Reaktionsmodells

Explizite Lösung im stationären Prozesszustand | $\frac{dX_i}{dt} = 0$

$$X_{ch} = a_1 + \frac{b_1(a_1 Y_{ch} k_{ch} + a_2 Y_{pr} k_{pr} + a_3 Y_{li} k_{li})}{D + k_{dec} - b_1 Y_{ch} k_{ch} - b_2 Y_{pr} k_{pr} - b_3 Y_{li} k_{li}}$$

$$X_{pr} = a_2 + \frac{b_2(a_1 Y_{ch} k_{ch} + a_2 Y_{pr} k_{pr} + a_3 Y_{li} k_{li})}{D + k_{dec} - b_1 Y_{ch} k_{ch} - b_2 Y_{pr} k_{pr} - b_3 Y_{li} k_{li}}$$

$$X_{li} = a_3 + \frac{b_3(a_1 Y_{ch} k_{ch} + a_2 Y_{pr} k_{pr} + a_3 Y_{li} k_{li})}{D + k_{dec} - b_1 Y_{ch} k_{ch} - b_2 Y_{pr} k_{pr} - b_3 Y_{li} k_{li}}$$

$$X_{bac} = \frac{a_1 Y_{ch} k_{ch} + a_2 Y_{pr} k_{pr} + a_3 Y_{li} k_{li}}{D + k_{dec} - b_1 Y_{ch} k_{ch} - b_2 Y_{pr} k_{pr} - b_3 Y_{li} k_{li}}$$

$$a_1 = \frac{D X_{ch,in}}{D + k_{ch}} \qquad a_2 = \frac{D X_{pr,in}}{D + k_{pr}} \qquad a_3 = \frac{D X_{li,in}}{D + k_{li}}$$

$$b_1 = \frac{f_{ch,x} k_{dec}}{D + k_{ch}} \qquad b_2 = \frac{f_{pr,x} k_{dec}}{D + k_{pr}} \qquad b_3 = \frac{f_{li,x} k_{dec}}{D + k_{li}}$$

Biogasbildungspotential bei vollständigem Umsatz abgestorbener Mikroorganismen

$$V_{ch4} = (X_{ch,in} + c_1 f_{ch,x}) v_{ch4,ch} + (X_{pr,in} + c_1 f_{pr,x}) v_{ch4,pr} + (X_{li,in} + c_1 f_{li,x}) v_{ch4,li}$$

$$V_{co2} = (X_{ch,in} + c_1 f_{ch,x}) v_{co2,ch} + (X_{pr,in} + c_1 f_{pr,x}) v_{co2,pr} + (X_{li,in} + c_1 f_{li,x}) v_{co2,li}$$

$$c_1 = \frac{X_{ch,in} Y_{ch} + X_{pr,in} Y_{pr} + X_{li,in} Y_{li}}{1 - f_{ch,x} Y_{ch} - f_{pr,x} Y_{pr} - f_{li,x} Y_{li}}$$

Stöchiometrische Ertragskoeffizienten [a]

	ADM1	Angelidaki			ADM1	Angelidaki	
Y_{ch}	0,1372	0,1509	$[g\,g^{-1}]$	$v_{ch4,ch}$	347	340	$[l\,kg^{-1}]$
Y_{pr}	0,1723	0,1241	$[g\,g^{-1}]$	$v_{ch4,pr}$	450	333	$[l\,kg^{-1}]$
Y_{li}	0,2286	0,1857	$[g\,g^{-1}]$	$v_{ch4,li}$	893	920	$[l\,kg^{-1}]$
$f_{ch,x}$	0,19	0,18	$[g\,g^{-1}]$	$v_{co2,ch}$	347	340	$[l\,kg^{-1}]$
$f_{pr,x}$	0,77	0,82	$[g\,g^{-1}]$	$v_{co2,pr}$	405	347	$[l\,kg^{-1}]$
$f_{li,x}$	0,04	0,00	$[g\,g^{-1}]$	$v_{co2,li}$	296	338	$[l\,kg^{-1}]$

[a] Berechnung der stöchiometrischen Modellparameter anhand der vereinfachten Modellstruktur des ADM1 (Tabelle A.13) und des Angelidaki- bzw. Substratmodells (Tabelle A.16)

Tabelle A.2: Spezifische Summenformel nach [293, 238] und charakteristische Eigenschaften der Referenzsubstrate (Komponenten) des ADM1

						Konversionsfaktor [c]				Massenanteil			
Komponente		Summenformel	M [a]	CSB [b]	$\frac{CSB}{M}$	C	H	O	N	C	H	O	N
Kohlenhydrate	X_{ch}	$C_6H_{10}O_5$	162,14	191,99	1,18	0,0313	0,0521	0,0260	0,0000	0,4445	0,0622	0,4934	0,0000
Proteine	X_{pr}	$C_4H_{6,1}O_{1,2}N$	87,40	133,59	1,53	0,0299	0,0457	0,0090	0,0075	0,5497	0,0703	0,2197	0,1603
Lipide	X_{li}	$C_{51}H_{98}O_6$	807,32	2319,91	2,87	0,0220	0,0422	0,0026	0,0000	0,7587	0,1223	0,1189	0,0000
Biomasse	X_{bac}	$C_5H_7O_2N$	113,11	159,99	1,41	0,0313	0,0438	0,0125	0,0063	0,5309	0,0624	0,2829	0,1238
Monosaccharide	S_{su}	$C_6H_{12}O_6$	180,16	191,99	1,07	0,0313	0,0625	0,0313	0,0000	0,4000	0,0671	0,5329	0,0000
Aminosäuren	S_{aa}	$C_4H_{6,1}O_{1,2}N$	87,40	133,59	1,53	0,0299	0,0457	0,0090	0,0075	0,5497	0,0703	0,2197	0,1603
Fettsäuren	S_{fa}	$C_{16}H_{32}O_2$	256,42	735,97	2,87	0,0217	0,0435	0,0027	0,0000	0,7494	0,1258	0,1248	0,0000
Valeriansäure	S_{va}	$C_5H_{10}O_2$	102,13	207,99	2,04	0,0240	0,0481	0,0096	0,0000	0,5880	0,0987	0,3133	0,0000
Valerat	S_{va^-}	$C_5H_9O_2$	101,12	199,99	1,98	0,0250	0,0450	0,0100	0,0000	0,5939	0,0897	0,3164	0,0000
Butansäure	S_{bu}	$C_4H_8O_2$	88,10	159,99	1,82	0,0250	0,0500	0,0125	0,0000	0,5453	0,0915	0,3632	0,0000
Butyrat	S_{bu^-}	$C_4H_7C_2$	87,10	151,99	1,75	0,0263	0,0461	0,0132	0,0000	0,5516	0,0810	0,3674	0,0000
Propionsäure	S_{pro}	$C_3H_6O_2$	74,08	112,00	1,51	0,0268	0,0536	0,0179	0,0000	0,4864	0,0816	0,4320	0,0000
Propionat	S_{pro^-}	$C_2H_5O_2$	73,07	104,00	1,42	0,0288	0,0481	0,0192	0,0000	0,4931	0,0690	0,4379	0,0000
Essigsäure	S_{ac}	$C_2H_4O_2$	60,05	64,00	1,07	0,0313	0,0625	0,0313	0,0000	0,4000	0,0671	0,5329	0,0000
Acetat	S_{ac^-}	$C_2H_3O_2$	59,04	56,00	0,95	0,0357	0,0536	0,0357	0,0000	0,4068	0,0512	0,5419	0,0000
Wasserstoff	S_{h2}	H_2	2,02	16,00	7,94	0,0000	0,1250	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000
Methan	S_{ch4}	CH_4	16,04	64,00	3,99	0,0156	0,0625	0,0000	0,0000	0,7487	0,2513	0,0000	0,0000
Kohlenstoffdioxid	S_{co2}	CO_2	44,01							0,2729	0,0000	0,7271	0,0000
Hydrogencarbonat	S_{hco3^-}	CHO_3	61,02							0,1968	0,0165	0,7866	0,0000
Ammoniak	S_{nh3}	NH_3	17,03							0,0000	0,1775	0,0000	0,8225
Ammonium	S_{nh4^+}	NH_4	18,04							0,0000	0,2235	0,0000	0,7765
Wasser	S_{h2o}	H_2O	18,02							0,0000	0,1119	0,8881	0,0000

[a] Molare Masse der Modellkomponenten in $g\,mol^{-1}$. Berechnet anhand der relativen Atommassen $A_r(C) = 12,0107$, $A_r(H) = 1,0079$, $A_r(O) = 15,9994$ und $A_r(N) = 14,0067$ nach [91].

[b] Theoretischer chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) zur vollständigen Oxidation eines Mols des jeweiligen Modellsubstrats in $g\,O_2$. Berechnet anhand der allgemeinen Reaktionsgleichung $C_aH_bO_cN_d + \nu_1\,O_2 \longrightarrow \nu_2\,CO_2 + \nu_3\,H_2O + \nu_4\,NH_4$ mit $\nu_1 = a + \frac{b-2c-3d}{4}$, $\nu_2 = a$, $\nu_3 = \frac{b-3d}{2}$, $\nu_4 = d$ und $CSB = \nu_1 \cdot M(O_2)$ bzw. $O = 7,9997 \cdot (4a + b - 2c - 3d)$.

[c] Molarer Gehalt der charakteristischen Elemente in Bezug auf den gesamten chemischen Sauerstoffbedarf der einzelnen Modellkomponente in $mol\,g^{-1}\,O_2$ bzw. $mol\,g^{-1}$ CSB. Die Kenngröße entspricht damit den stöchiometrischen Konversionsfaktoren C_i in $mol\,C\,g^{-1}$ CSB oder N_i in $mol\,N\,g^{-1}$ CSB des ADM1, siehe [42, Tabelle 2.2].

Tabelle A.3a: Stöchiometrische Berechnung der Reaktionsgleichungen des ADM1-R1 (Reduktion: Kinetik hydrogenotrophe Methanogenese) [a]

Monosaccharide $\longrightarrow$ Wasserstoff $\longrightarrow$ Methan	
$C_6H_{12}O_6 + 0,3173\,H_2O + 0,12\,NH_3 \longrightarrow 0,12\,C_5H_7O_2N + 0,1404\,C_4H_8O_2 + 0,4166\,C_3H_6O_2 + 1,107\,C_2H_4O_2 + 2,052\,H_2 + 1,3747\,CO_2$	A.1a
$2,052\,H_2 + 0,5438\,CO_2 + 0,0123\,NH_3 \longrightarrow 0,0123\,C_5H_7O_2N + 0,4822\,CH_4 + 1,0629\,H_2O$	A.1b
$C_6H_{12}O_6 + 0,1323\,NH_3 \longrightarrow 0,1323\,C_5H_7O_2N + 0,1404\,C_4H_8O_2 + 0,4166\,C_3H_6O_2 + 1,107\,C_2H_4O_2 + 0,4822\,CH_4 + 0,8309\,CO_2 + 0,7456\,H_2O$	A.1c
Aminosäuren $\longrightarrow$ Wasserstoff $\longrightarrow$ Methan	
$C_4H_{6,1}O_{1,2}N + 2,2240\,H_2O \longrightarrow$ ... ... $0,0668\,C_5H_7O_2N + 0,1359\,C_5H_{10}O_2 + 0,0549\,C_3H_6O_2 + 0,7682\,C_2H_4O_2 + 0,4609\,H_2 + 0,4865\,CO_2 + 0,9332\,NH_3$	A.2a
$0,4609\,H_2 + 0,1221\,CO_2 + 0,0028\,NH_3 \longrightarrow 0,0028\,C_5H_7O_2N + 0,1083\,CH_4 + 0,2388\,H_2O$	A.2b
$C_4H_{6,1}O_{1,2}N + 1,9853\,H_2O \longrightarrow$ ... ... $0,0668\,C_5H_7O_2N + 0,1359\,C_5H_{10}O_2 + 0,1997\,C_4H_8O_2 + 0,0549\,C_3H_6O_2 + 0,7682\,C_2H_4O_2 + 0,1083\,CH_4 + 0,3644\,CO_2 + 0,9304\,NH_3$	A.2c
Langkettige Fettsäuren $\longrightarrow$ Wasserstoff $\longrightarrow$ Methan	
$C_{16}H_{32}O_2 + 0,514\,CO_2 + 12,658\,H_2O + 0,276\,NH_3 \longrightarrow 0,276\,C_5H_7O_2N + 7,567\,C_2H_4O_2 + 12,972\,H_2$	A.3a
$12,972\,H_2 + 3,4376\,CO_2 + 0,0778\,NH_3 \longrightarrow 0,0778\,C_5H_7O_2N + 3,0484\,CH_4 + 6,7195\,H_2O$	A.3b
$C_{16}H_{32}O_2 + 3,9516\,CO_2 + 5,9385\,H_2O + 0,3538\,NH_3 \longrightarrow 0,3538\,C_5H_7O_2N + 7,567\,C_2H_4O_2 + 3,0484\,CH_4$	A.3c
Valeriansäure $\longrightarrow$ Wasserstoff $\longrightarrow$ Methan	
$C_5H_{10}O_2 + 0,1122\,CO_2 + 1,7112\,H_2O + 0,078\,NH_3 \longrightarrow 0,078\,C_5H_7O_2N + 0,9427\,C_3H_6O_2 + 0,9471\,C_2H_4O_2 + 1,833\,H_2$	A.4a
$1,833\,H_2 + 0,4857\,CO_2 + 0,011\,NH_3 \longrightarrow 0,011\,C_5H_7O_2N + 0,4308\,CH_4 + 0,9495\,H_2O$	A.4b
$C_5H_{10}O_2 + 0,5979\,CO_2 + 0,7617\,H_2O + 0,089\,NH_3 \longrightarrow 0,089\,C_5H_7O_2N + 0,9427\,C_3H_6O_2 + 0,9471\,C_2H_4O_2 + 0,4308\,CH_4$	A.4c
Buttersäure $\longrightarrow$ Wasserstoff $\longrightarrow$ Methan	
$C_4H_8O_2 + 0,06\,CO_2 + 1,76\,H_2O + 0,06\,NH_3 \longrightarrow 0,06\,C_5H_7O_2N + 1,88\,C_2H_4O_2 + 1,88\,H_2$	A.5a
$1,88\,H_2 + 0,4982\,CO_2 + 0,0113\,NH_3 \longrightarrow 0,0113\,C_5H_7O_2N + 0,4418\,CH_4 + 1,9738\,H_2O$	A.5b
$C_4H_8O_2 + 0,5582\,CO_2 + 0,7862\,H_2O + 0,0713\,NH_3 \longrightarrow 0,0713\,C_5H_7O_2N + 1,88\,C_2H_4O_2 + 0,4418\,CH_4$	A.5c

[a] Berechnet für feste Biomasseertragskoeffizienten nach Tabelle 2.7 mit $Y_{Su} = 0,12$; $Y_{Aa} = 0,0668$; $Y_{Fa} = 0,276$; $Y_{Va} = 0,078$; $Y_{Bu} = 0,06$; $Y_{Pro} = 0,028$ und $Y_{H_2} = 0,006$ in $mol\,mol^{-1}$.

Tabelle A.3b: Stöchiometrische Berechnung der Reaktionsgleichungen des ADM1-R1 (Reduktion: Kinetik hydrogenotrophe Methanogenese) [a]

Propionsäure ⟶ Wasserstoff ⟶ Methan

$$C_3H_6O_2 + 1,8608\,H_2O + 0,028\,NH_3 \longrightarrow 0,028\,C_5H_7O_2N + 0,9576\,C_2H_4O_2 + 2,8896\,H_2 + 0,9448\,CO_2 \quad \text{A.6a}$$

$$2,8896\,H_2 + 0,7657\,CO_2 + 0,0173\,NH_3 \longrightarrow 0,0173\,C_5H_7O_2N + 0,6791\,CH_4 + 1,4968\,H_2O \quad \text{A.6b}$$

$$C_3H_6O_2 + 0,3640\,H_2O + 0,0453\,NH_3 \longrightarrow 0,0453\,C_5H_7O_2N + 0,9576\,C_2H_4O_2 + 0,6791\,CH_4 + 0,1791\,CO_2 \quad \text{A.6c}$$

[a] Berechnet für feste Biomasseertragskoeffizienten nach Tabelle 2.7 mit $Y_{Su} = 0,12$; $Y_{Aa} = 0,0668$ und $Y_{Fa} = 0,276$ in $mol\,mol^{-1}$.

Tabelle A.4: Stöchiometrische Berechnung der Reaktionsgleichungen des ADM1-R2 (Reduktion: Kinetik Acidogenese) [a]

Kohlenhydrate ⟶ Monosaccharide ⟶ Buttersäure, Propionsäure und Essigsäure

$$C_6H_{10}O_5 + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 \quad \text{A.7a}$$

$$C_6H_{12}O_6 + 0,1323\,NH_3 \longrightarrow 0,1323\,C_5H_7O_2N + 0,1404\,C_4H_8O_2 + 0,4166\,C_3H_6O_2 + 1,107\,C_2H_4O_2 + 0,4822\,CH_4 + 0,8309\,CO_2 + 0,7456\,H_2O \quad \text{A.7b}$$

$$C_6H_{10}O_5 + 0,1323\,NH_3 + 0,2544\,H_2O \longrightarrow 0,1323\,C_5H_7O_2N + 0,1404\,C_4H_8O_2 + 0,4166\,C_3H_6O_2 + 1,107\,C_2H_4O_2 + 0,4822\,CH_4 + 0,8309\,CO_2 \quad \text{A.7c}$$

Proteine ⟶ Aminosäuren ⟶ Valeriansäure, Buttersäure, Propionsäure und Essigsäure

$$C_4H_{6,1}O_{1,2}N + 1,9853\,H_2O \longrightarrow \ldots$$
$$\ldots 0,0668\,C_5H_7O_2N + 0,1359\,C_5H_{10}O_2 + 0,1997\,C_4H_8O_2 + 0,0549\,C_3H_6O_2 + 0,7682\,C_2H_4O_2 + 0,1083\,CH_4 + 0,3644\,CO_2 + 0,9304\,NH_3 \quad \text{A.8}$$

Lipide ⟶ Langkettige Fettsäuren und Monosaccharide ⟶ Buttersäure, Propionsäure und Essigsäure

$$C_{51}H_{98}O_6 + 0,5380\,CO_2 + 2,538\,H_2O \longrightarrow 2,9946\,C_{16}H_{32}O_2N + 0,6042\,C_6H_{12}O_6 \quad \text{A.9a}$$

$$2,9946\,C_{16}H_{32}O_2 + 11,8333\,CO_2 + 17,7832\,H_2O + 1,0596\,NH_3 \longrightarrow 1,0596\,C_5H_7O_2N + 22,6599\,C_2H_4O_2 + 9,1287\,CH_4 \quad \text{A.9b}$$

$$0,6042\,C_6H_{12}O_6 + 0,0799\,NH_3 \longrightarrow 0,0799\,C_5H_7O_2N + 0,0848\,C_4H_8O_2 + 0,2517\,C_3H_6O_2 + 0,6688\,C_2H_4O_2 + 0,2913\,CH_4 + 0,5020\,CO_2 + 0,4505\,H_2O \quad \text{A.9c}$$

$$C_{51}H_{98}O_6 + 11,8693\,CO_2 + 19,8708\,H_2O + 1,1395\,NH_3 \longrightarrow 1,1395\,C_5H_7O_2N + 0,0848\,C_4H_8O_2 + 0,2517\,C_3H_6O_2 + 23,3287\,C_2H_4O_2 + 9,42\,CH_4 \quad \text{A.9d}$$

[a] Berechnet für feste Biomasseertragskoeffizienten nach Tabelle 2.7 mit $Y_{Su} = 0,12$; $Y_{Aa} = 0,0668$; $Y_{Fa} = 0,276$; $Y_{Va} = 0,078$; $Y_{Bu} = 0,06$; $Y_{Pro} = 0,028$ und $Y_{H_2} = 0,006$ in $mol\,mol^{-1}$.

Tabelle A.5: Stöchiometrische Berechnung der Reaktionsgleichungen des ADM1-R3 (Reduktion: Kinetik Acetogenese) [a]

Kohlenhydrate ⟶ Buttersäure und Propionsäure ⟶ Essigsäure

$$C_6H_{10}O_5 + 0,1323\,NH_3 + 0,2544\,H_2O \longrightarrow 0,1323\,C_5H_7O_2N + 0,1404\,C_4H_8O_2 + 0,4166\,C_3H_6O_2 + 1,107\,C_2H_4O_2 + 0,4822\,CH_4 + 0,8309\,CO_2 \quad \text{A.10a}$$

$$0,1404\,C_4H_8O_2 + 0,0784\,CO_2 + 0,1104\,H_2O + 0,01\,NH_3 \longrightarrow 0,01\,C_5H_7O_2N + 0,2640\,C_2H_4O_2 + 0,062\,CH_4 \quad \text{A.10b}$$

$$0,4166\,C_3H_6O_2 + 0,1516\,H_2O + 0,0189\,NH_3 \longrightarrow 0,0189\,C_5H_7O_2N + 0,3989\,C_2H_4O_2 + 0,2829\,CH_4 + 0,0746\,CO_2 \quad \text{A.10c}$$

$$C_6H_{10}O_5 + 0,1612\,NH_3 + 0,5164\,H_2O \longrightarrow 0,1612\,C_5H_7O_2N + 1,7699\,C_2H_4O_2 + 0,8271\,CH_4 + 0,8271\,CO_2 \quad \text{A.10d}$$

Proteine ⟶ [Valeriansäure ⟶ Propionsäure], Buttersäure und Propionsäure ⟶ Essigsäure

$$C_4H_{6,1}O_{1,2}N + 1,9853\,H_2O \longrightarrow \ldots$$
$$\ldots 0,0668\,C_5H_7O_2N + 0,1359\,C_5H_{10}O_2 + 0,1997\,C_4H_8O_2 + 0,0549\,C_3H_6O_2 + 0,7682\,C_2H_4O_2 + 0,1083\,CH_4 + 0,3644\,CO_2 + 0,9304\,NH_3 \quad \text{A.11a}$$

$$0,1359\,C_5H_{10}O_2 + 0,0813\,CO_2 + 0,1035\,H_2O + 0,0121\,NH_3 \longrightarrow 0,0121\,C_5H_7O_2N + 0,1281\,C_3H_6O_2 + 0,1287\,C_2H_4O_2 + 0,0585\,CH_4 \quad \text{A.11b}$$

$$0,1997\,C_4H_8O_2 + 0,1115\,CO_2 + 0,157\,H_2O + 0,0142\,NH_3 \longrightarrow 0,0142\,C_5H_7O_2N + 0,3755\,C_2H_4O_2 + 0,0882\,CH_4 \quad \text{A.11c}$$

$$0,0549\,C_3H_6O_2 + 0,02\,H_2O + 0,0025\,NH_3 \longrightarrow 0,0025\,C_5H_7O_2N + 0,0525\,C_2H_4O_2 + 0,0373\,CH_4 + 0,0098\,CO_2 \quad \text{A.11d}$$

$$0,1281\,C_3H_6O_2 + 0,0466\,H_2O + 0,0058\,NH_3 \longrightarrow 0,0058\,C_5H_7O_2N + 0,1227\,C_2H_4O_2 + 0,087\,CH_4 + 0,0229\,CO_2 \quad \text{A.11e}$$

$$C_4H_{6,1}O_{1,2}N + 2,3124\,H_2O \longrightarrow 0,0668\,C_5H_7O_2N + 1,4476\,C_2H_4O_2 + 0,3794\,CH_4 + 0,2044\,CO_2 + 0,8958\,NH_3 \quad \text{A.11f}$$

Lipide ⟶ Buttersäure und Propionsäure ⟶ Essigsäure

$$C_{51}H_{98}O_6 + 11,8693\,CO_2 + 19,8708\,H_2O + 1,1395\,NH_3 \longrightarrow 1,1395\,C_5H_7O_2N + 0,0848\,C_4H_8O_2 + 0,2517\,C_3H_6O_2 + 23,3287\,C_2H_4O_2 + 9,42\,CH_4 \quad \text{A.12a}$$

$$0,0848\,C_4H_8O_2 + 0,0473\,CO_2 + 0,0667\,H_2O + 0,006\,NH_3 \longrightarrow 0,006\,C_5H_7O_2N + 0,1595\,C_2H_4O_2 + 0,0375\,CH_4 \quad \text{A.12b}$$

$$0,2517\,C_3H_6O_2 + 0,0916\,H_2O + 0,0114\,NH_3 \longrightarrow 0,0114\,C_5H_7O_2N + 0,241\,C_2H_4O_2 + 0,1709\,CH_4 + 0,0451\,CO_2 \quad \text{A.12c}$$

$$C_{51}H_{98}O_6 + 11,8716\,CO_2 + 20,0291\,H_2O + 1,157\,NH_3 \longrightarrow 1,157\,C_5H_7O_2N + 23,7292\,C_2H_4O_2 + 9,6284\,CH_4 \quad \text{A.12d}$$

[a] Berechnet für feste Biomasseertragskoeffizienten nach Tabelle 2.7 mit $Y_{Su} = 0,12$; $Y_{Aa} = 0,0668$; $Y_{Fa} = 0,276$; $Y_{Va} = 0,078$; $Y_{Bu} = 0,06$; $Y_{Pro} = 0,028$ und $Y_{H_2} = 0,006$ in $mol\,mol^{-1}$.

Tabelle A.6: Stöchiometrische Berechnung der Reaktionsgleichungen des ADM1-R4 (Reduktion: Kinetik acetoklastische Methanogenese) [a]

Kohlenhydrate $\longrightarrow$ Essigsäure $\longrightarrow$ Methan	
$C_6H_{10}O_5 + 0,1612\,NH_3 + 0,5164\,H_2O \longrightarrow 0,1612\,C_5H_7O_2N + 1,7699\,C_2H_4O_2 + 0,8271\,CH_4 + 0,8271\,CO_2$	A.13a
$1,7699\,C_2H_4O_2 + 0,0354\,NH_3 \longrightarrow 0,0354\,C_5H_7O_2N + 1,6814\,CH_4 + 1,6814\,CO_2 + 0,1062\,H_2O$	A.13b
$C_6H_{10}O_5 + 0,1966\,NH_3 + 0,4102\,H_2O \longrightarrow 0,1966\,C_5H_7O_2N + 2,5085\,CH_4 + 2,5085\,CO_2$	A.13c
Proteine $\longrightarrow$ Essigsäure $\longrightarrow$ Methan	
$C_4H_{6,1}O_{1,2}N + 2,3124\,H_2O \longrightarrow 0,0668\,C_5H_7O_2N + 1,4476\,C_2H_4O_2 + 0,3794\,CH_4 + 0,2044\,CO_2 + 0,8958\,NH_3$	A.14a
$1,4476\,C_2H_4O_2 + 0,029\,NH_3 \longrightarrow 0,029\,C_5H_7O_2N + 1,3753\,CH_4 + 1,3753\,CO_2 + 0,0869\,H_2O$	A.14b
$C_4H_{6,1}O_{1,2}N + 2,2256\,H_2O \longrightarrow 0,1331\,C_5H_7O_2N + 0,1,7546\,CH_4 + 1,5796\,CO_2 + 0,8669\,NH_3$	A.14c
Lipide $\longrightarrow$ Essigsäure $\longrightarrow$ Methan	
$C_{51}H_{98}O_6 + 11,8716\,CO_2 + 20,0291\,H_2O + 1,157\,NH_3 \longrightarrow 1,157\,C_5H_7O_2N + 23,7292\,C_2H_4O_2 + 9,6284\,CH_4$	A.15a
$23,7292\,C_2H_4O_2 + 0,4746\,NH_3 \longrightarrow 0,4746\,C_5H_7O_2N + 22,5427\,CH_4 + 11,8716\,CO_2 + 1,4237\,H_2O$	A.15b
$C_{51}H_{98}O_6 + 18,6053\,H_2O + 1,63167\,NH_3 \longrightarrow 1,6316\,C_5H_7O_2N + 32,1711\,CH_4 + 10,6711\,CO_2$	A.15c

[a] Berechnet für feste Biomasseertragskoeffizienten nach Tabelle 2.7 mit $Y_{Su} = 0,12$; $Y_{Aa} = 0,0668$; $Y_{Fa} = 0,276$; $Y_{Va} = 0,078$; $Y_{Bu} = 0,06$; $Y_{Pro} = 0,028$ und $Y_{H_2} = 0,006$ in $mol\,mol^{-1}$.

Tabelle A.7a: Modellstruktur des ursprünglichen ADM1 auf CSB-Basis [572]

Komponente i →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
j Prozess ↓	S_{su}	S_{aa}	S_{fa}	S_{va}	S_{bu}	S_{pro}	S_{ac}	S_{h2}	S_{ch4}	S_{IC}	S_{IN}	**Prozessrate ρ_j**
1 Desintegration X_c										$-\sum C_i\,\nu_{i,1}$	N_{xc}-$f_{pr,xc}\,N_{aa}$	$k_{dis}\,X_c$
2 Hydrolyse X_{ch}	1									C_{ch}-C_{su}		$k_{ch}\,X_{ch}$
3 Hydrolyse X_{pr}		1								C_{pr}-C_{aa}		$k_{pr}\,X_{pr}$
4 Hydrolyse X_{li}	1-$f_{fa,li}$		$f_{fa,li}$							$-\sum C_i\,\nu_{i,4}$		$k_{li}\,X_{li}$
5 Acidogenese S_{su}	-1				$(1\text{-}Y_{su})\,f_{bu,su}$	$(1\text{-}Y_{su})\,f_{pro,su}$	$(1\text{-}Y_{su})\,f_{ac,su}$	$(1\text{-}Y_{su})\,f_{h2,su}$		$-\sum C_i\,\nu_{i,5}$	$-Y_{su}\,N_{bac}$	$k_{m,su}\,\frac{S_{su}}{K_{S,su}+S_{su}}\,X_{su}\,I_{su}$
6 Acidogenese S_{aa}		-1		$(1\text{-}Y_{aa})\,f_{va,aa}$	$(1\text{-}Y_{aa})\,f_{bu,aa}$	$(1\text{-}Y_{aa})\,f_{pro,aa}$	$(1\text{-}Y_{aa})\,f_{ac,aa}$	$(1\text{-}Y_{aa})\,f_{h2,aa}$		$-\sum C_i\,\nu_{i,6}$	N_{aa}-$Y_{aa}\,N_{bac}$	$k_{m,aa}\,\frac{S_{aa}}{K_{S,aa}+S_{aa}}\,X_{aa}\,I_{aa}$
7 Acidogenese S_{fa}			-1				$(1\text{-}Y_{fa})\,0,7$	$(1\text{-}Y_{fa})\,0,3$		$-\sum C_i\,\nu_{i,7}$	$-Y_{fa}\,N_{bac}$	$k_{m,fa}\,\frac{S_{fa}}{K_{S,fa}+S_{fa}}\,X_{fa}\,I_{fa}$
8 Acetogenese S_{va}				-1		$(1\text{-}Y_{c4})\,0,54$	$(1\text{-}Y_{c4})\,0,31$	$(1\text{-}Y_{c4})\,0,15$		$-\sum C_i\,\nu_{i,8}$	$-Y_{c4}\,N_{bac}$	$k_{m,c4}\,\frac{S_{va}}{K_{S,c4}+S_{va}}\,\frac{X_{c4}\,S_{va}}{S_{va}+S_{bu}}\,I_{c4}$
9 Acetogenese S_{bu}					-1		$(1\text{-}Y_{c4})\,0,8$	$(1\text{-}Y_{c4})\,0,2$		$-\sum C_i\,\nu_{i,9}$	$-Y_{c4}\,N_{bac}$	$k_{m,c4}\,\frac{S_{bu}}{K_{S,c4}+S_{bu}}\,\frac{X_{c4}\,S_{bu}}{S_{bu}+S_{va}}\,I_{c4}$
10 Acetogenese S_{pro}						-1	$(1\text{-}Y_{pro})\,0,57$	$(1\text{-}Y_{pro})\,0,43$		$-\sum C_i\,\nu_{i,10}$	$-Y_{pro}\,N_{bac}$	$k_{m,pro}\,\frac{S_{pro}}{K_{S,pro}+S_{pro}}\,X_{pro}\,I_{pro}$
11 Methanogenese S_{ac}							-1		$1\text{-}Y_{ac}$	$-\sum C_i\,\nu_{i,11}$	$-Y_{ac}\,N_{bac}$	$k_{m,ac}\,\frac{S_{ac}}{K_{S,ac}+S_{ac}}\,X_{ac}\,I_{ac}$
12 Methanogenese S_{h2}								-1	$1\text{-}Y_{h2}$	$-\sum C_i\,\nu_{i,12}$	$-Y_{h2}\,N_{bac}$	$k_{m,h2}\,\frac{S_{h2}}{K_{S,h2}+S_{h2}}\,X_{h2}\,I_{h2}$
13 Zerfall X_{su}										C_{bac}-C_{xc}	N_{bac}-N_{xc}	$k_{dec}\,X_{su}$
14 Zerfall X_{aa}										C_{bac}-C_{xc}	N_{bac}-N_{xc}	$k_{dec}\,X_{aa}$
15 Zerfall X_{fa}										C_{bac}-C_{xc}	N_{bac}-N_{xc}	$k_{dec}\,X_{fa}$
16 Zerfall X_{c4}										C_{bac}-C_{xc}	N_{bac}-N_{xc}	$k_{dec}\,X_{c4}$
17 Zerfall X_{pro}										C_{bac}-C_{xc}	N_{bac}-N_{xc}	$k_{dec}\,X_{pro}$
18 Zerfall X_{ac}										C_{bac}-C_{xc}	N_{bac}-N_{xc}	$k_{dec}\,X_{ac}$
19 Zerfall X_{h2}										C_{bac}-C_{xc}	N_{bac}-N_{xc}	$k_{dec}\,X_{h2}$

Tabelle A.7b: Modellstruktur des ursprünglichen ADM1 auf CSB-Basis [572]

Komponente i →	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
j Prozess ↓	S_I	X_c	X_{ch}	X_{pr}	X_{li}	X_{su}	X_{aa}	X_{fa}	X_{c4}	X_{pro}	X_{ac}	X_{h2}	X_I	**Prozessrate** ρ_j
1 Desintegration	$f_{sI,xc}$	-1	$f_{ch,xc}$	$f_{pr,xc}$	$f_{li,xc}$								$f_{xI,xc}$	$k_{dis} \cdot X_c$
2 Hydrolyse X_{ch}			-1											$k_{ch} X_{ch}$
3 Hydrolyse X_{pr}				-1										$k_{pr} X_{pr}$
4 Hydrolyse X_{li}					-1									$k_{li} X_{li}$
5 Acidogenese S_{su}						Y_{su}								$k_{m,su} \frac{S_{su}}{K_{S,su} + S_{su}} X_{su} I_{su}$
6 Acidogenese S_{aa}							Y_{aa}							$k_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_{S,aa} + S_{aa}} X_{aa} I_{aa}$
7 Acidogenese S_{fa}								Y_{fa}						$k_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_{S,fa} + S_{fa}} X_{fa} I_{fa}$
8 Acetogenese S_{va}									Y_{c4}					$k_{m,c4} \frac{S_{va}}{K_{S,c4} + S_{va}} \frac{X_{c4} S_{va}}{S_{va} + S_{bu}} I_{c4}$
9 Acetogenese S_{bu}									Y_{c4}					$k_{m,c4} \frac{S_{bu}}{K_{S,c4} + S_{bu}} \frac{X_{c4} S_{bu}}{S_{bu} + S_{va}} I_{c4}$
10 Acetogenese S_{pro}										Y_{pro}				$k_{m,pro} \frac{S_{pro}}{K_{S,pro} + S_{pro}} X_{pro} I_{pro}$
11 Methanogenese S_{ac}											Y_{ac}			$k_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_{S,ac} + S_{ac}} X_{ac} I_{ac}$
12 Methanogenese S_{h2}												Y_{h2}		$k_{m,h2} \frac{S_{h2}}{K_{S,h2} + S_{h2}} X_{h2} I_{h2}$
13 Zerfall X_{su}		1				-1								$k_{dec} X_{su}$
14 Zerfall X_{aa}		1					-1							$k_{dec} X_{aa}$
15 Zerfall X_{fa}		1						-1						$k_{dec} X_{fa}$
16 Zerfall X_{c4}		1							-1					$k_{dec} X_{c4}$
17 Zerfall X_{pro}		1								-1				$k_{dec} X_{pro}$
18 Zerfall X_{ac}		1									-1			$k_{dec} X_{ac}$
19 Zerfall X_{h2}		1										-1		$k_{dec} X_{h2}$

Tabelle A.7c: Modellstruktur des ursprünglichen ADM1 auf CSB-Basis [572]

Komponente i →	8	9	10	...	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	
j Prozess ↓	S_{h2}	S_{ch4}	S_{IC}		S_{an^-}	S_{cat^+}	S_{va^-}	S_{bu^-}	S_{pro^-}	S_{ac^-}	S_{hco3^-}	S_{nh3}	$S_{gas,h2}$	$S_{gas,ch4}$	$S_{gas,co2}$	**Prozessrate ρ_j**
20 Dissoziation S_{va}							-1									$k_{AB,va}\,(S_{va^-}\,(K_{a,va} + S_{H^+}) - K_{a,va}\,S_{va})$
21 Dissoziation S_{bu}								-1								$k_{AB,bu}\,(S_{bu^-}\,(K_{a,bu} + S_{H^+}) - K_{a,bu}\,S_{bu})$
22 Dissoziation S_{pro}									-1							$k_{AB,pro}\,(S_{pro^-}\,(K_{a,pro} + S_{H^+}) - K_{a,pro}\,S_{pro})$
23 Dissoziation S_{ac}										-1						$k_{AB,ac}\,(S_{ac^-}\,(K_{a,ac} + S_{H^+}) - K_{a,ac}\,S_{ac})$
24 Dissoziation S_{IC}											-1					$k_{AB,co2}\,(S_{hco3^-}\,(K_{a,co2} + S_{H^+}) - K_{a,co2}\,S_{IC})$
25 Dissoziation S_{IN}												-1				$k_{AB,IN}\,(S_{nh3}\,(K_{a,IN} + S_{H^+}) - K_{a,IN}\,S_{IN})$
26 Phasenübergang S_{h2}	-1												$\frac{V_{liq}}{V_{gas}}$			$k_{La}\,(S_{h2} - 16\,K_{H,h2}\,p_{h2})$
27 Phasenübergang S_{ch4}		-1												$\frac{V_{liq}}{V_{gas}}$		$k_{La}\,(S_{ch4} - 64\,K_{H,ch4}\,p_{ch4})$
28 Phasenübergang S_{co2}			-1												$\frac{V_{liq}}{V_{gas}}$	$k_{La}\,(S_{co2} - K_{H,co2}\,p_{co2})$

Inhibierung

$I_{su} = I_{aa} = I_{pH,aa}\,I_{IN,lim}$ $\quad I_{fa} = I_{pH,aa}\,I_{IN,lim}\,I_{h2,fa}$ $\quad I_{c4} = I_{pH,aa}\,I_{IN,lim}\,I_{h2,c4}$

$I_{pro} = I_{pH,aa}\,I_{IN,lim}\,I_{h2,pro}$ $\quad I_{ac} = I_{pH,ac}\,I_{IN,lim}\,I_{nh3}$ $\quad I_{h2} = I_{pH,h2}\,I_{IN,lim}$

$$I_{IN,lim} = \frac{S_{IN}}{S_{IN} + K_{S,IN}} \qquad I_{h2,fa} = \frac{K_{I,h2,fa}}{K_{I,h2,fa} + S_{h2}} \qquad I_{h2,c4} = \frac{K_{I,h2,c4}}{K_{I,h2,c4} + S_{h2}}$$

$$I_{h2,pro} = \frac{K_{I,h2,pro}}{K_{I,h2,pro} + S_{h2}} \qquad I_{nh3} = \frac{K_{I,nh3}}{K_{I,nh3} + S_{nh3}}$$

$$I_{pH,aa} = \frac{K_{pH,aa}^{n_{aa}}}{K_{pH,aa}^{n_{aa}} + S_{H^+}^{n_{aa}}} \qquad n_{aa} = \frac{3}{pH_{UL,aa} - pH_{LL,aa}} \qquad K_{pH,aa} = 10^{-\frac{pH_{UL,aa} + pH_{LL,aa}}{2}}$$

$$I_{pH,ac} = \frac{K_{pH,ac}^{n_{ac}}}{K_{pH,ac}^{n_{ac}} + S_{H^+}^{n_{ac}}} \qquad n_{ac} = \frac{3}{pH_{UL,ac} - pH_{LL,ac}} \qquad K_{pH,ac} = 10^{-\frac{pH_{UL,ac} + pH_{LL,ac}}{2}}$$

$$I_{pH,h2} = \frac{K_{pH,h2}^{n_{h2}}}{K_{pH,aa}^{n_{h2}} + S_{H^+}^{n_{h2}}} \qquad n_{h2} = \frac{3}{pH_{UL,h2} - pH_{LL,h2}} \qquad K_{pH,h2} = 10^{-\frac{pH_{UL,h2} + pH_{LL,h2}}{2}}$$

Algebraische Gleichungen

$S_{nh4^+} = S_{IN} - S_{nh3}$ $\quad S_{co2} = S_{IC} - S_{hco3^-}$

$$\phi = S_{cat^+} + S_{nh4^+} - S_{hco3^-} - \frac{S_{ac^-}}{64} + \frac{S_{pro^-}}{112} - \frac{S_{bu^-}}{160} - \frac{S_{va^-}}{208} - S_{an^-}$$

$$S_{H^+} = -\frac{\phi}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\phi^2 + 4\,K_w} \qquad pH = -\log_{10}(S_{H^+})$$

$p_{ch4} = S_{gas,ch4}\,\frac{R\,T}{64}$ $\quad p_{co2} = S_{gas,co2}\,R\,T$

$p_{h2} = S_{gas,h2}\,\frac{R\,T}{16}$ $\quad p_{gas} = p_{ch4} + p_{co2} + p_{h2} + p_{h2o}$

$q_{gas} = k_p\,(p_{gas} - p_{atm})\,\frac{p_{gas}}{p_{atm}}$

Tabelle A.8a: Modellstruktur des massenbasierten ADM1 (variable Stöchiometrie)

Komponente i →	1	2	3	4	5	6	7	
j Prozess ↓	S_{su}	S_{aa}	S_{fa}	S_{va}	S_{bu}	S_{pro}	S_{ac}	**Prozessrate** ρ_j
1 Hydrolyse X_{ch}	1,111							$k_{ch}\,X_{ch}$
2 Hydrolyse X_{pr}		1						$k_{pr}\,X_{pr}$
3 Hydrolyse X_{li}	0,1348		0,9511					$k_{li}\,X_{li}$
4 Acidogenese S_{su}	$-\frac{1}{Y_{su}}$				$\frac{0,0763}{Y_{su}}-0,1013$	$\frac{0,1903}{Y_{su}}-0,2526$	$\frac{0,4100}{Y_{su}}-0,5442$	$\mu_{m,su}\,\frac{S_{su}}{K_{S,su}+S_{su}}\,X_{su}\,I_{su}$
5 Acidogenese S_{aa}		$-\frac{1}{Y_{aa}}$		$\frac{0,1726}{Y_{aa}}-0,1597$	$\frac{0,2189}{Y_{aa}}-0,2025$	$\frac{0,0505}{Y_{aa}}-0,0468$	$\frac{0,5737}{Y_{aa}}-0,5398$	$\mu_{m,aa}\,\frac{S_{aa}}{K_{S,aa}+S_{aa}}\,X_{aa}\,I_{aa}$
6 Acidogenese S_{fa}			$-\frac{1}{Y_{fa}}$				$\frac{1,8852}{Y_{fa}}-0,9291$	$\mu_{m,fa}\,\frac{S_{fa}}{K_{S,fa}+S_{fa}}\,X_{fa}\,I_{fa}$
7 Acetogenese S_{va}				$-\frac{1}{Y_{va}}$		$\frac{0,7274}{Y_{va}}-0,5052$	$\frac{0,5924}{Y_{va}}-0,4114$	$\mu_{m,va}\,\frac{S_{va}}{K_{S,va}+S_{va}}\,\frac{X_{va}\,S_{va}}{S_{va}+S_{bu}}\,I_{va}$
8 Acetogenese S_{bu}					$-\frac{1}{Y_{bu}}$		$\frac{1,3632}{Y_{bu}}-1,0618$	$\mu_{m,bu}\,\frac{S_{bu}}{K_{S,bu}+S_{bu}}\,\frac{X_{bu}\,S_{bu}}{S_{bu}+S_{va}}\,I_{bu}$
9 Acetogenese S_{pro}						$-\frac{1}{Y_{pro}}$	$\frac{0,8086}{Y_{pro}}-0,7565$	$\mu_{m,pro}\,\frac{S_{pro}}{K_{S,pro}+S_{pro}}\,X_{pro}\,I_{pro}$
10 Methanogenese S_{ac}							$-\frac{1}{Y_{ac}}$	$\mu_{m,ac}\,\frac{S_{ac}}{K_{S,ac}+S_{ac}}\,X_{ac}\,I_{ac}$
11 Methanogenese S_{h2}								$\mu_{m,h2}\,\frac{S_{h2}}{K_{S,h2}+S_{h2}}\,X_{h2}\,I_{h2}$
12 Zerfall X_{su}								$k_{dec}\,X_{su}$
13 Zerfall X_{aa}								$k_{dec}\,X_{aa}$
14 Zerfall X_{fa}								$k_{dec}\,X_{fa}$
15 Zerfall X_{va}								$k_{dec}\,X_{va}$
16 Zerfall X_{bu}								$k_{dec}\,X_{bu}$
17 Zerfall X_{pro}								$k_{dec}\,X_{pro}$
18 Zerfall X_{ac}								$k_{dec}\,X_{ac}$
19 Zerfall X_{h2}								$k_{dec}\,X_{h2}$

Tabelle A.8b: Modellstruktur des massenbasierten ADM1 (variable Stöchiometrie)

Komponente i →	8	9	10	11	12	
j Prozess ↓	S_{h2}	S_{ch4}	S_{IC}	S_{IN}	S_{h2o}	**Prozessrate** ρ_j
1 Hydrolyse X_{ch}						$k_{ch}\,X_{ch}$
2 Hydrolyse X_{pr}						$k_{pr}\,X_{pr}$
3 Hydrolyse X_{li}			-0,0293			$k_{li}\,X_{li}$
4 Acidogenese S_{su}	$\frac{0,0255}{Y_{su}} - 0,0339$		$\frac{0,3731}{Y_{su}} - 0,4977$	-0,1506	$-\frac{0,0753}{Y_{su}} + 0,5777$	$\mu_{m,su}\,\frac{S_{su}}{K_{S,su}+S_{su}}\,X_{su}\,I_{su}$
5 Acidogenese S_{aa}	$\frac{0,0116}{Y_{aa}} - 0,0107$		$\frac{0,2739}{Y_{aa}} - 0,3350$	$\frac{0,1949}{Y_{aa}} - 0,1506$	$-\frac{0,4962}{Y_{aa}} + 0,4362$	$\mu_{m,aa}\,\frac{S_{aa}}{K_{S,aa}+S_{aa}}\,X_{aa}\,I_{aa}$
6 Acidogenese S_{fa}	$\frac{0,1085}{Y_{fa}} - 0,0535$		$-\frac{0,0172}{Y_{fa}} - 0,5836$	-0,1506	$-\frac{0,9766}{Y_{fa}} + 0,7167$	$\mu_{m,fa}\,\frac{S_{fa}}{K_{S,fa}+S_{fa}}\,X_{fa}\,I_{fa}$
7 Acetogenese S_{va}	$\frac{0,0385}{Y_{va}} - 0,0267$		$-\frac{0,0102}{Y_{va}} - 0,4419$	-0,1506	$-\frac{0,3481}{Y_{va}} + 0,5358$	$\mu_{m,va}\,\frac{S_{va}}{K_{S,va}+S_{va}}\,\frac{X_{va}\,S_{va}}{S_{va}+S_{bu}}\,I_{va}$
8 Acetogenese S_{bu}	$\frac{0,0458}{Y_{bu}} - 0,0356$		-0,3891	-0,1506	$-\frac{0,4089}{Y_{bu}} + 0,6371$	$\mu_{m,bu}\,\frac{S_{bu}}{K_{S,bu}+S_{bu}}\,\frac{X_{bu}\,S_{bu}}{S_{bu}+S_{va}}\,I_{bu}$
9 Acetogenese S_{pro}	$\frac{0,0819}{Y_{pro}} - 0,0766$		$\frac{0,5971}{Y_{pro}} - 0,8365$	-0,1506	$-\frac{0,4876}{Y_{pro}} + 0,8202$	$\mu_{m,pro}\,\frac{S_{pro}}{K_{S,pro}+S_{pro}}\,X_{pro}\,I_{pro}$
10 Methanogenese S_{ac}		$\frac{0,2671}{Y_{ac}} - 0,3546$	$\frac{0,7329}{Y_{ac}} - 0,9727$	-0,1506	$0,4778$	$\mu_{m,ac}\,\frac{S_{ac}}{K_{S,ac}+S_{ac}}\,X_{ac}\,I_{ac}$
11 Methanogenese S_{h2}	$-\frac{1}{Y_{h2}}$	$\frac{1,9895}{Y_{h2}} - 0,3546$	$-\frac{5,4579}{Y_{h2}} - 0,9727$	-0,1506	$\frac{4,4683}{Y_{h2}} + 0,4778$	$\mu_{m,h2}\,\frac{S_{h2}}{K_{S,h2}+S_{h2}}\,X_{h2}\,I_{h2}$
12 Zerfall X_{su}						$k_{dec}\,X_{su}$
13 Zerfall X_{aa}						$k_{dec}\,X_{aa}$
14 Zerfall X_{fa}						$k_{dec}\,X_{fa}$
15 Zerfall X_{va}						$k_{dec}\,X_{va}$
16 Zerfall X_{bu}						$k_{dec}\,X_{bu}$
17 Zerfall X_{pro}						$k_{dec}\,X_{pro}$
18 Zerfall X_{ac}						$k_{dec}\,X_{ac}$
19 Zerfall X_{h2}						$k_{dec}\,X_{h2}$

Tabelle A.8c: Modellstruktur des massenbasierten ADM1 (variable Stöchiometrie)

Komponente i →	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
j Prozess ↓	X_{ch}	X_{pr}	X_{li}	X_{su}	X_{aa}	X_{fa}	X_{va}	X_{bu}	X_{pro}	X_{ac}	X_{h2}	**Prozessrate** ρ_j
1 Hydrolyse X_{ch}	-1											$k_{ch}\,X_{ch}$
2 Hydrolyse X_{pr}		-1										$k_{pr}\,X_{pr}$
3 Hydrolyse X_{li}			-1									$k_{li}\,X_{li}$
4 Acidogenese S_{su}				1								$\mu_{m,su}\,\frac{S_{su}}{K_{S,su}+S_{su}}\,X_{su}\,I_{su}$
5 Acidogenese S_{aa}					1							$\mu_{m,aa}\,\frac{S_{aa}}{K_{S,aa}+S_{aa}}\,X_{aa}\,I_{aa}$
6 Acidogenese S_{fa}						1						$\mu_{m,fa}\,\frac{S_{fa}}{K_{S,fa}+S_{fa}}\,X_{fa}\,I_{fa}$
7 Acetogenese S_{va}							1					$\mu_{m,va}\,\frac{S_{va}}{K_{S,va}+S_{va}}\,\frac{X_{va}\,S_{va}}{S_{va}+S_{bu}}\,I_{va}$
8 Acetogenese S_{bu}								1				$\mu_{m,bu}\,\frac{S_{bu}}{K_{S,bu}+S_{bu}}\,\frac{X_{bu}\,S_{bu}}{S_{bu}+S_{va}}\,I_{bu}$
9 Acetogenese S_{pro}									1			$\mu_{m,pro}\,\frac{S_{pro}}{K_{S,pro}+S_{pro}}\,X_{pro}\,I_{pro}$
10 Methanogenese S_{ac}										1		$\mu_{m,ac}\,\frac{S_{ac}}{K_{S,ac}+S_{ac}}\,X_{ac}\,I_{ac}$
11 Methanogenese S_{h2}											1	$\mu_{m,h2}\,\frac{S_{h2}}{K_{S,h2}+S_{h2}}\,X_{h2}\,I_{h2}$
12 Zerfall X_{su}	0,19	0,77	0,04	-1								$k_{dec}\,X_{su}$
13 Zerfall X_{aa}	0,19	0,77	0,04		-1							$k_{dec}\,X_{aa}$
14 Zerfall X_{fa}	0,19	0,77	0,04			-1						$k_{dec}\,X_{fa}$
15 Zerfall X_{va}	0,19	0,77	0,04				-1					$k_{dec}\,X_{va}$
16 Zerfall X_{bu}	0,19	0,77	0,04					-1				$k_{dec}\,X_{bu}$
17 Zerfall X_{pro}	0,19	0,77	0,04						-1			$k_{dec}\,X_{pro}$
18 Zerfall X_{ac}	0,19	0,77	0,04							-1		$k_{dec}\,X_{ac}$
19 Zerfall X_{h2}	0,19	0,77	0,04								-1	$k_{dec}\,X_{h2}$

Tabelle A.8d: Modellstruktur des massenbasierten ADM1 (variable Stöchiometrie)

Komponente i → **j Prozess ↓**	8 S_{h2}	9 S_{ch4}	10 S_{IC}	...	24 S_{an^-}	25 S_{cat^+}	26 S_{va^-}	27 S_{bu^-}	28 S_{pro^-}	29 S_{ac^-}	30 S_{hco3^-}	31 S_{nh3}	32 $S_{gas,h2}$	33 $S_{gas,ch4}$	34 $S_{gas,co2}$	**Prozessrate** ρ_j
20 Dissoziation S_{va}							-1									$k_{AB,va}\,(S_{va^-}\,(K_{a,va} + S_{H^+}) - K_{a,va}\,S_{va})$
21 Dissoziation S_{bu}								-1								$k_{AB,bu}\,(S_{bu^-}\,(K_{a,bu} + S_{H^+}) - K_{a,bu}\,S_{bu})$
22 Dissoziation S_{pro}									-1							$k_{AB,pro}\,(S_{pro^-}\,(K_{a,pro} + S_{H^+}) - K_{a,pro}\,S_{pro})$
23 Dissoziation S_{ac}										-1						$k_{AB,ac}\,(S_{ac^-}\,(K_{a,ac} + S_{H^+}) - K_{a,ac}\,S_{ac})$
24 Dissoziation S_{IC}											-1					$k_{AB,co2}\,(S_{hco3^-}\,(K_{a,co2} + S_{H^+}) - K_{a,co2}\,S_{IC})$
25 Dissoziation S_{IN}												-1				$k_{AB,IN}\,(S_{nh3}\,(K_{a,IN} + S_{H^+}) - K_{a,IN}\,S_{IN})$
26 Phasenübergang S_{h2}	-1												$\frac{V_{liq}}{V_{gas}}$			$k_{La}\,(S_{h2} - 2\,K_{H,h2}\,p_{h2})$
27 Phasenübergang S_{ch4}		-1												$\frac{V_{liq}}{V_{gas}}$		$k_{La}\,(S_{ch4} - 16\,K_{H,ch4}\,p_{ch4})$
28 Phasenübergang S_{co2}			-1												$\frac{V_{liq}}{V_{gas}}$	$k_{La}\,(S_{co2} - 44\,K_{H,co2}\,p_{co2})$

Inhibierung

$I_{su} = I_{aa} = I_{pH,aa}\,I_{IN,lim}$ $\quad I_{fa} = I_{pH,aa}\,I_{IN,lim}\,I_{h2,fa}$ $\quad I_{va} = I_{bu} = I_{pH,aa}\,I_{IN,lim}\,I_{h2,c4}$

$I_{pro} = I_{pH,aa}\,I_{IN,lim}\,I_{h2,pro}$ $\quad I_{ac} = I_{pH,ac}\,I_{IN,lim}\,I_{nh3}$ $\quad I_{h2} = I_{pH,h2}\,I_{IN,lim}$

$$I_{IN,lim} = \frac{S_{IN}}{S_{IN} + K_{S,IN}} \qquad I_{h2,fa} = \frac{K_{I,h2,fa}}{K_{I,h2,fa} + S_{h2}} \qquad I_{h2,c4} = \frac{K_{I,h2,c4}}{K_{I,h2,c4} + S_{h2}}$$

$$I_{h2,pro} = \frac{K_{I,h2,pro}}{K_{I,h2,pro} + S_{h2}} \qquad I_{nh3} = \frac{K_{I,nh3}}{K_{I,nh3} + S_{nh3}}$$

$$I_{pH,aa} = \frac{K_{pH,aa}^{n_{aa}}}{K_{pH,aa}^{n_{aa}} + S_{H^+}^{n_{aa}}} \qquad n_{aa} = \frac{3}{pH_{UL,aa} - pH_{LL,aa}} \qquad K_{pH,aa} = 10^{-\frac{pH_{UL,aa} + pH_{LL,aa}}{2}}$$

$$I_{pH,ac} = \frac{K_{pH,ac}^{n_{ac}}}{K_{pH,ac}^{n_{ac}} + S_{H^+}^{n_{ac}}} \qquad n_{ac} = \frac{3}{pH_{UL,ac} - pH_{LL,ac}} \qquad K_{pH,ac} = 10^{-\frac{pH_{UL,ac} + pH_{LL,ac}}{2}}$$

$$I_{pH,h2} = \frac{K_{pH,h2}^{n_{h2}}}{K_{pH,aa}^{n_{h2}} + S_{H^+}^{n_{h2}}} \qquad n_{h2} = \frac{3}{pH_{UL,h2} - pH_{LL,h2}} \qquad K_{pH,h2} = 10^{-\frac{pH_{UL,h2} + pH_{LL,h2}}{2}}$$

Algebraische Gleichungen

$S_{nh4^+} = S_{IN} - S_{nh3}$ $\quad S_{co2} = S_{IC} - S_{hco3^-}$

$$\phi = S_{cat^+} + \frac{S_{nh4^+}}{17} - \frac{S_{hco3^-}}{44} - \frac{S_{ac^-}}{60} + \frac{S_{pro^-}}{74} - \frac{S_{bu^-}}{88} - \frac{S_{va^-}}{102} - S_{an^-}$$

$$S_{H^+} = -\frac{\phi}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\phi^2 + 4\,K_w} \qquad pH = -\log_{10}(S_{H^+})$$

$$p_{ch4} = S_{gas,ch4}\,\frac{R\,T}{16} \qquad p_{co2} = S_{gas,co2}\,\frac{R\,T}{44}$$

$$p_{h2} = S_{gas,h2}\,\frac{R\,T}{2} \qquad p_{gas} = p_{ch4} + p_{co2} + p_{h2} + p_{h2o}$$

$$q_{gas} = k_p\,(p_{gas} - p_{atm})\,\frac{p_{gas}}{p_{atm}}$$

Tabelle A.9a: Modellstruktur des massenbasierten ADM1 (feste Stöchiometrie)

Komponente i →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
j Prozess ↓	S_{su}	S_{aa}	S_{fa}	S_{va}	S_{bu}	S_{pro}	S_{ac}	S_{h2}	S_{ch4}	S_{IC}	S_{IN}	S_{h2o}	**Prozessrate ρ_j**
1 Hydrolyse X_{ch}	1,111											-0,1111	$k_{ch} X_{ch}$
2 Hydrolyse X_{pr}		1											$k_{pr} X_{pr}$
3 Hydrolyse X_{li}	0,1348		0,9511							-0,0293		-0,0566	$k_{li} X_{li}$
4 Acidogenese S_{su}	-13,2724				0,9113	2,2734	4,8975	0,3047		4,4571	-0,1506	-0,4211	$\mu_{m,su} \frac{S_{su}}{K_{S,su} + S_{su}} X_{su} I_{su}$
5 Acidogenese S_{aa}		-11,5665		1,8371	2,3289	0,5380	6,1053	0,1230		2,8335	2,1033	-5,3026	$\mu_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_{S,aa} + S_{aa}} X_{aa} I_{aa}$
6 Acidogenese S_{fa}			-8,2136				14,5554	0,8376		-0,7246	-0,1506	-7,3043	$\mu_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_{S,fa} + S_{fa}} X_{fa} I_{fa}$
7 Acetogenese S_{va}				-11,5757		7,9149	6,4459	0,4188		-0,5594	-0,1506	-3,4940	$\mu_{m,va} \frac{S_{va}}{K_{S,va} + S_{va}} \frac{X_{va} S_{va}}{S_{va} + S_{bu}} I_{va}$
8 Acetogenese S_{bu}					-12,9817		16,6347	0,5584		-0,3891	-0,1506	-4,6718	$\mu_{m,bu} \frac{S_{bu}}{K_{S,bu} + S_{bu}} \frac{X_{bu} S_{bu}}{S_{bu} + S_{va}} I_{bu}$
9 Acetogenese S_{pro}						-23,3892	18,1566	1,8392		13,1283	-0,1506	-10,5843	$\mu_{m,pro} \frac{S_{pro}}{K_{S,pro} + S_{pro}} X_{pro} I_{pro}$
10 Methanogenese S_{ac}							-26,5447		6,7367	18,4808	-0,1506	0,4778	$\mu_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_{S,ac} + S_{ac}} X_{ac} I_{ac}$
11 Methanogenese S_{h2}								-2,9703	5,5548	-17,1839	-0,1506	13,7499	$\mu_{m,h2} \frac{S_{h2}}{K_{S,h2} + S_{h2}} X_{h2} I_{h2}$
12 Zerfall X_{su}													$k_{dec} X_{su}$
13 Zerfall X_{aa}													$k_{dec} X_{aa}$
14 Zerfall X_{fa}													$k_{dec} X_{fa}$
15 Zerfall X_{va}													$k_{dec} X_{va}$
16 Zerfall X_{bu}													$k_{dec} X_{bu}$
17 Zerfall X_{pro}													$k_{dec} X_{pro}$
18 Zerfall X_{ac}													$k_{dec} X_{ac}$
19 Zerfall X_{h2}													$k_{dec} X_{h2}$

Tabelle A.9b: Modellstruktur des massenbasierten ADM1 (feste Stöchiometrie)

Komponente i →	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
j Prozess ↓	X_{ch}	X_{pr}	X_{li}	X_{su}	X_{aa}	X_{fa}	X_{va}	X_{bu}	X_{pro}	X_{ac}	X_{h2}	**Prozessrate** ρ_j
1 Hydrolyse X_{ch}	-1											$k_{ch}\,X_{ch}$
2 Hydrolyse X_{pr}		-1										$k_{pr}\,X_{pr}$
3 Hydrolyse X_{li}			-1									$k_{li}\,X_{li}$
4 Acidogenese S_{su}				1								$\mu_{m,su}\,\frac{S_{su}}{K_{S,su}+S_{su}}\,X_{su}\,I_{su}$
5 Acidogenese S_{aa}					1							$\mu_{m,aa}\,\frac{S_{aa}}{K_{S,aa}+S_{aa}}\,X_{aa}\,I_{aa}$
6 Acidogenese S_{fa}						1						$\mu_{m,fa}\,\frac{S_{fa}}{K_{S,fa}+S_{fa}}\,X_{fa}\,I_{fa}$
7 Acetogenese S_{va}							1					$\mu_{m,va}\,\frac{S_{va}}{K_{S,va}+S_{va}}\,\frac{X_{va}\,S_{va}}{S_{va}+S_{bu}}\,I_{va}$
8 Acetogenese S_{bu}								1				$\mu_{m,bu}\,\frac{S_{bu}}{K_{S,bu}+S_{bu}}\,\frac{X_{bu}\,S_{bu}}{S_{bu}+S_{va}}\,I_{bu}$
9 Acetogenese S_{pro}									1			$\mu_{m,pro}\,\frac{S_{pro}}{K_{S,pro}+S_{pro}}\,X_{pro}\,I_{pro}$
10 Methanogenese S_{ac}										1		$\mu_{m,ac}\,\frac{S_{ac}}{K_{S,ac}+S_{ac}}\,X_{ac}\,I_{ac}$
11 Methanogenese S_{h2}											1	$\mu_{m,h2}\,\frac{S_{h2}}{K_{S,h2}+S_{h2}}\,X_{h2}\,I_{h2}$
12 Zerfall X_{su}	0,19	0,77	0,04	-1								$k_{dec}\,X_{su}$
13 Zerfall X_{aa}	0,19	0,77	0,04		-1							$k_{dec}\,X_{aa}$
14 Zerfall X_{fa}	0,19	0,77	0,04			-1						$k_{dec}\,X_{fa}$
15 Zerfall X_{va}	0,19	0,77	0,04				-1					$k_{dec}\,X_{va}$
16 Zerfall X_{bu}	0,19	0,77	0,04					-1				$k_{dec}\,X_{bu}$
17 Zerfall X_{pro}	0,19	0,77	0,04						-1			$k_{dec}\,X_{pro}$
18 Zerfall X_{ac}	0,19	0,77	0,04							-1		$k_{dec}\,X_{ac}$
19 Zerfall X_{h2}	0,19	0,77	0,04								-1	$k_{dec}\,X_{h2}$

Tabelle A.9c: Modellstruktur des massenbasierten ADM1 (feste Stöchiometrie)

Komponente i →	8	9	10	...	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	
j Prozess ↓	S_{h2}	S_{ch4}	S_{IC}		S_{an^-}	S_{cat^+}	S_{va^-}	S_{bu^-}	S_{pro^-}	S_{ac^-}	S_{hco3^-}	S_{nh3}	$S_{gas,h2}$	$S_{gas,ch4}$	$S_{gas,co2}$	**Prozessrate** ρ_j
20 Dissoziation S_{va}							-1									$k_{AB,va}\,(S_{va^-}\,(K_{a,va} + S_{H^+}) - K_{a,va}\,S_{va})$
21 Dissoziation S_{bu}								-1								$k_{AB,bu}\,(S_{bu^-}\,(K_{a,bu} + S_{H^+}) - K_{a,bu}\,S_{bu})$
22 Dissoziation S_{pro}									-1							$k_{AB,pro}\,(S_{pro^-}\,(K_{a,pro} + S_{H^+}) - K_{a,pro}\,S_{pro})$
23 Dissoziation S_{ac}										-1						$k_{AB,ac}\,(S_{ac^-}\,(K_{a,ac} + S_{H^+}) - K_{a,ac}\,S_{ac})$
24 Dissoziation S_{IC}											-1					$k_{AB,co2}\,(S_{hco3^-}\,(K_{a,co2} + S_{H^+}) - K_{a,co2}\,S_{IC})$
25 Dissoziation S_{IN}												-1				$k_{AB,IN}\,(S_{nh3}\,(K_{a,IN} + S_{H^+}) - K_{a,IN}\,S_{IN})$
26 Phasenübergang S_{h2}	-1												$\frac{V_{liq}}{V_{gas}}$			$k_{La}\,(S_{h2} - 2\,K_{H,h2}\,p_{h2})$
27 Phasenübergang S_{ch4}		-1												$\frac{V_{liq}}{V_{gas}}$		$k_{La}\,(S_{ch4} - 16\,K_{H,ch4}\,p_{ch4})$
28 Phasenübergang S_{co2}			-1												$\frac{V_{liq}}{V_{gas}}$	$k_{La}\,(S_{co2} - 44\,K_{H,co2}\,p_{co2})$

Inhibierung

$I_{su} = I_{aa} = I_{pH,aa}\,I_{IN,lim}$ $\quad I_{fa} = I_{pH,aa}\,I_{IN,lim}\,I_{h2,fa}$ $\quad I_{va} = I_{bu} = I_{pH,aa}\,I_{IN,lim}\,I_{h2,c4}$

$I_{pro} = I_{pH,aa}\,I_{IN,lim}\,I_{h2,pro}$ $\quad I_{ac} = I_{pH,ac}\,I_{IN,lim}\,I_{nh3}$ $\quad I_{h2} = I_{pH,h2}\,I_{IN,lim}$

$$I_{IN,lim} = \frac{S_{IN}}{S_{IN} + K_{S,IN}} \qquad I_{h2,fa} = \frac{K_{I,h2,fa}}{K_{I,h2,fa} + S_{h2}} \qquad I_{h2,c4} = \frac{K_{I,h2,c4}}{K_{I,h2,c4} + S_{h2}}$$

$$I_{h2,pro} = \frac{K_{I,h2,pro}}{K_{I,h2,pro} + S_{h2}} \qquad I_{nh3} = \frac{K_{I,nh3}}{K_{I,nh3} + S_{nh3}}$$

$$I_{pH,aa} = \frac{K_{pH,aa}^{n_{aa}}}{K_{pH,aa}^{n_{aa}} + S_{H^+}^{n_{aa}}} \qquad n_{aa} = \frac{3}{pH_{UL,aa} - pH_{LL,aa}} \qquad K_{pH,aa} = 10^{-\frac{pH_{UL,aa} + pH_{LL,aa}}{2}}$$

$$I_{pH,ac} = \frac{K_{pH,ac}^{n_{ac}}}{K_{pH,ac}^{n_{ac}} + S_{H^+}^{n_{ac}}} \qquad n_{ac} = \frac{3}{pH_{UL,ac} - pH_{LL,ac}} \qquad K_{pH,ac} = 10^{-\frac{pH_{UL,ac} + pH_{LL,ac}}{2}}$$

$$I_{pH,h2} = \frac{K_{pH,h2}^{n_{h2}}}{K_{pH,aa}^{n_{h2}} + S_{H^+}^{n_{h2}}} \qquad n_{h2} = \frac{3}{pH_{UL,h2} - pH_{LL,h2}} \qquad K_{pH,h2} = 10^{-\frac{pH_{UL,h2} + pH_{LL,h2}}{2}}$$

Algebraische Gleichungen

$S_{nh4^+} = S_{IN} - S_{nh3}$ $\quad S_{co2} = S_{IC} - S_{hco3^-}$

$$\phi = S_{cat^+} + \frac{S_{nh4^+}}{17} - \frac{S_{hco3^-}}{44} - \frac{S_{ac^-}}{60} + \frac{S_{pro^-}}{74} - \frac{S_{bu^-}}{88} - \frac{S_{va^-}}{102} - S_{an^-}$$

$$S_{H^+} = -\frac{\phi}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\phi^2 + 4\,K_w} \qquad pH = -\log_{10}(S_{H^+})$$

$p_{ch4} = S_{gas,ch4}\,\frac{R\,T}{16}$ $\quad p_{co2} = S_{gas,co2}\,\frac{R\,T}{44}$

$p_{h2} = S_{gas,h2}\,\frac{R\,T}{2}$ $\quad p_{gas} = p_{ch4} + p_{co2} + p_{h2} + p_{h2o}$

$q_{gas} = k_p\,(p_{gas} - p_{atm})\,\frac{p_{gas}}{p_{atm}}$

Tabelle A.10a: Modellstruktur des massenbasierten ADM1-R1 (Reduktion: Kinetik hydrogenotrophe Methanogenese)

Komponente i →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
j Prozess ↓	S_{su}	S_{aa}	S_{fa}	S_{va}	S_{bu}	S_{pro}	S_{ac}	S_{ch4}	S_{IC}	S_{IN}	S_{h2o}	**Prozessrate** ρ_j
1 Hydrolyse X_{ch}	1,111										-0,1111	$k_{ch}\,X_{ch}$
2 Hydrolyse X_{pr}		1										$k_{pr}\,X_{pr}$
3 Hydrolyse X_{li}	0,1348		0,9511						-0,0293		-0.0566	$k_{li}\,X_{li}$
4 Acidogenese S_{su}	-12,0373				0,8265	2,0619	4,4418	0,5169	2,4433	-0,1506	0,8975	$\mu_{m,su}\,\frac{S_{su}}{K_{S,su}+S_{su}}\,X_{su}\,I_{su}$
5 Acidogenese S_{aa}		-11,1067		1,7640	2,2363	0,5166	5,8626	0,2208	2,0378	2,0137	-4,5451	$\mu_{m,aa}\,\frac{S_{aa}}{K_{S,aa}+S_{aa}}\,X_{aa}\,I_{aa}$
6 Acidogenese S_{fa}			-6,4068				11,3536	1,2219	-4,3451	-0,1506	-2,6730	$\mu_{m,fa}\,\frac{S_{fa}}{K_{S,fa}+S_{fa}}\,X_{fa}\,I_{fa}$
7 Acetogenese S_{va}				-10,1452		6,9368	5,6494	0,6864	-2,6138	-0,1506	-1,3630	$\mu_{m,va}\,\frac{S_{va}}{K_{S,va}+S_{va}}\,\frac{X_{va}\,S_{va}}{S_{va}+S_{bu}}\,I_{va}$
8 Acetogenese S_{bu}					-10,9274		14,0023	0,8790	-3,0468	-0,1506	-1,7566	$\mu_{m,bu}\,\frac{S_{bu}}{K_{S,bu}+S_{bu}}\,\frac{X_{bu}\,S_{bu}}{S_{bu}+S_{va}}\,I_{bu}$
9 Acetogenese S_{pro}						-14,4449	11,2133	2,1242	1,5366	-0,1506	-1,2786	$\mu_{m,pro}\,\frac{S_{pro}}{K_{S,pro}+S_{pro}}\,X_{pro}\,I_{pro}$
10 Methanogenese S_{ac}							-26,5447	6,7367	18,4808	-0,1506	0,4778	$\mu_{m,ac}\,\frac{S_{ac}}{K_{S,ac}+S_{ac}}\,X_{ac}\,I_{ac}$
11 Zerfall X_{su}												$k_{dec}\,X_{su}$
12 Zerfall X_{aa}												$k_{dec}\,X_{aa}$
13 Zerfall X_{fa}												$k_{dec}\,X_{fa}$
14 Zerfall X_{va}												$k_{dec}\,X_{va}$
15 Zerfall X_{bu}												$k_{dec}\,X_{bu}$
16 Zerfall X_{pro}												$k_{dec}\,X_{pro}$
17 Zerfall X_{ac}												$k_{dec}\,X_{ac}$

Tabelle A.10b: Modellstruktur des massenbasierten ADM1-R1 (Reduktion: Kinetik hydrogenotrophe Methanogenese)

Komponente i →	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
j Prozess ↓	X_{ch}	X_{pr}	X_{li}	X_{su}	X_{aa}	X_{fa}	X_{va}	X_{bu}	X_{pro}	X_{ac}	**Prozessrate** ρ_j
1 Hydrolyse X_{ch}	-1										$k_{ch}\, X_{ch}$
2 Hydrolyse X_{pr}		-1									$k_{pr}\, X_{pr}$
3 Hydrolyse X_{li}			-1								$k_{li}\, X_{li}$
4 Acidogenese S_{su}				1							$\mu_{m,su} \frac{S_{su}}{K_{S,su} + S_{su}} X_{su}\, I_{su}$
5 Acidogenese S_{aa}					1						$\mu_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_{S,aa} + S_{aa}} X_{aa}\, I_{aa}$
6 Acidogenese S_{fa}						1					$\mu_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_{S,fa} + S_{fa}} X_{fa}\, I_{fa}$
7 Acetogenese S_{va}							1				$\mu_{m,c4} \frac{S_{va}}{K_{S,va} + S_{va}} \frac{X_{va}\, S_{va}}{S_{va} + S_{bu}} I_{va}$
8 Acetogenese S_{bu}								1			$\mu_{m,c4} \frac{S_{bu}}{K_{S,bu} + S_{bu}} \frac{X_{bu}\, S_{bu}}{S_{bu} + S_{va}} I_{bu}$
9 Acetogenese S_{pro}									1		$\mu_{m,pro} \frac{S_{pro}}{K_{S,pro} + S_{pro}} X_{pro}\, I_{pro}$
10 Methanogenese S_{ac}										1	$\mu_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_{S,ac} + S_{ac}} X_{ac}\, I_{ac}$
11 Zerfall X_{su}	0,19	0,77	0,04	-1							$k_{dec}\, X_{su}$
12 Zerfall X_{aa}	0,19	0,77	0,04		-1						$k_{dec}\, X_{aa}$
13 Zerfall X_{fa}	0,19	0,77	0,04			-1					$k_{dec}\, X_{fa}$
14 Zerfall X_{va}	0,19	0,77	0,04				-1				$k_{dec}\, X_{va}$
15 Zerfall X_{bu}	0,19	0,77	0,04					-1			$k_{dec}\, X_{bu}$
16 Zerfall X_{pro}	0,19	0,77	0,04						-1		$k_{dec}\, X_{pro}$
17 Zerfall X_{ac}	0,19	0,77	0,04							-1	$k_{dec}\, X_{ac}$

Tabelle A.10c: Modellstruktur des masssebasierten ADM1-R1 (Reduktion: Kinetik hydrogenotrophe Methanogenese)

Komponente i →	8	9	...	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	
j Prozess ↓	S_{ch4}	S_{IC}		S_{an^-}	S_{cat^+}	S_{va^-}	S_{bu^-}	S_{pro^-}	S_{ac^-}	S_{hco3^-}	S_{nh3}	$S_{gas,ch4}$	$S_{gas,co2}$	**Prozessrate ρ_j**
18 Dissoziation S_{va}						-1								$k_{AB,va}\,(S_{va^-}\,(K_{a,va} + S_{H^+}) - K_{a,va}\,S_{va})$
19 Dissoziation S_{bu}							-1							$k_{AB,bu}\,(S_{bu^-}\,(K_{a,bu} + S_{H^+}) - K_{a,bu}\,S_{bu})$
20 Dissoziation S_{pro}								-1						$k_{AB,pro}\,(S_{pro^-}\,(K_{a,pro} + S_{H^+}) - K_{a,pro}\,S_{pro})$
21 Dissoziation S_{ac}									-1					$k_{AB,ac}\,(S_{ac^-}\,(K_{a,ac} + S_{H^+}) - K_{a,ac}\,S_{ac})$
22 Dissoziation S_{IC}										-1				$k_{AB,co2}\,(S_{hco3^-}\,(K_{a,co2} + S_{H^+}) - K_{a,co2}\,S_{IC})$
23 Dissoziation S_{IN}											-1			$k_{AB,IN}\,(S_{nh3}\,(K_{a,IN} + S_{H^+}) - K_{a,IN}\,S_{IN})$
24 Phasenübergang S_{ch4}	-1											$\frac{V_{liq}}{V_{gas}}$		$k_{La}\,(S_{ch4} - 16\,K_{H,ch4}\,p_{ch4})$
25 Phasenübergang S_{co2}		-1											$\frac{V_{liq}}{V_{gas}}$	$k_{La}\,(S_{co2} - 44\,K_{H,co2}\,p_{co2})$

Inhibierung

$I_{su} = I_{aa} = I_{pH,aa}\,I_{IN,lim}$ $\quad I_{fa} = I_{pH,aa}\,I_{IN,lim}$ $\quad I_{va} = I_{bu} = I_{pH,aa}\,I_{IN,lim}$

$I_{pro} = I_{pH,aa}\,I_{IN,lim}$ $\quad I_{ac} = I_{pH,ac}\,I_{IN,lim}\,I_{nh3}$

$$I_{IN,lim} = \frac{S_{IN}}{S_{IN} + K_{S,IN}} \qquad I_{nh3} = \frac{K_{I,nh3}}{K_{I,nh3} + S_{nh3}}$$

$$I_{pH,aa} = \frac{K_{pH,aa}^{n_{aa}}}{K_{pH,aa}^{n_{aa}} + S_{H^+}^{n_{aa}}} \qquad n_{aa} = \frac{3}{pH_{UL,aa} - pH_{LL,aa}} \qquad K_{pH,aa} = 10^{-\frac{pH_{UL,aa} + pH_{LL,aa}}{2}}$$

$$I_{pH,ac} = \frac{K_{pH,ac}^{n_{ac}}}{K_{pH,ac}^{n_{ac}} + S_{H^+}^{n_{ac}}} \qquad n_{ac} = \frac{3}{pH_{UL,ac} - pH_{LL,ac}} \qquad K_{pH,ac} = 10^{-\frac{pH_{UL,ac} + pH_{LL,ac}}{2}}$$

Algebraische Gleichungen

$S_{nh4^-} = S_{IN} - S_{nh3}$ $\quad S_{co2} = S_{IC} - S_{hco3^-}$

$$\phi = S_{cat^+} + \frac{S_{nh4^+}}{17} - \frac{S_{hco3^-}}{44} - \frac{S_{ac^-}}{60} - \frac{S_{pro^-}}{74} - \frac{S_{bu^-}}{88} - \frac{S_{va^-}}{102} - S_{an^-}$$

$$S_{H^+} = -\frac{\phi}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\phi^2 + 4\,K_w} \qquad pH = -\log_{10}(S_{H^+})$$

$$p_{ch4} = S_{gas,ch4}\,\frac{R\,T}{16} \qquad p_{co2} = S_{gas,co2}\,\frac{R\,T}{44}$$

$$p_{gas} = p_{ch4} + p_{co2} + p_{h2o} \qquad q_{gas} = k_p\,(p_{gas} - p_{atm})\,\frac{p_{gas}}{p_{atm}}$$

Tabelle A.11a: Modellstruktur des massenbasierten ADM1-R2 (Reduktion: Kinetik Acidogenese)

Komponente i →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
j Prozess ↓	S_{va}	S_{bu}	S_{pro}	S_{ac}	S_{ch4}	S_{IC}	S_{IN}	S_{h2o}	X_{ch}	X_{pr}	X_{li}	X_{bac}	**Prozessrate** ρ_j
1 Hydrolyse X_{ch}		0,0763	0,1903	0,4100	0,0477	0,2255	-0,0139	-0,0283	-1			0,0923	$k_{ch}\,X_{ch}$
2 Hydrolyse X_{pr}	0,1588	0,2014	0,0465	0,5278	0,0199	0,1835	0,1813	-0,4092		-1		0,0900	$k_{pr}\,X_{pr}$
3 Hydrolyse X_{li}		0,0093	0,0231	1,7353	0,1872	-0,6470	-0,0240	-0,4434			-1	0,1597	$k_{li}\,X_{li}$
4 Acetogenese S_{va}	-10,1452		6,9368	5,6494	0,6864	-2,6138	-0,1506	-1,3630					$\mu_{m,va}\,\frac{S_{va}}{K_{S,va}+S_{va}}\,\frac{X_{va}\,S_{va}}{S_{va}+S_{bu}}\,I_{va}$
5 Acetogenese S_{bu}		-10,9274		14,0023	0,8790	-3,0468	-0,1506	-1,7566					$\mu_{m,bu}\,\frac{S_{bu}}{K_{S,bu}+S_{bu}}\,\frac{X_{bu}\,S_{bu}}{S_{bu}+S_{va}}\,I_{bu}$
6 Acetogenese S_{pro}			-14,4449	11,2133	2,1242	1,5366	-0,1506	-1,2786					$\mu_{m,pro}\,\frac{S_{pro}}{K_{S,pro}+S_{pro}}\,X_{pro}\,I_{pro}$
7 Methanogenese S_{ac}				-26,5447	6,7367	18,4808	-0,1506	0,4778					$\mu_{m,ac}\,\frac{S_{ac}}{K_{S,ac}+S_{ac}}\,X_{ac}\,I_{ac}$
8 Zerfall X_{bac}									0,19	0,77	0,04	-1	$k_{dec}\,X_{bac}$
9 Zerfall X_{va}									0,19	0,77	0,04		$k_{dec}\,X_{va}$
10 Zerfall X_{bu}									0,19	0,77	0,04		$k_{dec}\,X_{bu}$
11 Zerfall X_{pro}									0,19	0,77	0,04		$k_{dec}\,X_{pro}$
12 Zerfall X_{ac}									0,19	0,77	0,04		$k_{dec}\,X_{ac}$
13 Dissoziation S_{va}													$k_{AB,va}\,(S_{va^-}\,(K_{a,va}+S_{H^+})-K_{a,va}\,S_{va})$
14 Dissoziation S_{bu}													$k_{AB,bu}\,(S_{bu^-}\,(K_{a,bu}+S_{H^+})-K_{a,bu}\,S_{bu})$
15 Dissoziation S_{pro}													$k_{AB,pro}\,(S_{pro^-}\,(K_{a,pro}+S_{H^+})-K_{a,pro}\,S_{pro})$
16 Dissoziation S_{ac}													$k_{AB,ac}\,(S_{ac^-}\,(K_{a,ac}+S_{H^+})-K_{a,ac}\,S_{ac})$
17 Dissoziation S_{IC}													$k_{AB,co2}\,(S_{hco3^-}\,(K_{a,co2}+S_{H^+})-K_{a,co2}\,S_{IC})$
18 Dissoziation S_{IN}													$k_{AB,IN}\,(S_{nh3}\,(K_{a,IN}+S_{H^+})-K_{a,IN}\,S_{IN})$
19 Phasenübergang S_{ch4}					-1								$k_{La}\,(S_{ch4}-16\,K_{H,ch4}\,p_{ch4})$
20 Phasenübergang S_{co2}						-1							$k_{La}\,(S_{co2}-44\,K_{H,co2}\,p_{co2})$

Tabelle A.11b: Modellstruktur des massenbasierten ADM1-R2 (Reduktion: Kinetik Acidogenese)

Komponente i →	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	
j Prozess ↓	X_{va}	X_{bu}	X_{pro}	X_{ac}	S_{an^-}	S_{cat^+}	S_{va^-}	S_{pro^-}	S_{bu^-}	S_{ac^-}	S_{hco3^-}	S_{nh3}	$S_{ch4,gas}$	$S_{co2,gas}$	**Prozessrate** ρ_j
1 Hydrolyse X_{ch}															$k_{ch} \cdot X_{ch}$
2 Hydrolyse X_{pr}															$k_{pr} \cdot X_{pr}$
3 Hydrolyse X_{li}															$k_{li} \cdot X_{li}$
4 Acetogenese S_{va}	1														$\mu_{m,va} \frac{S_{va}}{K_{S,va} + S_{va}} \frac{X_{va} S_{va}}{S_{va} + S_{bu}} I_{va}$
5 Acetogenese S_{bu}		1													$\mu_{m,bu} \frac{S_{bu}}{K_{S,bu} + S_{bu}} \frac{X_{bu} S_{bu}}{S_{bu} + S_{va}} I_{bu}$
6 Acetogenese S_{pro}			1												$\mu_{m,pro} \frac{S_{pro}}{K_{S,pro} + S_{pro}} X_{pro} I_{pro}$
7 Methanogenese S_{ac}				1											$\mu_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_{S,ac} + S_{ac}} X_{ac} I_{ac}$
8 Zerfall X_{bac}															$k_{dec} X_{bac}$
9 Zerfall X_{va}	-1														$k_{dec} X_{va}$
10 Zerfall X_{bu}		-1													$k_{dec} X_{bu}$
11 Zerfall X_{pro}			-1												$k_{dec} X_{pro}$
12 Zerfall X_{ac}				-1											$k_{dec} X_{ac}$
13 Dissoziation S_{va}							-1								$k_{AB,va} (S_{va^-} (K_{a,va} + S_{H^+}) - K_{a,va} S_{va})$
14 Dissoziation S_{bu}								-1							$k_{AB,bu} (S_{bu^-} (K_{a,bu} + S_{H^+}) - K_{a,bu} S_{bu})$
15 Dissoziation S_{pro}									-1						$k_{AB,pro} (S_{pro^-} (K_{a,pro} + S_{H^+}) - K_{a,pro} S_{pro})$
16 Dissoziation S_{ac}										-1					$k_{AB,ac} (S_{ac^-} (K_{a,ac} + S_{H^+}) - K_{a,ac} S_{ac})$
17 Dissoziation S_{IC}											-1				$k_{AB,co2} (S_{hco3^-} (K_{a,co2} + S_{H^+}) - K_{a,co2} S_{IC})$
18 Dissoziation S_{IN}												-1			$k_{AB,IN} (S_{nh3} (K_{a,IN} + S_{H^+}) - K_{a,IN} S_{IN})$
19 Phasenübergang S_{ch4}													$\frac{V_{liq}}{V_{gas}}$		$k_{La} (S_{ch4} - 16 K_{H,ch4} p_{ch4})$
20 Phasenübergang S_{co2}														$\frac{V_{liq}}{V_{gas}}$	$k_{La} (S_{co2} - 44 K_{H,co2} p_{co2})$

Tabelle A.11c: Modellstruktur des massenbasiert ADM1-R2 (Reduktion: Kinetik Acidogenese)

Inhibierung

$I_{va} = I_{bu} = I_{pH,aa}\, I_{IN,lim}$ $\quad I_{pro} = I_{pH,aa}\, I_{IN,lim}$ $\quad I_{ac} = I_{pH,ac}\, I_{IN,lim}\, I_{nh3}$

$I_{IN,lim} = \frac{S_{IN}}{S_{IN} + K_{S,IN}}$ $\quad I_{nh3} = \frac{K_{I,nh3}}{K_{I,nh3} + S_{nh3}}$

$I_{pH,aa} = \frac{K_{pH,aa}^{n_{aa}}}{K_{pH,aa}^{n_{aa}} + S_{H^+}^{n_{aa}}}$ $\quad n_{aa} = \frac{3}{pH_{UL,aa} - pH_{LL,aa}}$ $\quad K_{pH,ac} = 10^{-\frac{pH_{UL,ac} + pH_{LL,ac}}{2}}$

$I_{pH,ac} = \frac{K_{pH,ac}^{n_{ac}}}{K_{pH,ac}^{n_{ac}} + S_{H^+}^{n_{ac}}}$ $\quad n_{ac} = \frac{3}{pH_{UL,ac} - pH_{LL,ac}}$ $\quad K_{pH,ac} = 10^{-\frac{pH_{UL,ac} + pH_{LL,ac}}{2}}$

Algebraische Gleichungen

$S_{nh4^+} = S_{IN} - S_{nh3}$ $\quad S_{co2} = S_{IC} - S_{hco3^-}$

$\phi = S_{cat^+} + \frac{S_{nh4^+}}{17} - \frac{S_{hco3^-}}{44} - \frac{S_{ac^-}}{60} - \frac{S_{pro^-}}{74} - \frac{S_{bu^-}}{88} - \frac{S_{va^-}}{102} - S_{an^-}$

$S_{H^+} = -\frac{\phi}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\phi^2 + 4\,K_w}$ $\quad pH = -\log_{10}(S_{H^+})$

$p_{ch4} = S_{gas,ch4}\,\frac{R\,T}{16}$ $\quad p_{co2} = S_{gas,co2}\,\frac{R\,T}{44}$

$p_{gas} = p_{ch4} + p_{co2} + p_{h2o}$ $\quad q_{gas} = k_p\,(p_{gas} - p_{atm})\,\frac{p_{gas}}{p_{atm}}$

Tabelle A.12a: Modellstruktur des massenbasierten ADM1-R3 (Reduktion: Kinetik Acetogenese)

Komponente i →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
j Prozess ↓	S_{ac}	S_{ch4}	S_{IC}	S_{IN}	S_{h2o}	X_{ch}	X_{pr}	X_{li}	X_{bac}	X_{ac}	**Prozessrate** ρ_j
1 Fermentation X_{ch}	0,6555	0,0818	0,2245	-0,0169	-0,0574	-1			0,1125		$k_{ch}\,X_{ch}$
2 Fermentation X_{pr}	0,9947	0,0696	0,1029	0,1746	-0,4767		-1		0,1349		$k_{pr}\,X_{pr}$
3 FermentationX_{li}	1,7651	0,1913	-0,6472	-0,0244	-0,4469			-1	0,1621		$k_{li}\,X_{li}$
4 Methanogenese S_{ac}	-26,5447	6,7367	18,4808	-0,1506	0,4778					1	$\mu_{m,ac}\,\frac{S_{ac}}{K_{S,ac} + S_{ac}}\,X_{ac}\,I_{ac}$
5 Zerfall X_{bac}						0,19	0,77	0,04	-1		$k_{dec}\,X_{bac}$
6 Zerfall X_{ac}						0,19	0,77	0,04		-1	$k_{dec}\,X_{ac}$
	2	3	...	11	12	13	14	15	16	17	
	S_{ch4}	S_{IC}		S_{an^-}	S_{cat^+}	S_{ac^-}	S_{hco3^-}	S_{nh3}	$S_{ch4,gas}$	$S_{co2,gas}$	
7 Dissoziation S_{ac}						-1					$k_{AB,ac}\,(S_{ac^-}\,(K_{a,ac} + S_{H^+}) - K_{a,ac}\,S_{ac})$
8 Dissoziation S_{IC}							-1				$k_{AB,co2}\,(S_{hco3^-}\,(K_{a,co2} + S_{H^+}) - K_{a,co2}\,S_{IC})$
9 Dissoziation S_{IN}								-1			$k_{AB,IN}\,(S_{nh3}\,(K_{a,IN} + S_{H^+}) - K_{a,IN}\,S_{IN})$
10 Phasenübergang S_{ch4}	-1								$\frac{V_{liq}}{V_{gas}}$		$k_{La}\,(S_{ch4} - 16\,K_{H,ch4}\,p_{ch4})$
11 Phasenübergang S_{co2}		-1								$\frac{V_{liq}}{V_{gas}}$	$k_{La}\,(S_{co2} - 44\,K_{H,co2}\,p_{co2})$

Tabelle A.12b: Modellstruktur des massenbasierten ADM1-R3 (Reduktion: Kinetik Acetogenese)

Inhibierung

$I_{ac} = I_{pH,ac}\, I_{IN,lim}\, I_{nh3}$

$I_{IN,lim} = \frac{S_{IN}}{S_{IN} + K_{S,IN}}$ $\quad I_{nh3} = \frac{K_{I,nh3}}{K_{I,nh3} + S_{nh3}}$

$I_{pH,ac} = \frac{K_{pH,ac}^{n_{ac}}}{K_{pH,ac}^{n_{ac}} + S_{H^+}^{n_{ac}}}$ $\quad n_{ac} = \frac{3}{pH_{UL,ac} - pH_{LL,ac}}$ $\quad K_{pH,ac} = 10^{-\frac{pH_{UL,ac} + pH_{LL,ac}}{2}}$

Algebraische Gleichungen

$S_{nh4^+} = S_{IN} - S_{nh3}$ $\quad S_{co2} = S_{IC} - S_{hco3^-}$

$\phi = S_{cat^+} + \frac{S_{nh4^+}}{17} - \frac{S_{hco2^-}}{44} - \frac{S_{ac^-}}{60} - S_{an^-}$

$S_{H^+} = -\frac{\phi}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\phi^2 + 4\,K_w}$ $\quad pH = -\log_{10}(S_{H^+})$

$p_{ch4} = S_{gas,ch4}\,\frac{R\,T}{16}$ $\quad p_{co2} = S_{gas,co2}\,\frac{R\,T}{44}$

$p_{gas} = p_{ch4} + p_{co2} + p_{h2o}$ $\quad q_{gas} = k_p\,(p_{gas} - p_{atm})\,\frac{p_{gas}}{p_{atm}}$

Tabelle A.13: Modellstruktur des massenbasierten ADM1-R4 (Reduktion: Kinetik acetoklastische Methanogenese)

Komponente i →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
j Prozess ↓	S_{ch4}	S_{IC}	S_{IN}	S_{h2o}	X_{ch}	X_{pr}	X_{li}	X_{bac}	$S_{ch4,gas}$	$S_{co2,gas}$	**Prozessrate** ρ_j
1 Fermentation X_{ch}	0,2482	0,6809	-0,0207	-0,0456	-1			0,1125			$k_{ch}\,X_{ch}$
2 Fermentation X_{pr}	0,3221	0,7954	0,1689	-0,4588		-1		0,1723			$k_{pr}\,X_{pr}$
3 Fermentation X_{li}	0,6393	0,5817	-0,0344	-0,4152			-1	0,2286			$k_{li}\,X_{li}$
4 Zerfall X_{bac}					0,19	0,77	0,04	-1			$k_{dec}\,X_{bac}$
5 Phasenübergang S_{ch4}	-1								$\frac{V_{liq}}{V_{gas}}$		$k_{La}\,(S_{ch4} - 16\,K_{H,ch4}\,p_{ch4})$
6 Phasenübergang S_{IC}		-1								$\frac{V_{liq}}{V_{gas}}$	$k_{La}\,(S_{IC} - 44\,K_{H,co2}\,p_{co2})$

Algebraische Gleichungen

$p_{ch4} = S_{gas,ch4}\,\frac{R\,T}{16}$ $\quad p_{co2} = S_{gas,co2}\,\frac{R\,T}{44}$ $\quad p_{gas} = p_{ch4} + p_{co2} + p_{h2o}$ $\quad q_{gas} = k_p\,(p_{gas} - p_{atm})\,\frac{p_{gas}}{p_{atm}}$

Tabelle A.14a: Modellstruktur des Angelidaki-Modells [24, 25]

Komponente i →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
j Prozess ↓	S_{su}	S_{aa}	S_{fa}	S_{va}	S_{bu}	S_{pro}	S_{ac}	S_{ch4}	S_{IC}	S_{h2s}	S_{IN}	S_{h2o}	**Prozessrate** ρ_j
1 Hydrolyse X_{ch}	1												$k_{ch}\, X_{ch}$
2 Hydrolyse X_{pr}		1											$k_{pr}\, X_{pr}$
3 Hydrolyse S_{li}			0,9570			0,0788			-0,0014		-0,0008	-0,0388	$k_{li}\, X_{li}$
4 Acidogenese S_{su}	-12,8558				3,0800	2,9368	3,5425		2,4108		-0,1506	0,0363	$\mu_{m,su} \frac{S_{su}}{K_{S,su} + S_{su}} X_{su}\, I_{su}$
5 Acidogenese S_{aa}		-14,4930		0,7006	1,0450	1,1179	9,2811		1,7215	0,0177	2,5043	-2,8140	$\mu_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_{S,aa} + S_{aa}} X_{aa}\, I_{aa}$
6 Acidogenese S_{fa}			-9,8428				18,2053	1,9085	-6,2622		-0,1506	-4,8590	$\mu_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_{S,fa} + S_{fa} + S_{fa}^2\, K_{I,fa}^{-1}} X_{fa}\, I_{fa}$
7 Acetogenese S_{va}				-13,8270		10,0291	7,2455	0,9674	-3,3026		-0,1506	-1,9622	$\mu_{m,va} \frac{S_{va}}{K_{S,va} + S_{va}} I_{va}$
8 Acetogenese S_{bu}					-11,9280		15,3732	0,9669	-3,3026		-0,1506	-1,9605	$k_{m,bu} \frac{S_{bu}}{K_{S,bu} + S_{bu}} I_{bu}$
9 Acetogenese S_{pro}						-10,5663	8,0045	1,5112	1,0088		-0,1506	-0,8069	$\mu_{m,pro} \frac{S_{pro}}{K_{S,pro} + S_{pro}} X_{pro}\, I_{pro}$
10 Methanogenese S_{ac}							-24,1316	6,0920	16,7123		-0,1506	0,4778	$\mu_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_{S,ac} + S_{ac}} X_{ac}\, I_{ac}$
11 Zerfall X_{bac}													$k_{dec}\, X_{bac}$
12 Zerfall X_{su}													$k_{dec}\, X_{su}$
13 Zerfall X_{aa}													$k_{dec}\, X_{aa}$
14 Zerfall X_{fa}													$k_{dec}\, X_{fa}$
15 Zerfall X_{va}													$k_{dec}\, X_{va}$
16 Zerfall X_{bu}													$k_{dec}\, X_{bu}$
17 Zerfall X_{pro}													$k_{dec}\, X_{pro}$
18 Zerfall X_{ac}													$k_{dec}\, X_{ac}$

Tabelle A.14b: Modellstruktur des Angelidaki-Modells [24, 25]

Komponente i →	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	
j Prozess ↓	X_{ch}	X_{pr}	X_{li}	X_{bac}	X_{su}	X_{aa}	X_{fa}	X_{va}	X_{bu}	X_{pro}	X_{ac}	**Prozessrate** ρ_j
1 Hydrolyse X_{ch}	-1											$k_{ch}\, X_{ch}$
2 Hydrolyse X_{pr}		-1										$k_{pr}\, X_{pr}$
3 Hydrolyse S_{li}			-1	0,0052								$k_{li}\, X_{li}$
4 Acidogenese S_{su}					1							$\mu_{m,su} \frac{S_{su}}{K_{S,su} + S_{su}} X_{su}\, I_{su}$
5 Acidogenese S_{aa}						1						$\mu_{m,aa} \frac{S_{aa}}{K_{S,aa} + S_{aa}} X_{aa}\, I_{aa}$
6 Acidogenese S_{fa}							1					$\mu_{m,fa} \frac{S_{fa}}{K_{S,fa} + S_{fa} + S_{fa}^2\, K_{I,fa}^{-1}} X_{fa}\, I_{fa}$
7 Acetogenese S_{va}								1				$\mu_{m,va} \frac{S_{va}}{K_{S,va} + S_{va}} I_{va}$
8 Acetogenese S_{bu}									1			$\mu_{m,bu} \frac{S_{bu}}{K_{S,bu} + S_{bu}} I_{bu}$
9 Acetogenese S_{pro}										1		$\mu_{m,pro} \frac{S_{pro}}{K_{S,pro} + S_{pro}} X_{pro}\, I_{pro}$
10 Methanogenese S_{ac}											1	$\mu_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_{S,ac} + S_{ac}} X_{ac}\, I_{ac}$
11 Zerfall X_{bac}	0,18	0,82		-1								$k_{dec}\, X_{bac}$
12 Zerfall X_{su}	0,18	0,82			-1							$k_{dec}\, X_{su}$
13 Zerfall X_{aa}	0,18	0,82				-1						$k_{dec}\, X_{aa}$
14 Zerfall X_{fa}	0,18	0,82					-1					$k_{dec}\, X_{fa}$
15 Zerfall X_{va}	0,18	0,82						-1				$k_{dec}\, X_{va}$
16 Zerfall X_{bu}	0,18	0,82							-1			$k_{dec}\, X_{bu}$
17 Zerfall X_{pro}	0,18	0,82								-1		$k_{dec}\, X_{pro}$
18 Zerfall X_{ac}	0,18	0,82									-1	$k_{dec}\, X_{ac}$

Tabelle A.14c: Modellstruktur des ANGELIDAKI-Modells [24, 25]

Komponente i →	8	9	...	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	
j Prozess ↓	S_{ch4}	S_{IC}		S_{an^-}	S_{cat^+}	S_{va^-}	S_{bu^-}	S_{pro^-}	S_{ac^-}	S_{hco3^-}	S_{nh3}	$S_{gas,ch4}$	$S_{gas,co2}$	**Prozessrate ρ_j**
18 Dissoziation S_{va}						-1								$k_{AB,va}\,(S_{va^-}\,(K_{a,va} + S_{H^+}) - K_{a,va}\,S_{va})$
19 Dissoziation S_{bu}							-1							$k_{AB,bu}\,(S_{bu^-}\,(K_{a,bu} + S_{H^+}) - K_{a,bu}\,S_{bu})$
20 Dissoziation S_{pro}								-1						$k_{AB,pro}\,(S_{pro^-}\,(K_{a,pro} + S_{H^+}) - K_{a,pro}\,S_{pro})$
21 Dissoziation S_{ac}									-1					$k_{AB,ac}\,(S_{ac^-}\,(K_{a,ac} + S_{H^+}) - K_{a,ac}\,S_{ac})$
22 Dissoziation S_{IC}										-1				$k_{AB,co2}\,(S_{hco3^-}\,(K_{a,co2} + S_{H^+}) - K_{a,co2}\,S_{IC})$
23 Dissoziation S_{IN}											-1			$k_{AB,IN}\,(S_{nh3}\,(K_{a,IN} + S_{H^+}) - K_{a,IN}\,S_{IN})$
24 Phasenübergang S_{ch4}	-1											$\frac{V_{liq}}{V_{gas}}$		$k_{La}\,(S_{ch4} - 16\,K_{H,ch4}\,p_{ch4})$
25 Phasenübergang S_{co2}		-1											$\frac{V_{liq}}{V_{gas}}$	$k_{La}\,(S_{co2} - 44\,K_{H,co2}\,p_{co2})$

Inhibierung

$I_{su} = I_{aa} = I_{IN,lim}\,I_{lcfa}$ $\quad I_{fa} = I_{pH,aa}\,I_{IN,lim}$ $\quad I_{va} = I_{pH,aa}\,I_{IN,lim}\,I_{lcfa}\,I_{ac,va}$

$I_{bu} = I_{pH,aa}\,I_{IN,lim}\,I_{lcfa}\,I_{ac,bu}$ $\quad I_{pro} = I_{pH,aa}\,I_{IN,lim}\,I_{lcfa}\,I_{ac,pro}$ $\quad I_{ac} = I_{pH,ac}\,I_{IN,lim}\,I_{lcfa}\,I_{nh3}$

$$I_{IN,lim} = \frac{S_{IN}}{S_{IN} + K_{S,IN}} \qquad I_{lcfa} = \frac{K_{I,fa}}{K_{I,fa} + S_{fa}} \qquad I_{ac,va} = \frac{K_{I,ac,va}}{K_{I,ac,va} + S_{ac}}$$

$$I_{ac,bu} = \frac{K_{I,ac,bu}}{K_{I,ac,bu} + S_{ac}} \qquad I_{ac,pro} = \frac{K_{I,ac,pro}}{K_{I,ac,pro} + S_{ac}} \qquad I_{nh3} = \frac{K_{I,nh3}}{K_{I,nh3} + S_{nh3}}$$

$$I_{pH,aa} = \frac{1+2\cdot 10^{0,5\cdot\left(pH_{LL,aa}-pH_{UL,aa}\right)}}{1+10^{\left(pH-pH_{UL,aa}\right)}+10^{\left(pH_{LL,aa}-pH\right)}} \qquad I_{pH,ac} = \frac{1+2\cdot 10^{0,5\cdot\left(pH_{LL,ac}-pH_{UL,ac}\right)}}{1+10^{\left(pH-pH_{UL,ac}\right)}+10^{\left(pH_{LL,ac}-pH\right)}}$$

Algebraische Gleichungen

$S_{nh4^-} = S_{IN} - S_{nh3}$ $\quad S_{co2} = S_{IC} - S_{hco3^-}$

$$\phi = S_{cat^+} + \frac{S_{nh4^+}}{17} - \frac{S_{hco3^-}}{44} - \frac{S_{ac^-}}{60} - \frac{S_{pro^-}}{74} - \frac{S_{bu^-}}{88} - \frac{S_{va^-}}{102} - S_{an^-}$$

$$S_{H^+} = -\frac{\phi}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\phi^2 + 4\,K_w} \qquad pH = -\log_{10}\left(S_{H^+}\right)$$

$p_{ch4} = S_{gas,ch4}\,\frac{R\,T}{16}$ $\quad p_{co2} = S_{gas,co2}\,\frac{R\,T}{44}$

$p_{gas} = p_{ch4} + p_{co2} + p_{h2o}$ $\quad q_{gas} = k_p\,\left(p_{gas} - p_{atm}\right)\,\frac{p_{gas}}{p_{atm}}$

Tabelle A.15a: Modellstruktur des DBFZ-Modells [203, 448, 726]

Komponente i →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
j Prozess ↓	S_{va}	S_{bu}	S_{pro}	S_{ac}	S_{ch4}	S_{IC}	S_{h2s}	S_{IN}	S_{h2o}	**Prozessrate** ρ_j
1 Hydrolyse X_{ch}		0,2396	0,2284	0,2756		0,1875		-0,0177	0,0028	$k_{ch}\, X_{ch}$
2 Hydrolyse X_{pr}	0,0483	0,0721	0,0771	0,6404		0,1188	0,0012	0,1728	-0,1942	$k_{pr}\, X_{pr}$
3 Hydrolyse X_{li}			0,0788	1,7701	0,1856	-0,6103		-0,0154	-0,5112	$k_{li}\, X_{li}$
4 Acetogenese S_{va}	-13,8270		10,0291	7,2455	0,9674	-3,3026		-0,1506	-1,9622	$\mu_{m,va} \frac{S_{va}}{K_{S,va} + S_{va}} I_{va}$
5 Acetogenese S_{bu}		-11,9280		15,3732	0,9669	-3,3026		-0,1506	-1,9605	$\mu_{m,bu} \frac{S_{bu}}{K_{S,bu} + S_{bu}} I_{bu}$
6 Acetogenese S_{pro}			-10,5663	8,0045	1,5112	1,0088		-0,1506	-0,8069	$\mu_{m,pro} \frac{S_{pro}}{K_{S,pro} + S_{pro}} X_{pro}\, I_{pro}$
7 Methanogenese S_{ac}				-24,1316	6,0920	16,7123		-0,1506	0,4778	$\mu_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_{S,ac} + S_{ac}} X_{ac}\, I_{ac}$
8 Zerfall X_{bac}										$k_{dec}\, X_{bac}$
9 Zerfall X_{va}										$k_{dec}\, X_{va}$
10 Zerfall X_{bu}										$k_{dec}\, X_{bu}$
11 Zerfall X_{pro}										$k_{dec}\, X_{pro}$
12 Zerfall X_{ac}										$k_{dec}\, X_{ac}$
13 Dissoziation S_{IC}										$k_{AB,co2}\, (S_{hco3^-}\, (K_{a,co2} + S_{H^+}) - K_{a,co2}\, S_{IC})$
14 Dissoziation S_{IN}										$k_{AB,IN}\, (S_{nh3}\, (K_{a,IN} + S_{H^+}) - K_{a,IN}\, S_{IN})$
15 Phasenübergang S_{ch4}					-1					$k_{La}\, (S_{ch4} - 16\, K_{H,ch4}\, p_{ch4})$
16 Phasenübergang S_{co2}						-1				$k_{La}\, (S_{IC} - 44\, K_{H,co2}\, p_{co2})$

Tabelle A.15b: Modellstruktur des DBFZ-Modells [203, 448, 726]

Komponente i → **j Prozess ↓**	10 X_{ch}	11 X_{pr}	12 X_{li}	13 X_{bac}	14 X_{va}	15 X_{bu}	16 X_{pro}	17 X_{ac}	18 S_{hco3^-}	19 S_{nh3}	20 $S_{ch4,gas}$	21 $S_{co2,gas}$	**Prozessrate ρ_j**
1 Hydrolyse X_{ch}	-1			0,0778									$k_{ch} \cdot X_{ch}$
2 Hydrolyse X_{pr}		-1		0,0690									$k_{pr} \cdot X_{pr}$
3 Hydrolyse X_{li}			-1	0,1024									$k_{li} \cdot X_{li}$
4 Acetogenese S_{va}					1								$\mu_{m,va} \frac{S_{va}}{K_{S,va} + S_{va}} I_{va}$
5 Acetogenese S_{bu}						1							$\mu_{m,bu} \frac{S_{bu}}{K_{S,bu} + S_{bu}} I_{bu}$
6 Acetogenese S_{pro}							1						$\mu_{m,pro} \frac{S_{pro}}{K_{S,pro} + S_{pro}} X_{pro} I_{pro}$
7 Methanogenese S_{ac}								1					$\mu_{m,ac} \frac{S_{ac}}{K_{S,ac} + S_{ac}} X_{ac} I_{ac}$
8 Zerfall X_{bac}				-1									$k_{dec} X_{bac}$
9 Zerfall X_{va}					-1								$k_{dec} X_{va}$
10 Zerfall X_{bu}						-1							$k_{dec} X_{bu}$
11 Zerfall X_{pro}							-1						$k_{dec} X_{pro}$
12 Zerfall X_{ac}								-1					$k_{dec} X_{ac}$
13 Dissoziation S_{IC}									-1				$k_{AB,co2} (S_{hco3^-} (K_{a,co2} + S_{H^+}) - K_{a,co2} S_{IC})$
14 Dissoziation S_{IN}										-1			$k_{AB,IN} (S_{nh3} (K_{a,IN} + S_{H^+}) - K_{a,IN} S_{IN})$
15 Phasenübergang S_{ch4}											$\frac{V_{liq}}{V_{gas}}$		$k_{La} (S_{ch4} - 16 K_{H,ch4} p_{ch4})$
16 Phasenübergang S_{co2}												$\frac{V_{liq}}{V_{gas}}$	$k_{La} (S_{IC} - 44 K_{H,co2} p_{co2})$

Tabelle A.15c: Modellstruktur des DBFZ-Modells [203, 448, 726]

Inhibierung

$I_{va} = I_{pH,aa}\, I_{IN,lim}\, I_{ac,va}$ $\quad I_{bu} = I_{pH,aa}\, I_{IN,lim}\, I_{ac,bu}$ $\quad I_{pro} = I_{pH,aa}\, I_{IN,lim}\, I_{ac,pro}$

$I_{ac} = I_{pH,ac}\, I_{IN,lim}\, I_{nh3}$

$I_{IN,lim} = \frac{S_{IN}}{S_{IN} + K_{S,IN}}$ $\quad I_{ac,va} = \frac{K_{I,ac,va}}{K_{I,ac,va} + S_{ac}}$ $\quad I_{ac,bu} = \frac{K_{I,ac,bu}}{K_{I,ac,bu} + S_{ac}}$

$I_{ac,pro} = \frac{K_{I,ac,pro}}{K_{I,ac,pro} + S_{ac}}$ $\quad I_{nh3} = \frac{K_{I,nh3}}{K_{I,nh3} + S_{nh3}}$

$I_{pH,aa} = \frac{1+2\cdot 10^{0,5\cdot\left(pH_{LL,aa}-pH_{UL,aa}\right)}}{1+10^{\left(pH-pH_{UL,aa}\right)}+10^{\left(pH_{LL,aa}-pH\right)}}$ $\quad I_{pH,ac} = \frac{1+2\cdot 10^{0,5\cdot\left(pH_{LL,ac}-pH_{UL,ac}\right)}}{1+10^{\left(pH-pH_{UL,ac}\right)}+10^{\left(pH_{LL,ac}-pH\right)}}$

Algebraische Gleichungen

$S_{nh4^-} = S_{IN} - S_{nh3}$ $\quad S_{co2} = S_{IC} - S_{hco3^-}$ $\quad S_{vfa} = S_{ac} + S_{pro} + S_{bu} + S_{va}$

$S_{Tca} = -S_{vfa} + 2\cdot p_{co2}\cdot K_{H,co2} - \left(K_{a,ac} + \sqrt{K_{a,ac}^2 + 4\cdot K_{a,ac}\cdot S_{vfa}}\right) + S_{co3,2^-}$

$\phi = \frac{K_{a,co2}\cdot p_{co2}\cdot K_{H,co2}}{S_{Tca}-p_{co2}\cdot K_{H,co2}}$ $\quad S_{H^+} = -\frac{\phi}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\phi^2 + 4\,\phi\, K_{a,hco3}}$ $\quad pH = -\log_{10}\left(S_{H^+}\right)$

$p_{ch4} = S_{gas,ch4}\,\frac{R\,T}{16}$ $\quad p_{co2} = S_{gas,co2}\,\frac{R\,T}{44}$

$p_{gas} = p_{ch4} + p_{co2} + p_{h2o}$ $\quad q_{gas} = k_p\,\left(p_{gas} - p_{atm}\right)\,\frac{p_{gas}}{p_{atm}}$

Tabelle A.16: Modellstruktur des Substratmodells [726]

Komponente i → **j Prozess ↓**	1 S_{ch4}	2 S_{IC}	3 S_{h2s}	4 S_{IN}	5 S_{h2o}	6 X_{ch}	7 X_{pr}	8 X_{li}	9 X_{bac}	10 $S_{ch4,gas}$	11 $S_{co2,gas}$	**Prozessrate** ρ_j
1 Fermentation X_{ch}	0,2433	0,6675		-0,0227	-0,0390	-1			0,1509			$k_{ch}\,X_{ch}$
2 Fermentation X_{pr}	0,2383	0,6822	0,0012	0,1645	-0,2047		-1		0,1241			$k_{pr}\,X_{pr}$
3 Fermentation X_{li}	0,6588	0,6644		-0,0280	-0,4810			-1	0,1857			$k_{li}\,X_{li}$
4 Zerfall X_{bac}						0,18	0,82		-1			$k_{dec}\,X_{bac}$
5 Phasenübergang S_{ch4}	-1									$\frac{V_{liq}}{V_{gas}}$		$k_{La}\,(S_{ch4} - 16\,K_{H,ch4}\,p_{ch4})$
6 Phasenübergang S_{IC}		-1									$\frac{V_{liq}}{V_{gas}}$	$k_{La}\,(S_{IC} - 44\,K_{H,co2}\,p_{co2})$

Algebraische Gleichungen

$p_{ch4} = S_{gas,ch4}\,\frac{R\,T}{16}$ $\quad p_{co2} = S_{gas,co2}\,\frac{R\,T}{44}$ $\quad p_{gas} = p_{ch4} + p_{co2} + p_{h2o}$ $\quad q_{gas} = k_p\,\left(p_{gas} - p_{atm}\right)\,\frac{p_{gas}}{p_{atm}}$

Programmmenü

Laden und Speichern von Modellen (`*.xls` EXCEL-Tabellen)

Hinzufügen und Entfernen einzelner Modellteile (Prozesse, Zustandsgrößen, algebraische Gleichungen und Inhibitoren)

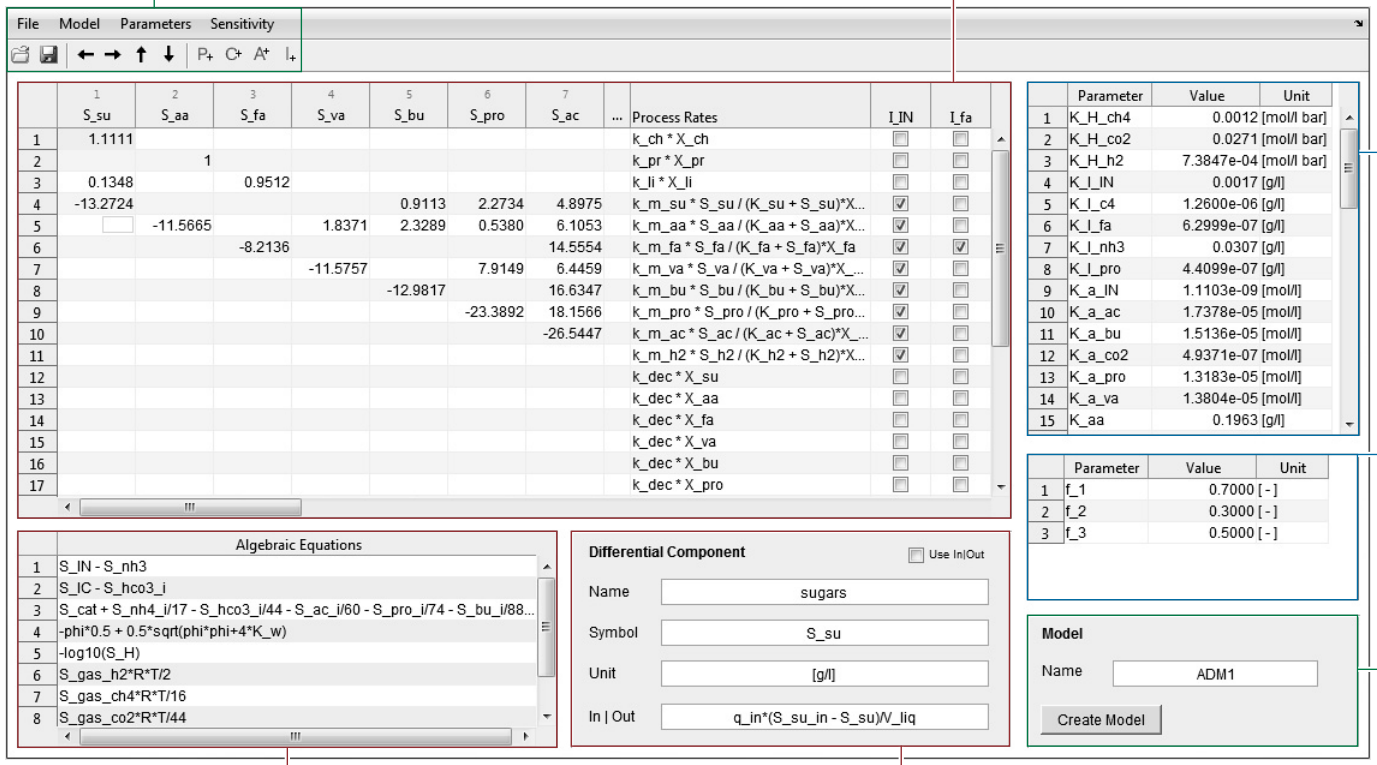
Strukturelle (lokale) Sensitivitätsanalyse

PETERSEN-Matrix

Definition der stöchiometrischen Bilanzgleichungen der implementierten Prozessphasen und Modellkomponenten

Charakterisierung der spezifischen Reaktions- bzw. Wachstumskinetiken

Aktivierung der definierten Inhibierungsfunktionen (Checkbox)



Modellparameter

Tabellarische Darstellung der allgemeinen kinetischen und physikochemischen Modellparameter

Definition von Standardwerten

Substratparameter

Tabellarische Darstellung der substratspezifischen Kinetik- und Fraktionierungsparameter

Definition von Standardwerten

Modellerstellung

Automatisierte Erstellung der spezifischen Modelldateien

`*.m` MATLAB-Function

`*.cpp` Quellcode

`*.mex` SIMULINK S-Function

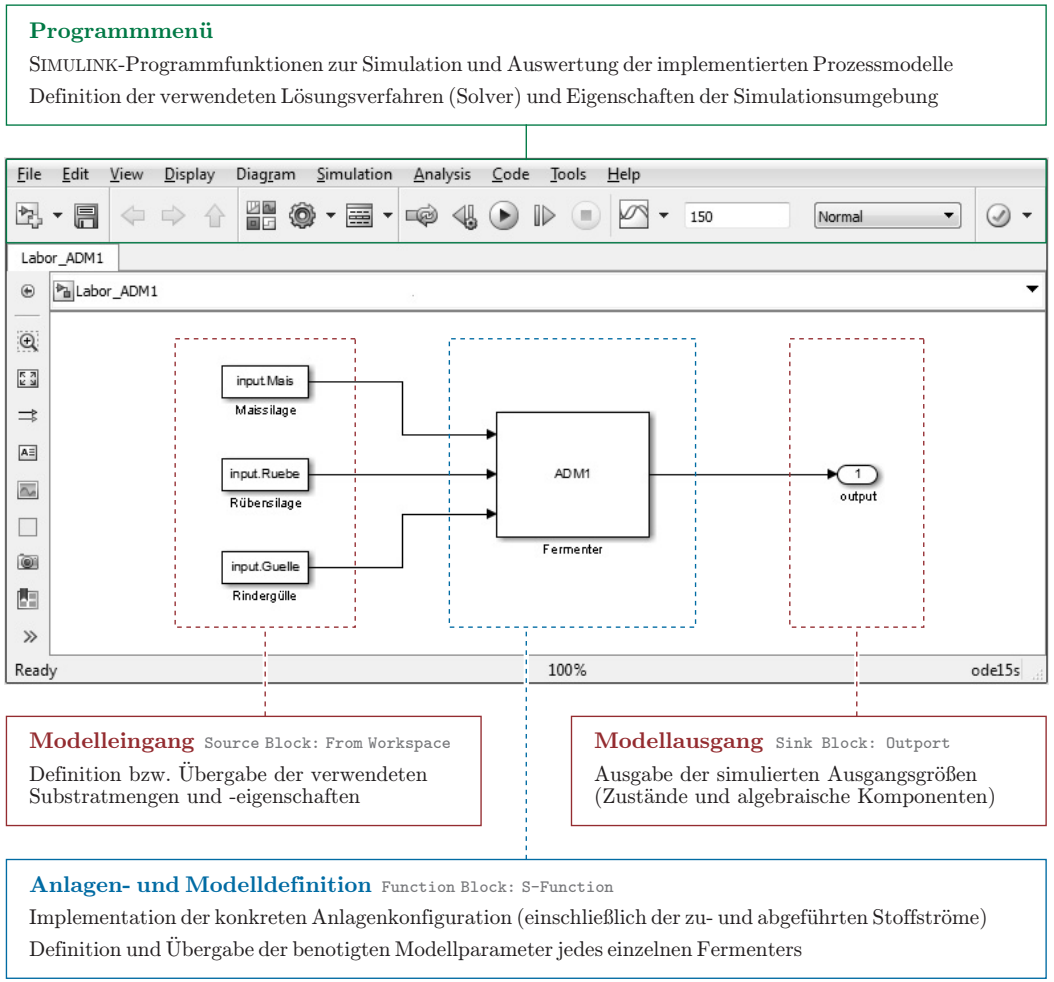
Algebraische Gleichungen

Definition und Darstellung der algebraischen Komponenten und Funktionen (Ionenbilanz, pH-Wertberechnung und Phasenübergangsprozesse)

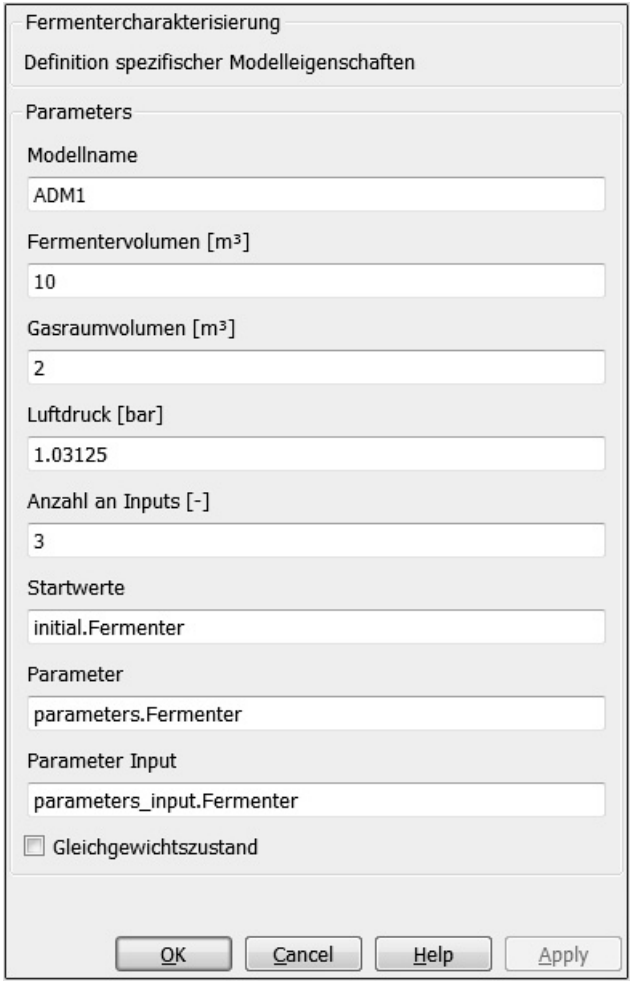
Eigenschaften

Definition und Darstellung der Eigenschaften einer aktiven Zelle innerhalb der PETERSEN-Matrix (Zustandsgrößen, Prozesse und Inhibitoren)

Abbildung A.1: Benutzeroberfläche zur Modellerstellung (MATLAB | Grafical User Interface, GUI)



(a) Simulationsumgebung, Funktionsbausteine und allgemeiner Modellaufbau in SIMULINK



(b) Benutzeroberfläche zur Definition der Modellparameter

Abbildung A.2: Simulationsumgebung und Benutzeroberfläche zur Modellanwendung (SIMULINK | Function Block, Mask)

B Modellparameter

Tabelle B.1a: Modellparameter des ursprünglichen ADM1 auf CSB-Basis [572]

Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte								
C_{xc}	0,02786	[mol C g^{-1} CSB]	C_{su}	0,0313	[mol C g^{-1} CSB]	C_{ch4}	0,0156	[mol C g^{-1} CSB]
C_{ch}	0,0313	[mol C g^{-1} CSB]	C_{aa}	0,03	[mol C g^{-1} CSB]	N_{xc}	0,0027	[mol N g^{-1} CSB]
C_{pr}	0,03	[mol C g^{-1} CSB]	C_{fa}	0,0217	[mol C g^{-1} CSB]	N_I	0,0043	[mol N g^{-1} CSB]
C_{li}	0,022	[mol C g^{-1} CSB]	C_{va}	0,024	[mol C g^{-1} CSB]	N_{bac}	0,0057	[mol N g^{-1} CSB]
C_{xI}	0,03	[mol C g^{-1} CSB]	C_{bu}	0,025	[mol C g^{-1} CSB]	N_{aa}	0,007	[mol N g^{-1} CSB]
C_{sI}	0,03	[mol C g^{-1} CSB]	C_{pro}	0,0268	[mol C g^{-1} CSB]			
C_{bac}	0,0313	[mol C g^{-1} CSB]	C_{ac}	0,0313	[mol C g^{-1} CSB]			
Stöchiometrische Koeffizienten								
$f_{ch,xc}$	0,2	[g CSB g^{-1} CSB]	$f_{fa,li}$	0,95	[g CSB g^{-1} CSB]	$f_{bu,aa}$	0,26	[g CSB g^{-1} CSB]
$f_{pr,xc}$	0,2	[g CSB g^{-1} CSB]	$f_{bu,su}$	0,13	[g CSB g^{-1} CSB]	$f_{va,aa}$	0,23	[g CSB g^{-1} CSB]
$f_{li,xc}$	0,3	[g CSB g^{-1} CSB]	$f_{pro,su}$	0,27	[g CSB g^{-1} CSB]	$f_{pro,aa}$	0,05	[g CSB g^{-1} CSB]
$f_{xI,xc}$	0,2	[g CSB g^{-1} CSB]	$f_{ac,su}$	0,41	[g CSB g^{-1} CSB]	$f_{ac,aa}$	0,04	[g CSB g^{-1} CSB]
$f_{sI,xc}$	0,1	[g CSB g^{-1} CSB]	$f_{h2,su}$	0,19	[g CSB g^{-1} CSB]	$f_{h2,aa}$	0,06	[g CSB g^{-1} CSB]
Biomasseertragskoeffizienten								
Y_{su}	0,1	[g CSB g^{-1} CSB]	Y_{c4}	0,06	[g CSB g^{-1} CSB]	Y_{h2}	0,06	[g CSB g^{-1} CSB]
Y_{aa}	0,08	[g CSB g^{-1} CSB]	Y_{pro}	0,04	[g CSB g^{-1} CSB]			
Y_{fa}	0,06	[g CSB g^{-1} CSB]	Y_{ac}	0,05	[g CSB g^{-1} CSB]			
Kinetische Parameter								
$k_{m,su}$	30	[g CSB g^{-1} CSB d^{-1}]	$K_{S,su}$	0,5	[g CSB l^{-1}]	k_{dis}	0,5	[d^{-1}]
$k_{m,aa}$	50	[g CSB g^{-1} CSB d^{-1}]	$K_{S,aa}$	0,3	[g CSB l^{-1}]	k_{ch}	10	[d^{-1}]
$k_{m,fa}$	6	[g CSB g^{-1} CSB d^{-1}]	$K_{S,fa}$	0,4	[g CSB l^{-1}]	k_{pr}	10	[d^{-1}]
$k_{m,c4}$	20	[g CSB g^{-1} CSB d^{-1}]	$K_{S,c4}$	0,2	[g CSB l^{-1}]	k_{li}	10	[d^{-1}]
$k_{m,pro}$	13	[g CSB g^{-1} CSB d^{-1}]	$K_{S,pro}$	0,1	[g CSB l^{-1}]	k_{dec}	0,02	[d^{-1}]
$k_{m,ac}$	8	[g CSB g^{-1} CSB d^{-1}]	$K_{S,ac}$	0,15	[g CSB l^{-1}]			
$k_{m,h2}$	35	[g CSB g^{-1} CSB d^{-1}]	$K_{S,h2}$	$7 \cdot 10^{-6}$	[g CSB l^{-1}]			
Inhibierungskonstanten								
$K_{S,IN}$	0,0001	[mol l^{-1}]	$pH_{LL,aa}$	4	[-]	$pH_{UL,aa}$	5,5	[-]
$K_{I,h2,fa}$	$5 \cdot 10^{-6}$	[g CSB l^{-1}]	$pH_{LL,ac}$	6	[-]	$pH_{UL,ac}$	7	[-]
$K_{I,h2,c4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	[g CSB l^{-1}]	$pH_{LL,h2}$	5	[-]	$pH_{UL,h2}$	6	[-]
$K_{I,h2,pro}$	$3{,}5 \cdot 10^{-6}$	[g CSB l^{-1}]						
$K_{I,nh3}$	0,0018	[mol l^{-1}]						
Dissoziationskonstanten [a,b]								
$K_{a,va}$	$1 \cdot 10^{-4,86}$	[mol l^{-1}]	$k_{AB,va}$	$1 \cdot 10^{10}$	[l mol^{-1} d^{-1}]	K_w	$1 \cdot 10^{-13,7}$	[mol l^{-1}]
$K_{a,bu}$	$1 \cdot 10^{-4,82}$	[mol l^{-1}]	$k_{AB,bu}$	$1 \cdot 10^{10}$	[l mol^{-1} d^{-1}]			
$K_{a,pro}$	$1 \cdot 10^{-4,88}$	[mol l^{-1}]	$k_{AB,pro}$	$1 \cdot 10^{10}$	[l mol^{-1} d^{-1}]			
$K_{a,ac}$	$1 \cdot 10^{-4,76}$	[mol l^{-1}]	$k_{AB,ac}$	$1 \cdot 10^{10}$	[l mol^{-1} d^{-1}]			
$K_{a,co2}$	$1 \cdot 10^{-6,29}$	[mol l^{-1}]	$k_{AB,co2}$	$1 \cdot 10^{10}$	[l mol^{-1} d^{-1}]			
$K_{a,IN}$	$1 \cdot 10^{-8,87}$	[mol l^{-1}]	$k_{AB,IN}$	$1 \cdot 10^{10}$	[l mol^{-1} d^{-1}]			

Tabelle B.1b: Modellparameter des ursprünglichen ADM1 auf CSB-Basis [572]

Parameter Phasenübergang [c,d]								
k_{La}	200	[d^{-1}]	$K_{H,ch4}$	0,0011	[$mol\,l^{-1}\,bar^{-1}$]	p_{h2o}	0,0657	[bar]
k_p	$5{\cdot}10^4$	[$l\,bar^{-1}\,d^{-1}$]	$K_{H,co2}$	0,025	[$mol\,l^{-1}\,bar^{-1}$]	p_{atm}	1,0133	[bar]
R	0,08315	[$bar\,l\,mol^{-1}\,K^{-1}$]	$K_{H,h2}$	0,00072	[$mol\,l^{-1}\,bar^{-1}$]			

[a] Dissoziationskonstante pK_a in $mol\,l^{-1}$ für 293,15 K (20°C) und $K_a = 1 \cdot 10^{-pK_a}$ nach [528]
[b] Korrektur für mesophile Betriebstemperaturen bei 311,15 K (38°C) gemäß [572]
[c] Berechnung des Wasserstoffpartialdrucks p_{h2o} nach [42]
[d] Temperaturkorrektur der HENRY-Koeffizienzten $K_{H,i}$ gemäß Tabelle 2.4

Tabelle B.2: Modellparameter des massenbasierten ADM1 (variable Stöchiometrie)

Biomasseertragskoeffizienten								
Y_{su}	0,08	[$g\,g^{-1}$]	Y_{va}	0,09	[$g\,g^{-1}$]	Y_{ac}	0,04	[$g\,g^{-1}$]
Y_{aa}	0,09	[$g\,g^{-1}$]	Y_{bu}	0,08	[$g\,g^{-1}$]	Y_{h2}	0,34	[$g\,g^{-1}$]
Y_{fa}	0,12	[$g\,g^{-1}$]	Y_{pro}	0,04	[$g\,g^{-1}$]			
Kinetische Parameter [a]								
$\mu_{m,su}$	3	[d^{-1}]	$K_{S,su}$	0,47	[$g\,l^{-1}$]	k_{ch}	0,25	[d^{-1}]
$\mu_{m,aa}$	4	[d^{-1}]	$K_{S,aa}$	0,20	[$g\,l^{-1}$]	k_{pr}	0,2	[d^{-1}]
$\mu_{m,fa}$	0,36	[d^{-1}]	$K_{S,fa}$	0,14	[$g\,l^{-1}$]	k_{li}	0,1	[d^{-1}]
$\mu_{m,va}$	1,2	[d^{-1}]	$K_{S,va}$	0,10	[$g\,l^{-1}$]	k_{dec}	0,02	[d^{-1}]
$\mu_{m,bu}$	1,2	[d^{-1}]	$K_{S,bu}$	0,11	[$g\,l^{-1}$]			
$\mu_{m,pro}$	0,52	[d^{-1}]	$K_{S,pro}$	0,07	[$g\,l^{-1}$]			
$\mu_{m,ac}$	0,4	[d^{-1}]	$K_{S,ac}$	0,14	[$g\,l^{-1}$]			
$\mu_{m,h2}$	2,1	[d^{-1}]	$K_{S,h2}$	$8{,}8{\cdot}10^{-7}$	[$g\,l^{-1}$]			
Inhibierungskonstanten								
$K_{S,IN}$	0,0017	[$g\,l^{-1}$]	$pH_{LL,aa}$	4	[-]	$pH_{UL,aa}$	5,5	[-]
$K_{I,h2,fa}$	$6{,}3{\cdot}10^{-7}$	[$g\,l^{-1}$]	$pH_{LL,ac}$	6	[-]	$pH_{UL,ac}$	7	[-]
$K_{I,h2,c4}$	$1{,}3{\cdot}10^{-6}$	[$g\,l^{-1}$]	$pH_{LL,h2}$	5	[-]	$pH_{UL,h2}$	6	[-]
$K_{I,h2,pro}$	$4{,}4{\cdot}10^{-7}$	[$g\,l^{-1}$]						
$K_{I,nh3}$	0,0306	[$g\,l^{-1}$]						
Dissoziationskonstanten [b,c]								
$K_{a,va}$	$1{\cdot}10^{-4,86}$	[$mol\,l^{-1}$]	$k_{AB,va}$	$1{\cdot}10^{10}$	[$l\,mol^{-1}\,d^{-1}$]	K_w	$1{\cdot}10^{-13,7}$	[$mol\,l^{-1}$]
$K_{a,bu}$	$1{\cdot}10^{-4,82}$	[$mol\,l^{-1}$]	$k_{AB,bu}$	$1{\cdot}10^{10}$	[$l\,mol^{-1}\,d^{-1}$]			
$K_{a,pro}$	$1{\cdot}10^{-4,88}$	[$mol\,l^{-1}$]	$k_{AB,pro}$	$1{\cdot}10^{10}$	[$l\,mol^{-1}\,d^{-1}$]			
$K_{a,ac}$	$1{\cdot}10^{-4,76}$	[$mol\,l^{-1}$]	$k_{AB,ac}$	$1{\cdot}10^{10}$	[$l\,mol^{-1}\,d^{-1}$]			
$K_{a,co2}$	$1{\cdot}10^{-6,29}$	[$mol\,l^{-1}$]	$k_{AB,co2}$	$1{\cdot}10^{10}$	[$l\,mol^{-1}\,d^{-1}$]			
$K_{a,IN}$	$1{\cdot}10^{-8,87}$	[$mol\,l^{-1}$]	$k_{AB,IN}$	$1{\cdot}10^{10}$	[$l\,mol^{-1}\,d^{-1}$]			
Parameter Phasenübergang [d,e]								
k_{La}	200	[d^{-1}]	$K_{H,ch4}$	0,0011	[$mol\,l^{-1}\,bar^{-1}$]	p_{h2o}	0,0657	[bar]
k_p	$5{\cdot}10^4$	[$l\,bar^{-1}\,d^{-1}$]	$K_{H,co2}$	0,025	[$mol\,l^{-1}\,bar^{-1}$]	p_{atm}	1,0133	[bar]
R	0,08315	[$bar\,l\,mol^{-1}\,K^{-1}$]	$K_{H,h2}$	0,00072	[$mol\,l^{-1}\,bar^{-1}$]			

[a] Empfohlene Reaktionskonstanten erster Ordnung bei der Vergärung direkt hydrolisierbarer Nährstoffe [42]
[b] Dissoziationskonstante pK_a in $mol\,l^{-1}$ für 293,15 K (20°C) und $K_a = 1 \cdot 10^{-pK_a}$ nach [528]
[c] Korrektur für mesophile Betriebstemperaturen bei 311,15 K (38°C) gemäß [572]
[d] Berechnung des Wasserstoffpartialdrucks p_{h2o} nach [42]
[e] Temperaturkorrektur der HENRY-Koeffizienzten $K_{H,i}$ gemäß Tabelle 2.4

Tabelle B.3: Modellparameter des massenbasierten ADM1 (feste Stöchiometrie)

Kinetische Parameter [a]								
$\mu_{m,su}$	3	[d^{-1}]	$K_{S,su}$	0,47	[$g\,l^{-1}$]	k_{ch}	0,25	[d^{-1}]
$\mu_{m,aa}$	4	[d^{-1}]	$K_{S,aa}$	0,20	[$g\,l^{-1}$]	k_{pr}	0,2	[d^{-1}]
$\mu_{m,fa}$	0,36	[d^{-1}]	$K_{S,fa}$	0,14	[$g\,l^{-1}$]	k_{li}	0,1	[d^{-1}]
$\mu_{m,va}$	1,2	[d^{-1}]	$K_{S,va}$	0,10	[$g\,l^{-1}$]	k_{dec}	0,02	[d^{-1}]
$\mu_{m,bu}$	1,2	[d^{-1}]	$K_{S,bu}$	0,11	[$g\,l^{-1}$]			
$\mu_{m,pro}$	0,52	[d^{-1}]	$K_{S,pro}$	0,07	[$g\,l^{-1}$]			
$\mu_{m,ac}$	0,4	[d^{-1}]	$K_{S,ac}$	0,14	[$g\,l^{-1}$]			
$\mu_{m,h2}$	2,1	[d^{-1}]	$K_{S,h2}$	$8{,}8\cdot10^{-7}$	[$g\,l^{-1}$]			
Inhibierungskonstanten								
$K_{S,IN}$	0,0017	[$g\,l^{-1}$]	$pH_{LL,aa}$	4	[-]	$pH_{UL,aa}$	5,5	[-]
$K_{I,h2,fa}$	$6{,}3\cdot10^{-7}$	[$g\,l^{-1}$]	$pH_{LL,ac}$	6	[-]	$pH_{UL,ac}$	7	[-]
$K_{I,h2,c4}$	$1{,}3\cdot10^{-6}$	[$g\,l^{-1}$]	$pH_{LL,h2}$	5	[-]	$pH_{UL,h2}$	6	[-]
$K_{I,h2,pro}$	$4{,}4\cdot10^{-7}$	[$g\,l^{-1}$]						
$K_{I,nh3}$	0,0306	[$g\,l^{-1}$]						
Dissoziationskonstanten [b,c]								
$K_{a,va}$	$1\cdot10^{-4,86}$	[$mol\,l^{-1}$]	$k_{AB,va}$	$1\cdot10^{10}$	[$l\,mol^{-1}\,d^{-1}$]	K_w	$1\cdot10^{-13,7}$	[$mol\,l^{-1}$]
$K_{a,bu}$	$1\cdot10^{-4,82}$	[$mol\,l^{-1}$]	$k_{AB,bu}$	$1\cdot10^{10}$	[$l\,mol^{-1}\,d^{-1}$]			
$K_{a,pro}$	$1\cdot10^{-4,88}$	[$mol\,l^{-1}$]	$k_{AB,pro}$	$1\cdot10^{10}$	[$l\,mol^{-1}\,d^{-1}$]			
$K_{a,ac}$	$1\cdot10^{-4,76}$	[$mol\,l^{-1}$]	$k_{AB,ac}$	$1\cdot10^{10}$	[$l\,mol^{-1}\,d^{-1}$]			
$K_{a,co2}$	$1\cdot10^{-6,29}$	[$mol\,l^{-1}$]	$k_{AB,co2}$	$1\cdot10^{10}$	[$l\,mol^{-1}\,d^{-1}$]			
$K_{a,IN}$	$1\cdot10^{-8,87}$	[$mol\,l^{-1}$]	$k_{AB,IN}$	$1\cdot10^{10}$	[$l\,mol^{-1}\,d^{-1}$]			
Parameter Phasenübergang [d,e]								
k_{La}	200	[d^{-1}]	$K_{H,ch4}$	0,0011	[$mol\,l^{-1}\,bar^{-1}$]	p_{h2o}	0,0657	[bar]
k_p	$5\cdot10^{4}$	[$l\,bar^{-1}\,d^{-1}$]	$K_{H,co2}$	0,025	[$mol\,l^{-1}\,bar^{-1}$]	p_{atm}	1,0133	[bar]
R	0,08315	[$bar\,l\,mol^{-1}\,K^{-1}$]	$K_{H,h2}$	0,00072	[$mol\,l^{-1}\,bar^{-1}$]			

[a] Empfohlene Reaktionskonstanten erster Ordnung bei der Vergärung direkt hydrolisierbarer Nährstoffe [42]
[b] Dissoziationskonstante pK_a in $mol\,l^{-1}$ für 293,15 K (20°C) und $K_a = 1 \cdot 10^{-pK_a}$ nach [528]
[c] Korrektur für mesophile Betriebstemperaturen bei 311,15 K (38°C) gemäß [572]
[d] Berechnung des Wasserstoffpartialdrucks p_{h2o} nach [42]
[e] Temperaturkorrektur der HENRY-Koeffizienzten $K_{H,i}$ gemäß Tabelle 2.4

Tabelle B.4a: Modellparameter des massenbasierten ADM1-R1

Kinetische Parameter [a]								
$\mu_{m,su}$	3	[d^{-1}]	$K_{S,su}$	0,47	[$g\,l^{-1}$]	k_{ch}	0,25	[d^{-1}]
$\mu_{m,aa}$	4	[d^{-1}]	$K_{S,aa}$	0,20	[$g\,l^{-1}$]	k_{pr}	0,2	[d^{-1}]
$\mu_{m,fa}$	0,36	[d^{-1}]	$K_{S,fa}$	0,14	[$g\,l^{-1}$]	k_{li}	0,1	[d^{-1}]
$\mu_{m,va}$	1,2	[d^{-1}]	$K_{S,va}$	0,10	[$g\,l^{-1}$]	k_{dec}	0,02	[d^{-1}]
$\mu_{m,bu}$	1,2	[d^{-1}]	$K_{S,bu}$	0,11	[$g\,l^{-1}$]			
$\mu_{m,pro}$	0,52	[d^{-1}]	$K_{S,pro}$	0,07	[$g\,l^{-1}$]			
$\mu_{m,ac}$	0,4	[d^{-1}]	$K_{S,ac}$	0,14	[$g\,l^{-1}$]			
Inhibierungskonstanten								
$K_{S,IN}$	0,0017	[$g\,l^{-1}$]	$pH_{LL,aa}$	4	[-]	$pH_{UL,aa}$	5,5	[-]
$K_{I,nh3}$	0,0306	[$g\,l^{-1}$]	$pH_{LL,ac}$	6	[-]	$pH_{UL,ac}$	7	[-]

Tabelle B.4b: Modellparameter des massenbasierten ADM1-R1

Dissoziationskonstanten [b,c]								
$K_{a,va}$	$1{\cdot}10^{-4,86}$	[mol l^{-1}]	$k_{AB,va}$	$1{\cdot}10^{10}$	[l mol^{-1} d^{-1}]	K_w	$1{\cdot}10^{-13,7}$	[mol l^{-1}]
$K_{a,bu}$	$1{\cdot}10^{-4,82}$	[mol l^{-1}]	$k_{AB,bu}$	$1{\cdot}10^{10}$	[l mol^{-1} d^{-1}]			
$K_{a,pro}$	$1{\cdot}10^{-4,88}$	[mol l^{-1}]	$k_{AB,pro}$	$1{\cdot}10^{10}$	[l mol^{-1} d^{-1}]			
$K_{a,ac}$	$1{\cdot}10^{-4,76}$	[mol l^{-1}]	$k_{AB,ac}$	$1{\cdot}10^{10}$	[l mol^{-1} d^{-1}]			
$K_{a,co2}$	$1{\cdot}10^{-6,29}$	[mol l^{-1}]	$k_{AB,co2}$	$1{\cdot}10^{10}$	[l mol^{-1} d^{-1}]			
$K_{a,IN}$	$1{\cdot}10^{-8,87}$	[mol l^{-1}]	$k_{AB,IN}$	$1{\cdot}10^{10}$	[l mol^{-1} d^{-1}]			
Parameter Phasenübergang [d,e]								
k_{La}	200	[d^{-1}]	$K_{H,ch4}$	0,0011	[mol l^{-1} bar^{-1}]	p_{h2o}	0,0657	[bar]
k_p	$5{\cdot}10^4$	[l bar^{-1} d^{-1}]	$K_{H,co2}$	0,025	[mol l^{-1} bar^{-1}]	p_{atm}	1,0133	[bar]
R	0,08315	[bar l mol^{-1} K^{-1}]						

[a] Empfohlene Reaktionskonstanten erster Ordnung bei der Vergärung direkt hydrolisierbarer Nährstoffe [42]
[b] Dissoziationskonstante pK_a in mol l^{-1} für 293,15 K (20°C) und $K_a = 1 \cdot 10^{-pK_a}$ nach [528]
[c] Korrektur für mesophile Betriebstemperaturen bei 311,15 K (38°C) gemäß [572]
[d] Berechnung des Wasserstoffpartialdrucks p_{h2o} nach [42]
[e] Temperaturkorrektur der HENRY-Koeffizienzten $K_{H,i}$ gemäß Tabelle 2.4

Tabelle B.5: Modellparameter des massenbasierten ADM1-R2

Kinetische Parameter [a]								
$\mu_{m,va}$	1,2	[d^{-1}]	$K_{S,va}$	0,10	[g l^{-1}]	k_{ch}	0,25	[d^{-1}]
$\mu_{m,bu}$	1,2	[d^{-1}]	$K_{S,bu}$	0,11	[g l^{-1}]	k_{pr}	0,2	[d^{-1}]
$\mu_{m,pro}$	0,52	[d^{-1}]	$K_{S,pro}$	0,07	[g l^{-1}]	k_{li}	0,1	[d^{-1}]
$\mu_{m,ac}$	0,4	[d^{-1}]	$K_{S,ac}$	0,14	[g l^{-1}]	k_{dec}	0,02	[d^{-1}]
Inhibierungskonstanten								
$K_{S,IN}$	0,0017	[g l^{-1}]	$pH_{LL,aa}$	4	[-]	$pH_{UL,aa}$	5,5	[-]
$K_{I,nh3}$	0,0306	[g l^{-1}]	$pH_{LL,ac}$	6	[-]	$pH_{UL,ac}$	7	[-]
Dissoziationskonstanten [b,c]								
$K_{a,va}$	$1{\cdot}10^{-4,86}$	[mol l^{-1}]	$k_{AB,va}$	$1{\cdot}10^{10}$	[l mol^{-1} d^{-1}]	K_w	$1{\cdot}10^{-13,7}$	[mol l^{-1}]
$K_{a,bu}$	$1{\cdot}10^{-4,82}$	[mol l^{-1}]	$k_{AB,bu}$	$1{\cdot}10^{10}$	[l mol^{-1} d^{-1}]			
$K_{a,pro}$	$1{\cdot}10^{-4,88}$	[mol l^{-1}]	$k_{AB,pro}$	$1{\cdot}10^{10}$	[l mol^{-1} d^{-1}]			
$K_{a,ac}$	$1{\cdot}10^{-4,76}$	[mol l^{-1}]	$k_{AB,ac}$	$1{\cdot}10^{10}$	[l mol^{-1} d^{-1}]			
$K_{a,co2}$	$1{\cdot}10^{-6,29}$	[mol l^{-1}]	$k_{AB,co2}$	$1{\cdot}10^{10}$	[l mol^{-1} d^{-1}]			
$K_{a,IN}$	$1{\cdot}10^{-8,87}$	[mol l^{-1}]	$k_{AB,IN}$	$1{\cdot}10^{10}$	[l mol^{-1} d^{-1}]			
Parameter Phasenübergang [d,e]								
k_{La}	200	[d^{-1}]	$K_{H,ch4}$	0,0011	[mol l^{-1} bar^{-1}]	p_{h2o}	0,0657	[bar]
k_p	$5{\cdot}10^4$	[l bar^{-1} d^{-1}]	$K_{H,co2}$	0,025	[mol l^{-1} bar^{-1}]	p_{atm}	1,0133	[bar]
R	0,08315	[bar l mol^{-1} K^{-1}]						

[a] Empfohlene Reaktionskonstanten erster Ordnung bei der Vergärung direkt hydrolisierbarer Nährstoffe [42]
[b] Dissoziationskonstante pK_a in mol l^{-1} für 293,15 K (20°C) und $K_a = 1 \cdot 10^{-pK_a}$ nach [528]
[c] Korrektur für mesophile Betriebstemperaturen bei 311,15 K (38°C) gemäß [572]
[d] Berechnung des Wasserstoffpartialdrucks p_{h2o} nach [42]
[e] Temperaturkorrektur der HENRY-Koeffizienzten $K_{H,i}$ gemäß Tabelle 2.4

Tabelle B.6: Modellparameter des massenbasierten ADM1-R3

Kinetische Parameter [a]								
$\mu_{m,ac}$	0,4	[d^{-1}]	k_{ch}	0,25	[d^{-1}]	k_{li}	0,1	[d^{-1}]
$K_{S,ac}$	0,14	[$g\,l^{-1}$]	k_{pr}	0,2	[d^{-1}]	k_{dec}	0,02	[d^{-1}]
Inhibierungskonstanten								
$K_{S,IN}$	0,0017	[$g\,l^{-1}$]	$pH_{LL,ac}$	6	[-]			
$K_{I,nh3}$	0,0306	[$g\,l^{-1}$]	$pH_{UL,ac}$	7	[-]			
Dissoziationskonstanten [b,c]								
$K_{a,ac}$	$1{\cdot}10^{-4,76}$	[$mol\,l^{-1}$]	$k_{AB,ac}$	$1{\cdot}10^{10}$	[$l\,mol^{-1}\,d^{-1}$]	K_w	$1{\cdot}10^{-13,7}$	[$mol\,l^{-1}$]
$K_{a,co2}$	$1{\cdot}10^{-6,29}$	[$mol\,l^{-1}$]	$k_{AB,co2}$	$1{\cdot}10^{10}$	[$l\,mol^{-1}\,d^{-1}$]			
$K_{a,IN}$	$1{\cdot}10^{-8,87}$	[$mol\,l^{-1}$]	$k_{AB,IN}$	$1{\cdot}10^{10}$	[$l\,mol^{-1}\,d^{-1}$]			
Parameter Phasenübergang [d,e]								
k_{La}	200	[d^{-1}]	$K_{H,ch4}$	0,0011	[$mol\,l^{-1}\,bar^{-1}$]	p_{h2o}	0,0657	[bar]
k_p	$5{\cdot}10^4$	[$l\,bar^{-1}\,d^{-1}$]	$K_{H,co2}$	0,025	[$mol\,l^{-1}\,bar^{-1}$]	p_{atm}	1,0133	[bar]
R	0,08315	[$bar\,l\,mol^{-1}\,K^{-1}$]						

[a] Empfohlene Reaktionskonstanten erster Ordnung bei der Vergärung direkt hydrolisierbarer Nährstoffe [42]
[b] Dissoziationskonstante pK_a in $mol\,l^{-1}$ für 293,15 K (20°C) und $K_a = 1 \cdot 10^{-pK_a}$ nach [528]
[c] Korrektur für mesophile Betriebstemperaturen bei 311,15 K (38°C) gemäß [572]
[d] Berechnung des Wasserstoffpartialdrucks p_{h2o} nach [42]
[e] Temperaturkorrektur der HENRY-Koeffizienzten $K_{H,i}$ gemäß Tabelle 2.4

Tabelle B.7: Modellparameter des massenbasierten ADM1-R4

Kinetische Parameter [a]								
k_{ch}	0,25	[d^{-1}]	k_{li}	0,1	[d^{-1}]			
k_{pr}	0,2	[d^{-1}]	k_{dec}	0,02	[d^{-1}]			
Parameter Phasenübergang [b,c]								
k_{La}	200	[d^{-1}]	$K_{H,ch4}$	0,0011	[$mol\,l^{-1}\,bar^{-1}$]	p_{h2o}	0,0657	[bar]
k_p	$5{\cdot}10^4$	[$l\,bar^{-1}\,d^{-1}$]	$K_{H,co2}$	0,025	[$mol\,l^{-1}\,bar^{-1}$]	p_{atm}	1,0133	[bar]
R	0,08315	[$bar\,l\,mol^{-1}\,K^{-1}$]						

[a] Empfohlene Reaktionskonstanten erster Ordnung bei der Vergärung direkt hydrolisierbarer Nährstoffe [42]
[b] Berechnung des Wasserstoffpartialdrucks p_{h2o} nach [42]
[s] Temperaturkorrektur der HENRY-Koeffizienzten $K_{H,i}$ gemäß Tabelle 2.4

Tabelle B.8a: Modellparameter des ANGELIDAKI-Modells [a]

Kinetische Parameter [b]								
$\mu_{m,su}$	3	[d^{-1}]	$K_{S,su}$	0,47	[$g\,l^{-1}$]	k_{ch}	0,25	[d^{-1}]
$\mu_{m,aa}$	4	[d^{-1}]	$K_{S,aa}$	0,20	[$g\,l^{-1}$]	k_{pr}	0,2	[d^{-1}]
$\mu_{m,fa}$	0,36	[d^{-1}]	$K_{S,fa}$	0,14	[$g\,l^{-1}$]	k_{li}	0,1	[d^{-1}]
$\mu_{m,va}$	1,2	[d^{-1}]	$K_{S,va}$	0,10	[$g\,l^{-1}$]	k_{dec}	0,02	[d^{-1}]
$\mu_{m,bu}$	1,2	[d^{-1}]	$K_{S,bu}$	0,11	[$g\,l^{-1}$]			
$\mu_{m,pro}$	0,52	[d^{-1}]	$K_{S,pro}$	0,07	[$g\,l^{-1}$]			
$\mu_{m,ac}$	0,4	[d^{-1}]	$K_{S,ac}$	0,14	[$g\,l^{-1}$]			

Tabelle B.8b: Modellparameter des ANGELIDAKI-Modells [a]

Inhibierungskonstanten [c]								
$K_{I,fa}$	5,00	[g l^{-1}]	$K_{S,IN}$	0,005	[g l^{-1}]	$pH_{UL,aa}$	8,5	[-]
$K_{I,ac,va}$	0,40	[g l^{-1}]	$K_{I,nh3}$	0,0306	[g l^{-1}]	$pH_{UL,ac}$	8,5	[-]
$K_{I,ac,bu}$	0,72	[g l^{-1}]	$pH_{LL,aa}$	6,0	[-]			
$K_{I,ac,pro}$	0,96	[g l^{-1}]	$pH_{LL,ac}$	6,0	[-]			
Dissoziationskonstanten [d,e]								
$K_{a,va}$	$1{\cdot}10^{-4,86}$	[mol l^{-1}]	$k_{AB,va}$	$1{\cdot}10^{10}$	[l mol^{-1} d^{-1}]	K_w	$1{\cdot}10^{-13,7}$	[mol l^{-1}]
$K_{a,bu}$	$1{\cdot}10^{-4,82}$	[mol l^{-1}]	$k_{AB,bu}$	$1{\cdot}10^{10}$	[l mol^{-1} d^{-1}]			
$K_{a,pro}$	$1{\cdot}10^{-4,88}$	[mol l^{-1}]	$k_{AB,pro}$	$1{\cdot}10^{10}$	[l mol^{-1} d^{-1}]			
$K_{a,ac}$	$1{\cdot}10^{-4,76}$	[mol l^{-1}]	$k_{AB,ac}$	$1{\cdot}10^{10}$	[l mol^{-1} d^{-1}]			
$K_{a,co2}$	$1{\cdot}10^{-6,29}$	[mol l^{-1}]	$k_{AB,co2}$	$1{\cdot}10^{10}$	[l mol^{-1} d^{-1}]			
$K_{a,IN}$	$1{\cdot}10^{-8,87}$	[mol l^{-1}]	$k_{AB,IN}$	$1{\cdot}10^{10}$	[l mol^{-1} d^{-1}]			
Parameter Phasenübergang [f,g]								
k_{La}	200	[d^{-1}]	$K_{H,ch4}$	0,0011	[mol l^{-1} bar^{-1}]	p_{h2o}	0,0657	[bar]
k_p	$5{\cdot}10^4$	[l bar^{-1} d^{-1}]	$K_{H,co2}$	0,025	[mol l^{-1} bar^{-1}]	p_{atm}	1,0133	[bar]
R	0,08315	[bar l mol^{-1} K^{-1}]						

[a] Modellparameter auf Basis der empfohlenen Standardwerte des massenbasierten ADM1-R1 in Tabelle B.4
[b] Empfohlene Reaktionskonstanten erster Ordnung bei der Vergärung direkt hydrolisierbarer Nährstoffe [42]
[c] Zusätzliche Inhibierungskonstanten der langkettigen Fettsäuren ($K_{I,fa}$) oder Essigsäure ($K_{I,ac}$) sowie die Grenzwerte der pH-Funktion sind der ursprünglichen Modellveröffentlichung von ANGELIDAKI [24, 25] entnommen.
[d] Dissoziationskonstante pK_a in mol l^{-1} für 293,15 K (20°C) und $K_a = 1 \cdot 10^{-pK_a}$ nach [528]
[e] Korrektur für mesophile Betriebstemperaturen bei 311,15 K (38°C) gemäß [572]
[f] Berechnung des Wasserstoffpartialdrucks p_{h2o} nach [42]
[g] Temperaturkorrektur der HENRY-Koeffizienzten $K_{H,i}$ gemäß Tabelle 2.4

Tabelle B.9a: Modellparameter des DBFZ-Modells [a]

Kinetische Parameter [b]								
$\mu_{m,va}$	1,2	[d^{-1}]	$K_{S,va}$	0,10	[g l^{-1}]	k_{ch}	0,25	[d^{-1}]
$\mu_{m,bu}$	1,2	[d^{-1}]	$K_{S,bu}$	0,11	[g l^{-1}]	k_{pr}	0,2	[d^{-1}]
$\mu_{m,pro}$	0,52	[d^{-1}]	$K_{S,pro}$	0,07	[g l^{-1}]	k_{li}	0,1	[d^{-1}]
$\mu_{m,ac}$	0,4	[d^{-1}]	$K_{S,ac}$	0,14	[g l^{-1}]	k_{dec}	0,02	[d^{-1}]
Inhibierungskonstanten [c]								
$K_{I,fa}$	5,00	[g l^{-1}]	$K_{S,IN}$	0,005	[g l^{-1}]	$pH_{UL,aa}$	8,5	[-]
$K_{I,ac,va}$	0,40	[g l^{-1}]	$K_{I,nh3}$	0,0306	[g l^{-1}]	$pH_{UL,ac}$	8,5	[-]
$K_{I,ac,bu}$	0,72	[g l^{-1}]	$pH_{LL,aa}$	6,0	[-]			
$K_{I,ac,pro}$	0,96	[g l^{-1}]	$pH_{LL,ac}$	6,0	[-]			
Dissoziationskonstanten und pH-Modellparameter [d,e]								
$K_{a,co2}$	$1{\cdot}10^{-6,29}$	[mol l^{-1}]	$k_{AB,co2}$	$1{\cdot}10^{10}$	[l mol^{-1} d^{-1}]	$K_{a,hco3}$	$1{\cdot}10^{-10,32}$	[mol l^{-1}]
$K_{a,IN}$	$1{\cdot}10^{-8,87}$	[mol l^{-1}]	$k_{AB,IN}$	$1{\cdot}10^{10}$	[l mol^{-1} d^{-1}]	$S_{co3,2-}$	0,177	[mol l^{-1}]

Tabelle B.9b: Modellparameter des DBFZ-Modells [a]

Parameter Phasenübergang [f,g]								
k_{La}	200	[d^{-1}]	$K_{H,ch4}$	0,0011	[mol l^{-1} bar^{-1}]	p_{h2o}	0,0657	[bar]
k_p	$5{\cdot}10^4$	[l bar^{-1} d^{-1}]	$K_{H,co2}$	0,025	[mol l^{-1} bar^{-1}]	p_{atm}	1,0133	[bar]
R	0,08315	[bar l mol^{-1} K^{-1}]						

[a] Modellparameter auf Basis der empfohlenen Standardwerte des massenbasierten ADM1-R2 in Tabelle B.5
[b] Empfohlene Reaktionskonstanten erster Ordnung bei der Vergärung direkt hydrolisierbarer Nährstoffe [42]
[c] Zusätzliche Inhibierungskonstanten der langkettigen Fettsäuren ($K_{I,fa}$) oder Essigsäure ($K_{I,ac}$) sowie die Grenzwerte der pH-Funktion sind der ursprünglichen Modellveröffentlichung von Angelidaki [24, 25] entnommen.
[d] Dissoziationskonstante pK_a in mol l^{-1} für 293,15 K (20°C) und $K_a = 1 \cdot 10^{-pK_a}$ nach [528]
[e] Korrektur für mesophile Betriebstemperaturen bei 311,15 K (38°C) gemäß [572]
[f] Berechnung des Wasserstoffpartialdrucks p_{h2o} nach [42]
[g] Temperaturkorrektur der Henry-Koeffizienzten $K_{H,i}$ gemäß Tabelle 2.4

Tabelle B.10: Modellparameter des Substratmodells [a]

Kinetische Parameter [b]					
k_{ch}	0,25	[d^{-1}]	k_{li}	0,1	[d^{-1}]
k_{pr}	0,2	[d^{-1}]	k_{dec}	0,02	[d^{-1}]

Parameter Phasenübergang [c,d]								
k_{La}	200	[d^{-1}]	$K_{H,ch4}$	0,0011	[mol l^{-1} bar^{-1}]	p_{h2o}	0,0657	[bar]
k_p	$5{\cdot}10^4$	[l bar^{-1} d^{-1}]	$K_{H,co2}$	0,025	[mol l^{-1} bar^{-1}]	p_{atm}	1,0133	[bar]
R	0,08315	[bar l mol^{-1} K^{-1}]						

[a] Modellparameter auf Basis der empfohlenen Standardwerte des massenbasierten ADM1-R4 in Tabelle B.7
[b] Empfohlene Reaktionskonstanten erster Ordnung bei der Vergärung direkt hydrolisierbarer Nährstoffe [42]
[c] Berechnung des Wasserstoffpartialdrucks p_{h2o} nach [42]
[d] Temperaturkorrektur der Henry-Koeffizienzten $K_{H,i}$ gemäß Tabelle 2.4

C Messwerte

Tabelle C.1: Analytische Labormethoden und messtechnische Ausstattung [a]

Kenngröße	Methode | Messprinzip	Geräte
Trockensubstanz (TS)	DIN EN 12880	Trockenschrank
Rohasche (XA)	DIN EN 12879	Muffelofen
Rohprotein (XP)	DBFZ [b]	C. Gerhardt Vapodest 50s
Rohfett (XL)	DBFZ [b]	C. Gerhardt Hydrotherm und Soxtherm
Rohfaser (XF)	DBFZ [b]	C. Gerhardt Fibretherm
FOS	Kapp [326, 98]	Mettler Toledo Titrator T90
Säurespektrum	DBFZ [c]	Agilent Technologies Gaschrommatographie
FOS-TAC	Nordmann [506, 699]	Mettler Toledo Titrator T90
Ammoniumstickstoff (NH_4-N)	photometrisch [d]	Hach Lange Photometer DR 2000, DR 3900
pH-Wert	elektrochemisch	WTW pH-Meter 3310
Gaszusammensetzung	Infrarot, elekrochemisch	Awite Prozessanalyse-System Awiflex
Gasvolumenstrom (q_{gas})	Volumenverdrängung	Ritter Trommelgaszähler TG05, TG1

[a] Die detaillierte Beschreibung der analytischen Methoden ist der Messmethodensammlung Biogas [405] bzw. der Primärquelle der jeweiligen Methodenvorschrift zu entnehmen.
[b] Hausmethode DBFZ in Anlehnung an die Methodenvorschrift des VDULFA [690].
[c] Hausmethode DBFZ unter Berücksichtigung assoziierter Standards [139, 243].
[d] Photometrische Bestimmung der Ammoniumkonzentration über die Nessler-Reaktion [493, 376]

Tabelle C.2: Einzelanalysen der im Versuch 1 eingesetzten Substrate

Substrat	TS [% FM]	oTS [a] [% TS]	XA [g kg^{-1} TS]	XP [g kg^{-1} TS]	XL [g kg^{-1} TS]	XF [g kg^{-1} TS]	NfE [b] [g kg^{-1} TS]
Rindergülle I	5,2	79,8	202	287	53	254	204
Rindergülle II	5,4	78,9	211	271	51	253	214
Rindergülle A Mittel [c]	5,3	79,3	207	279	52	254	208
Rindergülle III	7,8	79,7	203	285	51	252	209
Rindergülle IV	8,3	82,5	175	283	43	241	258
Rindergülle V	7,8	80,1	199	284	48	246	223
Rindergülle B Mittel [c]	8,1	81,3	187	284	46	244	241
Maissilage A	43,2	95,9	41	72	42	205	640
Maissilage B	34,5	96,3	37	75	47	255	586

[a] Organischer Trockensubstanzgehalt in Abhängigkeit der Rohasche entsprechend oTS = (1000 − XA) · 10^{-1}.
[b] Gehalt stickstofffreier Extraktstoffe als resultierende Rechengröße gemäß NfE = 1000 − XA − XP − XL − XF.
[c] Mittelwert aus unterschiedlichen Chargen; Abweichungen bzw. Ungenauigkeiten durch Rundungsfehler.

Tabelle C.3: Einzelanalysen der im Versuch 2 eingesetzten Substrate

Substrat	TS [% FM]	oTS [a] [% TS]	XA [g kg^{-1} TS]	XP [g kg^{-1} TS]	XL [g kg^{-1} TS]	XF [g kg^{-1} TS]	NfE [b] [g kg^{-1} TS]
Maissilage I	28,7	96,5	35	68	56	188	653
Maissilage II	27,7	95,5	45	78	28	223	626
Maissilage Mittel [c]	28,2	96,0	40	73	42	206	639
Zuckerrüben I	20,4	98,0	20	31	29	47	873
Zuckerrüben II	24,6	98,0	20	34	26	48	872
Zuckerrüben Mittel [c]	22,5	98,0	20	33	28	48	871
Getreidekorn (Roggen)	84,4	89,9	101	107	43	31	718

[a] Organischer Trockensubstanzgehalt in Abhängigkeit der Rohasche entsprechend oTS = (1000 − XA) · 10^{-1}.
[b] Gehalt stickstofffreier Extraktstoffe als resultierende Rechengröße gemäß NfE = 1000 − XA − XP − XL − XF.
[c] Mittelwert aus unterschiedlichen Chargen; Abweichungen bzw. Ungenauigkeiten durch Rundungsfehler.

Tabelle C.4: Einzelanalysen der im Versuch 3 eingesetzten Substrate

Substrat	TS [% FM]	oTS [a] [% TS]	XA [g kg^{-1} TS]	XP [g kg^{-1} TS]	XL [g kg^{-1} TS]	XF [g kg^{-1} TS]	NfE [b] [g kg^{-1} TS]
Dünnschlempe I	7,9	90,0	100	297	70	47	486
Dünnschlempe II	13,1	89,9	101	321	67	59	452
Dünnschlempe III	10,4	92,7	73	332	79	53	463
Dünnschlempe IV	12,3	91,3	87	269	66	81	497
Dünnschlempe Mittel [c]	10,9	91,0	90	305	71	60	474

[a] Organischer Trockensubstanzgehalt in Abhängigkeit der Rohasche entsprechend oTS = (1000 − XA) · 10^{-1}.
[b] Gehalt stickstofffreier Extraktstoffe als resultierende Rechengröße gemäß NfE = 1000 − XA − XP − XL − XF.
[c] Mittelwert aus unterschiedlichen Chargen; Abweichungen bzw. Ungenauigkeiten durch Rundungsfehler.

D Modelleingang

Tabelle D.1: Modelleingang zur Prozesssimulation der einzelnen Versuchsreihen [a,b]

		Versuch 1				Versuch 2			Versuch 3
		Mais A	Mais B	Gülle A	Gülle B	Mais	Rübe	Roggen	Schlempe
ADM1 | ADM1-R1 | ADM1-R2 | Angelidaki-Modell									
X_{ch}	[g l^{-1}]	304,5	225,5	17,0	27,0	202,5	177,8	553,2	56,5
X_{pr}	[g l^{-1}]	24,2	20,4	10,8	16,7	16,1	5,6	82,7	32,3
X_{li}	[g l^{-1}]	18,1	16,2	1,4	1,9	11,8	6,1	35,4	7,6
S_{IN}	[g l^{-1}]	0,764	0,764	1,710	1,710	1,583	1,378	1,378	0
S_{ac}	[g l^{-1}]	9,980	9,980	3,918	5,262	2,600	4,290	0,450	0
S_{pro}	[g l^{-1}]	0,280	0,280	0,361	1,476	0,640	1,056	0,112	0
S_{bu}	[g l^{-1}]	0,090	0,090	0,893	1,264	0,560	0,924	0,098	0
S_{va}	[g l^{-1}]	0,010	0,010	0,292	0,349	0,200	0,330	0,035	0
S_{cat^+}	[mol l^{-1}]	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,07	0,07	0,15
S_{an^-}	[mol l^{-1}]	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
DBFZ-Modell									
X_{ch}	[g l^{-1}]	304,5	225,5	10,7	16,8	198,5	174,9	553,2	45,9
X_{pr}	[g l^{-1}]	24,2	20,4	10,8	16,7	16,1	5,6	82,7	32,3
X_{li}	[g l^{-1}]	18,1	16,2	1,4	1,9	11,8	6,1	35,4	7,6
S_{IN}	[g l^{-1}]	0,764	0,764	1,710	1,710	1,583	1,378	1,378	0
S_{ac}	[g l^{-1}]	9,980	9,980	3,918	5,262	2,600	4,290	0,450	0
S_{pro}	[g l^{-1}]	0,280	0,280	0,361	1,476	0,640	1,056	0,112	0
S_{bu}	[g l^{-1}]	0,090	0,090	0,893	1,264	0,560	0,924	0,098	0
S_{va}	[g l^{-1}]	0,010	0,010	0,292	0,349	0,200	0,330	0,035	0
S_{cat^+}	[mol l^{-1}]	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,07	0,07	0,15
S_{an^-}	[mol l^{-1}]	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
ADM1-R3									
X_{ch}	[g l^{-1}]	304,5	225,5	17,0	27,0	202,5	177,8	553,2	56,5
X_{pr}	[g l^{-1}]	24,2	20,4	10,8	16,7	16,1	5,6	82,7	32,3
X_{li}	[g l^{-1}]	18,1	16,2	1,4	1,9	11,8	6,1	35,4	7,6
S_{IN}	[g l^{-1}]	0,764	0,764	1,710	1,710	1,583	1,378	1,378	0
S_{ac}	[g l^{-1}]	10,274	10,274	4,991	7,525	3,618	5,970	0,628	0
S_{cat^+}	[mol l^{-1}]	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,07	0,07	0,15
S_{an^-}	[mol l^{-1}]	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
ADM1-R4 | Substratmodell [c]									
X_{ch}	[g l^{-1}]	314,5	235,4	16,1	22,1	202,2	180,9	553,8	45,9
X_{pr}	[g l^{-1}]	24,2	20,4	10,8	16,7	16,1	5,6	82,7	32,3
X_{li}	[g l^{-1}]	18,1	16,2	1,4	1,9	11,8	6,1	35,4	7,6
S_{IN}	[g l^{-1}]	0,764	0,764	1,710	1,710	1,583	1,378	1,378	0

[a] Modelleingang auf Basis der konkreten Substratanalysen und fermentierbaren Nährstoffanteile in Tabelle 3.4; manuelle Anpassung einzelner Fermentationsquotienten entsprechend Kapitel 3.1.1.

[b] Optimierte Konzentration an freien Ionen (S_{cat^+} und S_{an^-}) für eine realitätsnahe Simulation des pH-Werts gemäß Abbildung 3.11 in Kapitel 3.2.4.

[c] Fermentierbare Kohlenhydrate, einschließlich flüchtiger organischer Säuren (FXC-Korrektur).

E Literaturübersicht

Tabelle E.1a: Literaturübersicht – Desintegrationskonstanten

Quelle	k_{dis} [d^{-1}]	T [°C]	Prozessart [a]	Substrat	zitiert in
Mesophil					
Borja [77]	0,054	35	stationär	Oliventrester	[753]
Hu [291]	0,24 | 0,816	30 | 40	batch	Mais (Restpflanze)	[754]
Jokela [312]	0,107	35	batch	Bioabfall	[753]
Lehtomäki [391]	0,019 - 0,054	35	batch	Heu	[753, 754]
	0,021 - 0,054	35	batch	Topinambur	[753]
	0,056 - 0,06	35	batch	Vogelknöterich	[753]
	0,094	35	batch	Rasen	[753, 754]
	0,027 - 0,073	35	batch	Lupine	[753, 754]
	0,009 - 0,056	35	batch	Kürbis	[753]
	0,03 - 0,076	35	batch	Nessel	[753]
	0,043	35	batch	Haferstroh	[753, 754]
	0,028 - 0,039	35	batch	Ackerklee	[753, 754]
	0,022 - 0,039	35	batch	Rohrglanzgras	[753]
	0,034 - 0,061	35	batch	Rhabarber	[753]
	0,019 - 0,05	35	batch	Zuckerrüben (Kopf)	[753, 754]
	0,024 - 0,047	35	batch	Wicke	[753]
Liebetrau [404]	0,12	35	batch	Bioabfall	[682]
	0,34	35	batch	Küchenabfälle	[682]
Lokshina [420]	0,54	30	batch	Waldboden	[42, 753, 682]
Lokshina [422]	0,35	35	batch	Schlachtereiabfälle	[682]
Mähnert [463]	0,1 - 0,14	35	batch	Maissilage	
	0,03 - 0,08	35	batch	Rindergülle	
	0,06 - 0,12	35	batch	Roggensilage	
	0,22 - 0,25	35	batch	Rübensilage	
Pereira [526]	0,24	35	batch	Farnkraut	
	0,61	35	batch	Karotten	
	0,48	35	batch	Rapssamen	
	0,22	35	batch	Schlickgras	
	0,54	35	batch	Ackerklee	
	0,72	35	batch	Gartenwicke	
	0,43	35	batch	Triticale	
	0,43	35	batch	Wicke	
	0,43	35	batch	Weiße Lupine	
	0,32	35	batch	Wintergerste	
	0,66	35	batch	Bohnen	
	0,49	35	batch	Gelbe Lupine	
Ristow [561]	0,99	35	stationär	Klärschlamm	[682]
Salminen [588]	0,7	35	dynamisch	Schlachtereiabfälle	[42]
Siegrist [631]	0,25	35	dynamisch	Klärschlamm	[42, 753]
Vavilin [683, 312]	0,55	37	batch	Lebensmittelabfälle	[682]
	0,039 - 0,056	35	batch	Pappe	[682]
	0,022 - 0,028	35	batch	Windeln	[753]
	0,030 - 0,032	35	batch	Restmüll	[753]
	0,007 - 0,057	35	batch	Zeitungspapier	[753]
	0,004 - 0,036	35	batch	Druckerpapier	[753, 682]
	0,018 - 0,056	35	batch	Verpackung	[753]
	0,021 - 0,022	35	batch	Textilien	[753]
Vavilin [681]	0,1	37	batch	Hausabfall	[682]
Veeken [687]	0,076 | 0,24	30 | 40	batch	Baumrinde	[754, 753]
	0,09 | 0,266	30 | 40	batch	Gras	[754]
	0,215 | 0,386	30 | 40	batch	Blätter	[754]
	0,264 | 0,474	30 | 40	batch	Orangenschale	
	0,087 | 0,14	30 | 40	batch	Stroh	[754]
	0,195	30	batch	Vollkornbrot	[753]

Tabelle E.1b: Literaturübersicht – Desintegrationskonstanten

Quelle	k_{dis} [d^{-1}]	T [°C]	Prozessart [a]	Substrat	zitiert in
Thermophil					
Siegrist [631]	0,4	55	dynamisch	Klärschlamm	[42]
Vavilin [682]	0,13	55	batch	Rindergülle	
Golkowska [233]	0,24 - 0,36	55	batch	Maissilage	

[a] Die Prozessart ist entweder durch einen Batchprozess oder durch einen dynamischen oder stationären Prozess im kontinuierlichen Reaktorbetrieb gekennzeichnet.

Tabelle E.2: Literaturübersicht – Hydrolysekonstanten von Kohlenhydrate

Quelle	k_{ch} [d^{-1}]	T [°C]	Prozessart [a]	Substrat	zitiert in
Mesophil					
Eastman [168]	0,3	35	stationär	Klärschlamm	[42]
	0,58	35	stationär	Klärschlamm	[42]
	0,41	35	stationär	Klärschlamm	[42]
Elbeshbishy [177]	0,53	37	batch	Proteine und Stärke	
	0,55	37	batch	Proteine und Stärke	
	1,06	37	batch	Proteine und Stärke	
	0,78	37	batch	Stärke	
Gavala [219]	0,28	35	batch	Schweinemist	[42]
	0,19	35	batch	Oliventrester	[42]
	0,13	35	batch	Molkereiabfälle	[42]
Gavala [217]	105,84	35	batch	Lactose	[42]
Ghosh [223]	0,04	35		Cellulose	[248]
Greco [241]	0,12	35	batch	Cellulose	[523]
Liebetrau [404]	0,066	35	batch	Cellulose	[682]
Liebetrau [403]	0,02	35	batch	Baumwolle	[400]
	0,25	35	batch	Stärke	[400]
Llabres-Luengo [417]	0,02	35	batch	Schweinegülle und Stroh	[523]
Lübken [382]	1,2	38	batch	Stärke	
	0,7	38	batch	Xylan	
	0,18	38	batch	Cellulose	
O'Rourke [517]	0,21	35	stationär	Klärschlamm	[248]
	0,38	35	stationär	Klärschlamm	[248]
	0,62	35	stationär	Klärschlamm	[248]
	1,21	35	stationär	Klärschlamm	[248]
	1,95	35	stationär	Klärschlamm	[248]
Pavlostathis [524]	1,18	37	dynamisch	Cellulose	[523]
Pavlostathis [525]	1,3	37	stationär	Cellulose	
Shimizu [629]	1,2	37	batch	Klärschlamm	[682]
	0,52	37	batch	Klärschlamm	
Singh [634]	0,05	33	stationär	Rindergülle	[523]
Stack [651]	2,88	37	batch	Cellulose	[523]
Woods [757]	0,13	34	dynamisch	Klärschlamm	[248]
Thermophil					
Angelidaki [25]	1	55	dynamisch	Gülle und Öl	[42]
Christ [124, 125]	0,029	55	batch	Brot	[682]
	0,045	55	batch	Obstschalen	[682]
	0,032	55	batch	Nüsse	[682]
Lynd [429]	0,15	60		Cellulose	[523]
Tailliez [663]	0,42	60	batch	Cellulose	[523]

[a] Die Prozessart ist entweder durch einen Batchprozess oder durch einen dynamischen oder stationären Prozess im kontinuierlichen Reaktorbetrieb gekennzeichnet.

Tabelle E.3: Literaturübersicht – Hydrolysekonstanten von Proteinen

Quelle	k_{pr} [d^{-1}]	T [°C]	Prozessart [a]	Substrat	zitiert in
Mesophil					
Andrews [20]	0,1	37	dynamisch	Komplexsubstrat	[523]
Batstone [39]	0,29	33	dynamisch	Schlachtereiabfälle	[42]
Boon [74]	0,2	35	batch	Klärschlamm	[42]
Eastman [168]	0,28	35	stationär	Klärschlamm	[42]
	0,39	35	stationär	Klärschlamm	[42]
	0,58	35	stationär	Klärschlamm	[42]
Elbeshbishy [177]	0,65	37	batch	Proteine	
	0,86	37	batch	Proteine und Stärke	
	0,84	37	batch	Proteine und Stärke	
	1,01	37	batch	Proteine und Stärke	
Gavala [219]	0,68	35	batch	Schweinemist	[42]
	0,35	35	batch	Oliventrester	[42]
	0,24	35	batch	Molkereiabfälle	[42]
Gavala [217]	2,688	35	batch	Gelatine	[42]
Gonzalez [234]	2,3	37	batch	Pepton	[753]
Ghosh [223]	0,03	35			[248]
Greco [241]	0,1	35	batch	Glycin	[216, 523]
	0,04	35	batch	Zein	
Liebetrau [403]	0,41	35	batch	Fleisch	[400]
Lübken [382]	0,3	39	batch	Zein	
Nagase [487]	0,57	37	batch	Albumin	[523]
	0,92	37	batch	Alanin	[523]
	0,35	37	batch	Kasein	[216, 523]
	0,6	37	batch	Gelatine	[216, 523]
	0,19	37	batch	Glycin	[523]
	0,13	37	batch	Leucin	[523]
	0,18	37	batch	Valin	[523]
O'Rourke [517]	0,01	35	stationär	Klärschlamm	[248]
	0,02	35	stationär	Klärschlamm	[248]
	0,03	35	stationär	Klärschlamm	[248]
	0,05	35	stationär	Klärschlamm	[248]
	0,1	35	stationär	Klärschlamm	[248]
Shimizu [629]	1,3	37	batch	Klärschlamm	[682]
Weng [729]	1,12	35	stationär	Glutaminsäure	[523]
Woods [757]	0,02	34	dynamisch	Klärschlamm	[248]
Thermophil					
Flotats [199]	0,65	55	batch	Gelatine	[682]
Angelidaki [25]	1	55	dynamisch	Gülle und Öl	[42]
Christ [124, 125]	0,016	55	batch	Brot	[682]
	0,02	55	batch	Obstschalen	[682]
	0,075	55	batch	Fleisch	[682]
	0,008	55	batch	Nüsse	[682]

[a] Die Prozessart ist entweder durch einen Batchprozess oder durch einen dynamischen oder stationären Prozess im kontinuierlichen Reaktorbetrieb gekennzeichnet.

Tabelle E.4: Literaturübersicht – Hydrolysekonstanten von Lipiden

Quelle	k_{li} [d^{-1}]	T [°C]	Prozessart [a]	Substrat	zitiert in
Mesophil					
Batstone [39]	0,12	33	dynamisch	Schlachtereiabfälle	[42]
Liebetrau [403]	0,02	35	batch	Speck	[400]
O'Rourke [517]	0,04	35	stationär	Klärschlamm	[248]
	0,06	35	stationär	Klärschlamm	[248]
	0,11	35	stationär	Klärschlamm	[248]
	0,17	35	stationär	Klärschlamm	[248]
	0,01	35	stationär	Klärschlamm	[248]
Shimizu [629]	0,76	37	batch	Klärschlamm	[682]
Woods [757]	0,08	34	dynamisch	Klärschlamm	[248]
Thermophil					
Christ [124, 125]	0,01	55	batch	Brot	[682]
	0,01	55	batch	Obstschalen	[682]
	0,005	55	batch	Fleisch	[682]
	0,02	55	batch	Nüsse	[682]

[a] Die Prozessart ist entweder durch einen Batchprozess oder durch einen dynamischen oder stationären Prozess im kontinuierlichen Reaktorbetrieb gekennzeichnet.

Tabelle E.5: Literaturübersicht – Parameter der Acidogenese von Monosacchariden [a,b,c]

Quelle	μ_m [d^{-1}]	k_m [g CSB g^{-1} CSB d^{-1}]	K_S [g l^{-1}]	K_S [g CSB l^{-1}]	k_{dec} [d^{-1}]	Y [g CSB g^{-1} CSB]	T [°C]	Prozessart [d]	Substrat	zitiert in
Mesophil										
Gosh [225]	30	124,8	0,023	0,024	6,1	0,24	37	stationär	Klärschlamm	[523, 216, 477]
Gosh [224]	7,2	33,9	0,4	0,427		0,21	37	batch	Glucose	[523, 216]
	1,7	7,5	0,037	0,039		0,23	37	batch	Cellulose	[216]
Huang [292]	7,8	77,5	0,494	0,527			37		Glucose	[523, 216]
Kalyuzhnyi [323]	8	131,5	0,026	0,028	0,06	0,06	30	dynamisch	Abwasser	
Moletta [471]	1,5	1,4	0,26	0,277		1,09	35	batch	Saccharose	
Noike [504]	1,25	0,9	0,008	0,008			35	stationär	Cellulose	[523, 216]
	37,5	49,9	0,591	0,630			35	stationär	Stärke	[523, 216]
	66,2	28,3	0,071	0,075			35	stationär	Glucose	[523, 216]
Pohland [536]	30	78,6	0,023	0,024		0,38	37		Glucose	[216]
Romli [570]	8,8	120	1,201	1,280	0,02	0,07	35	dynamisch	Melasse	[42]
Rozzi [576]	7,2	27,1	0,02	0,021		0,27	37	dynamisch	Glucose	
Siegrist [630]	5	33,3	0,047	0,05	1	0,15	35	dynamisch	Klärschlamm	[468]
Siegrist [631]	4	27	0,047	0,05	0,8	0,15	35	dynamisch	Klärschlamm	[42]
Skiadas [635]	507	5067	0,046	0,049			35	batch	Klärschlamm	[42]
Tschui [674]	2,5	10	0,002	0,002	0,43	0,25	35		Saccharose	[468]
Zoetemeyer [784, 783]	7,2	51	0,021	0,022	0,41	0,14	30	dynamisch	Glucose	[248, 97, 42, 144]
Thermophil										
Angelidaki [24, 25]	5,1	49,3	0,5	0,533	0,24	0,1	55	dynamisch	Glucose	[336, 42, 337]
Siegrist [631]	16	107	0,188	0,2	3,2	0,15	55	dynamisch	Klärschlamm	[42]

[a] Ausreißer gemäß Tabelle 3.6 sind rot gekennzeichnet. Zusätzlich berechnete Parameterwerte sind grau dargestellt.

[b] Die Umrechnung zwischen der maximalen Wachstumsrate μ_m in d^{-1} und der maximalen Aufnahmerate k_m in g CSB g^{-1} CSB d^{-1} erfolgt entsprechend $\mu_m = Y \cdot k_m$. Sind in der jeweiligen Primärquelle keine Biomasseertragskoeffizienten veröffentlicht, wird die fehlende Wachstums- oder Aufnahmerate über den Standardwert $Y_{su} = 0,10$ g CSB g^{-1} CSB des ADM1 [42] bestimmt.

[c] Die Bezugseinheit der Halbsättigungskonstante wird nach Tabelle A.2 mit einem chemischen Sauerstoffbedarf von 191,99 g CSB mol^{-1} bzw. 1,07 g CSB g^{-1} berechnet.

[d] Die Prozessart ist entweder durch einen Batchprozess oder durch einen dynamischen oder stationären Prozess im kontinuierlichen Reaktorbetrieb gekennzeichnet.

Tabelle E.6: Literaturübersicht – Parameter der Acidogenese von Aminosäuren [a,b,c]

Quelle	μ_m [d^{-1}]	k_m [g CSB g^{-1} CSB d^{-1}]	K_S [g l^{-1}]	K_S [g CSB l^{-1}]	k_{dec} [d^{-1}]	Y [g CSB g^{-1} CSB]	T [°C]	Prozessart [d]	Substrat	zitiert in
Mesophil										
Ramsay [547]	3,06	36	0,784	1,198	0,02	0,09	35	dynamisch	Casein	[42]
	2,36	28	0,672	1,027	0,02	0,09	35	dynamisch	Casein	[42]
	3,05	53	0,733	1,120	0,02	0,09	35	dynamisch	Casein	[42]
Siegrist [630]	5	33,3	0,033	0,05	1	0,15	35	dynamisch	Klärschlamm	[468]
Siegrist [631]	4	27	0,033	0,05	0,8	0,15	35	dynamisch	Klärschlamm	[42, 695]
Tschui [674]	5	33,3	0,001	0,002	0,43	0,15	35			[468]
Thermophil										
Angelidaki [25]	6,38	74			0,24	0,09	55	dynamisch	Gülle und Öl	[42]
Siegrist [631]	16	107	0,131	0,2	3,2	0,15	55	dynamisch	Klärschlamm	[42]

[a] Ausreißer gemäß Tabelle 3.6 sind rot gekennzeichnet. Zusätzlich berechnete Parameterwerte sind grau dargestellt.

[b] Die Umrechnung zwischen der maximalen Wachstumsrate μ_m in d^{-1} und der maximalen Aufnahmerate k_m in g CSB g^{-1} CSB d^{-1} erfolgt entsprechend $\mu_m = Y \cdot k_m$. Sind in der jeweiligen Primärquelle keine Biomasseertragskoeffizienten veröffentlicht, wird die fehlende Wachstums- oder Aufnahmerate über den Standardwert $Y_{aa} = 0,08$ g CSB g^{-1} CSB des ADM1 [42] bestimmt.

[c] Die Bezugseinheit der Halbsättigungskonstante wird nach Tabelle A.2 mit einem chemischen Sauerstoffbedarf von 133,59 g CSB mol^{-1} bzw. 1,53 g CSB g^{-1} berechnet.

[d] Die Prozessart ist entweder durch einen Batchprozess oder durch einen dynamischen oder stationären Prozess im kontinuierlichen Reaktorbetrieb gekennzeichnet.

Tabelle E.7a: Literaturübersicht - Parameter der Acidogenese von langkettigen Fettsäuren [a,b,c]

Quelle	μ_m [d^{-1}]	k_m [g CSB g^{-1} CSB d^{-1}]	K_S [g l^{-1}]	K_S [g CSB l^{-1}]	k_{dec} [d^{-1}]	Y [g CSB g^{-1} CSB]	T [°C]	Prozessart [d]	Substrat	zitiert in
Mesophil										
Novak [508]	0,1	1,88	0,10	0,295	0,01	0,055	37	stationär	Stearat	[42, 216, 248, 523]
	0,11	2,03	0,14	0,41	0,01	0,054	37	stationär	Palmitat	[42, 216, 248, 523]
	0,08	1,60	0,43	1,23	0,01	0,053	37	stationär	Myristat	[42, 216, 248, 523]
	0,44	8,17	3,21	9,21	0,01	0,054	37	stationär	Oleat	[42, 216, 248, 523]
	0,55	10	1,81	5,19	0,01	0,055	37	stationär	Linoleat	[42, 216, 248, 523]
O'Rourke [517]	0,25	4,72	0,70	2	0,02	0,057	35	dynamisch	Fettsäuren	[216, 523]
Salminen [588]	7,7	363	0,03	0,1		0,021	35	dynamisch	Schlachtereiabfälle	[42]
	0,89	201	0,03	0,1		0,004	35	dynamisch	Schlachtereiabfälle	[42]

Tabelle E.7b: Literaturübersicht - Parameter der Acidogenese von langkettigen Fettsäuren [a,b,c]

Quelle	μ_m [d^{-1}]	k_m [g CSB g^{-1} CSB d^{-1}]	K_S [g l^{-1}]	K_S [g CSB l^{-1}]	k_{dec} [d^{-1}]	Y [g CSB g^{-1} CSB]	T [°C]	Prozessart [d]	Substrat	zitiert in
Siegrist [630]	0,55	12,22	0,07	0,2	0,1	0,045	35	dynamisch	Klärschlamm	[468]
Siegrist [631]	0,6	12	0,35	1	0,06	0,05	35	dynamisch	Klärschlamm	[42]
Tschui [674]	0,27	6	0,70	2	0,02	0,045	35			[468]
Thermophil										
Angelidaki [25]	0,55	11	0,02	0,058	0,01	0,05	55	dynamisch	Oleat, Gülle und Öl	[42]
Siegrist [631]	1,8	37	0,70	2	0,18	0,05	55	dynamisch	Klärschlamm	[42]

[a] Ausreißer gemäß Tabelle 3.6 sind rot gekennzeichnet. Zusätzlich berechnete Parameterwerte sind grau dargestellt.

[b] Die Umrechnung zwischen der maximalen Wachstumsrate μ_m in d^{-1} und der maximalen Aufnahmerate k_m in g CSB g^{-1} CSB d^{-1} erfolgt entsprechend $\mu_m = Y \cdot k_m$. Sind in der jeweiligen Primärquelle keine Biomasseertragskoeffizienten veröffentlicht, wird die fehlende Wachstums- oder Aufnahmerate über den Standardwert $Y_{fa} = 0,06$ g CSB g^{-1} CSB des ADM1 [42] bestimmt.

[c] Die Bezugseinheit der Halbsättigungskonstante wird nach Tabelle A.2 mit einem chemischen Sauerstoffbedarf von 735,97 g CSB mol^{-1} bzw. 2,87 g CSB g^{-1} berechnet.

[d] Die Prozessart ist entweder durch einen Batchprozess oder durch einen dynamischen oder stationären Prozess im kontinuierlichen Reaktorbetrieb gekennzeichnet.

Tabelle E.8: Literaturübersicht – Parameter der Acetogenese von Valeriansäure [a,b,c]

Quelle	μ_m [d^{-1}]	k_m [g CSB g^{-1} CSB d^{-1}]	K_S [g l^{-1}]	K_S [g CSB l^{-1}]	k_{dec} [d^{-1}]	Y [g CSB g^{-1} CSB]	T [°C]	Prozessart [d]	Substrat	zitiert in
Mesophil										
Ramsay [547]	1,2	22	0,030	0,062	0,03	0,055	35	dynamisch	Casein	[45, 42]
Thermophil										
Angelidaki [25]	0,69	13,7	0,175	0,357	0,01	0,05	55	dynamisch	Gülle und Öl	[45]
Batstone [47]	0,64	10,7	0,064	0,13	0,04	0,06	55	dynamisch	Rindergülle und n-Valerat	
	0,56	9,4	0,162	0,33	0,04	0,06	55	dynamisch	Rindergülle und i-Valerat	

[a] Ausreißer gemäß Tabelle 3.6 sind rot gekennzeichnet. Zusätzlich berechnete Parameterwerte sind grau dargestellt.

[b] Die Umrechnung zwischen der maximalen Wachstumsrate μ_m in d^{-1} und der maximalen Aufnahmerate k_m in g CSB g^{-1} CSB d^{-1} erfolgt entsprechend $\mu_m = Y \cdot k_m$. Sind in der jeweiligen Primärquelle keine Biomasseertragskoeffizienten veröffentlicht, wird die fehlende Wachstums- oder Aufnahmerate über den Standardwert $Y_{c4} = 0,06$ g CSB g^{-1} CSB des ADM1 [42] bestimmt.

[c] Die Bezugseinheit der Halbsättigungskonstante wird nach Tabelle A.2 mit einem chemischen Sauerstoffbedarf von 199,99 g CSB mol^{-1} bzw. 1,98 g CSB g^{-1} berechnet.

[d] Die Prozessart ist entweder durch einen Batchprozess oder durch einen dynamischen oder stationären Prozess im kontinuierlichen Reaktorbetrieb gekennzeichnet.

Tabelle E.9: Literaturübersicht: Parameter der Acetogenese von Buttersäure [a,b,c]

Quelle	μ_m [d^{-1}]	k_m [g CSB g^{-1} CSB d^{-1}]	K_S [g l^{-1}]	K_S [g CSB l^{-1}]	k_{dec} [d^{-1}]	Y [g CSB g^{-1} CSB]	T [°C]	Prozessart [d]	Substrat	zitiert in
Mesophil										
Chang [113, 115, 114]	0,18	5,8	0,231	0,42	0,005	0,031	35			[410]
Costello [138]	1,94	29,3	0,007	0,013	0,096	0,066	35	dynamisch	Melasse	[321]
Dalla-Torre [141]	0,27	4,5	$3{\cdot}10^{-5}$	$5{,}4{\cdot}10^{-5}$	0,432	0,013	38	stationär	Abwasser	[263]
Kalyuzhnyi [321]	0,26	6,6	0,097	0,176	0,03	0,040	35	batch	Glucose	
Lawrence [381]	0,37	4,0	0,007	0,013	0,027	0,066	35	stationär	Buttersäure	[216, 523, 410, 248, 477]
Massey [444]	0,86	14,3	0,164	0,298			37	stationär	Abwasser und Glucose	[216, 523, 410]
Mosey [477]	0,7	4,0	0,007	0,013	0,02	0,177	35	dynamisch	Glucose	[321]
Ramsay [547]	2,08	32	0,044	0,08	0,03	0,066	35	dynamisch	Casein	[42]
Romli [570]	2,7	41	0,154	0,28	0,03	0,066	35	dynamisch	Melasse	[42]
Ryhiner [585]	0,26	5,1	0,0007	0,0013	0,010	0,052	37	stationär	Abwasser (Molke)	[321]
Thermophil										
Ahring [10]	0,77	28,7	0,007	0,012		0,027	60	stationär	Butyrat	[216, 523]
Angelidaki [24, 25]	0,68	13,8	0,176	0,318	0,01	0,060	55	dynamisch	Gülle und Öl	[42, 321, 336, 337]
Batstone [47]	0,83	13,8	0,149	0,27	0,04		55	dynamisch	Rindergülle und Butyrat	
Vavilin [684]	2,27	89	0,248	0,45	0,3	0,026	55	dynamisch	Fettsäuren	[42]
	0,23	8,9	0,017	0,03	0,1	0,026	55	dynamisch	Fettsäuren	[42]

[a] Ausreißer gemäß Tabelle 3.6 sind rot gekennzeichnet. Zusätzlich berechnete Parameterwerte sind grau dargestellt.

[b] Die Umrechnung zwischen der maximalen Wachstumsrate μ_m in d^{-1} und der maximalen Aufnahmerate k_m in g CSB g^{-1} CSB d^{-1} erfolgt entsprechend $\mu_m = Y \cdot k_m$. Sind in der jeweiligen Primärquelle keine Biomasseertragskoeffizienten veröffentlicht, wird die fehlende Wachstums- oder Aufnahmerate über den Standardwert $Y_{c4} = 0,06$ g CSB g^{-1} CSB des ADM1 [42] bestimmt.

[c] Die Bezugseinheit der Halbsättigungskonstante wird nach Tabelle A.2 mit einem chemischen Sauerstoffbedarf von 159,99 g CSB mol^{-1} bzw. 1,82 g CSB g^{-1} berechnet.

[d] Die Prozessart ist entweder durch einen Batchprozess oder durch einen dynamischen oder stationären Prozess im kontinuierlichen Reaktorbetrieb gekennzeichnet.

Tabelle E.10a: Literaturübersicht: Parameter der Acetogenese von Propionsäure [a,b,c]

Quelle	μ_m [d^{-1}]	k_m [g CSB g^{-1} CSB d^{-1}]	K_S [g l^{-1}]	K_S [g CSB l^{-1}]	k_{dec} [d^{-1}]	Y [g CSB g^{-1} CSB]	T [°C]	Prozessart [d]	Substrat	zitiert in
Mesophil										
Chang [113, 115, 114]	0,28	4,6	0,010	0,015	0,09	0,061	35			[410]
Dalla Torre [141]	0,26	6,5	0,0002	0,0003	0,43	0,026	38	stationär	Abwasser	[263, 585]
Gavala [218]	0,03	0,5	0,001	0,001		0,059	35	batch	Industrielle Abwasser	

Tabelle E.10b: Literaturübersicht: Parameter der Acetogenese von Propionsäure [a,b,c]

Quelle	μ_m [d^{-1}]	k_m [g CSB g^{-1} CSB d^{-1}]	K_S [g l^{-1}]	K_S [g CSB l^{-1}]	k_{dec} [d^{-1}]	Y [g CSB g^{-1} CSB]	T [°C]	Prozessart [d]	Substrat	zitiert in
Gujer [248]	0,16	4,4	0,163	0,246		0,035	33	stationär	Propionat	[523, 323, 410]
Heyes [271]	0,13	3,7	0,011	0,017		0,085	35	dynamisch	Propionat	[523, 410, 216, 766]
	1,2	34	0,331	0,5		0,085	35	dynamisch	Propionat	[523, 410, 216, 766]
Kalyuzhnyi [323]	0,16	6,3	0,163	0,247	0,02	0,025	30	dynamisch	Abwasser	
Kasper [331]			0,007	0,011			33	dynamisch	Propionat	[216]
Lawrence [381]	0,31	5,3	0,040	0,06	0,01	0,059	35	stationär	Propionsäure	[523, 410, 216, 248]
Mosey [477]	0,27	3,0	0,039	0,059	0,2	0,088	35	stationär	Glucose	[138]
Ramsay [547]	1,07	20	0,037	0,056	0,01	0,055	35	dynamisch	Casein	[42]
Romli [570]	0,8	15	0,247	0,373	0,01	0,055	35	dynamisch	Melasse	[42]
Ryhnier [585, 584]	0,12	3,0			0,01		37	stationär	Abwasser (Molke)	[263]
Siegrist [630]	0,8	16,0	0,007	0,01	0,1	0,05	35	dynamisch	Klärschlamm	
Siegrist [631]	0,6	11	0,013	0,02	0,06	0,05	35	dynamisch	Klärschlamm	[42, 766]
Skiadas [635]	0,76	19	0,014	0,021			35	batch	Glucose	[42]
Vavilin [684]	0,44	23	0,100	0,151		0,019	37	dynamisch	Propionat	[42]
Zamanzadeh [766]	0,25	6,2	0,046	0,069		0,04	35	batch	Klärschlamm und Propionat	
	0,44	11	0,139	0,21		0,04	35	batch	Klärschlamm und Propionat	
	0,27	6,8	0,065	0,099		0,04	35	batch	Klärschlamm und Propionat	
	0,28	7	0,050	0,075		0,04	35	batch	Klärschlamm und Propionat	
Thermophil										
Angelidaki [25]	0,49	5,5	0,259	0,392	0,01	0,009	55	dynamisch	Gülle und Öl	[42, 336, 337]
Siegrist [631]	1,8	33	0,099	0,15	0,18	0,05	55	dynamisch	Klärschlamm	[42, 766]
Vavilin [684]	2,68	141	0,198	0,3	0,20	0,019	55	dynamisch	Fettsäuren	[42]
	1	53	0,020	0,03	0,01	0,019	55	dynamisch	Fettsäuren	[42]
Zamanzadeh [766]	0,68	17	0,186	0,281		0,04	55	batch	Klärschlamm und Propionat	
	0,94	23,6	0,333	0,504		0,04	55	batch	Klärschlamm und Propionat	
	0,81	20,3	0,263	0,398		0,04	55	batch	Klärschlamm und Propionat	
	0,73	18,2	0,187	0,282		0,04	55	batch	Klärschlamm und Propionat	

[a] Ausreißer gemäß Tabelle 3.6 sind rot gekennzeichnet. Zusätzlich berechnete Parameterwerte sind grau dargestellt.

[b] Die Umrechnung zwischen der maximalen Wachstumsrate μ_m in d^{-1} und der maximalen Aufnahmerate k_m in g CSB g^{-1} CSB d^{-1} erfolgt entsprechend $\mu_m = Y \cdot k_m$. Sind in der jeweiligen Primärquelle keine Biomasseertragskoeffizienten veröffentlicht, wird die fehlende Wachstums- oder Aufnahmerate über den Standardwert $Y_{pro} = 0,04$ g CSB g^{-1} CSB des ADM1 [42] bestimmt.

[c] Die Bezugseinheit der Halbsättigungskonstante wird nach Tabelle A.2 mit einem chemischen Sauerstoffbedarf von 112,00 g CSB mol^{-1} bzw. 1,51 g CSB g^{-1} berechnet.

[d] Die Prozessart ist entweder durch einen Batchprozess oder durch einen dynamischen oder stationären Prozess im kontinuierlichen Reaktorbetrieb gekennzeichnet.

Tabelle E.11a: Literaturübersicht – Parameter der acetoklastischen Methanogenese [a,b,c]

Quelle	μ_m [d^{-1}]	k_m [g CSB g^{-1} CSB d^{-1}]	K_S [g l^{-1}]	K_S [g CSB l^{-1}]	k_{dec} [d^{-1}]	Y [g CSB g^{-1} CSB]	T [°C]	Prozessart [d]	Substrat	zitiert in
Mesophil										
Aguilar [5]			0,186	0,198			37	batch	Acetat	[216]
Andrews [17]	0,4	8,8				0,045	35	stationär	Essigsäure	[553, 744]
Brune [93]			0,361	0,385			37		Essigsäure	[553]
Cappenberg [107]	0,26	18,4	0,01	0,01		0,014	30	stationär	Acetat	[257, 523]
Chang [113, 115, 114]	0,26	1,7	0,054	0,057	0,28	0,153	35			[410]
Costello [138]	0,45	8,1	0,154	0,164	0,02	0,055	35	dynamisch	Melasse	[321]
Dalla-Torre [141]	0,35	6,2	0,001	0,001	0,43	0,057	38	stationär	Klärschlamm	[263, 585]
Gavala [218]	0,34	5,9	0,050	0,053		0,057	35	batch	Industrielle Abwasser	
Ghosh [225]	0,14	2,9	0,601	0,64			37	stationär	Essigsäure	[553, 744]
Ghosh [224]	0,49	1,2				0,396	37	stationär	Essigsäure	[553, 216, 257]
Huser [296]	0,11	3,4	0,026	0,028		0,033	37		Acetat	[323, 248, 257]
Jones [313]	0,3	5,5	0,03	0,032		0,055		dynamisch	Melasse und Schlempe	[468]
Kalyuzhnyi [321]	0,36	3,6	0,138	0,147	0,02	0,099	35	batch	Glucose	
Kalyuzhnyi [323]	0,24	6,5	0,053	0,056	0,02	0,037	30	stationär	Abwasser	
Kaspar [331]			0,019	0,020			33	stationär	Klärschlamm	[216]
Kennedy [335]	0,06	1,0	0,090	0,096	0,03	0,059	35	stationär	Essigsäure	
	0,07	1,0	0,090	0,096	0,03	0,076	35	stationär	Essigsäure	
	0,05	1,0	0,090	0,096	0,02	0,051	35	stationär	Essigsäure	[553, 744]
	0,10	1,0	0,090	0,096	0,05	0,099	35	stationär	Essigsäure	[553, 744]
Kiely [342]	0,6	5,7	0,015	0,016	0,02	0,106	36	dynamisch	Klärschlamm und Restmüll	
Kugelmann [372]	0,34	6,0	0,174	0,185	0,04	0,057	35		Essigsäure	[523, 257]
Lawrence [381]	0,28	3,6	0,334	0,356	0,04	0,076	30	stationär	Essigsäure	[523, 248, 216]
	0,36	6,2	0,155	0,165	0,02	0,058	35	stationär	Essigsäure	[523, 248, 216, 744]
Massey [444]	0,43	8,6	0,369	0,393			37	stationär	Glucose	[410, 257, 744]
Moletta [471]	0,14	2,8	0,003	0,003			35	batch	Klärschlamm und Acetat	[553]
Mosey [477]	0,46	8,3	0,17	0,178	0,02	0,055	35	stationär	Glucose	[321, 138]
Noike [504]	0,58	8,2	0,395	0,421			35	stationär	Essigsäure	[523]
	0,33	4,7	0,04	0,043			35	stationär	Essigsäure	[523]
	0,22	3,1	0,014	0,015			35	stationär	Essigsäure	[523]
Pohland [535]	0,4	7,1	0,602	0,642		0,057	37		Glucose	[257]
Ramsay [547]	0,40	8,4	0,090	0,096	0,02	0,048	35	dynamisch	Casein	[42]
Romli [570]	0,45	9,4	0,360	0,384	0,02	0,048	35	dynamisch	Melasse	[42]

Tabelle E.11b: Literaturübersicht – Parameter der acetoklastischen Methanogenese [a,b,c]

Quelle	μ_m [d^{-1}]	k_m [g CSB g^{-1} CSB d^{-1}]	K_S [g l^{-1}]	K_S [g CSB l^{-1}]	k_{dec} [d^{-1}]	Y [g CSB g^{-1} CSB]	T [°C]	Prozessart [d]	Substrat	zitiert in
Ryhiner [585]	0,19	2,9			0,01	0,066	37	stationär	Abwasser (Molke)	[321, 263]
Scherer [606]	0,48	8,9				0,076	37	batch	Acetat	[553, 586]
Siegrist [630]	0,48	19,2	0,028	0,03	0,1	0,025	35	dynamisch	Klärschlamm	[468]
Siegrist [631]	0,37	13	0,038	0,04	0,05	0,030	35	dynamisch	Klärschlamm	[42]
Skiadas [635]	2,40	48	0,032	0,034						[42]
Smith [636]	0,44	6,2	0,235	0,25		0,064	35	batch	Natriumacetat	[553, 248, 257, 744]
Stamatelatou [653]	0,41	6,4	0,033	0,035	0,02			dynamisch	Glucose	[42]
Taylor [667]	0,50	2,2	0,3	0,320		0,226			Acetat	[680]
Tschui [674]	0,36	14,4	0,075	0,08	0,01	0,025	35			[468]
Vavilin [685]	0,56	11,2			0,03			batch	Industrielle Abwasser	
Vavilin [684]	0,51	19	0,100	0,107		0,027	37	dynamisch	Propionat	[42]
	0,30	7,9	0,200	0,213		0,038	37	stationär	Acetat	
Wandrey [704]	0,21	6,08	0,241	0,257	0,004	0,034	37	stationär	Essigsäure	[553, 523, 323, 744]
Yang [758]	0,70	16,4	1,0	1,066		0,042	35	batch	Essigsäure	[553, 744]
	0,91	21,5	1,75	1,865		0,042	35	batch	Essigsäure	[553, 680, 744]
Zehnder [770]	0,11	2,62	0,028	0,03		0,033	37	batch	Acetat	[553, 523, 257, 744]
Thermophil										
Ahring [10]	0,28	5,6	0,024	0,026			60	stationär	Acetat	[523]
Angelidaki [25, 24]	0,6	10,9	0,120	0,128	0,24	0,055	55	dynamisch	Gülle und Öl	[42, 321, 336, 337]
Märkl [479]	0,40	8,3	0,597	0,636		0,048	55		Essigsäure	[553, 744]
Siegrist [631]	1,47	52	0,282	0,3	0,2	0,030	55	dynamisch	Klärschlamm	[42]
Varfolomeyev [680]	1,27	25,4	1,453	1,549		0,270	60	batch	Methanol	
	1,18	23,5	0,979	1,043		0,225	60	batch	Glucose	
Vavilin [684]	0,59	21	0,282	0,3		0,028	55	dynamisch	Fettsäuren	[42]
	0,25	8,8	0,028	0,03	0,01	0,028	55	dynamisch	Fettsäuren	[42]
Zinder [779]	1,4	33,0	0,272	0,29		0,042	55		Acetat	[523, 553, 257, 680, 744]

[a] Ausreißer gemäß Tabelle 3.6 sind rot gekennzeichnet. Zusätzlich berechnete Parameterwerte sind grau dargestellt.

[b] Die Umrechnung zwischen der maximalen Wachstumsrate μ_m in d^{-1} und der maximalen Aufnahmerate k_m in g CSB g^{-1} CSB d^{-1} erfolgt entsprechend $\mu_m = Y \cdot k_m$. Sind in der jeweiligen Primärquelle keine Biomasseertragskoeffizienten veröffentlicht, wird die fehlende Wachstums- oder Aufnahmerate über den Standardwert $Y_{ac} = 0,05$ g CSB g^{-1} CSB des ADM1 [42] bestimmt.

[c] Die Bezugseinheit der Halbsättigungskonstante wird nach Tabelle A.2 mit einem chemischen Sauerstoffbedarf von 64,00 g CSB mol^{-1} bzw. 1,07 g CSB g^{-1} berechnet.

[d] Die Prozessart ist entweder durch einen Batchprozess oder durch einen dynamischen oder stationären Prozess im kontinuierlichen Reaktorbetrieb gekennzeichnet.

Tabelle E.12a: Literaturübersicht – Parameter der hydrogenotrophen Methanogenese [a,b,c]

Quelle	μ_m [d^{-1}]	k_m [g CSB g^{-1} CSB d^{-1}]	K_S [g l^{-1}]	K_S [g CSB l^{-1}]	k_{dec} [d^{-1}]	Y [g CSB g^{-1} CSB]	T [°C]	Prozessart [d]	Substrat	zitiert in
Mesophil										
Archer [27]	4,07	67,8					37	batch	H_2 und CO_2	[523]
Balch [33]	0,70	11,6					38		H_2 und CO_2	[166, 359]
	3,34	55,6					36		H_2 und CO_2	[166, 359]
Corder [135]	1,54	25,6					37		H_2 und CO_2	[166, 359]
Costello [138]	3,9	17,7	$2{,}02 \cdot 10^{-6}$	$1{,}60 \cdot 10^{-5}$	0,09	0,221	35	dynamisch	Melasse	[321]
Giraldo-Gomez [227]			$1{,}53 \cdot 10^{-8}$	$1{,}22 \cdot 10^{-7}$			35	stationär	Propionat	[523]
Hungate [295]			$2{,}02 \cdot 10^{-6}$	$1{,}60 \cdot 10^{-5}$			39	batch	Formiat	[477, 523]
Kalyuzhnyi [321]	1,39	39,4	$1{,}61 \cdot 10^{-5}$	$1{,}28 \cdot 10^{-4}$	0,03	0,035	35	batch	Glucose	
Kalyuzhnyi [323]	1	55,6	$1{,}64 \cdot 10^{-5}$	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$	0,05	0,025	30	stationär	Abwasser	
Kasper [330]			$7{,}56 \cdot 10^{-5}$	$6{,}0 \cdot 10^{-4}$						[248]
Koster [359]	3,02	50,4					37	batch	H_2 und CO_2	
Lupton [427]						0,053	30		H_2 und Sulfat	[323]
Mather [446]			$4{,}03 \cdot 10^{-7}$	$3{,}20 \cdot 10^{-6}$						[263]
Mosey [477]	4,16	18,8	$2{,}02 \cdot 10^{-6}$	$1{,}60 \cdot 10^{-5}$	0,2	0,221	35	stationär	Glucose	[321]
Pavlostathis [525]	4,2	90	$2{,}27 \cdot 10^{-6}$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	0,088	0,064	37	stationär	Cellulose	[523]
Rivard [562]	3,46	57,6					40		H_2 und CO_2	[166, 359]
Robinson [565]	1,27	21,2	$1{,}33 \cdot 10^{-5}$	$1{,}06 \cdot 10^{-4}$			37	batch	H_2 und CO_2	[359, 323, 523]
Romli [570]	2,6	43	$1{,}11 \cdot 10^{-5}$	$8{,}8 \cdot 10^{-5}$	0,009	0,06	35	dynamisch	Melasse	[42, 549]
Rose [571]	0,38	6,4					37	batch	Glucose	[359]
Ryhiner [585]	1,39	19,7	$2{,}02 \cdot 10^{-6}$	$1{,}60 \cdot 10^{-5}$	0,01	0,071	37	stationär	Abwasser (Molke)	[263, 321]
Schauer [596]	1,97	27,8	$4{,}03 \cdot 10^{-6}$	$3{,}2 \cdot 10^{-5}$		0,071	40		H_2 und CO_2	[359, 323, 179]
Scott [622]			$1{,}72 \cdot 10^{-5}$	$1{,}37 \cdot 10^{-4}$			35	dynamisch	H_2	[260]
Shae [626]	1,06	17,7			0,009		37	stationär	H_2 und CO_2	[359]
Siegrist [773]	2,5	55	$7{,}56 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-7}$	0,4	0,045	35	dynamisch	Klärschlamm	
Siegrist [630]	2	44	$1{,}26 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	0,3	0,05	35	dynamisch	Klärschlamm	[42]
Vavilin	1	16,7			0,001			batch	Industrielle Abwasser	
Weimer [724]	1,4	8,5				0,166	35		H_2 und CO_2	[260]
Wise [750]	2,45	40,8					37	batch	H_2 und CO_2	[359]
Zehnder [769]	1,2	20				0,057	33		Klärschlamm	[359]
Zehnder [771]	1,39	24,6					33		H_2 und CO_2	[248]
	3,46	57,6					33		H_2 und CO_2	[359]

Tabelle E.12b: Literaturübersicht – Parameter der hydrogenotrophen Methanogenese [a,b,c]

Quelle	μ_m [d^{-1}]	k_m [g CSB g^{-1} CSB d^{-1}]	K_S [g l^{-1}]	K_S [g CSB l^{-1}]	k_{dec} [d^{-1}]	Y [g CSB g^{-1} CSB]	T [°C]	Prozessart [d]	Substrat	zitiert in
Thermophil										
Siegrist [631]	8	178	$6{,}30 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$	1,2	0,05	55	dynamisch	Klärschlamm	[42]
Varfolomeyev [680]	3,65	319,8	$1{,}01 \cdot 10^{-3}$	$8{,}00 \cdot 10^{-3}$		0,011	60	batch	Glucose	

[a] Ausreißer gemäß Tabelle 3.6 sind rot gekennzeichnet. Zusätzlich berechnete Parameterwerte sind grau dargestellt.

[b] Die Umrechnung zwischen der maximalen Wachstumsrate μ_m in d^{-1} und der maximalen Aufnahmerate k_m in g CSB g^{-1} CSB d^{-1} erfolgt entsprechend $\mu_m = Y \cdot k_m$. Sind in der jeweiligen Primärquelle keine Biomasseertragskoeffizienten veröffentlicht, wird die fehlende Wachstums- oder Aufnahmerate über den Standardwert $Y_{h2} = 0,06$ g CSB g^{-1} CSB des ADM1 [42] bestimmt.

[c] Die Bezugseinheit der Halbsättigungskonstante wird nach Tabelle A.2 mit einem chemischen Sauerstoffbedarf von 16,00 g CSB mol^{-1} bzw. 7,94 g CSB g^{-1} berechnet.

[d] Die Prozessart ist entweder durch einen Batchprozess oder durch einen dynamischen oder stationären Prozess im kontinuierlichen Reaktorbetrieb gekennzeichnet.

Tabelle E.13a: Literaturübersicht – Desintegrations- und Hydrolysekonstanten im ADM1 [a]

Quelle	k_{dis} [d^{-1}]	k_{ch} [d^{-1}]	k_{pr} [d^{-1}]	k_{li} [d^{-1}]	T [°C]	Prozessart [f]	Substrat
Biernacki [61]	1,3236	1,2516	0,0018	0,0086	38	batch	Glycerin
	1,7433	0,7366	0,0104	0,0149	38	batch	Grassilage
	0,7705	0,6865	0,2446	0,1216	38	batch	Maissilage
Blumensaat [66]	1	10	10	10	35	dynamisch	Klärschlamm
Boubaker [81]	0,006	0,35	0,2	0,063	37	dynamisch	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Cesur [110]	0,75	10	10	10	39	dynamisch	Schweinegülle
Chen [120]	0,75	8	8	8	35	dynamisch	Abwasser der chinesischen Medizinproduktion
Cimatoribus [128]	0,5443	10	10	10		dynamisch	Klärschlamm
Derbal [145]	0,5	1,017	0,3842	0,999	37	dynamisch	Biogener Siedlungsabfall und Klärschlamm
Dereli [146]	0,5	10	10	10	35	dynamisch	Abwasser der Opiumalkaloid-Verarbeitung
El Fadel [174]	0,9	10	10	10	35	dynamisch	Biogener Siedlungsabfall
Esposito [182]	- [b]	10	10	10	35	batch	Biogener Siedlungsabfall und Klärschlamm
Feng [193]	4,5	10	10	10	38	dynamisch	Schwarzwasser und Küchenabfall
Fezzani [197]	0,001	10	10	10	37	dynamisch	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle

Tabelle E.13b: Literaturübersicht – Desintegrations- und Hydrolysekonstanten im ADM1 [a]

Quelle	k_{dis} [d^{-1}]	k_{ch} [d^{-1}]	k_{pr} [d^{-1}]	k_{li} [d^{-1}]	T [°C]	Prozessart [f]	Substrat
Gali [209]	0,17	10	10	10	35	batch	Schweingülle
	0,24	10	10	10	35	batch	Raps
	0,23	10	10	10	35	batch	Sonnenblumen
	0,29	10	10	10	35	batch	Orangen
	0,18	10	10	10	35	batch	Birnen
	0,15	10	10	10	35	batch	Äpfel
Girault [229]	0,5	0,1	0,1	0,1	38	batch	Schweinegülle
Kalfas [318]	0,5	0,35	0,2	0,063	35	dynamisch	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Koch [354]	0,5	- [c]	- [c]	- [c]	38	dynamisch	Grassilage
Koutrouli [363]	0,5	0,35	0,2	0,063	35	dynamisch	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Lee [389]	0,4	10	10	10	35	dynamisch	Hundefutter und Mehl
Lübken [385]	0,5	0,31	0,31	0,31	38	dynamisch	Rindergülle und Viehfutter (TMR)
Lübken [382]	0,5	- [d]	0,3	10	38	dynamisch	Maissilage
Mairet [436]	0,5	- [e]	- [e]	- [e]	35	dynamisch	Mikroalgen (Chlorella vulgaris)
Page [518]	0,5	10	10	10	35	stationär	Rindergülle
Pons [539]	0,5	0,0019	0,025	0,022	35	dynamisch	Rinderdung
	0,5	0,019	0,025	0,022	35	dynamisch	Rindergülle
Schlattmann [609]	0,3	10	8	6	38	dynamisch	Rindergülle
	0,7	10	8	6	38	dynamisch	Maissilage
	0,5	10	8	6	38	dynamisch	Grassilage
Schön [613, 612]	1	0,31	0,31	0,31		dynamisch	Klärschlamm
Thamsiriroj [670]	0,05	10	10	10	37	dynamisch	Grassilage (1. Stufe)
	0,02	10	10	10	37	dynamisch	Grassilage (2. Stufe)
Wett [733, 612]	0,5	10	10	10		dynamisch	Schweinegülle
Wichern [738]	0,05	10	10	10	38	dynamisch	Rindergülle und Viehfutter (TMR)
Wichern [736]	0,26	10	10	10	38	dynamisch	Grassilage
Zhou [775]	0,5	10	10	10	35	dynamisch	Rindergülle und Maissilage

[a] Empfohlene Standardwerte für die Feststoffvergärung im mesophilen Temperaturbereich [42] sind grün gekennzeichnet.
[b] Die Desintegration von biogenem Siedlungsabfall wird in Abhängigkeit von der Partikelgröße bzw. der Anzahl und dem Radius der im Reaktor vorhandenen Partikel modelliert [594, 593].
[c] Die Hydrolyse der Nährstoffe wird unter Berücksichtigung des Festostoffgehaltes (TS) durch eine erweiterte bzw. gehemmte Reaktion erster Ordnung [683] abgebildet.
[d] Die Hydrolysegeschwindigkeit der Kohlehydrate wird über eine schnell ($0{,}70\,d^{-1}$) und langsam ($0{,}18\,d^{-1}$) abbaubare Fraktion anhand von zwei Reaktionskonstanten erster Ordnung beschrieben.
[e] Für eine detaillierte Abbildung der Hydrolyse wird die einfache Kinetik erster Ordnung durch die Wachstumsfunktion von Contois (Tabelle 2.1) ersetzt [682, 546].
[f] Die Prozessart ist entweder durch einen Batchprozess oder durch einen dynamischen oder stationären Prozess im kontinuierlichen Reaktorbetrieb gekennzeichnet.

Tabelle E.14: Literaturübersicht – Parameter der Acidogenese von Monosacchariden im ADM1 [a,b,c]

Quelle	μ_m [d^{-1}]	k_m [g CSB g^{-1} CSB d^{-1}]	K_S [g l^{-1}]	K_S [g CSB l^{-1}]	k_{dec} [d^{-1}]	Y [g CSB g^{-1} CSB]	T [°C]	Prozessart [d]	Substrat
Biernacki [61]	3	30	0,47	0,5	0,02	0,1	38	batch	Mais-, Grassilage oder Glycerin
Blumensaat [66]	3	30	0,47	0,5	0,02	0,1	35	dynamisch	Klärschlamm
Boubaker [81]	3	30	0,47	0,5	0,02	0,1	37	dynamisch	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Cesur [110]	3	30	0,47	0,5	0,02	0,1	39	dynamisch	Schweinegülle
Chen [120]	3	30	0,47	0,5	0,02	0,1	35	dynamisch	Abwasser der chinesischen Medizinproduktion
Cimatoribus [128]	3	30	0,47	0,5	0,0023	0,1		dynamisch	Klärschlamm
Derbal [145]	3	30	0,47	0,5	0,02	0,1	37	dynamisch	Biogener Siedlungsabfall und Klärschlamm
Dereli [146]	2	20	0,47	0,5	0,05	0,1	35	dynamisch	Abwasser der Opiumalkaloid-Verarbeitung
El Fadel [174]	3	30	0,47	0,5	0,02	0,1	35	dynamisch	Biogener Siedlungsabfall
Esposito [182]	3	30	0,47	0,5	0,02	0,1	35	batch	Biogener Siedlungsabfall und Klärschlamm
Feng [193]	3	30	0,47	0,5	0,02	0,1	38	dynamisch	Schwarzwasser und Küchenabfall
Fezzani [197]	3	30	0,47	0,5	0,02	0,1	37	dynamisch	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Gali [209]	3	30	0,47	0,5	0,02	0,1	35	batch	Schweingülle
Girault [229]	1,1	11	1,69	1,8	0,04	0,1	38	batch	Schweinegülle
Kalfas [318]	3	30	0,47	0,5	0,02	0,1	35	dynamisch	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Koch [354]	3	30	0,47	0,5	0,02	0,1	38	dynamisch	Grassilage
Koutrouli [363]	3	30	0,47	0,5	0,02	0,1	35	dynamisch	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Lee [389]	3	30	0,47	0,5	0,02	0,1	35	dynamisch	Hundefutter und Mehl
Lübken [385]	3	30	0,47	0,5	0,02	0,1	38	dynamisch	Rindergülle und Viehfutter (TMR)
Lübken [382]	3	30	0,47	0,5	0,1	0,1	38	dynamisch	Maissilage
Mairet [436]	3	30	0,47	0,5	0,02	0,1	35	dynamisch	Mikroalgen (Chlorella vulgaris)
Page [518]	3	30	0,47	0,5	0,02	0,1	35	stationär	Rindergülle
Pons [539]	3	30	0,47	0,5	0,02	0,1	35	dynamisch	Rindergülle
Schlattmann [609]	3	30	0,47	0,5	0,02	0,1	38	dynamisch	Rindergülle und Mais- oder Grassilage
Schön [613, 612]	3	30	0,47	0,5	0,7	0,1		dynamisch	Klärschlamm
Thamsiriroj [670]	3	30	0,47	0,5	0,02	0,1	37	dynamisch	Grassilage
Wett [733, 612]	3	30	0,47	0,5	0,7	0,1		dynamisch	Schweinegülle
Wichern [738]	3	30	0,47	0,5	0,02	0,1	35	dynamisch	Rindergülle und Viehfutter (TMR)
Wichern[736]	3	30	0,47	0,5	0,02	0,1	38	dynamisch	Grassilage
Zhou [775]	3	30	0,47	0,5	0,06	0,1	35	dynamisch	Rindergülle und Maissilage

[a] Empfohlene Standardwerte für die Feststoffvergärung im mesophilen Temperaturbereich [42] sind grün gekennzeichnet. Zusätzlich berechnete Parameterwerte sind grau dargestellt.

[b] Die Umrechnung zwischen der maximalen Wachstumsrate μ_m in d^{-1} und der maximalen Aufnahmerate k_m in g CSB g^{-1} CSB d^{-1} erfolgt entsprechend $\mu_m = Y \cdot k_m$.

[c] Die massenbasierte Bezugseinheit der Halbsättigungskonstante wird nach Tabelle A.2 mit einem chemischen Sauerstoffbedarf von 191,99 g CSB mol^{-1} bzw. 1,07 g CSB g^{-1} berechnet.

[d] Die Prozessart ist entweder durch einen Batchprozess oder durch einen dynamischen oder stationären Prozess im kontinuierlichen Reaktorbetrieb gekennzeichnet.

Tabelle E.15: Literaturübersicht – Parameter der Acidogenese von Aminosäuren im ADM1 [a,b,c]

Quelle	μ_m [d^{-1}]	k_m [g CSB g^{-1} CSB d^{-1}]	K_S [g l^{-1}]	K_S [g CSB l^{-1}]	k_{dec} [d^{-1}]	Y [g CSB g^{-1} CSB]	T [°C]	Prozessart [d]	Substrat
Biernacki [61]	4	50	0,20	0,3	0,02	0,08	38	batch	Mais-, Grassilage oder Glycerin
Blumensaat [66]	4	50	0,20	0,3	0,02	0,08	35	dynamisch	Klärschlamm
Boubaker [81]	4	50	0,20	0,3	0,02	0,08	37	dynamisch	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Cesur [110]	4	50	0,20	0,3	0,02	0,08	39	dynamisch	Schweinegülle
Chen [120]	4	50	0,20	0,3	0,02	0,08	35	dynamisch	Abwasser der chinesischen Medizinproduktion
Cimatoribus [128]	4	50	0,20	0,3	0,0023	0,08		dynamisch	Klärschlamm
Derbal [145]	4	50	0,20	0,3	0,02	0,08	37	dynamisch	Biogener Siedlungsabfall und Klärschlamm
Dereli [146]	3,2	40	0,20	0,3	0,05	0,08	35	dynamisch	Abwasser der Opiumalkaloid-Verarbeitung
El Fadel [174]	4	50	0,20	0,3	0,02	0,08	35	dynamisch	Biogener Siedlungsabfall
Esposito [182]	4	50	0,20	0,3	0,02	0,08	35	batch	Biogener Siedlungsabfall und Klärschlamm
Feng [193]	4	50	0,20	0,3	0,02	0,08	38	dynamisch	Schwarzwasser und Küchenabfall
Fezzani [197]	4	50	0,20	0,3	0,02	0,08	37	dynamisch	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Gali [209]	4	50	0,20	0,3	0,02	0,08	35	batch	Schweingülle
Girault [229]	4	50	0,20	0,3	0,04	0,08	38	dynamisch	Schweinegülle
Kalfas [318]	4	50	0,20	0,3	0,02	0,08	35	dynamisch	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Koch [354]	4	50	0,20	0,3	0,02	0,08	38	dynamisch	Grassilage
Koutrouli [363]	4	50	0,20	0,3	0,02	0,08	35	dynamisch	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Lee [389]	4	50	0,20	0,3	0,02	0,08	35	dynamisch	Hundefutter und Mehl
Lübken [385]	4	50	0,20	0,3	0,02	0,08	38	dynamisch	Rindergülle und Viehfutter (TMR)
Lübken [382]	4	50	0,20	0,3	0,1	0,08	38	dynamisch	Maissilage
Mairet [436]	4	50	0,20	0,3	0,02	0,08	35	dynamisch	Mikroalgen (Chlorella vulgaris)
Page [518]	4	50	0,20	0,3	0,02	0,08	35	stationär	Rindergülle
Pons [539]	4	50	0,20	0,3	0,02	0,08	35	dynamisch	Rindergülle
Schlattmann [609]	4	50	0,20	0,3	0,02	0,08	38	dynamisch	Rindergülle und Mais- oder Grassilage
Schön [613, 612]	4	26,6	0,03	0,05	0,08	0,15		dynamisch	Klärschlamm
Thamsiriroj [670]	4	50	0,20	0,3	0,02	0,08	37	dynamisch	Grassilage
Wett [733, 612]	4	26,6	0,03	0,05	0,08	0,15		dynamisch	Schweinegülle
Wichern [738]	4	50	0,20	0,3	0,02	0,08	35	dynamisch	Rindergülle und Viehfutter (TMR)
Wichern[736]	4	50	0,20	0,3	0,02	0,08	38	dynamisch	Grassilage
Zhou [775]	4	50	0,20	0,3	0,06	0,08	35	dynamisch	Rindergülle und Maissilage

[a] Empfohlene Standardwerte für die Feststoffvergärung im mesophilen Temperaturbereich [42] sind grün gekennzeichnet. Zusätzlich berechnete Parameterwerte sind grau dargestellt.

[b] Die Umrechnung zwischen der maximalen Wachstumsrate μ_m in d^{-1} und der maximalen Aufnahmerate k_m in g CSB g^{-1} CSB d^{-1} erfolgt entsprechend $\mu_m = Y \cdot k_m$.

[c] Die massenbasierte Bezugseinheit der Halbsättigungskonstante wird nach Tabelle A.2 mit einem chemischen Sauerstoffbedarf von 133,59 g CSB mol^{-1} bzw. 1,53 g CSB g^{-1} berechnet.

[d] Die Prozessart ist entweder durch einen Batchprozess oder durch einen dynamischen oder stationären Prozess im kontinuierlichen Reaktorbetrieb gekennzeichnet.

Tabelle E.16: Literaturübersicht – Parameter der Acidogenese von Fettsäuren im ADM1 [a,b,c]

Quelle	μ_m [d^{-1}]	k_m [g CSB g^{-1} CSB d^{-1}]	K_S [g l^{-1}]	K_S [g CSB l^{-1}]	k_{dec} [d^{-1}]	Y [g CSB g^{-1} CSB]	T [°C]	Prozessart [d]	Substrat
Biernacki [61]	0,36	6	0,14	0,4	0,02	0,06	38	batch	Mais-, Grassilage oder Glycerin
Blumensaat [66]	0,36	6	0,14	0,4	0,02	0,06	35	dynamisch	Klärschlamm
Boubaker [81]	0,36	6	0,14	0,4	0,02	0,06	37	dynamisch	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Cesur [110]	0,36	6	0,14	0,4	0,02	0,06	39	dynamisch	Schweinegülle
Chen [120]	0,36	6	0,14	0,4	0,02	0,06	35	dynamisch	Abwasser der chinesischen Medizinproduktion
Cimatoribus [128]	0,36	6	0,14	0,4	0,0023	0,06		dynamisch	Klärschlamm
Derbal [145]	0,36	6	0,14	0,4	0,02	0,06	37	dynamisch	Biogener Siedlungsabfall und Klärschlamm
Dereli [146]	0,24	4	0,21	0,6	0,05	0,06	35	dynamisch	Abwasser der Opiumalkaloid-Verarbeitung
El Fadel [174]	0,36	6	0,14	0,4	0,02	0,06	35	dynamisch	Biogener Siedlungsabfall
Esposito [182]	0,36	6	0,14	0,4	0,02	0,06	35	batch	Biogener Siedlungsabfall und Klärschlamm
Feng [193]	0,36	6	0,14	0,4	0,02	0,06	38	dynamisch	Schwarzwasser und Küchenabfall
Fezzani [197]	0,36	6	0,14	0,4	0,02	0,06	37	dynamisch	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Gali [209]	0,36	6	0,14	0,4	0,02	0,06	35	batch	Schweingülle
Girault [229]	0,36	6	0,14	0,4	0,04	0,06	38	batch	Schweinegülle
Kalfas [318]	0,36	6	0,14	0,4	0,02	0,06	35	dynamisch	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Koch [354]	0,36	6	0,14	0,4	0,02	0,06	38	dynamisch	Grassilage
Koutrouli [363]	0,36	6	0,14	0,4	0,02	0,06	35	dynamisch	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Lee [389]	0,36	6	0,14	0,4	0,02	0,06	35	dynamisch	Hundefutter und Mehl
Lübken [385]	0,36	6	0,14	0,4	0,02	0,06	38	dynamisch	Rindergülle und Viehfutter (TMR)
Lübken [382]	0,36	6	0,14	0,4	0,01	0,06	38	dynamisch	Maissilage
Mairet [436]	0,36	6	0,14	0,4	0,02	0,06	35	dynamisch	Mikroalgen (Chlorella vulgaris)
Page [518]	0,36	6	0,14	0,4	0,02	0,06	35	stationär	Rindergülle
Pons [539]	0,36	6	0,14	0,4	0,02	0,06	35	dynamisch	Rindergülle
Schlattmann [609]	0,6	10	0,14	0,4	0,02	0,06	38	dynamisch	Rindergülle und Mais- oder Grassilage
Schön [613, 612]	0,6	13,2	0,35	1,0	0,06	0,0454		dynamisch	Klärschlamm
Thamsiriroj [670]	0,36	6	0,14	0,4	0,02	0,06	37	dynamisch	Grassilage
Wett [733, 612]	0,6	13,2	0,35	1,0	0,06	0,0454		dynamisch	Schweinegülle
Wichern [738]	0,36	6	0,14	0,4	0,02	0,06	35	dynamisch	Rindergülle und Viehfutter (TMR)
Wichern[736]	0,36	6	0,14	0,4	0,02	0,06	38	dynamisch	Grassilage
Zhou [775]	0,36	6	0,14	0,4	0,06	0,06	35	dynamisch	Rindergülle und Maissilage

[a] Empfohlene Standardwerte für die Feststoffvergärung im mesophilen Temperaturbereich [42] sind grün gekennzeichnet. Zusätzlich berechnete Parameterwerte sind grau dargestellt.

[b] Die Umrechnung zwischen der maximalen Wachstumsrate μ_m in d^{-1} und der maximalen Aufnahmerate k_m in g CSB g^{-1} CSB d^{-1} erfolgt entsprechend $\mu_m = Y \cdot k_m$.

[c] Die massenbasierte Bezugseinheit der Halbsättigungskonstante wird nach Tabelle A.2 mit einem chemischen Sauerstoffbedarf von 735,97 g CSB mol^{-1} bzw. 2,87 g CSB g^{-1} berechnet.

[d] Die Prozessart ist entweder durch einen Batchprozess oder durch einen dynamischen oder stationären Prozess im kontinuierlichen Reaktorbetrieb gekennzeichnet.

Tabelle E.17: Literaturübersicht – Parameter der Acetogenese von Valerian- und Buttersäure im ADM1 [a,b,c]

Quelle	μ_m [d^{-1}]	k_m [g CSB g^{-1} CSB d^{-1}]	K_S [g l^{-1}]	K_S [g CSB l^{-1}]	k_{dec} [d^{-1}]	Y [g CSB g^{-1} CSB]	T [°C]	Prozessart [d]	Substrat
Biernacki [61]	1,2	20	0,1	0,2	0,02	0,06	38	batch	Mais-, Grassilage oder Glycerin
Blumensaat [66]	1,2	20	0,1	0,2	0,02	0,06	35	dynamisch	Klärschlamm
Boubaker [81]	1,2	20	0,1	0,2	0,02	0,06	37	dynamisch	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Cesur [110]	1,2	20	0,1	0,2	0,02	0,06	39	dynamisch	Schweinegülle
Chen [120]	1,2	20	0,15	0,3	0,02	0,06	35	dynamisch	Abwasser der chinesischen Medizinproduktion
Cimatoribus [128]	1,2	20	0,1	0,2	0,0023	0,06		dynamisch	Klärschlamm
Derbal [145]	1,2	20	0,1	0,2	0,02	0,06	37	dynamisch	Biogener Siedlungsabfall und Klärschlamm
Dereli [146]	0,78	13	0,1	0,2	0,05	0,06	35	dynamisch	Abwasser der Opiumalkaloid-Verarbeitung
El Fadel [174]	1,2	20	0,1	0,2	0,02	0,06	35	dynamisch	Biogener Siedlungsabfall
Esposito [182]	1,2	20	0,1	0,2	0,02	0,06	35	batch	Biogener Siedlungsabfall und Klärschlamm
Feng [193]	1,08	18	0,05	0,11	0,02	0,06	38	dynamisch	Schwarzwasser und Küchenabfall
Fezzani [197]	1,2	20	0,1	0,2	0,02	0,06	37	dynamisch	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Gali [209]	1,2	20	0,1	0,2	0,02	0,06	35	batch	Schweingülle
Girault [229]	1,2	20	0,1	0,2	0,04	0,06	38	batch	Schweinegülle
Kalfas [318]	1,24	20,61	0,06	0,12	0,02	0,06	35	dynamisch	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Koch [354]	1,2	20	0,1	0,2	0,02	0,06	38	dynamisch	Grassilage
Koutrouli [363]	0,93	15,55	0,1	0,2	0,02	0,06	35	dynamisch	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Lee [389]	1,2	20	0,1	0,2	0,02	0,06	35	dynamisch	Hundefutter und Mehl
Lübken [385]	0,82	13,7	0,18	0,357	0,02	0,06	38	dynamisch	Rindergülle und Viehfutter (TMR)
Lübken [382]	1,2	20	0,1	0,2	0,1	0,06	38	dynamisch	Maissilage
Mairet [436]	1,2	20	0,1	0,2	0,02	0,06	35	dynamisch	Mikroalgen (Chlorella vulgaris)
Page [518]	1,2	20	0,1	0,2	0,04	0,06	35	stationär	Rindergülle
Pons [539]	1,2	20	0,1	0,2	0,02	0,06	35	dynamisch	Rindergülle
Schlattmann [609]	1,2	20	0,15	0,3	0,02	0,06	38	dynamisch	Rindergülle und Mais- oder Grassilage
Schön [613, 612]	0,6	10	0,25	0,5	0,06	0,06		dynamisch	Klärschlamm
Thamsiriroj [670]	0,82	13,7	0,18	0,357	0,02	0,06	37	dynamisch	Grassilage
Wett [733, 612]	0,6	10	0,05	0,1	0,06	0,06		dynamisch	Schweinegülle
Wichern [738]	1,2	20	0,1	0,2	0,02	0,06	35	dynamisch	Rindergülle und Viehfutter (TMR)
Wichern[736]	1,2	20	0,1	0,2	0,02	0,06	38	dynamisch	Grassilage
Zhou [775]	1,2	20	0,1	0,2	0,06	0,06	35	dynamisch	Rindergülle und Maissilage

[a] Empfohlene Standardwerte für die Feststoffvergärung im mesophilen Temperaturbereich [42] sind grün gekennzeichnet. Zusätzlich berechnete Parameterwerte sind grau dargestellt.

[b] Die Umrechnung zwischen der maximalen Wachstumsrate μ_m in d^{-1} und der maximalen Aufnahmerate k_m in g CSB g^{-1} CSB d^{-1} erfolgt entsprechend $\mu_m = Y \cdot k_m$.

[c] Die massenbasierte Bezugseinheit der Halbsättigungskonstante wird nach Tabelle A.2 mit einem chemischen Sauerstoffbedarf von 199,99 g CSB mol^{-1} bzw. 1,98 g CSB g^{-1} berechnet.

[d] Die Prozessart ist entweder durch einen Batchprozess oder durch einen dynamischen oder stationären Prozess im kontinuierlichen Reaktorbetrieb gekennzeichnet.

Tabelle E.18: Literaturübersicht – Parameter der Acetogenese von Propionsäure im ADM1 [a,b,c]

Quelle	μ_m [d^{-1}]	k_m [g CSB g^{-1} CSB d^{-1}]	K_S [g l^{-1}]	K_S [g CSB l^{-1}]	k_{dec} [d^{-1}]	Y [g CSB g^{-1} CSB]	T [°C]	Prozessart [d]	Substrat
Biernacki [61]	0,52	13	0,07	0,1	0,02	0,04	38	batch	Mais-, Grassilage oder Glycerin
Blumensaat [66]	0,36	9	0,13	0,2	0,02	0,04	35	dynamisch	Klärschlamm
Boubaker [81]	0,52	13	0,07	0,1	0,02	0,04	37	dynamisch	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Cesur [110]	0,36	9	0,13	0,2	0,02	0,04	39	dynamisch	Schweinegülle
Chen [120]	0,52	13	0,13	0,2	0,02	0,04	35	dynamisch	Abwasser der chinesischen Medizinproduktion
Cimatoribus [128]	0,52	13	0,07	0,1	0,0023	0,04		dynamisch	Klärschlamm
Derbal [145]	0,52	13	0,07	0,1	0,02	0,04	37	dynamisch	Biogener Siedlungsabfall und Klärschlamm
Dereli [146]	0,52	13	0,07	0,1	0,05	0,04	35	dynamisch	Abwasser der Opiumalkaloid-Verarbeitung
El Fadel [174]	0,68	17	0,13	0,2	0,02	0,04	35	dynamisch	Biogener Siedlungsabfall
Esposito [182]	0,52	13	0,07	0,1	0,02	0,04	35	batch	Biogener Siedlungsabfall und Klärschlamm
Feng [193]	0,56	14	0,08	0,12	0,02	0,04	38	dynamisch	Schwarzwasser und Küchenabfall
Fezzani [197]	0,52	13	0,07	0,1	0,02	0,04	37	dynamisch	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Gali [209]	0,52	13	0,07	0,1	0,02	0,04	35	batch	Schweingülle
Girault [229]	0,72	18	0,4	0,6	0,04	0,04	38	batch	Schweinegülle
Kalfas [318]	0,14	3,5	0,04	0,06	0,02	0,04	35	dynamisch	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Koch [354]	0,52	13	0,07	0,1	0,02	0,04	38	dynamisch	Grassilage
Koutrouli [363]	0,08	2,02	0,02	0,03	0,02	0,04	35	dynamisch	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Lee [389]	0,5	12,5	0,2	0,3	0,02	0,04	35	dynamisch	Hundefutter und Mehl
Lübken [385]	0,22	5,5	0,26	0,392	0,02	0,04	38	dynamisch	Rindergülle und Viehfutter (TMR)
Lübken [382]	0,22	5,6	0,08	0,12	0,1	0,04	38	dynamisch	Maissilage
Mairet [436]	0,52	13	0,07	0,1	0,02	0,04	35	dynamisch	Mikroalgen (Chlorella vulgaris)
Page [518]	0,52	13	0,07	0,1	0,04	0,04	35	stationär	Rindergülle
Pons [539]	0,52	13	0,07	0,1	0,02	0,04	35	dynamisch	Rindergülle
Schlattmann [609]	0,52	13	0,2	0,3	0,02	0,04	38	dynamisch	Rindergülle und Mais- oder Grassilage
Schön [613, 612]	0,52	13	0,33	0,5	0,02	0,04		dynamisch	Klärschlamm
Thamsiriroj [670]	0,22	5,5	0,26	0,392	0,02	0,04	37	dynamisch	Grassilage
Wett [733, 612]	0,52	13	0,07	0,1	0,02	0,04		dynamisch	Schweinegülle
Wichern [738]	0,18	4,5	0,22	0,34	0,02	0,04	38	dynamisch	Rindergülle und Viehfutter (TMR)
Wichern[736]	0,52	13	0,07	0,1	0,02	0,04	38	dynamisch	Grassilage
Zhou [775]	0,52	13	0,07	0,1	0,06	0,04	35	dynamisch	Rindergülle und Maissilage

[a] Empfohlene Standardwerte für die Feststoffvergärung im mesophilen Temperaturbereich [42] sind grün gekennzeichnet. Zusätzlich berechnete Parameterwerte sind grau dargestellt.

[b] Die Umrechnung zwischen der maximalen Wachstumsrate μ_m in d^{-1} und der maximalen Aufnahmerate k_m in g CSB g^{-1} CSB d^{-1} erfolgt entsprechend $\mu_m = Y \cdot k_m$.

[c] Die massenbasierte Bezugseinheit der Halbsättigungskonstante wird nach Tabelle A.2 mit einem chemischen Sauerstoffbedarf von 112,00 g CSB mol^{-1} bzw. 1,51 g CSB g^{-1} berechnet.

[d] Die Prozessart ist entweder durch einen Batchprozess oder durch einen dynamischen oder stationären Prozess im kontinuierlichen Reaktorbetrieb gekennzeichnet.

Tabelle E.19: Literaturübersicht – Parameter der acetoklastischen Methanogenese im ADM1 [a,b,c]

Quelle	μ_m [d^{-1}]	k_m [g CSB g^{-1} CSB d^{-1}]	K_S [g l^{-1}]	K_S [g CSB l^{-1}]	k_{dec} [d^{-1}]	Y [g CSB g^{-1} CSB]	T [°C]	Prozessart [d]	Substrat
Biernacki [61]	0,4	8	0,14	0,15	0,02	0,05	38	batch	Mais-, Grassilage oder Glycerin
Blumensaat [66]	0,45	9	0,14	0,15	0,02	0,05	35	dynamisch	Klärschlamm
Boubaker [81]	0,45	9	0,61	0,65	0,02	0,05	37	dynamisch	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Cesur [110]	0,45	9	0,14	0,15	0,02	0,05	39	dynamisch	Schweinegülle
Chen [120]	0,9	18	0,19	0,2	0,02	0,05	35	dynamisch	Abwasser der chinesischen Medizinproduktion
Cimatoribus [128]	0,4	8	0,31	0,3364	0,0023	0,05		dynamisch	Klärschlamm
Derbal [145]	0,4	8	0,14	0,15	0,02	0,05	37	dynamisch	Biogener Siedlungsabfall und Klärschlamm
Dereli [146]	0,2	4	0,28	0,3	0,05	0,05	35	dynamisch	Abwasser der Opiumalkaloid-Verarbeitung
El Fadel [174]	0,5	10	0,14	0,15	0,02	0,05	35	dynamisch	Biogener Siedlungsabfall
Esposito [182]	0,4	8	0,14	0,15	0,02	0,05	35	batch	Biogener Siedlungsabfall und Klärschlamm
Feng [193]	0,65	13	0,15	0,16	0,02	0,05	38	dynamisch	Schwarzwasser und Küchenabfall
Fezzani [197]	0,4	8	0,14	0,15	0,02	0,05	37	dynamisch	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Gali [209]	0,4	8	0,14	0,15	0,02	0,05	35	batch	Schweingülle
Girault [229]	0,35	7	1,41	1,5	0,04	0,05	38	batch	Schweinegülle
Kalfas [318]	0,5	9,99	0,29	0,31	0,02	0,05	35	dynamisch	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Koch [354]	0,22	4,4	0,14	0,15	0,02	0,05	38	dynamisch	Grassilage
Koutrouli [363]	0,42	8,34	0,90	0,96	0,02	0,05	35	dynamisch	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Lee [389]	0,33	6,5	0,14	0,15	0,02	0,05	35	dynamisch	Hundefutter und Mehl
Lübken [385]	0,36	7,1	0,14	0,15	0,02	0,05	38	dynamisch	Rindergülle und Viehfutter (TMR)
Lübken [382]	0,48	9,5	0,14	0,15	0,1	0,05	38	dynamisch	Maissilage
Mairet [436]	0,4	8	0,14	0,15	0,02	0,05	35	dynamisch	Mikroalgen (Chlorella vulgaris)
Page [518]	1,05	15	0,047	0,05	0,02	0,07	35	stationär	Rindergülle
Pons [539]	0,4	8	0,14	0,15	0,02	0,05	35	dynamisch	Rindergülle
Schlattmann [609]	0,4	8	0,19	0,2	0,02	0,05	38	dynamisch	Rindergülle und Mais- oder Grassilage
Schön [613, 612]	0,5	20	0,7	0,75	0,1305	0,025		dynamisch	Klärschlamm
Thamsiriroj [670]	0,36	7,1	0,14	0,15	0,02	0,05	37	dynamisch	Grassilage
Wett [733, 612]	0,75	30	0,14	0,15	0,02	0,025		dynamisch	Schweinegülle
Wichern [738]	0,21	4,2	0,14	0,15	0,02	0,05	38	dynamisch	Rindergülle und Viehfutter (TMR)
Wichern[736]	0,4	8	0,14	0,15	0,02	0,05	38	dynamisch	Grassilage
Zhou [775]	0,55	11	0,14	0,15	0,06	0,05	35	dynamisch	Rindergülle und Maissilage

[a] Empfohlene Standardwerte für die Feststoffvergärung im mesophilen Temperaturbereich [42] sind grün gekennzeichnet. Zusätzlich berechnete Parameterwerte sind grau dargestellt.

[b] Die Umrechnung zwischen der maximalen Wachstumsrate μ_m in d^{-1} und der maximalen Aufnahmerate k_m in g CSB g^{-1} CSB d^{-1} erfolgt entsprechend $\mu_m = Y \cdot k_m$.

[c] Die massenbasierte Bezugseinheit der Halbsättigungskonstante wird nach Tabelle A.2 mit einem chemischen Sauerstoffbedarf von 64,00 g CSB mol^{-1} bzw. 1,07 g CSB g^{-1} berechnet.

[d] Die Prozessart ist entweder durch einen Batchprozess oder durch einen dynamischen oder stationären Prozess im kontinuierlichen Reaktorbetrieb gekennzeichnet.

Tabelle E.20: Literaturübersicht – Parameter der hydrogenotrophen Methanogenese im ADM1 [a,b,c]

Quelle	μ_m [d^{-1}]	k_m [g CSB g^{-1} CSB d^{-1}]	K_S [g l^{-1}]	K_S [g CSB l^{-1}]	k_{dec} [d^{-1}]	Y [g CSB g^{-1} CSB]	T [°C]	Prozessart [d]	Substrat
Biernacki [61]	2,1	35	$8{,}82 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-6}$	0,02	0,06	38	batch	Mais-, Grassilage oder Glycerin
Blumensaat [66]	2,1	35	$8{,}82 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-6}$	0,02	0,06	35	dynamisch	Klärschlamm
Boubaker [81]	2,1	35	$8{,}82 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-6}$	0,02	0,06	37	dynamisch	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Cesur [110]	2,1	35	$8{,}82 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-6}$	0,02	0,06	39	dynamisch	Schweinegülle
Chen [120]	2,1	35	$6{,}30 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	0,02	0,06	35	dynamisch	Abwasser der chinesischen Medizinproduktion
Cimatoribus [128]	2,1	35	$8{,}82 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-6}$	0,0023	0,06		dynamisch	Klärschlamm
Derbal [145]	2,1	35	$8{,}82 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-6}$	0,02	0,06	37	dynamisch	Biogener Siedlungsabfall und Klärschlamm
Dereli [146]	1,5	25	$8{,}82 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-6}$	0,05	0,06	35	dynamisch	Abwasser der Opiumalkaloid-Verarbeitung
El Fadel [174]	2,1	35	$8{,}82 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-6}$	0,02	0,06	35	dynamisch	Biogener Siedlungsabfall
Esposito [182]	2,1	35	$8{,}82 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-6}$	0,02	0,06	35	batch	Biogener Siedlungsabfall und Klärschlamm
Feng [193]	2,1	35	$8{,}82 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-6}$	0,02	0,06	38	dynamisch	Schwarzwasser und Küchenabfall
Fezzani [197]	2,1	35	$8{,}82 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-6}$	0,02	0,06	37	dynamisch	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Gali [209]	2,1	35	$8{,}82 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-6}$	0,02	0,06	35	batch	Schweingülle
Girault [229]	2,1	35	$8{,}82 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-6}$	0,04	0,06	38	batch	Schweinegülle
Kalfas [318]	2,1	35	$8{,}82 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-6}$	0,02	0,06	35	dynamisch	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Koch [354]	2,1	35	$7{,}06 \cdot 10^{-6}$	$5{,}6 \cdot 10^{-5}$	0,02	0,06	38	dynamisch	Grassilage
Koutrouli [363]	2,1	35	$8{,}82 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-6}$	0,02	0,06	35	dynamisch	Feststoffabfall und Abwasser einer Olivenmühle
Lee [389]	2,1	35	$8{,}82 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-6}$	0,02	0,06	35	dynamisch	Hundefutter und Mehl
Lübken [385]	2,1	35	$3{,}78 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	0,02	0,06	38	dynamisch	Rindergülle und Viehfutter (TMR)
Lübken [382]	1,68	28	$8{,}82 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-6}$	0,1	0,06	38	dynamisch	Maissilage
Mairet [436]	2,1	35	$8{,}82 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-6}$	0,02	0,06	35	dynamisch	Mikroalgen (Chlorella vulgaris)
Page [518]	2,1	35	$8{,}82 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-6}$	0,02	0,06	35	stationär	Rindergülle
Pons [539]	2,1	35	$8{,}82 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-6}$	0,02	0,06	35	dynamisch	Rindergülle
Schlattmann [609]	2,1	35	$1{,}9 \cdot 10^{-6}$	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$	0,02	0,06	38	dynamisch	Rindergülle und Mais- oder Grassilage
Schön [613, 612]	2,0	33,3	$1{,}26 \cdot 10^{-7}$	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	0,3	0,06		dynamisch	Klärschlamm
Thamsiriroj [670]	2,1	35	$3{,}78 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	0,02	0,06	37	dynamisch	Grassilage
Wett [733, 612]	2,0	33,3	$1{,}26 \cdot 10^{-7}$	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	0,3	0,06		dynamisch	Schweinegülle
Wichern [738]	2,1	35	$2{,}08 \cdot 10^{-6}$	$1{,}65 \cdot 10^{-5}$	0,02	0,06	35	dynamisch	Rindergülle und Viehfutter (TMR)
Wichern[736]	2,1	35	$5{,}29 \cdot 10^{-6}$	$4{,}2 \cdot 10^{-5}$	0,02	0,06	38	dynamisch	Grassilage
Zhou [775]	2,1	35	$8{,}82 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-6}$	0,06	0,06	35	dynamisch	Rindergülle und Maissilage

[a] Empfohlene Standardwerte für die Feststoffvergärung im mesophilen Temperaturbereich [42] sind grün gekennzeichnet. Zusätzlich berechnete Parameterwerte sind grau dargestellt.

[b] Die Umrechnung zwischen der maximalen Wachstumsrate μ_m in d^{-1} und der maximalen Aufnahmerate k_m in g CSB g^{-1} CSB d^{-1} erfolgt entsprechend $\mu_m = Y \cdot k_m$.

[c] Die massenbasierte Bezugseinheit der Halbsättigungskonstante wird nach Tabelle A.2 mit einem chemischen Sauerstoffbedarf von 16,00 g CSB mol^{-1} bzw. 7,94 g CSB g^{-1} berechnet.

[d] Die Prozessart ist entweder durch einen Batchprozess oder durch einen dynamischen oder stationären Prozess im kontinuierlichen Reaktorbetrieb gekennzeichnet.

Thesen

A Zielstellung der Arbeit

Die Biogastechnologie leistet mit mehr als 8 000 großtechnischen Anlagen und einer installierten elektrischen Leistung von rund 4 389 MW_{el} (Vor-Ort-Verstromung) einen bedeutenden Beitrag für eine nachhaltige Energiebereitstellung in Deutschland. Vor dem Hintergrund der aktuellen energiepolitischen Entwicklungen und des zunehmenden Kostendrucks steigen die Anforderungen an eine präzise und zugleich praxisnahe Substrat- bzw. Effizienzbewertung und Prozessoptimierung von Biogasanlagen. So führen die aktuellen Förderbedingungen bewusst zu einem erheblichen Rückgang im Anlagenzubau und lenken den Anwendungsbereich gezielt auf eine dezentrale sowie flexible Stromerzeugung aus biogenen Rest- und Abfallstoffen. Der andauernde gesellschaftliche und politische Diskurs zeigt deutlich, dass eine dauerhafte Akzeptanz für einen weiteren Ausbau bzw. Bestandsschutz der Biogastechnologie nur unter Berücksichtigung der individuellen Potentiale der unterschiedlichen Substrate und Abfälle sowie der charakteristischen Vorteile ihrer energetischen Nutzung in einer Biogasanlage möglich ist.
Für eine realitätsnahe Anlagenplanung und effiziente Prozessführung ist die Kenntnis über das Abbauverhalten der vielfältigen Substrate bei unterschiedlichen Prozessbedingungen von entscheidender Bedeutung. Dabei bietet die dynamische Modellierung von Biogasanlagen – gemeinsam mit den prozessbegleitenden Messwerten und Laboranalysen – eine belastbare Grundlage für die Abbildung oder Vorhersage der charakteristischen Kenngrößen und Prozessindikatoren. Im Praxisbetrieb kann eine Modellrechnung somit für eine detaillierte Zustandsüberwachung und gezielte Prozessoptimierung verwendet werden oder aber als Fundament für eine automatisierte Prozessführung zur bedarfsgerechten Biogaserzeugung dienen.

Problemfixierung

Seit Ende der 60er Jahren sind eine Vielzahl dynamischer Modelle zur Berechnung unterschiedlicher Kenngrößen der anaeroben Biogaserzeugung entwickelt worden. Die verschiedenen Modellansätze unterscheiden sich dabei stark in der Anzahl der modellierten Zustandsgrößen und Prozessstufen. Einfache Modelle sind mitunter stark an den jeweiligen Prozesszustand gebunden und lassen sich nur begrenzt auf abweichende Substrate oder Betriebsbedingungen übertragen. Komplexe Modelle – wie beispielsweise das *Anaerobic Digestion Model No. 1* (ADM1) – sind häufig strukturell nicht identifizierbar und können bis heute nicht automatisiert an Praxisanlagen eingesetzt werden, da gewöhnlich nur ein Bruchteil der für die Modellanpassung notwendigen Messdaten in der erforderlichen Quantität und Qualität vorhanden ist.
Obwohl bereits detailliertes Wissen und langjährige Erfahrung in der mathematischen Modellierung und Prozessüberwachung der anaeroben Fermentation existiert, lassen sich modellbasierte Zustandsbeobachter oder Regelungsverfahren aufgrund der komplexen Modellstrukturen und der individuellen Anpassung zur Parameteridentifikation oder Substratcharakterisierung nicht standardisiert an land-

wirtschaftlichen Biogasanlagen einsetzen. Aktuelle Untersuchungen zur Simulation der Vergärung typischer Energiepflanzen und Wirtschaftsdünger beschränken sich üblicherweise auf den wissenschaftlichen Einsatz des etablierten ADM1 und bieten für die robuste Anwendung im großtechnischen Anlagenbetrieb keine praxisnahen Handlungsansätze. Im Rahmen der Substrat- oder Effizienzbewertung ermöglichen einstufige Modellstrukturen und Bruttobilanzen die kinetische Auswertung von diskontinuierlichen Vergärungsversuchen oder eine allgemeine Massenbilanzierung im stationären Betriebszustand. Die spezialisierten Modellansätze lassen sich jedoch nicht für die Simulation dynamischer Prozesse nutzen. So fehlt bis heute eine vergleichende Auswertung bzw. Entwicklung geeigneter Modellstrukturen, um eine praxisnahe Prozesssimulation im großtechnischen Anlagenbetrieb bei einfacher Modellanpassung und hinreichend genauen Simulationsergebnissen zu ermöglichen.

Zielstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die systematische Entwicklung vereinfachter Modellstrukturen für die dynamische Prozesssimulation von landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Folgende inhaltliche Schwerpunkte sind dafür zu bearbeiten:

A.1 Anhand der verfügbaren Literatur zur Entwicklung und Anwendung charakteristischer Prozessmodelle der verfahrenstechnischen Vergärung sollen geeignete Modellstrukturen für die Simulation landwirtschaftlicher Biogasanlagen identifiziert werden.

A.2 Mithilfe von Bruttobilanzen sind die stöchiometrischen Abbauwege (Reaktionen) und vielfältigen Zwischenprodukte (Zustandsgrößen) der komplexen Simulationsmodelle hinsichtlich einer praxisnahen und robusten Anwendung im großtechnischen Anlagenbetrieb systematisch zu vereinfachen.

A.3 Unter Verwendung typischer Kennzahlen der Biogastechnologie sollen verfügbare Methoden zur Bewertung der fermentierbaren Nährstoffanteile von landwirtschaftlichen Substraten und tierischen Exkrementen ermittelt und für eine aussagekräftige bzw. belastbare Substratcharakterisierung (Modelleingang) verwendet werden.

A.4 Die implementierten Modellvarianten sind anhand repräsentativer Laborversuche zur Vergärung typischer Energiepflanzen, Wirtschaftsdünger und industrieller Abfallprodukte landwirtschaftlichen Ursprungs (Getreideschlempe) auszuwerten.

A.5 Für die Modellanpassung (Parameteridentifikation) werden geeignete Methoden auf Basis numerischer Optimierungsverfahren sowie einer umfangreichen Monte-Carlo-Analyse im gesamten Wertebereich der einzelnen Parameter angewendet.

A.6 Die resultierenden Simulationsergebnisse und identifizierten Modellparameter sind sowohl hinsichtlich der Aussagekraft zur Berechnung der charakteristischen Prozess- und Zustandsgrößen als auch für einen detaillierten Methodenvergleich der entwickelten Modellansätze zu diskutieren; dabei sind die stöchiometrischen Modelleigenschaften der unterschiedlichen Modellvarianten gezielt mit den etablierten Kennzahlen aus der Praxis- und Grundlagenliteratur zu vergleichen.

A.7 Abschließend werden die entwickelten Simulationsmodelle hinsichtlich Ihrer Aussagekraft und Einsatzmöglichkeiten in der großtechnischen Anlagenpraxis bewertet.

B Hauptaussagen der Arbeit

Auf Basis einer umfangreichen Literaturauswertung wurden geeignete Modellstrukturen zur Simulation von landwirtschaftlichen Biogasanlagen identifiziert und systematisch vereinfacht. Die entwickelten Modellansätze unterscheiden sich dabei stark in der Anzahl der implementierten Prozessphasen, Komponenten und Parameter. Hingegen umfangreiche Modelle wie das massenbasierte ADM1 oder Angelidaki-Modell einzelne Abbauwege und Zwischenprodukte der Acido- und Acetogenese detailliert abbilden, beschreiben stark vereinfachte Modelle die Biogasproduktion direkt über den Abbau einzelner Nährstoffe anhand einer Bruttoreaktion erster Ordnung.
Die modellbasierte Auswertung kontinuierlicher Laborversuche zur Vergärung landwirtschaftlicher Substrate und Reststoffe belegt deutlich, dass die entwickelten Modellvarianten für eine aussagekräftige Simulation der charakteristischen Kenngrößen und Prozessindikatoren der Biogastechnologie geeignet sind. Hinsichtlich der messtechnischen Ausstattung von großtechnischen Biogasanlagen besitzen insbesondere die vereinfachten Modellstrukturen durch die geringe Anzahl an benötigten Modellparametern und das robuste Systemverhalten klare Vorteile für den praxisnahen Einsatz. Dabei ist anhand der individuellen Zielstellung – unter Berücksichtigung des konkreten Anlagenkonzepts und der verfügbaren Messdaten – zu entscheiden, welche Modellteile für die jeweiligen Simulationsaufgaben benötigt werden. So lassen sich einfache Modelle für eine erste Prozesssimulation zur Anlagenauslegung oder einer substratspezifischen Vorhersage der Gasproduktion verwenden, dahingegen komplexe Modellstrukturen für eine detaillierte Abbildung relevanter Zwischenprodukte und wirksamer Prozessinhibitoren einzusetzen sind. Die Hauptaussagen und zentralen Forschungsergebnisse der Arbeit werden im Folgenden zusammengefasst:

B.1 Das etablierte und CSB-basierte ADM1 lässt sich anhand der charakteristischen Referenzsubstrate in eine massenbasierte Bezugseinheit überführen. Mit der Definition fester Bilanzen und Modellkomponenten wird die Anzahl der stöchiometrischen Modellparameter im Vergleich zum ursprünglichen ADM1 somit bereits um 41 Parameter verringert.

B.2 Das vollständige ADM1 lässt sich anhand von Bruttoreaktionen systematisch vereinfachen. Mit jedem Reduktionsschritt werden die stöchiometrischen Abbauwege der hydrogenotrophen Methanogenese, Acido- und Acetogenese bis zur acetoklastischen Methanogenese gezielt zusammengefasst. Auf Basis des massenbasierten ADM1 stehen damit vielfältige Modellvarianten (ADM1-R1 bis ADM1-R4) zur Verfügung, welche die Konzentration aussagekräftiger Zwischenprodukte detailliert beschreiben oder aber den gesamten Vergärungsprozess direkt über den Abbau einzelner Nährstoffe anhand einer Bruttoreaktion erster Ordnung simulieren.

B.3 Durch die gezielte Modellvereinfachung zum ADM1-R4 werden die 31 kinetischen Modellparameter und Inhibierungskonstanten des ursprünglichen ADM1 auf 4 Reaktionskonstanten erster Ordnung reduziert; zusätzlich entfallen 14 von 21 physikochemischen Konstanten zur Beschreibung der Dissoziationsgleichgewichte. Die Anzahl der abgebildeten Prozesse (Zustandsgleichungen) und Modellkomponenten (Zustandsgrößen) wird von 19 auf 4 Reaktionen sowie von 34 auf 10 Komponenten verringert.

B.4 Die mikrobiellen Biomasseertragskoeffizienten der dynamischen Prozessmodelle sind mit einem Wertebereich zwischen 12,4 und 22,5 je kg Nährstoff wesentlich höher als die üblichen Angaben der praxisnahen Grundlagenliteratur. Für relevante Sterberaten und übliche Verweilzeiten in landwirtschaftlichen Biogasanlagen lässt ein effektiver Biomasseertrag zwischen 3,5 und 9,5 % fermentierbarer Nährstoffe bei der Vergärung typischer Energiepflanzen und Wirtschaftsdünger (mit geringem Fettanteil) definieren.

B.5 Werden alle Folgereaktionen des Zerfalls und der Verwertung mikrobieller Biomasse berücksichtigt, entspricht das effektive Biogasbildungspotential der fermentierbaren Kohlenhydrate im ADM1 unter üblichen Reaktions- bzw. Betriebsbedingungen den typischen Literaturangaben zwischen 750 bis 792 $\mathrm{l\,kg^{-1}}$. Für die fermentierbaren Proteine und Fette lassen sich keine allgemeingültigen Aussagen ableiten, da sich das Biogasbildungspotential in Abhängigkeit von den gewählten Referenzsubstraten mitunter erheblich voneinander unterscheidet.

B.6 Die resultierenden Nährstoffanteile bei der Modellierung des Zerfalls abgestorbener Mikroorganismen ergeben sich lediglich auf Basis einer geschlossenen Massen- bzw. Elementenbilanz und spiegeln im Detail nicht die reale Zellzusammensetzung wider. Grundsätzlich bestätigen die stöchiometrischen Reaktionsgleichungen dabei einen hohen Proteinanteil an der Trockenmasse der Zelle; der Gehalt an Kohlenhydraten und Fetten sowie der Anteil an charakteristischen Nukleinsäuren (RNA und DNA) lässt sich anhand der Modellstrukturen nicht eindeutig zuordnen.

B.7 Die Biogasproduktionsrate lässt sich in allen Versuchen und Modellansätzen bei hoher Genauigkeit ($R^2 \geq 0,93$) abbilden. Auch der Verlauf des pH-Werts sowie der Konzentration von organischen Säuren oder Ammoniumstickstoff wird anhand der entwickelten Modellstrukturen realitätsnah berechnet; einzelne Prozessstörungen oder Messunsicherheiten lassen sich jedoch nicht eindeutig durch die implementierten Modellvarianten darstellen.

B.8 Unter Berücksichtigung der Phasenübergangsprozesse und des Dissoziationsgleichgewichts von Kohlenstoffdioxid ist eine realitätsnahe Approximation der Biogasqualität möglich. In den stark vereinfachten Modellansätzen wird der Methangehalt – unter Vernachlässigung der physikochemischen Abhängigkeiten – dabei konsequent unterschätzt.

B.9 Grundsätzlich sind für die entwickelten Modellvereinfachungen identische Simulationsergebnisse der messbaren Kenngrößen garantiert; die zusätzlichen Prozessphasen des vollständigen ADM1 und Angelidaki-Modells ermöglichen keine eindeutige oder verbesserte Modellabbildung der vorliegenden Versuchsdaten.

B.10 Die Wahl einer geeigneten Zielfunktion besitzt mitunter einen erheblichen Einfluss auf das Ergebnis der numerischen Parameteroptimierung. So werden Prozessstörungen und Extremwerte, welche nicht eindeutig durch den jeweiligen Modellansatz abgebildet werden können, bei der quadratischen Fehlerberechnung (RMSE) überbewertet, sodass in diesen Fällen nur für den absoluten Fehler (MAE) ein realitätsnahes Simulationsergebnis garantiert ist.

B.11 Auf Basis der Messwerterfassung und Simulation von durchschnittlichen Tageswerten ergeben sich für die Reaktionskonstanten große Wertebereiche und zahlreiche Abhängigkeiten, welche eine eindeutige Parameteridentifikation erschweren; mathematische Zielfunktionen besitzen ihr Optimum mitunter an den Grenzen der einzelnen Parameterbereiche, sodass für realitätsnahe Parameterwerte in diesem Fall mit den empfohlenen Standardwerten zu rechnen ist.

B.12 Für eine praxisnahe Prozesssimulation der ausgewerteten Vergärungsversuche ist eine Anpassung der drei Hydrolysekonstanten (k_{ch}, k_{pr} und k_{li}) und der maximalen Wachstumsraten beim Propion- und Essigsäureabbau ($\mu_{m,pro}$ und $\mu_{m,ac}$) ausreichend. Für alle weiteren Modellparameter sind die Standardwerte des ADM1 zu verwenden.

B.13 Die wissenschaftlichen Grundlagen der umfangreichen Untersuchungen zur Bewertung der fermentierbaren organischen Trockensubstanz (FoTS) von Weissbach lassen sich als Basis für eine differenzierte Berechnung der fermentierbaren Nährstoffanteile und belastbare Substratcharakterisierung (Modelleingang) von nachwachsenden Rohstoffen oder tierischen Exkrementen (Schweine- bzw. Rindergülle) verwenden. In Abhängigkeit von den implementierten Dissoziationsgleichgewichten und Phasenübergangsprozessen von Kohlenstoffdioxid ist mitunter eine erneute Anpassung einzelner Fermentationsquotienten notwendig.

B.14 Als belastbare Grundlage für eine aussagekräftige Bewertung der identifizierten Modellparameter wurden zahlreiche Untersuchungen zur Identifikation der kinetischen Kenngrößen bei der Vergärung vielfältiger Substrate und Reststoffe ausgewertet. Unter Berücksichtigung von Ausreißern lassen sich typische Wertebereiche der kinetischen Parameter definieren, welche sich mitunter stark von den etablierten Literaturangaben unterschieden.

C Wissenschaftliche Wertung der Ergebnisse

Mit den unterschiedlichen Modellvarianten des etablierten ADM1 schließt die vorliegende Arbeit die Lücke zwischen einfachen Massen- bzw. Stoffbilanzen im stationären Anlagenbetrieb und umfangreichen Reaktionsmodellen zur dynamischen Prozesssimulation von Biogasanlagen. Für den wissenschaftlichen Diskurs stehen damit vielfältige und leistungsstarke Modellstrukturen zur Verfügung, welche sich hinsichtlich aktueller Fragestellungen einsetzen, anpassen und auswerten lassen. Von theoretischen Simulationsstudien bis hin zur angewandten Forschung im großtechnischen Anlagenbetrieb bieten die wissenschaftlichen Ergebnisse dabei eine belastbare Grundlage und konkrete Handlungsansätze für zukünftige Forschungsschwerpunkte zu folgenden Kernthemen:

C.1 Es existiert erstmals eine massenbasierte Modellstruktur des etablierten ADM1, welche sich hinsichtlich der stöchiometrischen Abbauwege und entsprechenden Massen- bzw. Energiebilanzen anhand der etablierten Kenngrößen der Biogastechnologie gezielt anwenden, erweitern und auswerten lässt.

C.2 Durch die einstufigen Bruttoreaktionen der vereinfachten Modellstrukturen lassen sich zudem die charakteristischen Modelleigenschaften der etablierten Prozessmodelle mit den typischen Richtwerten für die mikrobiellen Biomasseertragskoeffizienten oder stöchiometrischen Biogasbildungspotentiale der fermentierbaren Nährstoffe vergleichen.

C.3 Die vorliegenden Untersuchungen belegen den erfolgreichen Einsatz der entwickelten Modellvarianten zur dynamischen Prozesssimulation ausgewählter Laborversuche bei der Vergärung typischer Energiepflanzen, Wirtschaftsdünger und industrieller Abfallprodukte landwirtschaftlichen Ursprungs (Getreideschlempe). Entsprechend ist auf Basis der konkreten Prozessbedingungen bzw. wirksamen Inhibitoren sowie der verfügbaren Messdaten eine geeignete Modellstruktur für die individuelle Zielstellung auszuwählen. Dabei sind die einzelnen Modellvarianten anhand weiterer Versuchsdaten zur kontinuierlichen Vergärung vielfältiger Substrate, Reststoffe oder Abfälle bei detaillierter Messwerterfassung (Tagesverlauf) im Labor- und Praxismaßstab zu erproben.

C.4 Der systematische und aussagekräftige Methodenvergleich belegt die Vor- und Nachteile der implementierten Verfahren zur Berechnung der Gasqualität, des pH-Werts oder wirksamer Inhibitoren, welche sich als wichtige Informationen für die weiterführende Modellentwicklung nutzen lassen.

C.5 Für die numerische Parameteridentifikation und strukturelle Modellanalyse (Sensitivitätsanalyse) steht eine umfangreiche Datensammlung zur typischen Verteilung und sinnvollen Grenzwerten der charakteristischen Modellparameter im Biogasprozess zur Verfügung, welche sich im Detail mitunter von den bisherigen Literatur- und Standardwerten unterscheiden.

C.6 Die detaillierte Identifikation der kinetischen Modellparameter verdeutlicht die zahlreichen Abhängigkeiten und individuellen Lösungswege zur Identifikation aussagekräftiger Parameterwerte. Für eine gezielte und automatisierte Parameteranpassung sind sowohl die zahlreichen Verfahren zur numerischen Parameteridentifikation (Zielfunktion und Optimierung) als auch die verfügbaren Methoden zur optimalen Versuchsplanung (OED) systematisch zu evaluieren.

C.7 Bei Substraten, welche durch einen hohen Anteil an fermentierbaren Kohlenhydraten gekennzeichnet sind, ist eine eindeutige Identifikation der Reaktionskonstanten der geringen Protein- und Fettfraktion nicht möglich. Entsprechend ist eine alternative bzw. empirische Substratfraktionierung – wie beispielsweise schnell, mittel und langsam abbaubare Nährstoffe – zu prüfen.

C.8 Da auch für die stark vereinfachten Modellvarianten bei gleicher Parametrierung der Hydrolysekonstanten erster Ordnung identische Simulationsergebnisse der Biogasproduktionsrate garantiert sind, lässt sich bestätigen, dass die enzymatische Hydrolyse bei der weitestgehend störungsfreien Vergärung feststoffreicher und lignocellulosehaltiger Substrate die geschwindigkeitslimitierende Prozessphase im anaeroben Abbauprozess definiert.

C.9 Die Bestimmung der fermentierbaren Substratbestandteile besitzt einen erheblichen Einfluss auf die Identifikation geeigneter Modellparameter und das resultierende Simulationsergebnis. Auf Basis der bisherigen Untersuchungsergebnisse von Weissbach wird eine standardisierbare Labormethode (in-vitro-Methode) für eine direkte und präzise Bestimmung der fermentierbaren Nährstoffanteile beliebiger Substrate und Abfälle benötigt.

C.10 Die individuellen Referenzsubstrate für die fermentierbaren Proteine und Fette der untersuchten Simulationsmodelle und etablierten Literaturangaben unterscheiden sich mitunter erheblich. Unter Berücksichtigung der konkreten Substrateigenschaften sind praxisnahe Methoden für eine aussagekräftige Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung und daraus resultierenden Abbauwegen der fermentierbaren Proteine und Fette zu entwickeln.

C.11 Die detaillierte Modellierung des Zerfalls abgestorbener Mikroorganismen besitzt einen erheblichen Einfluss auf das verfügbare Biogasbildungspotential und den effektiven Biomasseertrag. Für eine belastbare Identifikation der kinetischen Wachstums- und Sterberaten sowie der mikrobiellen bzw. stöchiometrischen Biomasseertragskoeffizienten werden aussagekräftige Methoden für eine präzise und differenzierte Bestimmung der Zellkonzentrationen (und Zellaktivitäten) in komplexen Gärmedien benötigt.

C.12 Die robusten Systemeigenschaften der entwickelten Prozessmodelle bieten zahlreiche Einsatzmöglichkeiten in der angewandten Forschung. So lassen sich die vereinfachten Modellstrukturen als belastbare Grundlage für die Entwicklung modellbasierter Steuerungs- und Regelungskonzepte zur gezielten Prozessoptimierung an großtechnischen Biogasanlagen einsetzen oder als leistungsstarke Reaktionsmodelle – bei kurzen Rechenzeiten – für die Ortsdiskretisierung partieller Differentialgleichungssysteme (Navier-Stokes-Gleichungen) zur numerischen Strömungssimulation von Biogasanlagen verwenden.

D Allgemeine Bedeutung der Ergebnisse

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind vielfältige Prozessmodelle zur dynamischen Simulation von landwirtschaftlichen Biogasanlagen entwickelt und ausgewertet worden. Durch die gezielte Modellvereinfachung des komplexen ADM1 und den umfassenden Modellvergleich bieten sich mit den unterschiedlichen Eigenschaften der verschiedenen Modellstrukturen zahlreiche Anwendungsgebiete in der angewandten Forschung und großtechnischen Anlagenpraxis:

D.1 Die massenbasierte Modellgrundlage des etablierten ADM1 ermöglicht erstmals einen direkten Einsatz der dynamischen Simulationsmodelle im großtechnischen Praxisbetrieb sowie eine sachlogische Auswertung auf Basis der charakteristischen Kennzahlen der Biogastechnologie.

D.2 Eine realitätsnahe Modellrechnung kann dabei als wertvolle Entscheidungshilfe für den Anlagenfahrer dienen oder aber für eine automatisierte Zustandsüberwachung (Softsensor) und gezielte Prozessoptimierung in Echtzeit eingesetzt werden.

D.3 Die systematische Vereinfachung des massenbasierten ADM1 ermöglicht den gezielten und ergänzenden Einsatz unterschiedlich komplexer Modellvarianten bei gleicher stöchiometrischer Modellgrundlage; so lassen sich einstufige Modellstrukturen mit schnellen Rechenzeiten für die Substrateinsatzoptimierung (Substratmanagement) verwenden, hingegen umfangreiche Modelle für eine detaillierte Zustandsanalyse auf Basis einzelner Zwischenprodukte (Indikatoren) einzusetzen sind.

D.4 Durch die stark reduzierten Systemeigenschaften und die geringe Anzahl an unbekannten Modellparametern können die vereinfachten Prozessmodelle als robuste Bausteine in modellbasierten Steuerungs- und Regelungskonzepten an großtechnischen Biogasanlagen integriert werden.

D.5 Hinsichtlich einer bedarfsgerechten und flexiblen Energiebereitstellung von Biogasanlagen lassen sich die vielfältigen Modelle als belastbare Grundlage für eine realitätsnahe Vorhersage oder numerische Optimierung möglicher Betriebsvarianten und profitabler Fahrpläne einsetzen.

D.6 Einstufige Modellstrukturen auf Basis einfacher Bruttoreaktionen erster Ordnung können anhand praxisnaher Tabellenkalkulationen für eine realitätsnahe Anlagenplanung oder aussagekräftige Effizienzbewertung im stationären Betriebszustand ausgewertet werden.

D.7 Die Aussagen über das stöchiometrische Biogasbildungspotential oder den mikrobiellen Biomasseaufbau bei der vollständigen Vergärung der fermentierbaren Nährstoffe lassen sich als wichtige Anhaltspunkte für die andauernde Überarbeitung praxisnaher Richtlinien und Kennzahlen verwenden.

D.8 Die entwickelten Modellstrukturen bieten somit ein breites methodisches Spektrum, um einen dynamischen aber sicheren Anlagenbetrieb bei stark schwankenden Substratqualitäten bzw. -quantitäten zu ermöglichen und die Biogastechnologie auch in Zukunft gezielt unter den vorhandenen Energieträgern platzieren zu können.