

Elżbieta Joanna Kumanowska

Optimierung der Konservierung und der anaeroben Konversion von Zuckerrüben zur Nutzung in flexiblen Biogassystemen

Aus dem Institut für Agrartechnik

Universität Hohenheim

Verfahrenstechnik der Tierhaltungssysteme (440b)

Prof. Dr. T. Jungbluth

Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie (740)

Dr. Hans Oechsner

**OPTIMIERUNG DER KONSERVIERUNG UND DER
ANAEROBEN KONVERSION VON ZUCKERRÜBEN ZUR
NUTZUNG IN FLEXIBLEN BIOGASSYSTEMEN**

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Agrarwissenschaften

vorgelegt

der Fakultät Agrarwissenschaften

von

M. Sc. Elżbieta Joanna Kumanowska

aus Warschau, Polen

2019

Die vorliegende Arbeit wurde am 27.11.2018 von der Fakultät Agrarwissenschaften der Universität Hohenheim als "Dissertation zur Erlangung des Grades eines Doktors der Agrarwissenschaften" angenommen.

Tag der mündlichen Prüfung:	28.01.2019
Leiter der Prüfung:	Prof. Dr. Stefan Böttinger
Berichterstatter, 1. Prüfer:	Prof. Dr. Thomas Jungbluth
Mitberichterstatter, 2. Prüfer:	Prof. Dr. Wolfgang Büscher
3. Prüfer:	Prof. Dr. Joachim Müller

Alle Rechte vorbehalten. Die Verwendung von Texten und Bildern, auch auszugsweise, ist ohne Zustimmung des Autors urheberrechtswidrig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigung, Übersetzung, Mikroverfilmung sowie die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

© 2019 Elżbieta Joanna Kumanowska

Im Selbstverlag: Elżbieta Joanna Kumanowska

Bezugsquelle: Universität Hohenheim

Institut für Agrartechnik

Fg. Verfahrenstechnik der Tierhaltungssysteme

Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie

D-70599 Stuttgart

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Universität Hohenheim im Rahmen des Forschungsprojekts „Zweiphasige Vergärung von Zuckerrüben zur Biomethanerzeugung – Verfahrenstechnische Optimierung der Konservierung und der Konversion zur Steigerung der Energieausbeute“. Dieses Projekt wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV) über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) als Projektträger des BMELV im Rahmen des Förderprogramms Nachwachsende Rohstoffe unterstützt. An dieser Stelle möchte ich mich für finanzielle Unterstützung bedanken.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich beim Projektpartner Novatech GmbH für die gute Zusammenarbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Thomas Jungbluth für die Annahme als Doktorandin. Ich möchte ihm für seine Unterstützung, Beratung und Gesprächsbereitschaft während meiner Zeit am Institut sowie die Betreuung der Arbeit danken.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Büscher gilt mein Dank für die Übernahme des Zweitgutachtens, wie auch Prof. Dr. Joachim Müller und Prof. Dr. Stefan Böttinger für die Mitwirkung an der mündlichen Prüfung.

Bei Herrn Dr. Hans Oechsner, dem Leiter der Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie, bedanke ich mich besonders für die Bereitstellung der hervorragenden Arbeits- und Forschungsbedingungen sowie für seine wertvollen Anregungen.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Herrn PD Dr. Andreas Lemmer für die Idee zu diesem Projekt.

Ein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. Simon Zielonka, für die intensive, kontinuierliche und professionelle Unterstützung sowie für die stets kompetente Betreuung bei fachlichen Fragen. Sein Wissen und seine kritische Begleitung haben die erfolgreiche Bearbeitung des Vorhabens ermöglicht.

Am Erfolg des Projektes haben die Mitarbeiter/innen der Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie großen Anteil. Ein herzliches Dankeschön geht an Frau Annette Buschmann für die unzähligen Laboranalysen und für die Entwicklung neuer Analysemethoden. Bei Herrn Lukas Illi und bei Herrn Armin Kinigadner möchte ich mich für die technische Unterstützung bedanken. Ein besonderes Dank gilt Frau Margit Andratschke für ihre Hilfsbereitschaft im Bereich der Verwaltungsaufgaben. Außerdem danke ich allen weiten Kolleginnen und Kollegen für die fachliche Unterstützung und die immer freundschaftliche Arbeitsatmosphäre.

Weiterer Dank gilt den allen wissenschaftlichen Hilfskräften, die mit ihrer Arbeit zum Gelingen des Projektes beigetragen haben, insbesondere Katherina Tietz, Sara Yasamin, Bahar Fatahi, Neshat Chareh und Natasha Burzynski. Nicht zuletzt möchte ich mich auch bei den Mitarbeitern von den Standorten Ihinger Hof und Unterer Lindenhof der Versuchsstation Agrarwissenschaften für die Unterstützung bedanken.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen.....	II
1 Einleitung und Zielsetzung	1
1.1 Einleitung.....	1
1.2 Die Silierung der Zuckerrüben.....	3
1.3 Lagerung von Zuckerrüben.....	4
1.4 Bedarfsgerechte Biogasproduktion.....	6
1.5 Zweistufige Biogasproduktion aus Zuckerrüben	6
1.6 Zielsetzung der Arbeit.....	7
1.7 Gliederung der Arbeit	9
2 Sickersaftbildung aus der Silage von Zuckerrübenschnitzeln	11
3 Novel system for demand-oriented biogas production from sugar beet silage effluent in German practice scale biogas plants	33
4 Two-stage anaerobic digestion of sugar beet silage: The effect of the pH-Value on process parameters and process efficiency	55
5 Gesamtdiskussion.....	65
5.1 Die Silierung und die Sickersaftbildung von Zuckerrüben.....	65
5.1.1 Massen- und CSB-Bilanzen der Silierversuche	66
5.1.2 Lagerungsverluste	66
5.1.3 Sickersaftproduktion	67
5.1.4 Zuckerrübensilage	69
5.1.5 Neue Methoden zur Lagerung von Zuckerrüben	70
5.2 Ein neues Konzept für die Nutzung des produzierten Sickersaftes zur bedarfsorientierten Biogasproduktion.....	70
5.3 Der Einfluss des pH-Wertes in der Hydrolyse auf die Prozessstabilität und die Prozesseffizienz der zweistufigen Vergärung von Zuckerrübensilage.....	72
5.4 Schlussfolgerungen und Ausblick.....	74
6 Zusammenfassung.....	77
7 Summary	79
8 Literaturverzeichnis	81

Abkürzungen

5g	Variante 3: 5 m Säulen mit grob gehäckselten Zuckerrüben
2k	Variante 1: 2 m Säulen mit klein gehäckselten Zuckerrüben
5k	Variante 2: 5 m Säulen mit klein gehäckselten Zuckerrüben
AD	anaerobic digestion (deutsch: anaerobe Konversion)
AFs	anaerobic filters (deutsch: Festbett-Methanreaktoren)
AR	acidification reactor (deutsch: Hydrolysefermenter bzw. Versäuerungsstufe)
BHKW	Blockheizkraftwerk
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf (g l^{-1})
CHP	combined heat and power plant (deutsch: BHKW)
COD	chemical oxygen demand (deutsch: CSB) (g l^{-1})
DM	dry matter (deutsch: TS) (g oder % FM)
EEG	Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien (Erneuerbare-Energien-Gesetz)
FM	Frischmasse (kg)
FOS/TAC	Pufferkapazität (-)
ha	Hektar
HAC	Essigsäureäquivalent (g kg^{-1})
HRT	hydraulic retention time (deutsch. hydraulische Verweilzeit) (d)
kW	Kilowatt
MW	Megawatt
oDM	organic dry matter (deutsch: oTS) (g oder % DM)
OLR	organic loading rate (deutsch: organische Raumbelastung) ($\text{kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$)
oTS	organischer Trockensubstanzgehalt (g oder % TS)
RT_{AR}	die Rezirkulationszeit des Hydrolysefermenters (AR) (d)
SBS	sugar beet silage (deutsch: Zuckerrübensilage)

Abkürzungen

SBY	specific biogas yield (deutsch: substratspezifischer Biogasertrag) (Nm ³ kg ⁻¹ oDM oder Nm ³ kg ⁻¹ COD d ⁻¹)
SMY	specific methane yield (deutsch: substratspezifischer Methanertrag) (Nm ³ kg ⁻¹ oDM oder Nm ³ kg ⁻¹ COD d ⁻¹)
TS	Trockensubstanzgehalt (g oder % FM)
VFA	volatile fatty acids (deutsch. flüchtige Fettsäuren) (g kg ⁻¹)
XA	Rohasche (Weender von Soest Analyse) (% FM)
XF	Rohfaser (Weender von Soest Analyse) (% FM)
XL	Rohfett (Weender von Soest Analyse) (% FM)
XP	Rohprotein (Weender von Soest Analyse) (% FM)

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Einleitung

Aufgrund der Endlichkeit und der negativen Umweltauswirkungen fossiler Energieträger [1] steigt weltweit das Interesse, den Anteil der erneuerbaren Energien an der Gesamtenergieproduktion zu erhöhen [2]. Deutschland ist eines der führenden europäischen Länder bei der Erreichung dieses Zieles [3]. Der Sektor der Stromproduktion aus erneuerbaren Energien wurde von der Windenergie (48,9%) und der Photovoltaik (18,3%) dominiert. Dagegen betrug der Anteil von Biogas (inkl. Biomethan) im Jahr 2017 lediglich 14,9% [4].

Die Stromproduktion aus Wind- und Solarkraftwerken wird jedoch durch die jeweils aktuellen Wetterbedingungen beeinflusst und ist daher durch starke zeitliche Schwankungen gekennzeichnet. Ein Ausgleich der Fluktuationen ist für die Stabilisierung der Stromnetze dringend notwendig. Die Biogasproduktion kann dazu einen wichtigen Beitrag leisten [5]. Laut der Branchenentwicklungsprognose des Fachverbandes Biogas e.V. aus dem Jahr 2018 werden Ende des Jahres 2018 in Deutschland 9.494 Biogasanlagen mit einer installierten elektrischen Leistung (inkl. Überbauung) von rund 4.843 MW in Betrieb sein [6]. Diese Anlagen könnten zur Regenergiebereitstellung genutzt werden [7].

Auch werden aufgrund der zurzeit nachteiligen Förderbedingungen für Biogasanlagen im gültigen EEG sowie dem nahenden Auslaufen der ersten EEG Förderperiode im Jahr 2020 Alternativen zur Stromproduktion gesucht. Die Aufbereitung des Biogases zur Einspeisung in das Erdgasnetz oder zur Verwendung als Treibstoff sind mögliche Alternativen, die zurzeit aber noch zu kostenintensiv sind. Zwar fördert das aktuelle EEG die bedarfsorientierte Erzeugung von Strom und die Aufbereitung von Biogas zu Biomethan [8], aber trotzdem sind technische Innovationen zur Kostenreduktion gefragt.

Die Biogasproduktion in einem zweistufigen System trägt durch die räumliche Trennung der Acidogenese von der Acetogenese und Methanogenese zur Erhöhung der Prozessstabilität und der Prozesseffizienz bei [9 bis 13]. Dieses zweistufige System wurde zuerst von Pohland und Ghosh vorgestellt, um die Probleme der Prozessstabilität zu beheben, die in einem einstufigen Reaktor auftraten [14]. Methanogene Mikroorganismen sind gegenüber der Akkumulation von flüchtigen Fettsäuren oder einem Abfall des pH-Wertes viel empfindlicher als acidogene Bakterien [15,16]. Beide Gruppen von Mikroorganismen unterscheiden sich auch in der Wachstumskinetik [16]. Im Fall, dass die Hydrolysegeschwindigkeit höher ist als die Geschwindigkeit der Methanbildung, kann die Ansammlung von flüchtigen Fettsäuren und Wasserstoff eine irreversible Versäuerung des Reaktors verursachen [17]. Der zweistufige Prozess hat zudem Vorteile bezüglich der Gasqualität. Dadurch, dass die Gärung der Versäuerung getrennt von der Methanbildung durchgeführt wird, vermischt

sich das dort entstehende Gas, hauptsächlich Kohlenstoffdioxid, nicht mit dem des Methanreaktors. In der Folge kann im Methanreaktor ein Biogas mit einem Methangehalt von bis zu 80% produziert werden. Dieses erleichtert die Gasaufbereitung und seine Einspeisung in das Erdgasnetz [18].

Auch eine flexible Gas- und damit Stromproduktion ist mit diesen Anlagen sehr gut möglich, da das in der ersten Stufe produzierte Hydrolysat zwischengespeichert und erst im Bedarfsfall im Methanreaktor zu hochkalorischem Biogas umgewandelt wird. Der hohe Abbaugrad und die gleichzeitig gute Prozessstabilität und Replizierbarkeit der Biogasproduktion zeigen die gute Eignung dieses Systems [19]. Zudem lässt sich diese Technologie gut mit anderen Verfahren zur Stromnetzregulierung, wie der biologischen Wasserstoffmethanisierung, verknüpfen [20].

Kim et al. [12] führen als Nachteil dieses Systems an, dass die Konzentration an Wasserstoff im Hydrolysefermenter sich auf ein Niveau erhöhen kann, bei dem es den Stoffwechsel von säureproduzierenden Bakterien hemmt. Deshalb ist eine pH-Regulierung in der Hydrolyse, wie sie bei Lindner et al. [21] beschrieben wird, zwingend notwendig. Ein weiterer Nachteil dieses Systems sind die hohen Kosten [22], aufgrund derer der Einsatz in den besser entlohten Bereichen, wie der Spitzenstromerzeugung und Stromnetzregulierung, zu bevorzugen.

Derzeit basiert der Betrieb von über 75% der landwirtschaftlichen Biogasanlagen in Deutschland hauptsächlich auf dem Substrat Mais [5]. Dazu wurden im Jahr 2016 von insgesamt 2,6 Mio. ha Maisanbau in Deutschland auf etwa 1,0 Mio. ha Energiemais angebaut [23]. Aus ökologischen Gründen werden daher ökonomisch gleichwertige Biogassubstrate gesucht. Diese alternativen Substrate könnten zur Erhöhung der Artenvielfalt durch Erweiterung und Auflockerung der Fruchtfolge führen und damit, dank der Abnahme des Krankheits- und Schädlingsdruckes, möglicherweise auch zu einem geringeren Einsatz von Pestiziden [24].

In den letzten Jahren gewann die Zuckerrübe, dank ihres hohen Biomasseertrags und schneller Abbaubarkeit, immer mehr Aufmerksamkeit als potenzielles Biogassubstrat [25,26]. Sie kann sogar höhere spezifische Methanerträge als Mais erbringen [27] und ist somit eine wirtschaftliche Alternative zu Mais in Bezug auf den Methanhektarertrag [28]. Im wirtschaftlichen Vergleich wurde festgestellt, dass die Gewinne aus dem Zuckerrübenanbau für Energiezwecke die Gewinne aus seiner traditionellen Verwendung als Substrat für die Zuckerproduktion bei weitem übersteigen können [29]. Weitere Vorteile der Zuckerrüben sind pflanzenbauliche Aspekte wie z. B. die Lockerung enger Maisfruchtfolgen und auch ihre niedrige Wachstumshöhe [30]. Zuckerrüben enthalten große Mengen Saccharose, die für viele Mikroben sehr leicht abbaubar ist [31]. Zuckerrübensilage ist aufgrund ihres niedrigen pH-Wertes, hohen Zuckergehaltes und geringen Strukturierungsanteils sehr gut hydrolysierbar. Daher kann sie schnell und fast vollständig in Biogas umgewandelt werden [30]. Damit ist die Zuckerrübe nicht nur eine ökologische und ökonomische Alternative, sondern auch hervorragend für die flexible Biogasproduktion geeignet.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass Zuckerrüben ein sehr gut geeignetes Substrat für die bedarfsgerechte Biogasproduktion in einphasigen Anlagen bzw. für die zukunfts-trächtigen zweistufigen Biogasverfahren sind. Probleme im Zusammenhang mit der Verwendung von Zuckerrüben zur Biogasproduktion sind vor allem die Lagerungsverluste und die prozess-biologische Stabilität der Biogasproduktion [26,32].

1.2 Die Silierung der Zuckerrüben

Durch den Silierprozess werden Energiepflanzen ganzjährig verfügbar gemacht [33]. Milchsäurebakterien verursachen unter anaeroben Bedingungen die Umwandlung von löslichen organischen Verbindungen in Säuren, meistens in Milchsäure, wodurch der pH-Wert abnimmt und die Silage mikrobiell stabilisiert wird [34]. Der Silierprozess ist ein komplexer Prozess, der von vielen technologischen Aspekten abhängt, wie zum Beispiel absolut anaeroben Bedingungen in den Silos, dem Silotyp, der Silobefüllung, der Schnittlänge und dem Erdanhang an der Pflanze.

Im Falle der Zuckerrüben findet dieser typische Verlauf der Silierung nicht statt. Unter dem Einfluss von Milchsäurebakterien bilden sich hauptsächlich Milch- und Essigsäure [25]. Die Senkung des pH-Wertes führt zur Hydrolyse von Saccharose zu Glucose und Fructose [35]. Nach Beendigung der Milchsäureproduktion werden die verbleibenden Zucker durch Hefen zu Ethanol vergoren [25]. Während des Prozesses gehen ungefähr die Hälfte der umgewandelten Zucker in Form von gasförmigem Kohlendioxid verloren. Laut Laube [36] kann die alkoholische Gärung bei der Silierung die Größenordnung der Säuregärung sogar überschreiten. Die am häufigsten vorkommenden Alkohole in der Zuckerrübensilage sind Ethanol, Methanol, Propanol und Butanol [26,37]. Laut Literatur ist auch Mannitol in der Silage [38,39] und im Sickersaft [40] der Zuckerrüben vorhanden, allerdings ist der analytische Nachweis aufwendig. Mannitol ist ein Zuckeralkohol, der durch heterofermentative Milchsäurebakterien aus Fructose gebildet wird [41,42]. Aus der Literatur ist bekannt, dass Mannitol auch von Hefen und filamentösen Pilzen produziert wird [42 bis 44]. Neben Silage sind Gas und Sickersaft weitere Endprodukte des Silierprozesses [45,46].

Der Zuckerrübensickersaft ist sehr nährstoffreich [47] und energetisch genauso wertvoll wie die restliche Zuckerrübensilage [48], aber aufgrund des sehr niedrigen pH-Wertes ist er auch extrem korrosiv [49]. Die Sickersaftproduktion von Pflanzen mit hohem Wassergehalt kann 500 l t^{-1} Frischmasse erreichen [50].

Das Gas besteht hauptsächlich aus Kohlenstoffdioxid. Es werden maximal 3,3% der eingelagerten Frischmasse als Kohlenstoffdioxid freigesetzt [51].

1.3 Lagerung von Zuckerrüben

Die bevorzugte Methode ist die Lagerung von frischen Rüben in Mieten am Feldrand. Diese Art der Lagerung ist aber nur in den Wintermonaten möglich, da höhere Temperatursummen (Summe der Tagesmittelwerte über 0°C) mit zusätzlichen Veratmungsverlusten verbunden sind [52]. Die Lagerung in Mieten sollte nicht länger als 60 Tage dauern. Bei dieser Methode kann es beim Gefrieren der Rüben zu erheblichen Verlusten kommen, die allerdings durch die Abdeckung mit einem Schutzvlies um bis zu 65% reduziert werden können [53]. Da bei der Mietenlagerung keine Silierprozesse ablaufen, ist die ganzjährige Haltbarkeit der Zuckerrüben nicht gewährleistet [54].

Während der Monosilierung der Zuckerrüben gibt es Verluste aufgrund der Produktion großer Mengen Sickersaft. Diese Art der Silierung kann in Fahrsilos, Hochsilos und Lagunen stattfinden und zeichnet sich durch eine Reduzierung der Kosten bei steigender Substratmenge aus [54]. Bei der Lagerung in Fahrsilos ist es nicht möglich, den gesamten erzeugten Sickersaft aufzufangen, was zu großen Verlusten des Methanertragspotentials führt. Wegen dem niedrigen pH-Wert des Sickersaftes müssen die verwendeten Materialien resistent gegen Säuren sein. Für die Bodenplatte werden dazu säurefeste Asphaltbeläge empfohlen [52]. Um die wirksame Silierung sicherzustellen, ist es erforderlich, anaerobe Bedingungen im Silo zu gewährleisten und dazu das Rohmaterial mit einer Silofolie abzudecken. Es sollte jedoch beachtet werden, dass die Höhe des Stapels im Laufe der Zeit stark abnimmt [52].

Vermehrt zum Einsatz kommt auch die Silierung ganzer Rüben im Folienschlauch. Die Rüben müssen aber zunächst gewaschen und von Steinen getrennt werden. Die Entnahme aus dem Silo bewirkt höhere Bereitstellungskosten durch die meistens aufwendige manuelle Entfernung des Sickersaftes [55]. Ein Vorteil der Schlauchsilierung ist die höhere Flexibilität [56]. Oft können bestehende Flächen zur Schlauchablage genutzt werden, so dass nur geringe Investitionen anfallen. Diese Art der Silierung hat jedoch höhere Verluste durch Gärung und Restatmung sowie ein größeres Risiko für die Nacherwärmung der silierten Rüben während der Entleerung der Schläuche zur Folge. Diese Verluste können durch die Zugabe eines Siliermittels vor der Lagerung reduziert werden [57]. Diese Methode ist lediglich für kleinere Zuckerrübenmengen anwendbar und auch nur, wenn relativ wenig Sickersaft produziert wird, da ansonsten die Schläuche durch den Druck des Sickersaftes platzen können [54].

Die Mischsilagen sollen die Gärbedingungen verbessern und die Verluste verringern [58]. Die Wahl des Mischpartners hängt von der erforderlichen Konsistenz der Mischsilage ab. Um den während der Silierung entstehenden Sickersaft aufzufangen, ist Stroh der ideale Mischungspartner [58]. Der Zusatz von Melasse verringert wiederum die Verluste während der Silierung, da die Trockenmasse erhalten bleibt und die Zahl unerwünschter Buttersäurebakterien reduziert wird [59].

Zur Lagerung der Mischsilagen werden meistens Fahrsilos genutzt. Diese Konservierungsmethode benötigt einen hohen Arbeitsaufwand und gute Organisation, um die Erntezeiten der Mischungspartner zu synchronisieren. Oft müssen deswegen die Zuckerrüben früher geerntet werden, wodurch es zu einer Verminderung des Ertragspotentials kommt [52].

Eine weitere und häufig angewandte Methode der Monosilierung ist die Flüssigkonservierung. Die Zuckerrüben müssen in diesem Fall vor der Silierung zermust werden. Dabei entstehen auch große Mengen des energiereichen Sickersaftes. Um die Silierverluste zu vermeiden, sind strikte anaerobe Bedingungen im Silo nötig. Am besten geeignete Siloart für diese Lagerungsmethode ist ein Hochsilo. Diese ist jedoch mit hohen Kosten und Schwierigkeiten bei der Entnahme der Silage sowie bei der Reinigung des Silos verbunden [39]. Laut Erdeljan [38] können während dieses Prozesses durch Entmischung Silageschichten mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften, Komponenten und Energiegehalten gebildet werden. Außerdem ist die flüssige Silage aus Zuckerrüben durch eine korrosive Wirkung auf viele Metalle und durch schnelles Verderben nach Kontakt mit Sauerstoff gekennzeichnet [39]. Deswegen kommen dazu lediglich Edelstahlbehälter oder beschichtete Betonbehälter in Betracht [52].

Das Zuckerrübenmus kann auch in offenen Erdbecken (Lagunen) gelagert werden. Die Vorteile dieser Konservierungsart sind seine Einfachheit und niedrigen Kosten sowie eine vollautomatische Dosierbarkeit des Substrats bei der Zuführung in den Biogasfermenter. Jedoch sind die Energieverluste bei dem oftmals ohne Abdeckung eingelagertem Brei noch nicht ausreichend bestimmt. Die Lagunentiefe beeinflusst stark den Gesamtlagerungsverlust, der mit zunehmender Tiefe der Lagune abnimmt [37]. Zudem sind das erforderliche Musen der Zuckerrüben und die Steinentfernung aufwendig und teuer.

Eine KTBL-Arbeitsgruppe führte eine wirtschaftliche Analyse der am häufigsten verwendeten Silierverfahren von Zuckerrüben in Deutschland durch [52]. Laut dieser ist die Lagerung des Zuckerrübenmuses in Erdbecken die günstigste Methode der Silierung in Bezug auf die Investitionskosten. Die Lagerung in Hochsilos weist jedoch geringere oTS-Verluste auf (14% statt 18%). Sowohl die höchsten Substratbereitstellungskosten, als auch die höchsten oTS-Verluste (28%) wurden für die Lagerung von ganzen Zuckerrüben ermittelt [52].

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es zur Zeit keine Technik gibt, um Zuckerrüben kostengünstig und mit niedrigen Verlusten zu lagern [39,48]. Der technische Mehraufwand zur Aufbereitung und Konservierung und die auftretenden Verluste bei der Lagerung verursachen die verhältnismäßig hohen Kosten der Zuckerrübe als Biogassubstrat [52]. Die Ergebnisse einer in Deutschland durchgeführten Studie [30] zeigen aber, dass über zwei Drittel der teilnehmenden Landwirte die Zuckerrübe als eine geeignete Alternative zum Biogassubstrat Mais ansehen. Es sind

aber nur wenige Landwirte bereit, in die notwendige Technik für die Aufbereitung und Lagerung von Rüben zu investieren [52].

1.4 Bedarfsgerechte Biogasproduktion

Für eine bedarfsgerechte Stromproduktion mittels einer Biogasanlage muss für die Spitzenproduktionszeiten genügend Biogas vorhanden sein. Dazu gibt es unterschiedliche Strategien, die auch miteinander kombiniert werden können:

- Nutzung des bestehenden Gasspeichers,
- Einsatz eines zusätzlichen Gasspeichers für einen erweiterten Regelbereich (z. B. bei mehreren BHKW) und
- die bedarfsgerechte Biogasproduktion.

Die Reduzierung des Bedarfs an zusätzlichem Gasspeichervolumen kann durch eine flexible Fütterung erfolgen [60]. Um eine Spitze in der Gasproduktion zu erhalten, werden biologisch leicht abbaubare Substrate stoßweise zum System hinzugefügt. Die Anforderungen an ein Substrat zur bedarfsgerechten Biogasproduktion sind:

- schnelle, vollständige Abbaubarkeit,
- hoher Methanertrag,
- präzise und schnelle Dosierbarkeit sowie
- Wiederholbarkeit bzw. Berechenbarkeit der Gasproduktion.

Es ist jedoch zu beachten, dass sogar eine zeitweilige Überlastung zu Problemen im Reaktor führen kann [61,62], in dem diese einen Anstieg der Konzentration an flüchtigen Fettsäuren (VFA) und damit ein Absinken des pH-Wertes verursacht [63]. In der Literatur gibt es zum Thema flexible Biogasproduktion Beschreibungen von Experimenten, die bei niedriger und konstanter organischer Raumbelastung durchgeführt wurden und nur kurzfristige Überlastungen zeigten [61]. Die Forscher prüften auch die Eignung verschiedener Substrate mit unterschiedlicher Abbaukinetik für eine flexible Fütterung [64,65]. Es wurde festgestellt, dass Zuckerrübensilage ein geeignetes Substrat für die flexible Biogaserzeugung ist [62,65,66]. Aufgrund der hohen Produktionskosten und der negativen Auswirkungen entsprechender Zuckerrübenaufbereitungs- und Konservierungsverfahren auf die Wirtschaftlichkeit von Biogasanlagen [67] ist es eine interessante Alternative, diese für die besser bezahlte bedarfsgerechte Stromerzeugung zu nutzen.

1.5 Zweistufige Biogasproduktion aus Zuckerrüben

Zuckerrüben können dank ihres hohen Gehaltes an Kohlenhydraten sehr schnell hydrolysiert werden und sind daher schnell und fast vollständig in Biogas umzuwandeln [68]. Bei der Vergärung

von Zuckerrüben in einem einstufigen System kann eine Verweilzeit von weniger als 30 Tagen erreicht werden, dies ist jedoch mit einer hohen Raumbelastung verbunden. Die dadurch entstehende kurze Verweilzeit wird durch den hohen Wassergehalt der Rüben noch weiter verkürzt und wirkt sich negativ auf den Abbaugrad aus [69]. Daher werden im Vergleich zu Substraten mit höherem Trockensubstanzgehalt für die Vergärung von Zuckerrüben in einem einstufigen System größere Behältervolumina benötigt. Der Vorteil des schnellen Abbauprozesses der Zuckerrüben wird dann durch höhere Fermenterbaukosten verringert. In der wissenschaftlichen Literatur sind auch Informationen über Probleme mit der Prozessstabilität und Prozesskontrolle durch die schnelle und intensive Säurebildung sowie über Probleme mit der intensiven Schaumbildung zu finden [32,70 bis 73]. Diese Probleme sind durch den hohen Saccharosegehalt in Zuckerrüben und den hohen Gehalt an Pektin in der Zellwand bedingt.

Die zweistufige Biogasproduktion eignet sich gut zur Verwertung von Zuckerrüben, da die Versäuerungsstufe möglichen prozessbiologischen Problemen entgegenwirkt. Sie wird für Substrate mit niedrigem pH-Wert und mit geringer Pufferkapazität, wie z. B. Zuckerrüben, empfohlen [74]. Auch Lindner et al. [27] empfehlen zweistufige Systeme zur Vergärung von Substraten mit hohem Zuckergehalt. Anders als andere Forscher [73,75] stellen sie fest, dass eine stabile Vergärung von Zuckerrübensilage ohne Verwendung eines Puffers erreicht werden kann. Dieses ist eine Voraussetzung für eine Anwendung in der Praxis.

Dank dem Einsatz spezieller, hocheffizienter Methanreaktoren mit Biomasserückhalt wird die Raumbelastung von der hydraulischen Verweilzeit entkoppelt und damit eine schnelle Vergärung bei hoher Raumbelastung [76] und kleineren Behältervolumina ermöglicht [70]. Stoyanova et al. [70] ist der Ansicht, dass die Durchführung dieses Prozesses in einem zweistufigen System trotz der höheren spezifischen Kosten wirtschaftlich attraktiv ist.

In der wissenschaftlichen Literatur [27,70,75] gibt es keine spezifischen Daten über den optimalen pH-Wert in der Hydrolyse zur Vergärung von Silage aus gehäckselten Zuckerrüben in einem zweistufigen System. Für die in der Literatur vorgestellten Untersuchungen [70,77] wurden unterschiedlich aufbereitete und gelagerte Zuckerrüben verwendet. Das macht es schwierig, die Ergebnisse direkt zu vergleichen.

1.6 Zielsetzung der Arbeit

Die Biogasproduktion aus nachwachsenden Rohstoffen basiert in Deutschland im Wesentlichen auf Silomais. Aus ökologischen Gründen werden ökonomisch gleichwertige Substrate für die Biogasproduktion gesucht. Bisherige Forschungen haben gezeigt, dass Zuckerrüben gut zur Biogasproduktion geeignet sind [62,66,75,78]. Die Verwendung ist aber aufgrund des zusätzlichen technischen Mehraufwandes für ihre Aufbereitung und Konservierung sowie aufgrund der hohen Lager-

ungsverluste verhältnismäßig teuer [52]. Für eine effiziente Nutzung von Rüben für die Biogasproduktion müssen neue Konservierungsmethoden entwickelt werden, die minimale Lagerungsverluste und den Erhalt der Qualität garantieren, um die volle Ausnutzung des energetischen Potentials des Substrates zu ermöglichen.

Die sich aktuell stark ändernden Anforderungen an die Biogasproduktion machen neue Konzepte nötig, damit die Biogasproduktion die geforderte Rolle im zukünftigen Energiesystem einnehmen kann. Die schnelle Umsetzbarkeit der Zuckerrübe macht sie für die flexible, bedarfsorientierte Strom- bzw. Gasproduktion besonders interessant. Ebenso ist diese Eigenschaft ein großer Vorteil beim Einsatz in zweiphasigen Biogasanlagen. Diese sind aufgrund ihrer internen Fraktionierung des produzierten Gases für Verfahren mit Aufbereitung auf Erdgasqualität, wie z. B. die Gaseinspeisung oder Treibstoffproduktion, besonders gut geeignet.

In der vorliegenden Arbeit wird deshalb ein Konzept untersucht, dass die bestehenden Probleme bei der Zuckerrübenlagerung lösen soll. Weiterhin werden die so konservierten Rüben und deren Sickersaft für die bedarfsorientierte Gasproduktion in bestehenden Praxisanlagen und zur Produktion eines hochkalorischen Biogases in einer zweiphasigen Vergärung untersucht.

Das erste Teilziel der vorliegenden Arbeit war es, eine neue Konservierungsmethode für die Zuckerrüben zu entwickeln, die die anhaltende Produktion des Sickersaftes berücksichtigt. Um den Verlauf des Silierprozesses zu untersuchen und die Menge der Produkte abschätzen zu können, wurden Versuche im Labor der Universität Hohenheim durchgeführt, mit Fokus auf dem zeitlichen Verlauf der Sickersaftsproduktion, den beeinflussenden Parametern und der Qualität des Sickersaftes.

Der nächste Schritt war die Durchführung der Lagerungsversuche im technischen Maßstab. Dazu wurden Massenbilanzen der Lagerung in einer ortsgebundenen Variante (Hohenheimer Grubensilos) und einer ortsungebundenen Variante (flexible Tanks) erstellt. Ergänzt wurden diese Versuche durch die Stoßfütterung des Sickersaftes in die Forschungsbiogasanlage der Universität Hohenheim zur Untersuchung von dessen Eignung für die bedarfsorientierte Biogasproduktion.

Bei den Parametern für den Betrieb zweistufiger Biogasanlagen bei Verwendung des Substrates Zuckerrübe besteht noch Optimierungsbedarf, da es in der Fachliteratur widersprüchliche Informationen über den optimalen pH-Wert der Hydrolyse gibt. Einerseits wird behauptet, dass der Abbauprozess von zuckerhaltigen Substraten unabhängig vom pH-Wert ist [27] und andererseits wurde festgestellt, dass der optimale pH-Wert für die Hydrolyse von Zuckerrübenbrei 4,5 ist [75]. Deswegen wurde auch der Einfluss des pH-Wertes in der Hydrolyse auf die Parameter Abbaugrad, Gasqualität und Methanertrag der zweiphasigen Vergärung von Zuckerrübensilage untersucht.

1.7 Gliederung der Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst der Verlauf der Sickersaftbildung der Zuckerrübe und die sie beeinflussenden Parameter untersucht (Publikation 1: „Sickersaftbildung aus Zuckerrübenschnittsilage“). Anschließend wurden die entwickelte Methode der Silierung im technischen Maßstab und die bedarfsorientierte Biogasproduktion aus Sickersaft im Praxismaßstab getestet (Publikation 2: „Novel system for demand-oriented biogas production from sugar beet silage effluent“). Zum Schluss wurde der Einfluss des Hydrolyse-pH-Wertes eines zweistufigen anaeroben Vergärungssystems bei Verwendung von Zuckerrübensilage untersucht (Publikation 3: „Two-stage anaerobic digestion of sugar beet silage: The effect of the pH-Value on process parameters and process efficiency“). Auf Basis der erhaltenen Biogas- und Methanausbeuten sowie der Abbaugrade wurde der optimale pH-Wert in der Hydrolyse für diesen Prozess bestimmt.

2 Sickersaftbildung aus der Silage von Zuckerrübenschnitzeln

Elżbieta Kumanowska, Simon Zielonka, Hans Oechsner

Universität Hohenheim, Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie,
Garbenstraße 9, 70599 Stuttgart, Deutschland

Landtechnik 2019, 74(3), 36-54

DOI: 10.15150/lt.2019.3203

Veröffentlichung abrufbar unter:

<https://www.landtechnik-online.eu/landtechnik/article/view/3203>

Abstract

Die Popularität der Nutzung von Zuckerrüben als Biogassubstrat hat zugenommen, da sie zahlreiche Vorteile bieten, wie den hohen Biomasseertrag und den guten Abbaugrad. Eines der Hauptprobleme ist dabei aber der hohe Lagerungsverlust durch die intensive Sickersaftbildung. Zur Weiterentwicklung der Lagerungsverfahren sind Informationen über die gebildeten Sickersaftmengen und die beeinflussenden Parameter notwendig. Deshalb wurde in dieser Untersuchung der Einfluss der beiden Parameter Stapelhöhe und Schnitzelgröße auf die Sickersaftbildung von silierten Zuckerrübenschnitzeln anhand von Massenbilanzen bestimmt. Über 50% Prozent der einsilierten Frischmasse fielen als Sickersaft an. Etwa die Hälfte des gesamten Sickersaftes entstand in den ersten drei Wochen der Silierung. Der Sickersaft wies über den gesamten Versuchsverlauf sehr hohe CSB-Werte von 250 g l^{-1} auf. Die höchste Sickersaft- und CO_2 -Produktion wurde bei der Variante mit 5 m Stapelhöhe und grob gehäckselten Zuckerrüben festgestellt. Die größte Menge an Silage, bezogen auf die eingelagerte Frischmasse, wurde mit der Variante mit 2 m Stapelhöhe und klein gehäckselten Rüben erreicht.

Schlüsselwörter: Zuckerrüben, Silage, Sickersaft, Massenbilanz, Konservierung, Biogas, Substrat

Sickersaftbildung aus der Silage von Zuckerrübenschnitzeln

Elzbieta Kumanowska, Simon Zielonka, Hans Oechsner

Die Popularität der Nutzung von Zuckerrüben als Biogassubstrat hat zugenommen, da sie zahlreiche Vorteile bieten, wie den hohen Biomasseertrag und den guten Abbaugrad. Eines der Hauptprobleme ist dabei aber der hohe Lagerungsverlust durch die intensive Sickersaftbildung. Zur Weiterentwicklung der Lagerungsverfahren sind Informationen über die gebildeten Sickersaftmengen und die beeinflussenden Parameter notwendig. Deshalb wurde in dieser Untersuchung der Einfluss der beiden Parameter Stapelhöhe und Schnitzelgröße auf die Sickersaftbildung von silierten Zuckerrübenschnitzeln anhand von Massenbilanzen bestimmt. Über 50 % Prozent der einsiliierten Frischmasse fielen als Sickersaft an. Etwa die Hälfte des gesamten Sickersaftes entstand in den ersten drei Wochen der Silierung. Der Sickersaft wies über den gesamten Versuchsverlauf sehr hohe CSB-Werte von 250 g l^{-1} auf. Die höchste Sickersaft- und CO_2 -Produktion wurde bei der Variante mit 5 m Stapelhöhe und grob gehäckselten Zuckerrüben festgestellt. Die größte Menge an Silage, bezogen auf die eingelagerte Frischmasse, wurde mit der Variante mit 2 m Stapelhöhe und klein gehäckselten Rüben erreicht.

Schlüsselwörter

Zuckerrüben, Silage, Sickersaft, Massenbilanz, Konservierung, Biogas, Substrat

Aufgrund der Endlichkeit und der negativen Umweltauswirkungen fossiler Energieträger hat die deutsche Regierung das Ziel den Anteil der erneuerbaren Energien an der Gesamtenergieproduktion bis zum Jahr 2030 auf 30 % anzuheben (BERLIN ENERGY TRANSITION DIALOGUE 2016). Die Biogasproduktion leistet dazu einen wichtigen Beitrag. Eines der Probleme der Biogasproduktion ist, dass diese hauptsächlich auf dem nachwachsenden Rohstoff Maissilage basiert und dadurch zu einseitigen Fruchtfolgen führen kann. Von den 2,55 Millionen Hektar Maisanbau in Deutschland im Jahr 2015 wurden 0,85 Millionen für den Anbau von Energiemais genutzt (FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V., 2016). Aus ökologischen Gründen werden daher ökonomisch gleichwertige Substrate für die Biogasproduktion gesucht.

In den letzten Jahren wurde die Zuckerrübe zunehmend als alternatives Biogassubstrat genutzt. Ihre wesentlichen Vorteile sind ihr hoher Biomasseertrag, der hohe Biogasertrag (MIODUSZEWSKA et al. 2009, WEISSBACH 2009) und der hohe Abbaugrad (KRATAT et al. 2010). Laut JACOBS et al. (2017) sind Zuckerrüben eine ökologische und ökonomische Alternative für die Biogasproduktion, insbesondere in Gebieten in denen eine Veränderung der Fruchtfolge oder eine Reduzierung des Maisanteils wünschenswert ist. Die Qualität der Rüben wird durch viele Faktoren beeinflusst, wie z. B. Sorte, Umwelt, Pflanzenbau, Siliertechnik und Lagerung. Die Kultivierung und die Ernte der Zuckerrübe sind gut mechanisiert. Die Lagerung hingegen muss verbessert werden (BISCHOFF et al. 2017). In der Literatur werden verschiedene Arten der Zuckerrübenlagerung für die Biogasproduktion beschrieben (BISCHOFF

eingereicht 24. September 2018 | akzeptiert 7. Februar 2019 | veröffentlicht 17. Juni 2019

© 2019 bei den Autoren. Dieser Open-Access-Artikel steht unter den Bedingungen der Creative-Commons-Lizenz Namensnennung (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>)

et al. 2017, DEININGER 1995, HEILMANN 2013, SCHATTSCHNEIDER et al. 2011). Die vorteilhafteste Konservierungsmethode könnte die Silierung sein, da die Rübe dadurch ganzjährig verfügbar ist und die Lagerungsperiode bis zur nächsten Ernte dauern kann.

Bei der Silierung der Zuckerrüben kommt es aber zu einer intensiven Sickersaftbildung, die einen großen Teil der Verluste ausmacht. Genaue Kenntnisse über den zeitlichen Verlauf der Sickersaftbildung und die zu erwartenden Mengen sind daher entscheidend für einen erfolgreichen Einsatz.

Der Silierprozess der Zuckerrübe

Die chemischen Änderungen, die während des Silierprozesses von Zuckerrüben auftreten, beschrieb OLSEN (1951). Die heterofermentative Bildung von Milchsäure dauert so lange an, bis die Saccharose verbraucht ist. Wenn keine Saccharose mehr verfügbar ist, beginnt die Säurefermentation und es werden Buttersäure, Essigsäure, Alkohol, CO₂ und Wasserstoff gebildet.

WEISSBACH (2009) kommt dagegen zu dem Schluss, dass während des Silierprozesses von Zuckerrüben hauptsächlich Milchsäure und Essigsäure gebildet werden. Andere kurzkettige Fettsäuren sind nur in sehr geringen Konzentrationen vertreten. VARGAS-RAMIREZ et al. (2013) bestätigen, dass unter sauren Bedingungen Saccharose zu Glucose und Fructose hydrolysiert wird. Laut WEISSBACH (2009) werden nach der Beendigung der Milchsäurebildung die verbleibenden Zucker durch Hefen zu Ethanol vergoren. Dabei entweichen etwa 50 Massenprozent der umgewandelten Zucker als Kohlenstoffdioxid. Laut LAUBE (1967) kann die alkoholische Gärung bei der Silierung die Größenordnung der Säuregärung sogar überschreiten. Niedrige Lagertemperaturen sind dabei günstig für die alkoholische Gärung.

In der Literatur variieren die in der Zuckerrübensilage gefundenen Alkohole. Die am häufigsten genannten Alkohole sind Ethanol, Methanol, Propanol und Butanol (DIRKS et al. 2017, WEISSBACH et al. 2013). ERDELJAN (1994) vermutet jedoch auch die Anwesenheit von Mannitol als zusätzliche, nicht zuvor analysierte Komponente der Zuckerrübensilage. Es gibt nicht viele Informationen in der Literatur zur Bildung von Mannitol während der Zuckerrübensilierung, möglicherweise aufgrund des schwierigen analytischen Nachweises. Dieser erfolgte durch Futteranalysen von DEININGER (1995). WOJTCZAK et al. (2013) bestätigen auch die Anwesenheit von Mannitol im Zuckerrübensickersaft.

Mannitol ist ein Polyol (Zuckeralkohol), der in großen Mengen von verschiedenen heterofermentativen Milchsäurebakterien produziert wird, die Fructose als Elektronenakzeptor verwenden (WISSELINK et al. 2002). Diese Bakterien sind in der Lage, aus einer Mischung von Glucose und Fructose (1:2), Fructose vollständig in Mannitol umzuwandeln (SAHA und RACINE 2011). Als Folge der Wirkung dieser Bakterien werden Glucose und Fructose schließlich in Milchsäure, Ethanol, Kohlenstoffdioxid, Essigsäure und Mannitol umgewandelt. Mannitol-Dehydrogenase ist ein Schlüsselenzym, das an der Mannitolproduktion beteiligt ist.

Es ist auch bekannt, dass eine Reihe von heterofermentativen Milchsäurebakterien, Hefen und filamentösen Pilzen Mannitol produzieren (LEE 1967, SAHA und RACINE 2011, SONG und VIEILLE 2009). Homofermentative Milchsäurebakterien dagegen fermentieren Laktose zu Milchsäure und bilden nur Spuren anderer Produkte (CARR et al. 2002, SONG und VIEILLE 2009).

Laut BUXTON et al. (2003) und HERRMANN (2010) kann der Silierprozess in vier Phasen unterteilt werden. Die erste Phase wird als anfängliche aerobe Phase bezeichnet und umfasst die Veratmung des zwischen dem einsilierten Material eingeschlossenen Restsauerstoffs. Als Folge der zweiten Phase des Silierprozesses, der Hauptgärphase entstehen Gase und Sickersaft. Die Länge dieser Phase

hängt von den Eigenschaften der Pflanze und den Bedingungen der Silierung ab und kann zwischen einer Woche und mehr als einem Monat dauern. Die dritte Phase, die sich durch eine Verlangsamung der Änderungsraten auszeichnet, wird Lagerphase genannt. Die letzte Phase, die Entnahmephase, beginnt nach der Siloöffnung. Hier kann das einsilierte Material, aufgrund des Eindringens von Sauerstoff und der dadurch verursachten Vermehrung von Hefen, Pilzen und Essigsäurebakterien, seine chemische Zusammensetzung verändern.

Nach WEISSBACH und PARR (2013) führt die Abwesenheit von Sauerstoff zum Absterben von Zellgewebe und damit zur Freisetzung von nährstoffreichem Sickersaft. MAURITZ (1992) beschreibt die Sickersaftproduktion als einen diskontinuierlichen Prozess, der kurz nach dem Füllen der Silos beginnt. Aufgrund seines hohen Säuregehalts ist der Sickersaft extrem korrosiv (GEBREHANNA et al. 2014). Nach WAGNER et al. (2010) ist der produzierte Sickersaft energetisch genauso wertvoll wie die restliche Zuckerrübensilage. Laut JONES und JONES (1995) kann die Menge an Sickersaft, die während der Silierung von Pflanzen mit hohem Wassergehalt wie zum Beispiel Rübenköpfen produziert wird, 500 l t⁻¹ Frischmasse erreichen. Nach MAURITZ (1992) wirkt sich ein niedriger Trockensubstanzgehalt bei Futterrüben positiv auf die Erhöhung der Sickersaftproduktion aus.

Kohlenstoffdioxid ist das Endprodukt der heterofermentativen Milchsäuregärung und Alkoholgärung (KÜNTZEL und ZIMMER 1972). Nach KREUGER et al. (2011) werden maximal 3,3 % des eingelagerten Rübengewichtes während der Silierung als CO₂ freigesetzt.

Verfahren der Zuckerrübenlagerung

Der Anbau von Zuckerrüben zur Biogasproduktion unterscheidet sich nicht vom Anbau der Zuckerrüben zur Zuckergewinnung (BISCHOFF et al. 2017). Für alle Lagerungsmethoden empfehlen sich nach der Ernte die Prozessschritte Trockenreinigung beim Verladen, Entsteinen und Waschen. Daher wird von identischen Bereitstellungskosten ausgegangen. Die heute gängigsten Zuckerrübenlagerungsmethoden sind die Lagerung der ganzen Zuckerrüben in einer Feldrandmiete, die Silierung ganzer Zuckerrüben im Fahrsilo oder im Folienschlauchsilo sowie die Silierung von Zuckerrübenmus im Hochsilo oder in offenen Erdbecken bzw. Lagunen (BISCHOFF et al. 2017, SCHATTSCHNEIDER et al. 2011). Zur ebenso praktizierten Mischsilierung wurden ganze oder grob zerkleinerte Rüben mit einem Mischungspartner im Fahrsilo gelagert (BISCHOFF et al. 2017). Durch Mischsilagen sollen die Lagerungsverluste durch das Entstehen großer Mengen des energiereichen Sickersaftes reduziert werden (BUGDAHL 2013). Die Wahl des Mischungspartners hängt von der erforderlichen Konsistenz der Mischsilage ab. Dazu werden am häufigsten Silomais, Lieschkolbenschrot (LKS), Corn-Cob-Mix (CCM) und Stroh verwendet (BISCHOFF et al. 2017).

Die Vor- und Nachteile verschiedener Lagerungsmethoden für Zuckerrüben sowie die Höhe der dabei entstehenden Verluste beschrieb BISCHOFF et al. (2017). Nach dessen Angaben entstehen die höchsten oTS-Verluste bei der Lagerung von ganzen Zuckerrüben im Fahrsilo (16–40 % bei 30 % Sickersaftanfall) und die geringsten oTS-Verluste durch die Lagerung in einer Feldrandmiete (5–15 %). Vergleichsweise betragen die oTS-Verluste bei Lagerung des Zuckerrübenmuses 10–18 % in Hochsilos und 13,8–23 % in Erdbecken. Dies entspricht den Ergebnissen von VAZIFEKHORAN et al. (2016), die während der Konservierung von Zuckerrübenmus in offenen Silos einen durchschnittlichen oTS-Verlust von 28,63 % feststellten. Es sind aber keine Daten über die Lagerung von Silage aus gehäckselten Zuckerrüben verfügbar und es ist bisher kein Lagerungsverfahren bekannt, dass eine günstige und verlustarme Lagerung ermöglicht (WAGNER et al. 2010).

Laut KRÖHL et al. (2013) kann der Sickersaftanfall etwa 30 bis 40 % der Frischmasse betragen, laut DEININGER (1995) sogar über 50 %. Da diese Werte stark voneinander abweichen, ist es wichtig, unter experimentellen Bedingungen zu untersuchen, wie viel Sickersaft tatsächlich gebildet wird und welches die Einflussparameter sind. Ziel dieser Studie ist es, die Vorgänge beim Silieren von Zuckerrübenschnitzeln zu untersuchen und eine Massenbilanz des Prozesses zu erstellen, um den Einfluss der Partikelgröße und der Stapelhöhe auf den Sickersaftanfall und die Lagerungsverluste zu bestimmen.

Material und Methoden

Versuchsaufbau

Die hier vorgestellten Untersuchungen wurden im Labor der Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie der Universität Hohenheim, Stuttgart, durchgeführt. Für diese Studie wurden drei aufrechte Plexiglas-Säulen (2 m Höhe und 0,3 m Durchmesser) sowie sechs PVC-Säulen (5 m Höhe und 0,3 m Durchmesser) innerhalb des Institutsgebäudes aufgebaut (Abbildung 1). Am Boden jeder Säule war ein Kugelventil zur Sickersaftentnahme bzw. Probenentnahme angebracht. Ein Sieb aus Edelstahllochblech wurde über dem Boden der Säule installiert, um ein Verstopfen des Ventils durch Zuckerrübensilage zu verhindern. Am oberen Ende jeder Säule war der Gasauslass angebracht. Das produzierte Gas wurde in 500-l-Gassäcken (Tesseraux Spezialverpackungen GmbH Bürstadt, Deutschland) bis zur weiteren Analyse gesammelt, wobei die Häufigkeit der Analyse von der tatsächlichen Gasproduktion abhängig war. Die Qualität des getrockneten Gases wurde mit einem Gasanalysator (S710, Sick Vertriebs-GmbH, Düsseldorf, Deutschland) im Hinblick auf CO₂ und H₂ untersucht. Das Volumen wurde mit einem Trommelgaszähler (TG 20/5, Dr.-Ing. Ritter Apparatebau GmbH & Co. KG, Bochum, Deutschland) gemessen, der mit einem elektronischen Impulsgeber mit einer Auflösung von 0,04 l pro Impuls ausgestattet war. Das Gasvolumen wurde immer auf Standardbedingungen (1.013 hPa, 273,15 K) korrigiert.



Abbildung 1: Versuchsaufbau zur Untersuchung des Einflusses von Stapelhöhe und Partikelgröße auf die Sickersaftbildung von Silage aus gehäckselten Zuckerrüben (© Universität Hohenheim/S. Zielonka)

Varianten

Zur Bestimmung des Einflusses der Stapelhöhe auf den Silierprozess wurden zwei verschiedene Stapelhöhen getestet: 2 m und 5 m. Zur Untersuchung der Partikelgröße wurden zwei unterschiedliche Korngrößenklassen von gehäckselten Zuckerrüben verwendet. Drei verschiedene Varianten wurden jeweils in dreifacher Wiederholung untersucht. In der ersten Variante wurden die 2-m-Säulen mit klein gehäckselten Zuckerrüben gefüllt (Abkürzung: 2 k). In der zweiten Variante wurden die 5-m-Säulen mit klein gehäckselten Zuckerrüben gefüllt (5 k). Als dritte Variante wurden die 5-m-Säulen mit grob gehäckselten Zuckerrüben gefüllt (5 g). Zum Waschen und Zerkleinern der Zuckerrüben wurde die Rübenwäsche „Gazelle“ der Firma Günter Schmieling GmbH (Melle, Deutschland) verwendet. Die Zuckerrübenschnitzelgrößen wurden durch die Einstellung des Häckselwerks variiert. Es wurden Proben der unterschiedlich großen Zuckerrübenschnitzel von je ca. 15 kg genommen, um eine Größenverteilungsanalyse durchzuführen. Jedes Bruchstück wurde manuell mittels Schieblehre vermessen. Der Mittelwert aus Höhe, Breite und Länge diente als Maßzahl für dessen Größe. Zur einfacheren Darstellung wurden die Mittelwerte in Größenklassen mit Intervallen von je 0,5 cm zugeordnet (Abbildung 2).

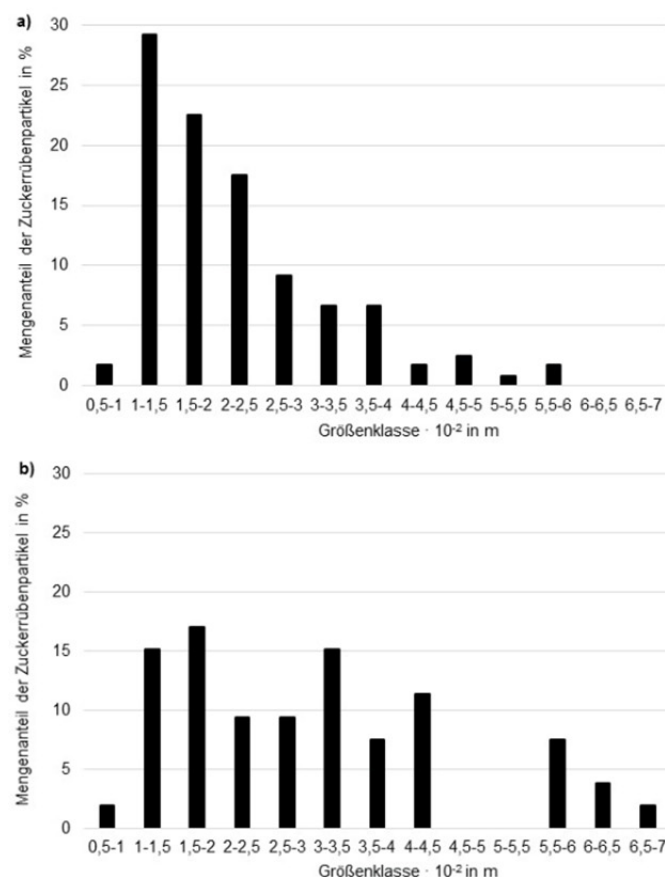


Abbildung 2: Die Größenverteilung der Partikel der a) fein gehäckselten Zuckerrüben (Variante k) und der b) grob gehäckselten Zuckerrüben (Variante g)

Versuchsdurchführung

Zu Beginn des Versuchs wurden die Säulen mit ca. 70 kg (2 m) bzw. ca. 235 kg (5 m) Zuckerrübenschnitzel gefüllt. Für diese Versuche wurden Zuckerrüben der landwirtschaftlichen Versuchsstation Ihinger Hof (bei Renningen, 50 km südwestlich von Stuttgart) verwendet. Nach der Ernte wurden die Zuckerrüben etwa drei Monate in einer Miete auf einem betoniertem Untergrund bei der Forschungsstation zwischengelagert. Nach dem Füllen der Säulen wurde die Luft durch einen leichten Unterdruck aus dem Inneren entfernt. Das Experiment dauerte 364 Tage. Es wurde ohne Temperaturkontrolle durchgeführt. Die Umgebungstemperatur lag zwischen 13 und 26 °C. Der Sickersaft wurde anfangs täglich und später, abhängig vom Sickersaftanfall, weniger häufig entnommen. Jedes Mal wurde der in der Säule angesammelte Sickersaft vollständig entfernt und gewogen. Es wurden die Temperatur und der pH-Wert gemessen. Proben zur chemischen Analyse des Sickersaftes wurden einmal wöchentlich entnommen. Die Gasqualität und das Gasvolumen wurden ebenfalls erfasst. Zur Bestimmung der Stapelhöhenreduktion wurde einmal pro Woche die Höhe des Zuckerrübenstapels in den 2-m-Säulen (Plexiglas) gemessen. In der Variante 5 m wurde nur bei Beendigung des Versuches die Stapelhöhe nach dem Öffnen der Säulen bestimmt.

Laboranalysen

Gärprodukte

Während des gesamten Versuchszeitraums wurden fünf verschiedene Zeitpunkte ausgewählt, an denen der Sickersaft von jeder Säule analysiert wurde. Als nächstes wurden die Durchschnittswerte für jede getestete Variante berechnet. Für jede Probe wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt. Es wurden eine Probe der gehäckselten Zuckerrüben vor der Silierung sowie Proben der Silage aus jeder Säule analysiert. Die Analysen erfolgten ebenfalls in Doppelbestimmung. Der Gehalt an Essig-, Propion-, Butter-, Valerian- und Capronsäure im Sickersaft wurde mit einem Gaschromatographen (GC, Typ CP3800 mit Flammenionisationsdetektor, Kapillarsäule WCOT Fused Silica, Agilent Technologies Germany GmbH, Böblingen, Deutschland) bestimmt.

Zur Analyse der flüchtigen Fettsäuren in Feststoffen wurden etwa 10 g des Probenmaterials mit 100 ml destilliertem Wasser gemischt und eine Stunde auf einem Probenschüttler geschüttelt (Bühler, Deutschland). In Abhängigkeit von dem erwarteten Fettsäuregehalt in den Proben von 2, 4 bzw. 8 ml wurde die resultierende Suspension mit 1 ml 17-prozentiger Orthophosphorsäure angesäuert, dann mit 1 ml N-Methylvaleriansäure (interner Standard) gemischt und, falls erforderlich, mit der entsprechenden Menge an destilliertem Wasser auf 10 ml aufgefüllt.

Milchsäure und Ethanol wurden per Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC) nachgewiesen (HPLC-Typ mit RI-Detektor, BioRadAminex HPLC-Säule HPX-87H, BioRad-Vorsäule HPX-87H, Bischoff Analysentechnik und -geräte GmbH, Leonberg, Deutschland). Diese analytischen Methoden wurden von LINDNER et al. (2015) beschrieben. Für die HPLC-Analysen von Feststoffen wurden etwa 10 g Probenmaterial mit 100 ml bidestilliertem Wasser gemischt und eine Stunde auf einem Probenschüttler geschüttelt. Die erhaltene Suspension wurde – in Abhängigkeit von dem zu erwartenden Gehalt an Zucker, Alkoholen und Fettsäure in den Proben von 2, 4 bzw. 8 ml – mit 1 ml 0,2-N-Schwefelsäure angesäuert und die Lösung gegebenenfalls mit der entsprechenden Menge an doppelt destilliertem Wasser auf 10 ml aufgefüllt.

Die Zucker- und Mannitolgehalte wurden mit der HPLC-Ca-Methode bestimmt (HPLC-Typ mit RI-Detektor und Hyperchrome HPLC Säule Repro Gel Approach, Bischoff Analysentechnik und -geräte

GmbH, Leonberg, Deutschland). Um den Zucker- und Mannitolgehalt der Feststoffe zu bestimmen, mussten diese zunächst einer nichtretentiven Festphasenextraktion unterzogen werden. Auf diese Weise wurden die Säuren und andere störende Komponenten, die in den Proben enthalten waren, durch das Probenmaterial filtriert oder in diesem zurückgehalten, wobei die feste Phase des Sorptionsmittels als „Filter“ für die Probe verwendet wurde. Die Gesamtsäure muss, wie oben beschrieben, mittels GC und HPLC (Aminex-Methode) bestimmt werden, um die Kapazität des Anionenaustauschers theoretisch zu berechnen.

„Weender“-Analyse

In Übereinstimmung mit den europäischen Vorschriften für die Weender-Futtermittelanalyse (EUROPEAN COMMISSION 2009) wurden die Analysen für Rohasche (XA), Rohprotein (XP), Rohfett (XL) und Rohfaser (XF) durchgeführt.

Trockensubstanz (TS) und organische Trockensubstanz (oTS)

Die TS- und oTS-Gehalte der Zuckerrüben, der Zuckerrübensilage und des Sickersafts wurden durch Trocknen (Vortrocknen bei 60 °C für 48 h, abschließendes Trocknen bei 105 °C für 3 h) und Veraschen (550 °C für 8 h) in dreifacher Wiederholung bestimmt. Die TS-Gehalte der Zuckerrübensilage und des Sickersaftes wurden einer Gärproduktkorrektur unterzogen. Dazu wurden nicht die in der Literatur genannten Verfahren angewandt (WEISSBACH und STRUBELT 2008), da diese einige der bestimmten Gärprodukte nicht berücksichtigen. Um ein exakteres Ergebnis zu erhalten, wurden die Silagen stattdessen vor und nach der Trocknung auf ihren Gehalt an Gärprodukten untersucht. Der TS-Gehalt wurde anhand des Masseverlustes der flüchtigen Gärprodukte direkt korrigiert. Zur Korrektur des TS-Gehaltes des Sickersafts wurde dessen Gärproduktgehalt bestimmt. Aus den Gärproduktverlusten der zugehörigen Silage wurde ein Flüchtigkeitsquotient berechnet, da nach der Trocknung keine ausreichenden Rückstände des Sickersaftes für eine Analyse übrig waren. Der durch die Trocknung ermittelte TS-Gehalt wurde anhand der bestimmten Gärprodukte und ihrer Flüchtigkeitsquotienten korrigiert. Anhand des korrigierten TS-Gehaltes wurde der oTS-Gehalt bestimmt.

Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Die CSB-Konzentration im Zuckerrübensickersaft wurde mit dem Küvettentest von Hach Lange (Hach Lange Typ LCK 014) mit einem Hochtemperatur-Thermostat (Hach Lange Typ HT200 S) und einem Sensor-Array-Photometer (Hach Lange Typ LASA 20) analysiert. Zur Bestimmung des CSB in Zuckerrüben wurde die Suspensionsmethode verwendet, die in Anhang C der DIN 15936 (ANALYTIC JENA AG 2010) beschrieben ist. Zunächst wurden die Proben mit dem Thermomix (TM5, Vorwerk, Deutschland) fein zerkleinert. Schließlich wurden 200 mg des zerkleinerten Materials mit 200 ml 0,22-N-Salzsäure suspendiert und anschließend mithilfe eines Dispergierers (T25 Ultra-Turrax, Fa. IKA Labortechnik, Deutschland) homogenisiert. Als Ergebnis wurden die anorganischen Probenbestandteile zersetzt und abgesondert. Die hergestellte Suspension wurde, wie bei einer flüssigen Probe, durch die katalytische Hochtemperaturoxidation mit einem TOC/TN_b-Analysator analysiert (multi N/C 2100S; TOC: Total Organic Carbon, TN_b: Gesamtstickstoff).

Hohenheimer Biogasertragstest (HBT)

Um die Biogas- und Methanerträge zu bestimmen, wurden der Sickersaft und die produzierte Zuckerrübensilage aus jeder Säule im HBT untersucht. Es wurden zwei HBT-Durchgänge durchgeführt. Im ersten wurden die Proben der Zuckerrüben und aller Zuckerrübensilagen getestet. Im zweiten Durchgang wurden die Sickersaftproben geprüft. Der HBT ist ein Biogasertragstest mit einem hohen Durchsatz nach der VDI-Richtlinie 4630 (HELFFRICH und OECHSNER 2003, MITTWEG et al. 2012, VDI 2006). Die Reaktoren, in diesem Fall 100-ml-Glasspritzen, wurden mit 0,8 g Zuckerrüben oder Zuckerrübensilage oder 1,5 g Sickersaft und 30,0 g Inokulum gefüllt. Jede Variante wurde in dreifacher Wiederholung untersucht. Bei jedem Batch-Ansatz im HBT wurde als Nullvariante und zur Impfgüllekorrektur Impfgülle mitvergoren. Außerdem wurden auch die zwei Standardsubstrate Heu und Kraftfutter untersucht. Diese dienen zur Überprüfung des Gärverlaufs sowie dem Vergleich verschiedener Batch-Ansätze untereinander. Die Fermenter wurden mittels eines Rotors durchmischt, der in einem Brutschrank montiert war. Der Versuch wurde für 35 Tage bei $37 \pm 0,5$ °C durchgeführt. Das Gasvolumen in ml wurde durch Ablesen des Füllstands direkt an der Glasspritze mit einer Genauigkeit von 1 ml bestimmt, unter der Bedingung, dass mindestens 20 ml Gas erzeugt wurden. Wie oft die Messungen durchgeführt wurden, variierte zwischen einmal alle zwei Tage und viermal pro Tag, abhängig von der Menge an erzeugtem Gas. Der Gasanalysator AGM 10 (Pronova Analysetechnik, Berlin, Deutschland) wurde zur Bestimmung der Gasqualität verwendet. Das gemessene Gasvolumen wurde auf Standardbedingungen (0 °C und 1.013 hPa) korrigiert. Die Ergebnisse der Gas- und Methanerträge wurden auf den Gehalt an organischer Trockensubstanz im Substrat bezogen (HELFFRICH und OECHSNER 2003, MITTWEG et al. 2012, VDI 2006).

Berechnungen

Die Umrechnung des Normvolumens an erzeugtem Kohlenstoffdioxid in Kilogramm war notwendig, um die Massenbilanz erstellen zu können. Unter Berücksichtigung des molaren Volumens eines idealen Gases ($22,414 \text{ l mol}^{-1}$) konnte die Anzahl Mol des gebildeten Volumens an Kohlenstoffdioxid berechnet werden. Über die molare Masse von CO_2 ($44,01 \text{ g mol}^{-1}$) wurde die Masse an erzeugtem Kohlenstoffdioxid in kg berechnet.

Die statistische Analyse der Daten wurde mit der Statistiksoftware R-studio, Version 3.2.3, durchgeführt. Es wurden die statistischen Verfahren für die Agrarwissenschaften R-Paket „agricolae“, Version 1.2-4, angewendet. Um festzustellen, ob signifikante Unterschiede bestehen, wurde der parameterefreie Kruskal-Wallis-Test eingesetzt. Für den Post-hoc-Test kam der Tukey-Test zum Einsatz. Eine Varianzanalyse wurde durchgeführt, um den Einfluss der Partikelgröße und der Stapelhöhe auf die Sickersaft- und Kohlenstoffdioxidproduktion zu untersuchen.

Ergebnisse

Massen- und CSB-Bilanz des Silierversuchs

Nach Beendigung des Säulenversuches wurde eine Massenbilanz des Prozesses erstellt, um die Verluste zu ermitteln, die während der Lagerung aufgetreten waren (Tabelle 1). Um die Massenbilanz zu erstellen, wurden die Mengen aller Produkte aus dem Silierprozess in kg umgerechnet. Außerdem wurden die spezifischen Produktmengen des Silierprozesses zum direkten Vergleich und für die statistische Analyse berechnet. Dazu wurde die Masse an Produkt (Silage oder Sickersaft in kg) durch die Masse des Ausgangsmaterials (unsilierte Zuckerrübenschnitzel in kg) dividiert.

Basierend auf den durchgeführten Analysen wurde auch die CSB-Bilanz des Prozesses erstellt. Der CSB von Kohlenstoffdioxid wurde als Null angenommen, weil CO₂ nicht weiter oxidiert werden kann (DE LEMOS CHERNICHARO 2007). Die Menge an erzeugtem Wasserstoff war so gering, dass seine CSB-Masse bei den Berechnungen vernachlässigt wurde. Tabelle 1 zeigt die durchschnittlichen spezifischen Methanerträge (SME) von gehäckselten Zuckerrüben und der erhaltenen Zuckerrübensilage, die durch die Methanertragstests (HBT) ermittelt wurden.

Tabelle 1: Ergebnisse der Massenbilanzen, der CSB-Bilanz und der Methanertragstests aller untersuchten Varianten (2 k: 2 m Stapelhöhe klein gehäckselte, 5 g: 5 m Stapelhöhe grob gehäckselte, 5 k: 5 m Stapelhöhe klein gehäckselte; oTS-Werte sind um die Gärprodukte korrigiert)

	2 k (n = 3)	5 k (n = 3)	5 g (n = 3)
Massenbilanz (absolut)			
Zuckerrüben in kg	82,09 ± 1,77	237,10 ± 2,43	240,00 ± 1,69
Silage in kg	49,75 ± 6,73	118,08 ± 16,77	101,16 ± 7,46
Sickersaft in kg	34,59 ± 0,94	112,54 ± 17,06	130,81 ± 8,92
CO ₂ in kg	2,06 ± 0,31	5,34 ± 1,11	7,03 ± 1,16
Organische Trockensubstanzbilanz			
Zuckerrüben in kg oTS	20,50 ± 0,44	59,19 ± 0,61	59,92 ± 0,42
Silage in kg oTS	12,19 ± 1,65	33,89 ± 4,81	29,34 ± 2,16
Sickersaft in kg oTS	7,94 ± 0,22	25,45 ± 3,86	28,70 ± 1,96
Spezifische Massenbilanz			
Silage in kg kg ⁻¹ FM	0,61 ± 0,07 ^b	0,50 ± 0,07 ^{ab}	0,42 ± 0,03 ^a
Sickersaft in kg kg ⁻¹ FM	0,42 ± 0,01 ^b	0,48 ± 0,07 ^{ab}	0,55 ± 0,04 ^a
CO ₂ in kg kg ⁻¹ FM	0,03 ± 0,004 ^a	0,02 ± 0,005 ^a	0,03 ± 0,005 ^a
CSB-Bilanz			
CSB Zuckerrüben in kg	20,61 ± 0,44	59,39 ± 0,61	60,12 ± 0,42
CSB Silage in kg	17,41 ± 2,04	41,45 ± 3,98	36,63 ± 2,46
CSB Sickersaft in kg	8,81 ± 0,27	28,64 ± 4,73	33,62 ± 3,53
Methanertragstest in HBT			
SME Zuckerrüben in NI kg ⁻¹ oTS		257,88 ± 84,92	
SME Silage in NI kg ⁻¹ oTS	361,11 ± 18,84	333,12 ± 11,08	340,61 ± 31,54
SME Sickersaft in NI kg ⁻¹ oTS	334,16 ± 22,61	318,57 ± 18,63	300,92 ± 10,90

Unterschiedliche Kleinbuchstaben zeigen statistisch signifikante Unterschiede ($p \leq 0,05$), Mittelwert und Standardabweichung von n Wiederholungen.

Die statistische Analyse zeigte keine signifikanten Unterschiede in der spezifischen Sickersaftproduktion zwischen Varianten gleicher Partikelgröße mit unterschiedlichen Stapelhöhen oder Varianten gleicher Stapelhöhe mit unterschiedlicher Partikelgröße. Nur im Vergleich der Varianten 2 k und 5 g zeigten sich signifikante Unterschiede, also bei der Kombination beider Merkmale. Es wurden jedoch keine signifikanten Unterschiede in der spezifischen Produktion von CO₂ festgestellt.

Die spezifischen Methanerträge der erhaltenen Zuckerrübensilage waren höher als die der unsilierten Zuckerrüben. Der höchste spezifische Methanertrag wurde in der Variante 2 k ($361,11 \pm 18,84$ NI kg⁻¹ oTS) erzielt und der kleinste bei 5 k ($333,12 \pm 11,08$ NI kg⁻¹ oTS). Der theoretische Methanertrag der unsilierten Zuckerrüben wurde nach WEISSBACH (2009) ermittelt. Er betrug $395,41$ NI kg⁻¹ oTS und war damit höher als die spezifischen Methanausbeuten, die in Methanertrags-tests ermittelt wurden.

Zuckerrüben

Zur Beschreibung der Eigenschaften der Zuckerrüben wurden die Trockensubstanz, die organische Trockensubstanz, der chemische Sauerstoffbedarf, die Konzentration an flüchtigen Fettsäuren (FFS), Zuckern und Alkoholen bestimmt und pH-Analysen durchgeführt (Tabelle 2).

Tabelle 2: Die Gehalte der Zuckerrüben an TS/oTS, CSB und Gärprodukten (FFS, Zucker, Alkohole) vor und nach der Silierung aller Varianten (2 k: 2 m Stapelhöhe klein gehäckselt, 5 g: 5 m Stapelhöhe grob gehäckselt, 5 k: 5 m Stapelhöhe klein gehäckselt; TS- und oTS-Werte sind um die Gärprodukte korrigiert)

	Zuckerrüben (n = 1)	2 k (n = 3)	5 k (n = 3)	5 g (n = 3)
TS in % FM*	25,46	$25,47 \pm 0,49^b$	$29,90 \pm 1,42^a$	$30,39 \pm 0,80^a$
oTS in % TS*	98,06	$96,22 \pm 0,53^a$	$96,00 \pm 0,51^a$	$95,45 \pm 0,10^a$
pH-Wert**	4,01	$3,55 \pm 0,03^a$	$3,55 \pm 0,04^a$	$3,56 \pm 0,02^a$
CSB Feststoff in g l ⁻¹ **	251,00	$351,17 \pm 27,76^a$	$356,00 \pm 12,82^a$	$363,33 \pm 21,39^a$
Essigsäure in g kg ⁻¹ TS**	12,07	$40,97 \pm 1,87^a$	$40,46 \pm 1,54^a$	$36,05 \pm 2,59^a$
Propionsäure in g kg ⁻¹ TS**	1,00	0,00	0,00	0,00
n-Buttersäure in g kg ⁻¹ TS**	4,96	0,00	0,00	0,00
n-Valeriansäure in g kg ⁻¹ TS**	0,29	$0,14 \pm 0,12^a$	$0,12 \pm 0,11^a$	$0,13 \pm 0,11^a$
Milchsäure in g kg ⁻¹ TS**	9,82	$53,40 \pm 4,64^a$	$43,03 \pm 2,16^a$	$46,45 \pm 6,29^a$
Saccharose in g kg ⁻¹ TS**	55,36	$1,19 \pm 2,07^a$	$4,61 \pm 0,09^a$	$1,96 \pm 1,83^a$
Glucose in g kg ⁻¹ TS**	28,38	$37,56 \pm 18,64^b$	$83,94 \pm 5,88^a$	$67,74 \pm 24,67^{ab}$
Fructose in g kg ⁻¹ TS**	17,42	$18,73 \pm 11,60^a$	$13,40 \pm 11,76^a$	$8,01 \pm 4,05^a$
Ethanol in g kg ⁻¹ TS**	51,45	$205,34 \pm 62,86^a$	$79,04 \pm 9,61^b$	$115,39 \pm 26,40^{ab}$
Mannitol in g kg ⁻¹ TS**	15,54	$109,41 \pm 31,55^a$	$145,66 \pm 22,21^a$	$118,02 \pm 32,90^a$

Unterschiedliche Kleinbuchstaben zeigen statistisch signifikante Unterschiede ($p \leq 0,05$), Mittelwert und Standardabweichung von n Wiederholungen.

*Dreifachbestimmung.

**Doppelbestimmung.

Zuckerrübensilage

Die Ergebnisse des Trockensubstanz- / organischen Trockensubstanzgehalts, des chemischen Sauerstoffbedarfs und der pH-Wert-Analyse der erhaltenen Zuckerrübensilage sind in Tabelle 2 dargestellt. Signifikante Unterschiede wurden zwischen den beiden Varianten, die kleine Zuckerrübenschnittzel enthalten, nur bei den Gehalten an Glucose und Ethanol festgestellt. Ansonsten wurde auch ein signifikanter Unterschied zwischen dem TS-Gehalt der Variante 2 k und den Varianten 5 k und 5 g festgestellt.

Der Vergleich der Eigenschaften der Zuckerrübe vor und nach dem Silieren zeigt, dass sich der Essigsäuregehalt während des Silierens verdreifachte und der Milchsäuregehalt um mehr als das Sechsfache anstieg. Die Saccharose wurde während des Silierprozesses fast vollständig abgebaut. Der Gehalt an Glucose und Fructose in der Silage stieg im Vergleich zu den Zuckerrüben an. Der größte Unterschied zwischen der Zuckerrübensilage und den Zuckerrüben wurde beim Alkoholgehalt festgestellt. Der CSB-Gehalt stieg während des Silierens um etwa 30 % an.

Sickersaft

Zunächst wurde eine intensive Sickersaftproduktion beobachtet. Diese ließ nach etwa zwei bis drei Wochen nach. Eine Änderung der Rate der Sickersaftproduktion wurde bei allen Varianten zwischen dem 14. und 19. Tag des Tests festgestellt. Bis dahin wurden folgende Ergebnisse erzielt: 17 kg Sickersaft (49 % der Gesamtproduktion bei Variante 2 k), 55 kg Sickersaft (49 % der Gesamtproduktion bei Variante 5 k) und 53 kg Sickersaft (40,5 % der Gesamtproduktion bei Variante 5 g). In Abbildung 3 ist die durchschnittliche kumulative Produktion von Zuckerrübensickersaft in kg kg^{-1} eingelagerter Frischmasse dargestellt.

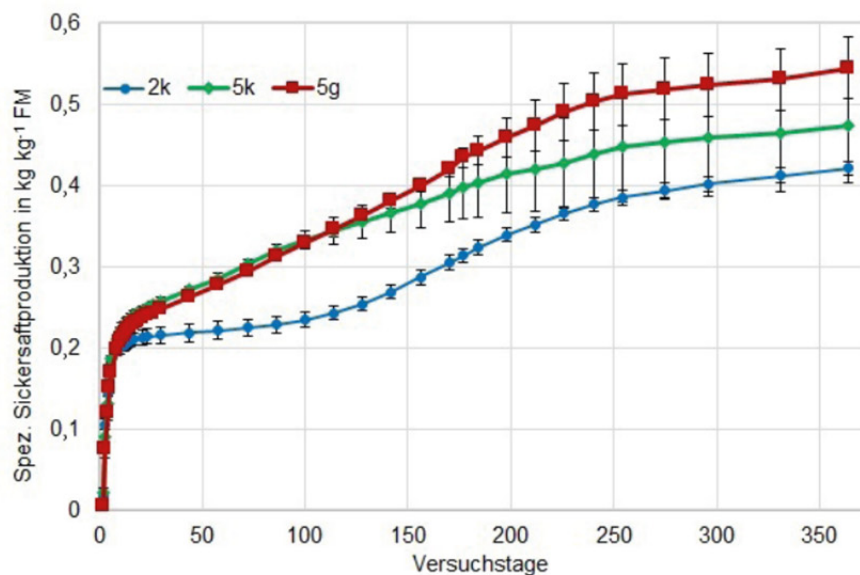


Abbildung 3: Die spezifische Sickersaftbildung aus Zuckerrübenschnittzelsilage aller untersuchten Varianten (2 k: 2 m Stapelhöhe klein gehäckselt, 5 g: 5 m Stapelhöhe grob gehäckselt, 5 k: 5 m Stapelhöhe klein gehäckselt)

Der Zuckerrübensickersaft zeichnete sich durch extrem hohe und gleichbleibende CSB-Gehalte von etwa 250 g l^{-1} aus. Der pH-Wert des Sickersaftes lag etwa bei 3,9 und nahm mit der Lagerzeit weiter ab. Nach etwa 2,5 Monaten verlangsamte sich die Geschwindigkeit der pH-Wert-Abnahme. Der endgültige erreichte pH-Wert betrug etwa 3,38. Die Änderungen des pH-Wertes gingen mit Änderungen der Zusammensetzung des Sickersaftes einher. Abbildung 4 zeigt die Veränderungen der pH-Werte und die Gehalte an Essigsäure, Milchsäure, Saccharose, Glucose und Alkoholen im Sickersaft für alle untersuchten Varianten.

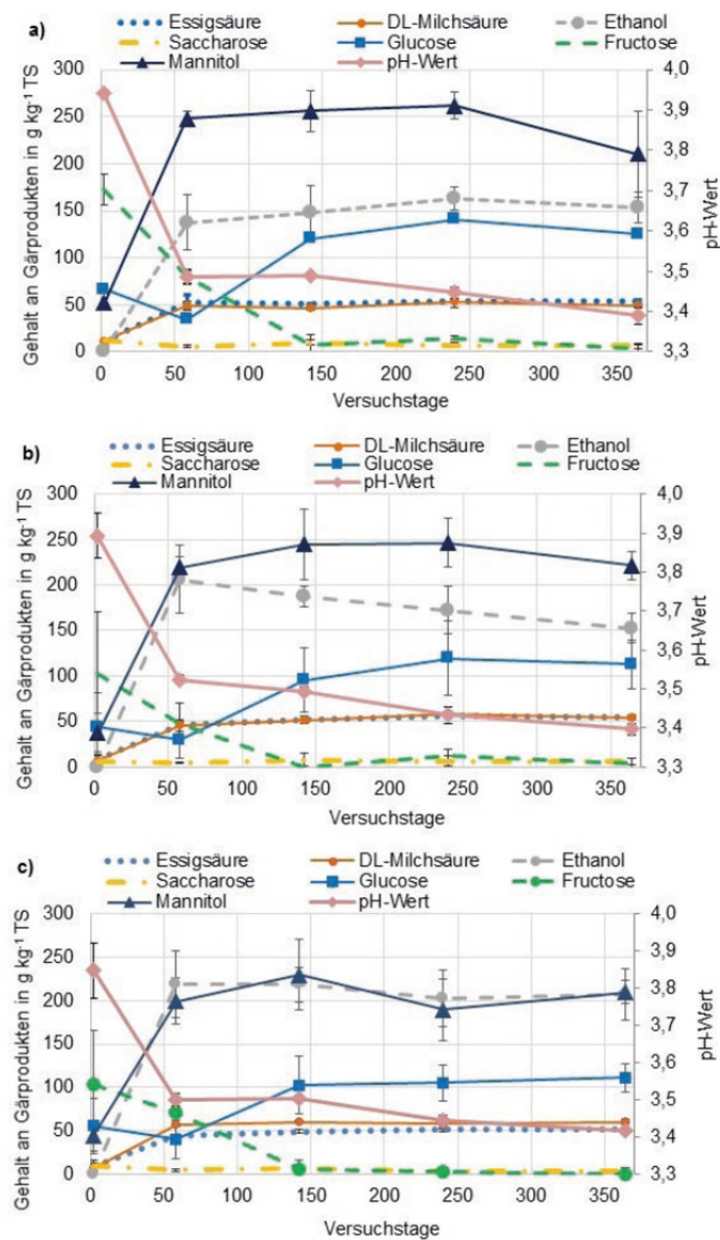


Abbildung 4: Der Gehalt an Gärprodukten und der pH-Wert des Zuckerrübensilagesickersaftes bei a) 2 k: 2 m Stapelhöhe, klein gehäckselt, b) 5 k: 5 m Stapelhöhe, klein gehäckselt, c) 5 g: 5 m Stapelhöhe, grob gehäckselt

Zu Beginn der Sickersaftproduktion (Versuchstag 2) enthielt der erzeugte Sickersaft vorrangig Glucose und Fructose. Der Prozess des Saccharose-Abbaus zu Fructose und Glucose war praktisch abgeschlossen und Saccharose war nur noch in kleinen Mengen vorhanden. Im Laufe des Versuches, bis etwa zum 58. Tag, fiel der Gehalt an Fructose und Glucose aufgrund der Umwandlung der Zucker in Alkohole und Säuren, insbesondere in Mannitol und Ethanol, stark ab. Der Gehalt an Mannitol im Sickersaft der Varianten 2 k und 5 k überschritt sogar den Gehalt an Ethanol. Die Alkoholproduktion verlangsamte sich später. Um den 58. Versuchstag stoppte auch die Säureproduktion und die Konzentration blieb anschließend nahezu unverändert.

Die Veränderungen in der Zusammensetzung des Sickersaftes waren für alle untersuchten Varianten ähnlich, obwohl unterschiedliche absolute Werte der Konzentration von Zuckern und Alkoholen gemessen wurden. Die größten Unterschiede wurden in der Ethanolkonzentration festgestellt, die bei den 5-m-Säulen fast doppelt so hoch waren wie bei den 2-m-Säulen.

Reduktion der Höhe des Zuckerrübenstapels

Der Verlauf der Abnahme der Zuckerrübenstapelhöhe folgte im Wesentlichen umgekehrt proportional dem Verlauf der Sickersaftproduktion. Die Abnahme der Zuckerrübenstapelhöhe im Zeitverlauf der Variante 2 k ist in Abbildung 5 dargestellt.

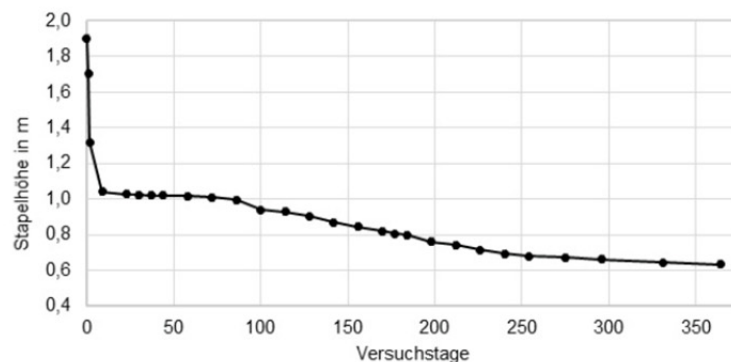


Abbildung 5: Abnahme der Stapelhöhe in den 2 m Säulen mit Silage aus kleinen Zuckerrübenschnitzeln (Variante 2 k)

Nach dem Füllen der Säulen maß der Stapel $1,90 \pm 0,00$ m. Bis zum 9. Tag reduzierte sich die Stapelhöhe auf 55 % ($1,04 \pm 0,003$ m). Danach nahm die Stapelhöhe langsamer ab und sie verringerte sich bis zum 106. Tag auf 50 % ($0,94 \pm 0,003$ m). Nach Abschluss des Experiments, nach 364 Tagen, hatte sich die Stapelhöhe auf etwa 33 % ($0,63 \pm 0,002$ m) der anfänglichen Höhe reduziert.

Bei den 5-m-Säulen konnte die Reduktion der Zuckerrübenstapelhöhe nur nach Beendigung des Versuches bestimmt werden. Nach dem Füllen der Säulen maß der Stapel $4,90 \pm 0,05$ m. Die durchschnittliche Stapelhöhe reduzierte sich bei Variante 5 k auf 31,67 % ($1,55 \pm 0,21$ m) und bei Variante 5 g auf 26,50 % ($1,34 \pm 0,1$ m).

Die Schüttdichte der Stapel, berechnet aus dem Innendurchmesser der Säulen und der Stapelhöhe im Verhältnis zur Masse, betrug nach dem Befüllen der Säulen für die Variante 2 k $611 \pm 13 \text{ kg m}^{-3}$, für 5 k $714 \pm 7 \text{ kg m}^{-3}$ und für 5 g $707 \pm 5 \text{ kg m}^{-3}$. Nach Beendigung des Versuchs konnte eine starke Verdichtung der Stapel beobachtet werden. Die Dichte der Silagestapel bei Beendigung des Versuches betrug für die Variante 2 k $896 \pm 14 \text{ kg m}^{-3}$, für 5 k $1.080 \pm 17 \text{ kg m}^{-3}$ und für 5 g $1.065 \pm 13 \text{ kg m}^{-3}$. Damit erreichen die Stapel in etwa die Dichte von Zuckerrüben (KROMER et al. 2004). Dies kann durch die eigenen Beobachtungen bestätigt werden. Die Stapel waren nach dem Entleeren nahezu formstabil und enthielten nur noch ein sehr geringes Porenvolumen.

Gasproduktion

Der überwiegende Anteil des produzierten Gases war Kohlenstoffdioxid mit Spuren von Wasserstoff. Die durchschnittliche kumulative Kohlenstoffdioxidproduktion während der Silierung von Zuckerrübenschnitzeln, ausgedrückt in kg kg^{-1} Frischmasse, ist in Abbildung 6 dargestellt.

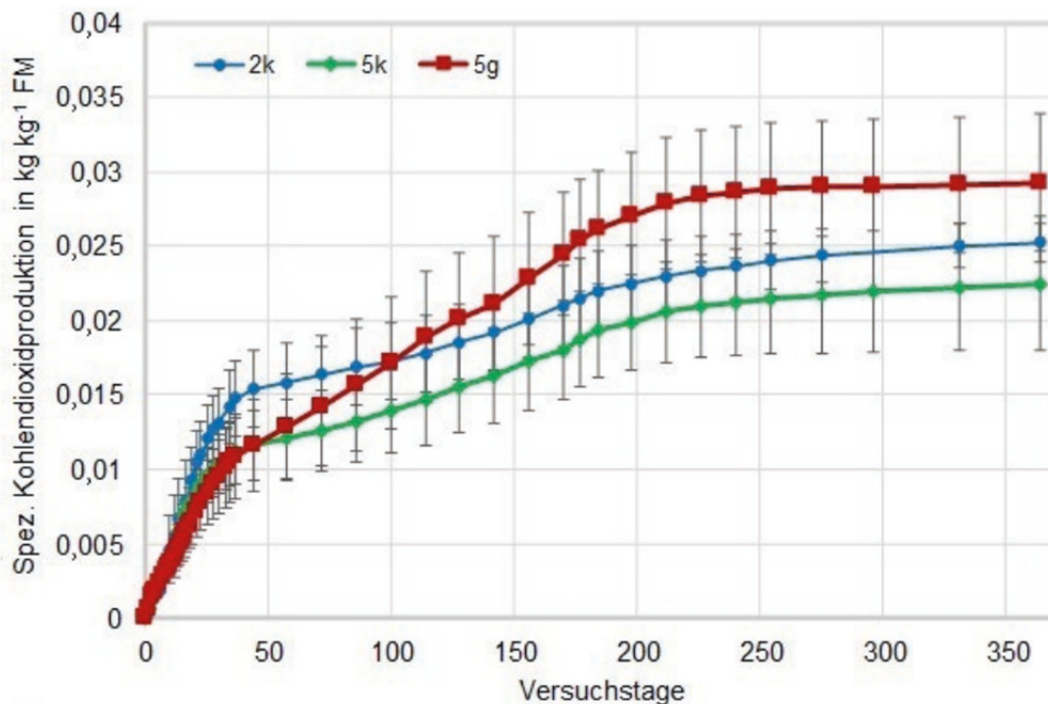


Abbildung 6: Spezifische Kohlenstoffdioxidproduktion von Silage aus gehäckselten Zuckerrüben aller Varianten (2 k: 2 m Stapelhöhe, klein gehäcksel, 5 g: 5 m Stapelhöhe, grob gehäcksel, 5 k: 5 m Stapelhöhe, klein gehäcksel)

Zu Beginn des Prozesses wurde eine intensive Kohlenstoffdioxidproduktion festgestellt. Um den 44. Versuchstag verringerte sich die Kohlenstoffdioxidproduktion bei allen Varianten. Zu Beginn des Versuchs wurde die höchste spezifische Kohlenstoffdioxidproduktion bei der Variante 2 k festgestellt. Am 100. Tag des Experiments übertraf jedoch das Volumen an Kohlenstoffdioxid der Variante 5 g das der Variante 2 k. Ab dem 100. Tag hatte die Variante 5 g die höchste durchschnittliche spezifische Kohlenstoffdioxidproduktion. Die geringste spezifische Kohlenstoffdioxidproduktion wurde durchgängig bei der Variante 5 k beobachtet.

Diskussion

Die durchschnittliche Masse an erzeugtem Zuckerrübensickersaft betrug $42,13 \pm 1,00\%$ (2 k), $47,50 \pm 7,00\%$ (5 k) und $54,50 \pm 4,00\%$ (5 g) der eingelagerten Masse. Dieses stimmt mit der Literatur überein (DEININGER 1995, KRÖHL et al. 2013). Die in dieser Untersuchung erreichten Durchschnittswerte von $0,03 \pm 0,004$ (2 k), $0,02 \pm 0,005$ (5 k) und $0,03 \pm 0,005$ (5 g) kg CO₂ pro kg ähneln denen von KREUGER et al. (2011) zur Silierung von Rüben (maximal 3,3 % des eingelagerten Rübengewichtes).

Es wurde kein Einfluss der Parameter Stapelhöhe oder Häckselgröße auf die Sickersaftproduktion festgestellt. Nur die Kombination beider Parameter zeigte eine Wirkung auf die Sickersaftproduktion. Auf die CO₂-Produktion wurde dagegen weder durch die einzelnen noch durch die Kombination beider Parameter ein Einfluss festgestellt.

Die hohen CSB-Werte des Sickersaftes von ca. 250 g l⁻¹, die zu den hohen Konzentrationen an löslichen organischen Verbindungen und den niedrigen pH-Werten passen, bekräftigen die Aussage von WAGNER et al. (2010), dass der produzierte Sickersaft genauso wertvoll ist wie die restliche Zuckerrübensilage.

Die höchsten Lagerungsverluste wurden bei der Variante 5 g festgestellt. Dieses stimmt mit MAURITZ (1992) überein. Dieser fand heraus, dass der Trockensubstanzgehalt des Materials, dessen Dichte und die Stapelhöhe die Verluste während des Silierens beeinflussen. Die in der vorliegenden Untersuchung durchgeführte statistische Analyse zeigte jedoch keine signifikanten Unterschiede in der Höhe der Verluste zwischen den untersuchten Varianten. Es wurde lediglich ein geringer Gehalt an Saccharose in den eingelagerten Zuckerrüben von nur $55,36 \pm 0,41$ g kg⁻¹ TS (Tabelle 2) nachgewiesen. Daraus wurde gefolgert, dass es bei der Mietenlagerung der Zuckerrüben am Feldrand zu einer Verringerung des Zuckergehaltes gekommen sein musste. Laut Literaturangaben (BISCHOFF et al. 2017) beträgt der Gehalt an Zucker (in frischen Rüben hauptsächlich Saccharose) 658,6 g kg⁻¹ TS. Laut SCHMITZ und KROMER (2004) hängt die Höhe der Zuckerverluste von der Lagerzeit, der Abdeckung der Zuckerrüben und den Wetterbedingungen in der Region ab. Da eine gewisse Zeitspanne zwischen Ernte und Lagerungsversuchsbeginn nicht vermieden werden kann, ist es für den eigentlichen Lagerungsversuch vorteilhaft, die erste Probe bei der Einlagerung zu nehmen, da ansonsten die Verluste zwischen Ernte und Einlagerungsbeginn mit in die Bilanz eingehen. Nach Herrmann (2010) verbessert die Reduktion der Partikelgröße des Pflanzenmaterials die Fermentationsbedingungen, verbunden mit der schnellen Bildung von Säuren und der schnellen Reduktion des pH-Wertes. Der pH-Wert des Sickersaftes der Silage aus kleinen Zuckerrübenschnitzeln nahm auch in unserem Versuch stärker ab. Die größten Unterschiede in der Silage der untersuchten Varianten wurden bei den Gehalten an Trockensubstanz, Glucose und Ethanol gefunden.

Die im Laufe der Zeit beobachteten Veränderungen in der Sickersaft- und Kohlenstoffdioxidproduktion können mit logarithmischen Funktionen beschrieben werden. Die Veränderung der Intensität der Sickersaftproduktion, die innerhalb der ersten 20 Versuchstage beobachtet wurde, ähnelte den Beobachtungen bei anderen Untersuchungen, nach denen der Höhepunkt der Sickersaftproduktion typischerweise innerhalb von zehn Tagen nach der Silierung erreicht wurde (GEBREHANNA et al. 2014). KÜNTZEL und ZIMMER (1972) zeichnen ebenso eine Veränderung der Gasbildung nach dem 14. Tag der Silierung auf. Die in der Literatur beschriebenen Veränderungen in der Gasproduktion fanden unter den Bedingungen dieser Studie fast nach einer doppelt so langen Zeitspanne statt. Diese Tatsache könnte durch die Untersuchungen von GEBREHANNA et al. (2014) erklärt werden, nach denen mehrere Faktoren, wie beispielsweise der Feuchtigkeitsgehalt der Pflanzen, Wetterbedingun-

gen, mechanische oder chemische Erntebehandlungen, die Sickersaftproduktionsraten beeinflussen. Auch HERRMANN (2010) bestätigte die Auswirkung des Trockensubstanzgehaltes der Pflanze und des Ausmaßes ihrer Zerkleinerung auf die Sickersaftproduktion.

Die Ergebnisse der Lagerungsversuche wurden teilweise von MAURITZ (1992) bestätigt, der ausagt, dass die Verringerung der Partikelgröße die Zerstörung von Pflanzengewebe verursacht und je größer diese Verringerung ist, desto schneller der Sickersaft gebildet wird. Zu Beginn des Versuchs wurde die schnellste Sickersaftproduktion in Variante 5 k festgestellt. Diese wurde jedoch nach 114 Tagen von der Variante 5 g übertroffen. Dies bedeutet, dass über die gesamte Lagerungsdauer die spezifische Sickersaftproduktion bei größeren Stapelhöhen und auch bei größeren Partikeln höher war. Die Silage aus kleinen Zuckerrübenschnitzeln erschwerte es dem Sickersaft, durch deren höhere Oberfläche und Lagerungsdichte, durch den Stapel zu sickern. Die durchgeführte Analyse des Gehalts an TS/oTS der erhaltenen Zuckerrübenschnitzelsilage bestätigte dies: Der Trockensubstanzgehalt war bei der Silage großer Zuckerrübenschnitzel höher (Tabelle 2).

Laut SCHULDT et al. (2011) hat der Sickersaft dank sehr hoher Gehalte an Ethanol und Gärssäuren einen Methanertrag auf dem Niveau von nicht silierten, frischen Zuckerrüben. Die Ergebnisse des HBT-Tests haben sogar bewiesen, dass der Sickersaft einen höheren spezifischen Methanertrag als die unsilierten Zuckerrüben hat (Tabelle 1). Laut BUXTON et al. (2003) führt die Mischung von Milchsäure- und Alkoholgärung während der Zuckerrübensilierung zu erheblichen Verlusten in der Trockensubstanz, aber nur zu einer geringen Minderung des Methanertragspotenzials durch die Produktion von energiereichem Ethanol. Laut WEISSBACH (2009) ist der Methanertrag von Ethanol (693 l kg^{-1}) fast doppelt so hoch wie der von Milchsäure (355 l kg^{-1}). Im eigenen Versuch wurde während des Silierprozesses immerhin eine Verdopplung der Ethanolkonzentration beobachtet.

HERRMANN (2010) behauptete, dass die Verluste während des Silierprozesses durch die Fermentationsprozesse verursacht werden. Allerdings stellten DIRKS et al. (2017) fest, dass die Alkoholproduktion während des Silierens einen signifikanten Effekt auf die Verluste hat. Diese Aussage wurde durch unsere Analysen des Ethanolgehalts im Sickersaft bestätigt. Der höchste Ethanolgehalt wurde bei der Variante 5 g gemessen und diese wies ebenfalls die höchste Kohlenstoffdioxidproduktion auf. Die geringste CO_2 -Produktion wurde dagegen bei der Variante 5 k beobachtet, dessen Sickersaft auch den geringsten Gehalt an Ethanol hatte. Das Gegenteil wurde zum Gehalt an Mannitol im Sickersaft beobachtet. Der niedrigste Mannitolgehalt im Sickersaft wurde bei der Variante 5 g nachgewiesen. Die beobachtete Stapelhöhenreduktion auf 33 % (2 k), 31,67 % (5 k) und 26,50 % (5 g) verhielt sich analog zu der Masse an produziertem Sickersaft.

Schlussfolgerungen

Das schnelle Einsetzen der Sickersaftproduktion und die großen Mengen müssen bei der Zuckerrübensilierung beachtet werden. Der hohe CSB-Gehalt und die leichte Abbaubarkeit machen den Sickersaft interessant für die Verwendung als flüssiges Substrat, z. B. zur bedarfsgerechten Biogasproduktion.

Die Stapelhöhe wie auch die Partikelgröße hatten keinen signifikanten Einfluss auf die Massenbilanz. Nur die Kombination beider Parameter zeigte einen Effekt auf die Sickersaftproduktion. Die Variante 2 k wies den höchsten Ertrag an Silage auf (Silage: $60,50 \pm 6,73 \%$ FM, Sickersaft: $42,13 \pm 1,00 \%$ FM, CO_2 : $2,51 \pm 0,38 \%$ FM). Während die Variante 5 g den meisten Sickersaft produzierte (Silage: $42,15 \pm 3,00 \%$ FM, Sickersaft: $54,50 \pm 4,00 \%$ FM, CO_2 : $2,93 \pm 0,50 \%$ FM).

Literatur

- Analytic Jena AG (2010): Bestimmung des TOC in Feststoffen: Vergleich der TOC-Suspensionsmethode mit der herkömmlichen trockenen Verbrennung SP_TOC_02_10-d. Analytic Jena AG
- Berlin Energy Transition Dialogue (2016): Press Fact Sheet: The German Energy Transition. https://www.energiawende2016.com/wp-content/uploads/2016/03/BETD2016_Press_Factsheet_Layout_1603.pdf, Zugriff am 22.11.2017
- Bischoff, M.; Gruber, W.; Heilmann, H.; Hermus, S.; Lemmer, A.; Schaiper, D.; Strobl, M.; Thaysen, J. (2017): Zuckerrüben in Biogasanlagen: Verfahren – Lagerungsverluste – Kosten. KTBL-Heft 120, S. 1–48
- Bugdahl, B. (2013): Zuckerrüben und Stroh gemeinsam silieren. Bauernblatt, S. 52–54
- Buxton, D.R.; Muck, R. E.; Harrison, J. H. (2003): Silage science and technology. Madison, Wisconsin: American Society of Agronomy, Inc., Crop Science Society of America, Inc., Soil Science Society of America, Inc.
- Carr, F. J.; Chill, D.; Maida, N. (2002): The lactic acid bacteria: a literature survey. Critical Reviews in Microbiology 28(4), pp. 281–370
- Deininger, A. (1995): Flüssig konservierte Beta-Rüben in der Rinderfütterung – Verfahrenstechniken und Leistungsfähigkeit. Dissertation, Universität Hohenheim, Stuttgart
- De Lemos Chernicharo, C.A. (2007): Biological Wastewater Treatment – Anaerobic Reactors. Vol. 4, IWA Publishing
- Dirks, S.; Schaiper, D.; Büscher, W.; Schulze Lammers, P. (2017): Conservation of sugar beet for substrate supply of biogas plants – Procedure of ensiling and losses in 12 varieties. Landtechnik 72, pp. 61–75
- Erdeljan, H. (1994): Verfahrenstechnische Untersuchungen zur Flüssigkonservierung von Beta-Rüben für die Schweinemast. Dissertation, Universität Hohenheim, Stuttgart
- European Commission (2009): Commission regulation (EC) No 152/2009 of 27 January 2009 laying down the methods of sampling and analysis for the official control of feed. Off J Eur Union, L54: pp. 1–130
- Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR) e.V. (2016): Basisdaten Bioenergie Deutschland 2016. http://www.fnr.de/fileadmin/allgemein/pdf/broschueren/Broschuere_Basisdaten_Bioenergie_20162.pdf, Zugriff am 22.11.2017
- Gebrehanna, M.M.; Gordon, R.J.; Madani, A.; VanderZaag, A.C.; Wood, J.D. (2014): Silage effluent management: a review. Journal of Environmental Management 143, pp. 113–122
- Heilmann, H. (2013): Silierung von ZR in offenen Folienbecken. Zuckerrübe 1, S. 48–51
- Helffrich, D.; Oechsner, H. (2003): The Hohenheim Biogas Yield Test comparison of different laboratory techniques for the digestion of biomass. Landtechnik 3, pp. 148–149
- Herrmann, Ch. (2010): Ernte und Silierung pflanzlicher Substrate für die Biomethanisierung – Prozessgrundlagen und Bewertung. Dissertation, Universität Berlin
- Jacobs, A.; Auburger, S.; Bahrs, E.; Brauer-Siebrecht; Christen, O.; Götze, P.; Koch, H.-J.; Mußhoff, O.; Rücknagel, J.; Märkländer, B. (2017). Replacing silage maize for biogas production by sugar beet – A system analysis with ecological and economical approaches. Agricultural systems 157, pp. 270–278
- Jones, D.I.; Jones, R. (1995): The effect of crop characteristics and ensiling methodology on grass silage effluent production. Journal of Agricultural Engineering Research 60, pp. 73–81
- Krakat, N.; Westphal, A.; Satke, K.; Schmidt, S.; Scherer, P. (2010): The microcosm of a biogas fermenter: Comparison of moderate hyperthermophilic (60 °C) with thermophilic (55 °C) conditions. Eng. Life Sci. 10(6), S. 520–527
- Kreuger, E.; Nges, I.A.; Björnsson, L. (2011): Ensiling of crops for biogas production: effects on methane yield and total solid determination. Biotechnology for Biofuels 4, pp. 1–8
- Kromer, K.-H.; Bertram, H.H.; Beckmann, A.; Heier, L.; Heintges, M.; Jakubowski, H.; Stretz, J. (2004): Test Procedures for Measuring the Quality of Sugar Beet-Seed, Drillability, Precision Seeders, Harvesters, Cleaner Loaders. IIRB, Brüssel, Belgien
- Kröhl, M.; Jourdan, H.; Schaffner, S. (2013): Silage aus ganzen Zuckerrüben im Fahrsilo: Zuckerrüben als Substrat in Biogasanlagen. Biogas 132, S. 38–43

- Küntzel, U.; Zimmer, E. (1972): Untersuchungen über Vorkommen, Veränderung und Verbrauch von Kohlenhydraten bei der Silierung. Braunschweig, Forschungsanstalt für Landwirtschaft, Landbauforschung Völkenrode, Sonderheft 13, S. 1–89
- Laube, W. (1967): Zur Problematik der Silierung zuckerreicher Futterstoffe unter besonderer Berücksichtigung der Alkoholbildung. In: Die naturwissenschaftlichen Grundlagen der Silierung. Vorträge und Diskussionen eines internationalen Symposiums des Oskar-Kellner-Instituts für Tierernährung Rostock der Deutschen Akademie der Landwirtschaften zu Berlin vom 26.–28. Sept. 1966. Band 92 von Tagungsbericht, Akademie der Landwirtschaftswissenschaften, S. 169–176
- Lee, W.H. (1967): Carbon balance of a mannitol fermentation and the biosynthetic pathway. *Applied Microbiology* 15, pp. 1206–1210
- Lindner, J.; Zielonka, S.; Oechsner, H.; Lemmer, A. (2015): Effect of different pH-values on process parameters in two-phase anaerobic digestion of high-solid substrates. *Environmental Technology* 36(2), pp. 198–207
- Mauritz, S. (1992): Der Einfluß verfahrenstechnischer Maßnahmen zur Minderung der Silierverluste von Fütterrüben. Dissertation, Technische Universität München, Freising
- Mioduszevska, N.; Pilarski, K.; Przybył, J.; Dach, J.; Zhou, M. (2009): Sugar beet production as a substrate for biogas plants in aspect of polish sugar industry revitalization. *Innovation and technology transfer*. https://ramiran.uvlf.sk/ramiran2010/docs/Ramiran2010_0151_final.pdf, Zugriff am 22.11.2017
- Mittweg, G.; Oechsner, H.; Hahn, V.; Lemmer, A.; Reinhardt-Hanisch, A. (2012). Repeatability of a laboratory batch method to determine the specific biogas and methane yields. *Eng. Life Sci.* 12, pp. 270–278
- Olsen, E. (1951): The fermentation of sugar beet silage. *J. gen. Microbiol.* 5, pp. 817–829
- Saha, B.C.; Racine, F.M. (2011): Biotechnological production of mannitol and its applications. *Appl Microbiol Biotechnol* 89, pp. 879–891
- Schattschneider, P.; Braun, J.; Schäfer, B.C.; Schaffner, S.; Stibbe, C. (2011): Energierüben kostengünstig gelagert. *top agrar* 3, S. 94–97
- Schmitz, S.; Kromer, K.-H. (2004): Verluste bei der Kurzlagerung von Zuckerrüben in Feldrandmieten. *Landtechnik* 59(2), S. 84–85
- Schuldt, A.; Dinse, R.; Wendt, S. (2011): Zucker- und Energierüben ganzjährig als Gärsubstrat in Biogasanlagen einsetzen – wie hoch sind die Verluste an Biogasertragspotential durch die Lagerung und Konservierung in Mieten und Silos? https://www.hs-nb.de/fileadmin/hs-neubrandenburg/ppages/Schuldt/Forschung/Ermittlung_der_Ertragswuerdigkeit/Biogaspotenzial_von_Zucker_20-12-12_01.pdf, Zugriff am 22.11.2017
- Song, S.H.; Vieille, C. (2009): Recent advances in the biological production of mannitol. *Appl Microbiol Biotechnol* 84, pp. 55–62
- Vargas-Ramirez, J.M.; Haagensohn, D.M.; Pryor, S.W.; Wiesenborn, D.P. (2013): Determination of suitable storage conditions to preserve fermentable sugars in raw thick beet juice for ethanol production. *Biomass and Bioenergy* 59, pp. 362–369
- Vazifekhoran, A.H.; Triolo, J.M.; Larsen, S. U.; Stefanek, K.; Sommer, S.G. (2016): Assessment of the variability of biogas production from sugar beet silage as affected by movement and loss of the produced alcohols and organic acids. *Energies* 9(368), pp. 1–11
- VDI (2006): VDI 4630: Fermentation of organic materials characterisation of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests. pp. 1–92
- Wagner, A.; Scholtissek, M.; Auerbach, H.; Herbes, C.; Weißbach, F. (2010): Eine Frage der Konservierung. *Biogas Journal* 3, S. 58–61
- Weißbach, F. (2009): Gas production potential of fresh and ensiled sugar beets in biogas production. *Landtechnik* 64(6), pp. 394–397
- Weißbach, F.; Parr, K. (2013): Füllstandshöhe mindert Verluste. Silierung von Zuckerrübenbrei in Lagunen. *Biogas* 132, S. 38–43
- Weißbach, F.; Parr, K.; Reinsdorf, U.; Warnke-Gurgel, Ch.; Losand, B. (2013): Verluste an Methanbildungspotenzial von Zuckerrübenmus in offenen Erdbecken. *Landtechnik* 68(1), S. 50–57

- Weißbach, F.; Strubelt, C. (2008): Correction of dry matter content in sugar beet silages as a substrate for biogas production. *Landtechnik* 63, pp. 354–356
- Wisselink, H.W.; Weusthuis, R.A.; Eggink, G.; Hugenholtz, J.; Grobbee, G.J. (2002): Mannitol production by lactic acid bacteria: a review. *International Dairy Journal* 12, pp. 151–161
- Wojtczak, M.; Antczak-Chrobot, A.; Chmal-Fudali, E.; Papiewska, A. (2013): Determination of microbiological activity during the processing of frost damaged sugar beets. *Sugar industry* 138(12), pp. 1–4

Autoren

Elzbieta Kumanowska ist Doktorandin, **Dr. Simon Zielonka** ist wissenschaftlicher Mitarbeiter und **Dr. Hans Oechsner** ist Leiter der Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie der Universität Hohenheim, Garbenstraße 9, 70599 Stuttgart, E-Mail: elzbieta.kumanowska@uni-hohenheim.de

Hinweise und Danksagungen

Diese Forschung wurde gefördert durch das Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) aufgrund eines Beschlusses des deutschen Bundestages.

Die Autoren bedanken sich bei dem Projektpartner Novatech GmbH für die gute Zusammenarbeit.

Die Autoren danken Annette Buschmann (Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie) für die Analyse zahlreicher Proben und die Entwicklung der Methode zur Bestimmung des Mannitolgehaltes.

Dank gilt auch allen Mitarbeitern der landwirtschaftlichen Forschungsstation Ihinger Hof, die bei der Bereitstellung der Zuckerrübensilage geholfen haben.

Novel system for demand-oriented biogas production from sugar beet silage effluent in German practice scale biogas plants

3 Novel system for demand-oriented biogas production from sugar beet silage effluent in German practice scale biogas plants

Elżbieta Kumanowska, Simon Zielonka, Johannes Krümpel, Philipp Kress, Hans Oechsner

University of Hohenheim, State Institute of Agricultural Engineering and Bioenergy,
Garbenstraße 9, Stuttgart 70599, Germany

Zur Veröffentlichung angenommen am 12.03.2019 bei Agricultural Engineering International:
CIGR Journal, Vol. 22, No. 1.

Abstract

In recent years, the concept of flexible electricity production from renewable energy sources has gained popularity in the field of renewable energy supply. This study investigated a new system for flexible biogas production in practice scale biogas plants involving new sugar beet storage processes aiming on the use of produced sugar beet silage effluent. Both processes showed successful ensiling with moderate losses compared to conventional sugar beet storage processes. A clear advantage was found in the use of washed and chopped sugar beet for silage effluent production. Thanks to the high COD-content and high digestibility, the produced silage effluent was applicable for point feeding. The system's response, observed as an increase in gas production, was noticed within a few minutes. The time required to obtain the maximum gas production rate was in the range of $1:42 \pm 0:47$ h. The obtained average methane yield during point feeding was $0.38 \pm 0.08 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oDM}$. No VFA accumulation or biological process disturbances of the full-scale biogas plant took place while point feeding.

Keywords: anaerobic digestion; biogas production; full-scale; demand-oriented; sugar beet silage effluent; point feeding

Novel system for demand-oriented biogas production from sugar beet silage effluent in German practice scale biogas plants

Elzbieta Kumanowska*, Simon Zielonka, Johannes Krümpel, Philipp Kress, Hans Oechsner

(State Institute of Agricultural Engineering and Bioenergy, University of Hohenheim, Garbenstraße 9, Stuttgart 70599, Germany)

ABSTRACT

In recent years, the concept of flexible electricity production from renewable energy sources has gained popularity in the field of renewable energy supply. This study investigated a new system for flexible biogas production in praxis scale biogas plants involving new sugar beet storage processes aiming on the use of produced sugar beet silage effluent. Both processes showed successful ensiling with moderate losses compared to conventional sugar beet storage processes. A clear advantage was found in the use of washed and chopped sugar beet for silage effluent production. Thanks to the high COD-content and high digestibility, the produced silage effluent was applicable for point feeding. The system's response, observed as an increase in gas production, was noticed within a few minutes. The time required to obtain the maximum gas production rate was in the range of $1:42 \pm 0:47$ h. The obtained average methane yield during point feeding was $0.38 \pm 0.08 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oDM}$. No VFA accumulation or biological process disturbances of the full-scale biogas plant took place while point feeding.

Keywords: anaerobic digestion; biogas production; full-scale; demand-oriented; sugar beet silage effluent; point feeding

1 INTRODUCTION

Over the last few years, there has been a trend in the world to increase the share of renewables in the total energy production (Hinrichs-Rahlwes, 2013). In this way, it is aimed at reducing the demand for fossil fuels and thus their greenhouse gas emission (European Environment Agency, 2017). Anaerobic digestion contributes greatly to this objective.

Germany is one of the leading countries in achieving this goal (Szarka et al., 2013). In 2017, Germany's share of biogas (incl. biomethane) in renewables-based electricity generation was 14.9%, the share of Photovoltaics – 18.3% and share of wind energy – 48.9% (Federal Ministry for Economic Affairs and Energy, 2018). The electricity sector based on renewable resources in Germany is thus dominated by solar and wind power. However, the operation of wind and solar power plants is affected by the current weather conditions, and therefore they are characterized by strong fluctuations in time, which in turn cause variable electricity production. Recently, flexible biomass-produced electricity has been gaining popularity in Germany's renewable energy supply policy (Laperrière et al., 2017). Biogas plants are a promising option for generating demand-driven energy in order to compensate for the differences between the electricity demand and supply caused by irregular sources (Barchmann et al., 2016).

Over 95 % of the biogas in Germany is produced in single stage CSTR plants and used in combined heat and power plants (CHP) (Szarka et al., 2013). The flexible electricity production from biogas by a CHP unit can be achieved as a result of two main strategies: biogas storage and flexible biogas production, as well as a combination of both (Hahn et al., 2014).

* **Corresponding author: Elzbieta Kumanowska**, State Institute of Agricultural Engineering and Bioenergy, University of Hohenheim, Garbenstraße 9, 70599 Stuttgart, Germany. E-mail address: elzbieta.kumanowska@uni-hohenheim.de

The most common solution for obtaining flexible gas supplies is the storage of biogas, but its effectiveness is reduced by regulations that limit the on-site stored biogas quantity. Additional investment costs are also connected. (Ahmed and Kazda, 2017; Shea et al., 2016).

The demand for additional gas storage volumes can be significantly reduced by flexible feeding in flexible biogas production (Barchmann et al., 2016). To obtain some peak-production periods, easy biodegradable substrates can be added to the system. On the other hand, variable feeding increases the problem of reactor response (Laperrière et al., 2017; Terboven et al., 2015). This also leads to variable biogas production rates, changes in volatile fatty acid (VFA) concentrations and the respective pH-value (Mauky et al., 2017). In the literature on flexibility, there are descriptions of experiments conducted at a lower constant organic loading rate (OLR) and only point overloads (Laperrière et al., 2017). Researchers have also checked the suitability of various substrates, such as maize and grass silage, cattle slurry or macroalgae (seaweed), with different degradation kinetics for flexible feeding (Mauky et al., 2015; Shea et al., 2016). Sugar beet silage is often used as a substrate for flexible biogas production (Ahmed and Kazda, 2017; Mauky et al., 2015; Terboven et al., 2015). Sugar beet can compete with maize in respect of the methane hectare yield (Starke and Hofmann, 2014), specific methane yield (Lindner et al., 2016) and high degree of degradation (Krakat et al., 2010) due to its low proportion of structurants.

However, taking into account the production costs of the substrates and the impact of respective preparation and conservation procedures on the economics of a 500 kW biogas plant (Hartmann and Döhler, 2011), it must be stated that maize is economically a better choice. Therefore, the better-paid on-demand electricity production using sugar beet may be an interesting alternative. The problem, however, is the storage of sugar beet. Various sugar beet storage methods for biogas production can be found in the literature (Dirks et al., 2017; Wagner et al., 2011; Weißbach et al., 2011). As a result of the anaerobic fermentation of the ensiling process of sugar beets, silage effluent is formed. According to Jones and Jones (1995), the amount of silage effluent produced during ensiling of wet crops, such as beet tops, can reach 500 l t⁻¹ FM. Because of its high nutritive value, the silage effluent is practically as valuable as the sugar beet silage retained in the silo, and it should be collected for further use (Wagner et al., 2011; Weißbach et al., 2011). All existing sugar beet storage methods, however, do not take into account separate use of silage effluent.

The aim of this study is to examine the suitability of a new storage system for sugar beet with collection of the produced silage effluent for its use in flexible biogas production, and also to test the silage effluent in a praxis scale biogas plant for its suitability for gas peak production.

2 MATERIAL AND METHODS

2.1 Ensiling experiments - Flexible tanks

This research was carried out at the agricultural research station Ihinger Hof, near Renningen, 50 km south west of Stuttgart, Germany. The flexible tanks were placed on a plane concrete surface inclined by 2%.

For this research, three cylindrical shaped flexible tanks with a diameter of 5 m and height of 1 m (Baur Folien GmbH, Ettenstatt, Germany) made of PVC-coated polyester fabric were used (Figure 1). Mounted to the center of each tank's top surface was a 3 m length zipper for filling and emptying. The flexible tanks were oriented so that the outlet (plug valve) was located at the lowest point of the sidewall in order to facilitate the removal of silage effluent. A stainless steel sieve was installed inside the tank behind the plug valve to prevent clogging by sugar beet chips.

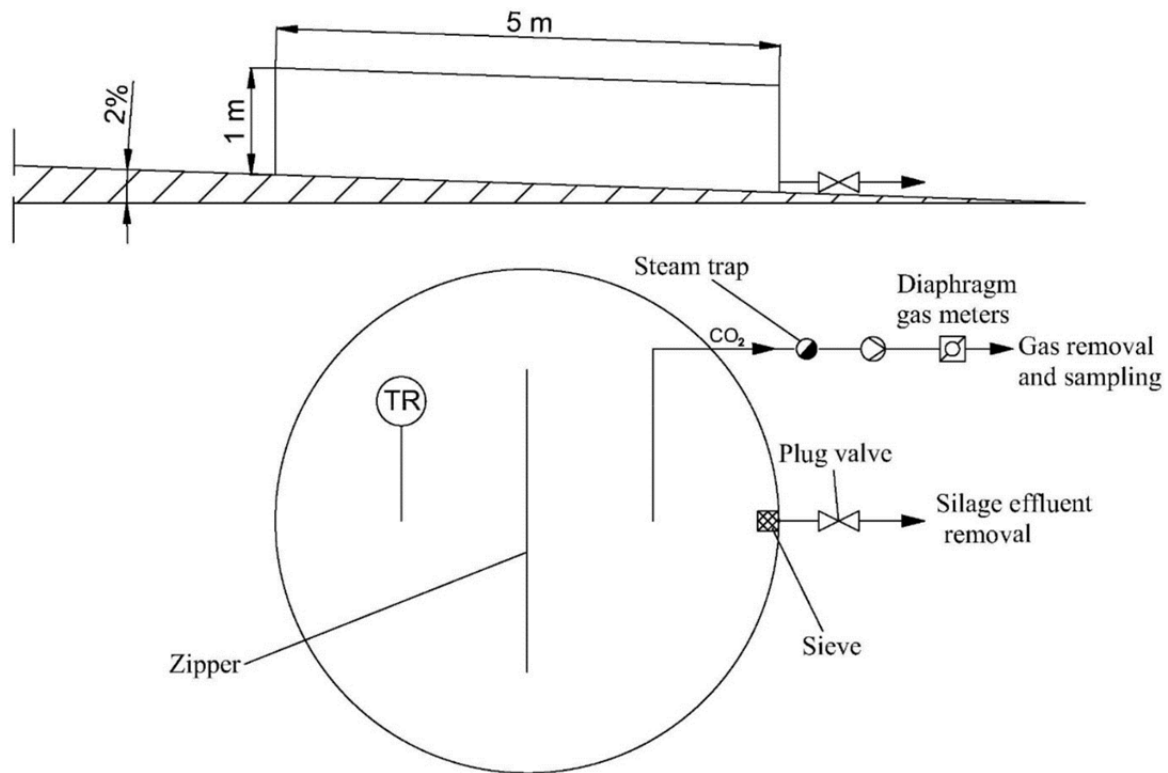


Figure 1 R&I-Scheme of the experimental flexible tanks

Gas volume and quality was recorded for each tank according to VDI 4630 standards (VDI - Society Energy and Environment, 2006). Gas volume was corrected to standard conditions. The temperature inside the flexible tanks was logged every 15 minutes.

The sugar beets from the agricultural research station Ihinger Hof were used. They were stored after the harvest for about three months in a fleece covered pile on a concrete floor at Ihinger Hof. The sugar beets were washed and shredded with the help of a “Gazelle” type beet-washer (Günter Schmieling GmbH, Melle, Germany). Each flexible tank was filled with over 12 tons of sugar beet chips taking into account the removed soil. After filling the tanks, they were sealed gas tight. The air was removed from their interior to achieve anaerobic conditions and compression.

The filling and removal of masses in the tanks, including silage, silage effluent and gas, were recorded. The experiment was conducted for 368 days. Thirty liters of the silage effluent was removed three times per week. This silage effluent collection strategy was chosen to demonstrate the possibility of a full year's silage effluent supply. The number of measurements was appropriately reduced as the silage effluent and the gas production decreased. Samples of the effluent and the produced gas were taken at each effluent removal and analyzed in the biogas laboratory of the State Institute of Agricultural Engineering and Bioenergy at the University of Hohenheim (Stuttgart) for VFA, COD, sugars and alcohols content. Sugar beets were collected for analysis while filling and emptying the flexible tanks. At the end of the experiments, the remaining effluent was removed from the tanks before the solid silage.

2.2 Ensiling experiment – The Hohenheim pit silo

This research was carried out at the agricultural research station Unterer Lindenhof in Eningen unter Achalm, 40 km south of Stuttgart.

The new silo system used for research (Figure 2) hit the following functions:

- Drive in silo for easy solid removal and multifunctional use (other substrates)
- Acid resistant surface, because of the silage effluent storage
- Collection of the silage effluent in the silo
- Removal of the silage effluent without opening the silo to maintain anaerobic conditions
- Gas tight cover to be able to:
 - evacuate the remaining air,
 - compress the material (sugar beets are not drivable),
 - pay attention to the reduced staple height while ensiling and
 - collect the produced gas for fully mass balance.

The silo system consists of three chambers, each 10 meters long and 3.5 meters wide. The concrete was acid resistant coated. The floor area drops at a 10% angle to the back towards the back wall. This set-up allows the resulting silage effluent to be collected and later to be pumped while the silo cover remains closed. The lowest point has an outlet for the silage effluent. A sieve was built out of a perforated sheet of stainless steel and installed behind the outlet to prevent clogging by the sugar beet. The silo system was covered by an airtight silo seal (Fritz Seeger OHG Siloverschlüsse, München, Germany).

The quantity of the effluent of each silo was separately measured by an electromagnetic-inductive flow sensor (SE56, Christian Bürkert GmbH & Co, Ingelfingen, Germany).

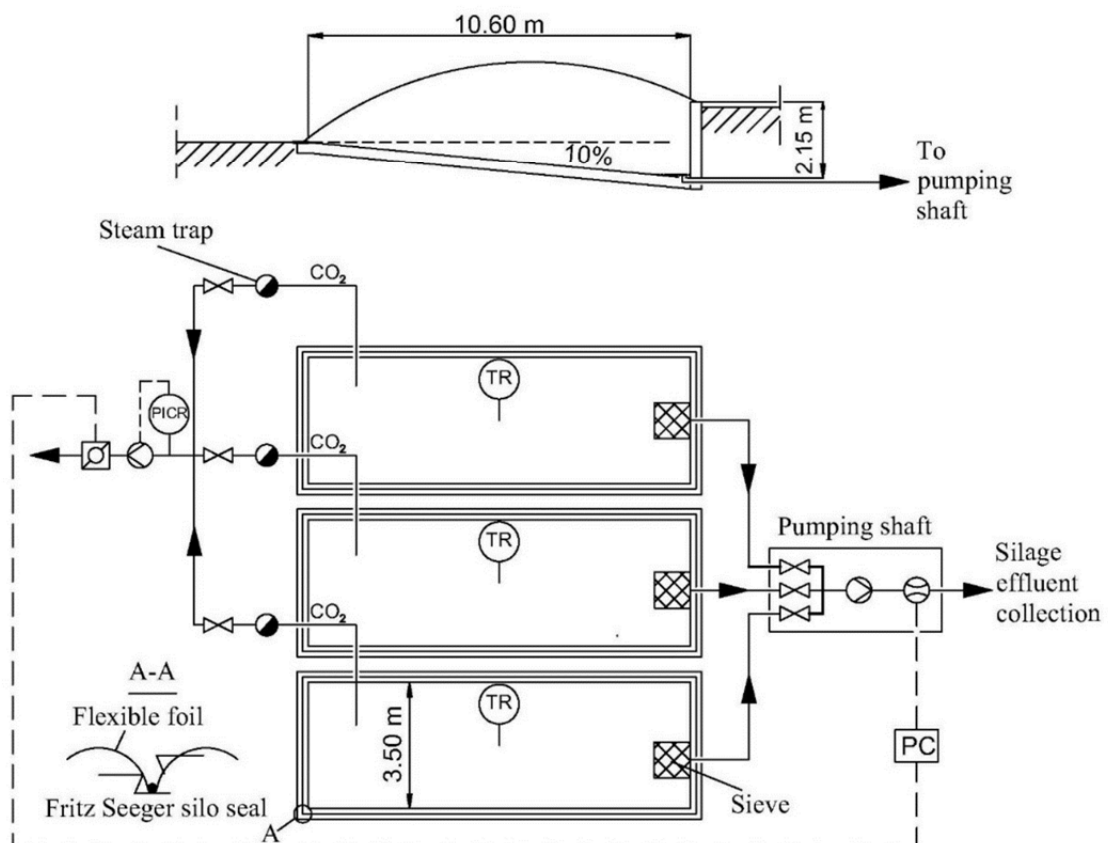


Figure 2 R&I-Scheme of the experimental Hohenheim pit silos

The volume of the produced gas was measured and calculated to norm volume according to VDI 4630 guidelines (VDI - Society Energy and Environment, 2006). The gas quality of the

formed gas was measured by the gas analyzer Dräger (X-am 7000, Drägerwerk AG & Co. KGaA, Lübeck, Germany) equipped with an infrared sensor for CO₂ analysis and an electrochemical O₂ sensor. The temperature inside the silos was logged the same way as the flexible tanks.

For this experiment, sugar beets from the agricultural research station Ihinger Hof were used. The sugar beets were stored for technical reasons for about five months in a fleece covered pile at Ihinger Hof. Each Silo was filled with over 28 tons of unwashed, whole sugar beet to check the effect of chopped substrate on silage effluent production. After filling and sealing the silos, the air was removed from their interior, due to the fact that sugar beets are too soft to be compressed by driving on the material.

The experiment was conducted for 218 days. The gas collection was started two days after filling the silos, and the silage effluent was collected on experimental day 63 after the ensiling process took place. Thirty liters of the silage effluent was removed daily per silo. The measurements of the samples of silage effluent, sugar beets and gas were conducted in the same way as the ensiling experiments in flexible tanks.

2.3 Research Biogas Plant “Unterer Lindenhof”

The point feeding research was conducted at a full-scale research biogas plant at the agricultural experiment station “Unterer Lindenhof” of the University of Hohenheim. This research biogas plant is described in detail in the literature (Lemmer et al., 2013; Mönch-Tegeder et al., 2015, Nägele et al., 2014).

The daily substrate input of 8.8 ± 2.0 t FM per day consisted of maize silage, grass silage, crushed grain, slurry from pig and cattle production and solid horse manure. The total amount of this mixture was properly divided into portions that were fed into the digester every two hours. The organic loading rate was 2.36 ± 0.20 kg oDM m⁻³ d⁻¹, and only at the first and last point feeding repetition it was 3.45 ± 0.71 kg oDM m⁻³ d⁻¹ and 2.01 ± 1.34 kg oDM m⁻³ d⁻¹, respectively. In this system, the online recording of the process parameters, such as temperature in the digester and gas quality, was conducted. The actual gas flow (gas flowmeter GD 300, Esters Elektronik GmbH, Rodgau, Germany) was also recorded every five minutes in the database. Each digester had an operating temperature of 40.5 ± 1.0 °C and contained liquid with an average pH-value of 7.8 ± 0.19 . The hydraulic retention time in the digester was about 70 days (post digester not included).

The experiment was repeated 6 times. Every few hours prior to point feeding, the digester agitators were switched to continuous operation to eliminate the influence of interval mixing on the gas production. Shortly prior to point feeding, the submersible motor mixer was set to the lowest position for effective mixing of the digester content and the colder silage effluent to achieve faster degradation of silage effluent and thus a faster peak in the gas production curve. The gas valves were adjusted so that the gas of the fermenter could flow freely through the gas meter into the empty gas storage of the post digester. The unused digester was connected directly to the CHP unit, so that the gas produced there did not affect the gas flow.

Approximately 2 tons of silage effluent was usually added to the digester as extra point feeding. The amount of silage effluent was pumped into the digester by the liquid substrate feeding system. At the end, the pipelines were flushed with 1000 kg of water to ensure that all the effluent was transferred from the pipeline into the digester.

The collected samples of the silage effluent and samples taken from the digester were analyzed for DM-content, organic dry matter (oDM), COD, pH, volatile fatty acids (VFA), alcohols and sugars in the biogas laboratory of the Hohenheim University.

2.4 Laboratory analysis

Dry matter (DM)/organic dry matter (oDM)

The DM/oDM-content of sugar beet, sugar beet silage, silage effluent and of samples from the digester were determined by drying (predrying at 60°C for 48 h, final drying at 105°C for 3 h) and ashing (550°C, for 8 h). The content of the sugar beets, silage and silage effluent was analyzed before and after drying using gas chromatograph and high-pressure liquid chromatography for the correction of the DM-content. From the difference in the content of these components, the volatility coefficient was determined. These analyses were repeated for each used sugar beet, silage and silage effluent.

The DM/oDM-content in the samples taken from the digester was not corrected.

Chemical Oxygen Demand (COD)

The COD-concentration in the silage effluent was detected using the cuvette test from Hach Lange (Hach Lange Type LCK 014) with a high temperature thermostat (Hach Lange Type HT200 S) and a sensor array photometer (Hach Lange Type LASA 20).

Buffer capacity (FOS/TAC)

The determination of the buffer capacity (FOS/TAC) of samples from the digester was carried out according to VDLUFA standard methods (VDLUFA, 2007).

Intermediates

The content of **acetic, propionic, butyric, valeric and caproic acids** was determined with the gas chromatograph (GC, CP3800 type with the flame ionization detector, WCOT Fused Silica capillary column, Agilent Technologies Germany GmbH, Böblingen, Germany).

Lactic acid and ethanol were detected with high-pressure liquid chromatography (HPLC type with RI-detector, BioRadAminex HPX-87H HPLC column HPX-87H BioRad-precolumn, BISCHOFF Analysentechnik und –geräte GmbH, Leonberg, Germany). These analytical methods are described by Lindner et al. (2015).

The procedure for performing HPLC analysis of solids is described in Kumanowska et al. (2017).

The determination of **sucrose, glucose, fructose and mannitol** contents was carried out with the HPLC-Ca method (HPLC type with RI-detector and Hyperchrome HPLC Column Repro Gel Approx, BISCHOFF Analysentechnik und –geräte GmbH, Leonberg, Germany).

Solid samples

The methods that were used to determine the COD, sugar and mannitol concentrations in solids are described in Kumanowska et al. (2017), and the analysis procedure of the volatile fatty acids in solids is described in detail by Lindner et al. (2015).

Biomethane potential test (Hohenheimer Biogas Yield Test -HBT)

In order to determine the biogas and methane yield values, the silage effluent and produced sugar beet silage were tested with HBT. This is a high repetitive batch digestion test according to the VDI guideline 4630, and the performed method is described in detail in the literature (Helffrich and Oechsner, 2003; Mittweg et al., 2012; VDI - Society Energy and Environment, 2006).

2.5 Calculation

Conversion of the norm volume of produced **carbon dioxide to kg** was necessary to carry out the mass balance. Taking into account the molar volume of an ideal gas (22.414 l mol⁻¹) and knowing that the molar weight of CO₂ is 44.01 g mol⁻¹, the amount of produced carbon dioxide in kg was obtained.

Determination of the theoretical methane yield of silage effluent

The theoretical methane yield of the silage effluent was determined out of the COD content by the method described in VDI - Society Energy and Environment (2006).

The amount of biogas produced as a result of point feeding

To describe the dynamics of biogas production in the anaerobic digestion system, the first-order kinetics can be used if there was no inhibition in the system (Weinrich and Nelles, 2015). On the basis of the available data, a graph of gas flow in time was drawn up. The volume of produced biogas can be determined as the area under the curve, i.e. the sum of the area of all trapezoids that can be drawn beneath the curve. In order to separate the volume of gas produced as a result of the basic supply from the quantity of gas at the point supply, a baseline was determined for each case (Krümpel et al., 2016). Linear regression using the method of least squares has been fitted to the gas flow rate graph, starting from ten hours before point feeding. The baseline gas flow rate (B_i) has been described by:

$$B_i(t) = \alpha_i + \beta_i \cdot t \quad (1)$$

B_i : baseline gas flow rate,

t : time (h); $t \in [-10, 0]$,

$t_0 = 0$, α_i : approximated intercept at t_0 ,

β_i : approximated rate of the respective gas flow.

In order to calculate the volume of gas formed only as a result of point feeding from the measured gas flow rate, the baseline was subtracted from the measured line.

$$\bar{Q}_i(t) = Q_i(t) - B_i(t) \quad (2)$$

$Q_i(t)$: measured gas flow rate ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$),

$\bar{Q}_i(t)$: resulting gas flow rate from sugar beet silage effluent degradation.

Next, the total amount of gas produced from point feeding was calculated using the obtained function to determine the sum of the area of all trapezoids:

$$V_i(t) = \sum_{i=0}^n (t_{i+1} - t_i) \cdot (\bar{Q}_{i+1} + \bar{Q}_i)/2 \quad (3)$$

$V_i(t)$: cumulative gas volume obtained from point feeding (m^3).

When calculating the sum of trapezoids, the first visible peak was omitted due to the assumption that this peak appeared because of the injected liquid volume and the displacement of dissolved carbon dioxide from the liquid caused by the sudden decrease in the pH-value in the digester (Chen et al., 2014; Krümpel et al., 2016; Mauky et al., 2017).

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Ensiling experiments in flexible tanks

During the storage experiment, the temperatures inside the flexible tanks were measured and then compared with ambient temperature. The temperatures recorded in the flexible tanks were, on average, 4°C higher ($13.72 \pm 6.62^\circ\text{C}$) than ambient temperature ($9.43 \pm 8.00^\circ\text{C}$), and fluctuations were lower than ambient temperature.

3.1.1 Mass balances in the ensiling process

After the end of the sugar beet storage process, mass balances of the process were carried out. The results are shown in Table 1. For possible direct comparison, the quantity of the ensiling products was set into relation to one kilogram of fresh mass.

The mass balance of the process showed that the final mass constituted $99.56 \pm 5.62\%$ of the initial mass. During the ensiling process in the flexible tanks, the average losses in organic dry matter were in the range of $15.28 \pm 1.91\%$.

The average amount of produced silage effluent obtained in this experiment was $32.00 \pm 2.00\%$ of the sugar beet weight. The average production of carbon dioxide was only 0.003 kg per kilogram of sugar beet before ensiling. The obtained silage constituted $67.00 \pm 4.00\%$ of the total sugar beet weight.

Table 1 Results of the mass balances of the ensiling processes

	Flexible tanks	Hohenheim pit silos
mass balance		
Sugar beet (kg)	12101.25 $\pm$ 458.60	28326.67 $\pm$ 567.66
Silage (kg)	8088.37 $\pm$ 162.38	23459.11 $\pm$ 359.56
Silage effluent (kg)	3899.57 $\pm$ 94.74	2131.41 $\pm$ 132.71
CO₂ (kg)	42.34 $\pm$ 24.84	892.84 $\pm$ 190.27
organic dry matter balance		
Sugar beet (kg oDM)	3021.21 $\pm$ 114.49	7139.37 $\pm$ 143.07
Silage (kg oDM)	1823.95 $\pm$ 82.28	4884.03 $\pm$ 287.17
Silage effluent (kg oDM)	735.22 $\pm$ 17.62	314.29 $\pm$ 21.71
specific mass balance		
Silage (kg kg⁻¹ FM)	0.67 $\pm$ 0.04	0.83 $\pm$ 0.01
Silage effluent (kg kg⁻¹ FM)	0.32 $\pm$ 0.02	0.08 $\pm$ 0.00
CO₂ (kg kg⁻¹ FM)	0.003 $\pm$ 0.00	0.03 $\pm$ 0.01

3.1.2 Composition of sugar beets before the ensiling process, sugar beet silage and silage effluent

In order to describe the properties of sugar beets prior to ensiling, obtained sugar beet silage and silage effluent, analyzes of DM / oDM-content, the COD, and the concentration of VFA, sugars, alcohols and pH analysis were carried out. In order to determine the specific methane yield (SMY) of fresh sugar beet and the obtained sugar beet silage, batch tests (HBT) were also carried out. The results are shown in Table 2.

As a result of the ensiling process, the concentration of acetic, lactic acids and alcohols in the silage and in the silage effluent increased. The sucrose during this process was almost completely decomposed. The content of glucose and fructose in the silage decreased in comparison with fresh sugar beet.

Table 2 The DM/oDM-content, the COD, the concentrations of fermentation products and the specific methane yields in the sugar beets, the sugar beet silage and the sugar beet silage effluent from the flexible tanks

	Sugar beet		
	before ensiling	Obtained silage	Silage effluent
DM (% FM)	25.46±0.41	23.98±1.45	20.26±0.57
oDM (% DM)	98.06±0.24	94.12±0.24	96.72±0.00
pH-value	4.01±0.10	3.72±0.16	3.66±0.11
COD (g l⁻¹)	251.00±24.04	309.17±32.11	270.40±28.13
Acetic acid (g kg⁻¹ DM)	12.07±0.06	21.97±12.26	25.04±6.94
Propionic acid (g kg⁻¹ DM)	1.00±0.06	0.00	0.00
n-Butyric acid (g kg⁻¹ DM)	4.96±0.01	0.00	0.00
n-Valeric acid (g kg⁻¹ DM)	0.29±0.06	0.04±0.03	0.00
Lactic acid (g kg⁻¹ DM)	9.82±1.11	25.86±10.77	31.48±14.70
Sucrose (g kg⁻¹ DM)	55.36±0.41	0.00	14.57±13.62
Glucose (g kg⁻¹ DM)	28.38±0.21	9.04±5.21	114.28±105.70
Fructose (g kg⁻¹ DM)	17.42±0.04	11.00±2.88	111.69±67.01
Ethanol (g kg⁻¹ DM)	51.45±3.33	280.90±85.18	163.95±152.27
1,2-Propanediol (g kg⁻¹ DM)	0.00	0.00	0.00
Mannitol (g kg⁻¹ DM)	15.54±0.26	44.72±17.35	147.88±23.33
SMY (Nm³ kg⁻¹ oDM)	0.26±0.08	0.33±0.04	0.35±0.01

Sugar beet silage effluent was characterized by an extremely high and stable COD-value of 270.40±28.13 g l⁻¹. A higher specific methane yield in the silage and silage effluent referred to oDM substrate were recorded in comparison with fresh sugar beet. The pH-value of the sugar beet silage effluent was about 3.9 at first, and decreased with storage time to 3.55. Changes in the pH-value of the silage effluent were accompanied by changes in its composition. Figure 3a shows the changes of the pH-values and contents of acids, sugars and alcohols in the silage effluent from the flexible tanks.

At the beginning of the storage experiments in the flexible tanks, the generated effluent contained the most glucose, fructose and mannitol. During the course of the research, the content of sugars, due to its conversion into ethanol, mannitol, lactic acid and acetic acid, sharply dropped. Mannitol production ended after about 57 experimental days. Production of ethanol lasted more than twice as long. In this case, the content of ethanol was almost twice as large as the content of mannitol. During the ensiling process, the concentration of lactic acid and acetic acid in the silage effluent did not exceed 35 g kg⁻¹ DM.

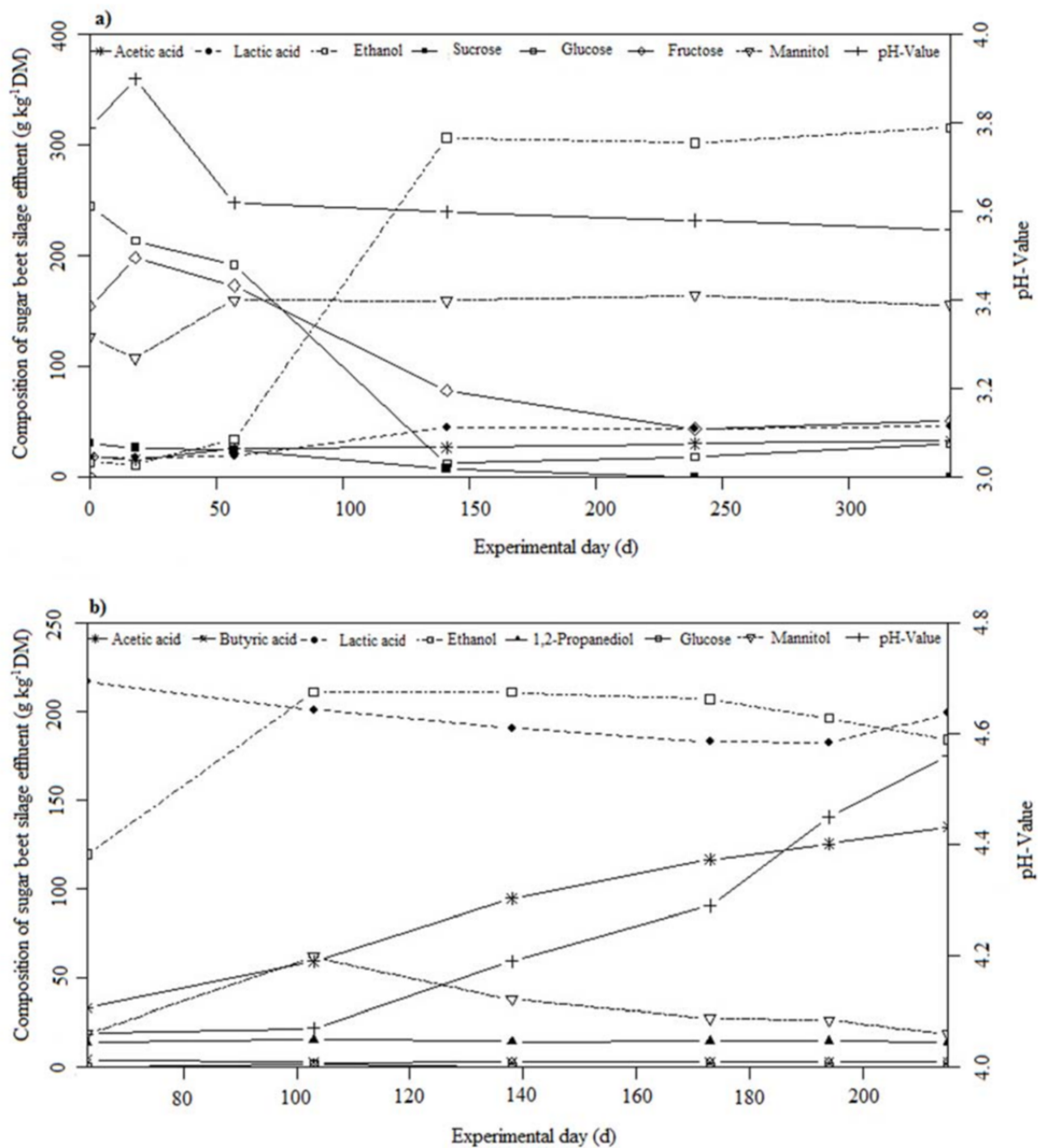


Figure 3 Changes in the composition and pH-value of the sugar beet silage effluent during storage in the flexible tanks (a) and in the Hohenheim pit silos (b)

3.2 Ensiling experiments in the Hohenheim pit silos

The temperatures recorded in the Hohenheim pit silos were generally an average of 2.25°C (18.41±3.31°C) higher than ambient temperature (15.43±6.59°C).

3.2.1 Mass balances in the ensiling process

The results for the mass and organic dry matter balance are shown above in Table 1. The mass balance of the ensiling process in the Hohenheim pit silos showed an average difference between the input and output masses of 6.50±0.42%. During the ensiling process,

oDM-losses in the range of $27.17 \pm 4.27\%$ were noted. The obtained silage, produced silage effluent and CO_2 constituted, respectively, 0.83 ± 0.01 kg, 0.08 ± 0.00 kg and 0.03 ± 0.01 kg per kilogram of input mass.

3.2.2 Composition of sugar beets before the ensiling process, sugar beet silage and silage effluent

In Table 3, the properties of sugar beet prior to ensiling, obtained sugar beet silage and silage effluent are shown. The average silage effluent COD-value of about 241.13 ± 30.33 g l⁻¹ was noted. The average pH-value of the silage effluent was 4.24 ± 0.21 . The pH-value of the silage effluent increased with storage time to almost 4.6. Figure b shows the changes of the pH-values and concentration in the silage effluent from the new silo type. A trace amount of glucose was found in the silage effluent. During the process, the increase in acetic acid content was noted. High concentrations of lactic acid and ethanol were found.

Table 3 The DM/oDM-content, the COD, the concentrations of fermentation products and the specific methane yields in the sugar beets, the sugar beet silage and the sugar beet silage effluent from the Hohenheim pit silos

	Sugar beet before ensiling	Obtained silage	Silage effluent
DM (% FM)	25.65 ± 0.09	25.34 ± 0.88	18.54 ± 1.00
oDM (% DM)	98.26 ± 0.09	82.20 ± 5.05	83.87 ± 0.00
pH-value	4.22 ± 0.12	3.68 ± 0.13	4.24 ± 0.21
COD (g l ⁻¹)	349.00 ± 1.41	236.58 ± 29.65	241.13 ± 30.33
Acetic acid (g kg ⁻¹ DM)	0.00	41.98 ± 10.26	94.03 ± 40.19
Propionic acid (g kg ⁻¹ DM)	0.00	0.50 ± 0.44	0.46 ± 0.30
n-Butyric acid (g kg ⁻¹ DM)	0.00	0.42 ± 0.14	2.96 ± 0.54
n-Valeric acid (g kg ⁻¹ DM)	0.00	0.00	0.00
Lactic acid (g kg ⁻¹ DM)	0.00	77.87 ± 12.61	195.67 ± 13.04
Sucrose (g kg ⁻¹ DM)	604.05 ± 61.75	1.84 ± 1.65	0.00
Glucose (g kg ⁻¹ DM)	20.62 ± 2.63	46.68 ± 16.65	0.26 ± 0.65
Fructose (g kg ⁻¹ DM)	6.44 ± 0.47	13.37 ± 3.42	0.00
Ethanol (g kg ⁻¹ DM)	0.00	143.78 ± 19.23	188.32 ± 35.27
1,2-Propanediol (g kg ⁻¹ DM)	0.00	16.77 ± 8.65	14.47 ± 0.54
Mannitol (g kg ⁻¹ DM)	0.00	105.51 ± 21.77	31.83 ± 16.40
SMY (Nm ³ kg ⁻¹ oDM)	0.38 ± 0.02	0.39 ± 0.06	0.37 ± 0.01

3.3 Discussion and comparison of the tested ensiling processes

After comparing the mass balances of both experiments, representing the two extreme cases unwashed whole beets and washed and chopped beets, it can be stated that during the process of ensiling in the flexible tanks, a larger share of the silage effluent was obtained. This is consistent with the data found in the literature (Wagner et al., 2011; Weißbach et al., 2011), according to which, chopped sugar beets release almost three times more silage effluent than whole beets. The amount of silage effluent produced in the flexible tanks ($32.00 \pm 3.00\%$ of the fresh weight) was consistent with the literature (Jones and Jones, 1995).

In the case of the flexible tanks, the average losses in oDM during the ensiling process were $43.12 \pm 9.10\%$ lower than the average oDM-losses incurred during the ensiling process in the Hohenheim pit silos.

A higher content of acetic acid and alcohols in the silage from the flexible tanks (Table 2) could translate higher specific methane yields (Table 1) referred to oDM substrate (Herrmann et al., 2011) and an increase of 20% in COD-content. The specific methane yields of the obtained sugar beet silage from the Hohenheim pit silo were comparable with the specific methane yield of the fresh sugar beet. Kreuger et al. (2011) have supported this in stating that the ensiling process does not increase the methane yield of any tested crop materials

Compositional differences between the obtained silage and the silage effluent could have resulted from their different experimental conditions. According to Buxton et al. (2003), the range of temperature fluctuations in the silo and the pH-value affected the bacteria that became dominant during the fermentation of the silage. A higher inside temperature was recorded in the case of the Hohenheim pit silo, which could have resulted from covering the silos with gas tight black foil. It should also be taken into account that the research was conducted in different years, took place in two research stations with different weather conditions and used sugar beets from different harvests.

The influence of temperature and pH was also confirmed by the presence of 1,2-propanediol in the silage and silage effluent obtained from the Hohenheim pit silos, which was not found in the process using the flexible tanks. According to Elferink et al. (2001), 1,2-propanediol forms during anaerobic degradation of lactic acid by lactic acid bacteria (*Lactobacillus buchneri*), which caused the increase of oDM-losses incurred during ensiling due to the formation of CO₂. In contrast to storage in the flexible tanks, the pH-value of the silage effluent increased during storage in the silos. This could only be explained by the negative impact of resin from cleaning the substrate before ensiling.

The obtained results confirm the assumption (Buxton et al., 2003; Herrmann et al., 2012) that reducing the size of the substrate improved the fermentation conditions by the additional release of easily fermentable substrates, leading to more extensive lactic acid formation, faster acidification and more effective inhibition of the development of undesirable microorganisms and ultimately to smaller losses of fermentation.

The technical aspects of the process in the Hohenheim pit silo was definitely less complicated, more mechanized and did not require much manual support. Filling and emptying the flexible tanks, however, did present problems, but this could possibly be solved by replacing sugar beet chips with sugar beet pulp. Regarding fermentation aspects of the ensiling of sugar beet chips in the flexible tanks, produced silage had a better quality and more silage effluent was obtained. The best solution would be a combination of technological and biological advantages, i.e. storage of sugar beet chips in the Hohenheim pit silo.

3.4 The volume of gas produced as a result of point feeding

The results show the effect of point feeding on the rate of gas production, and thus also the flexibility of the process itself. The reactions of the process, in the form of a peak in gas production, within a few minutes after point feeding were recorded (Figure). In this repetition, the agitator in the digester was switched to continuous work about 15 hours before point feeding. This was reflected in a noticeable reduction in the fluctuations in gas production. The biogas production curve declined before point feeding, reflecting the normal time of day fluctuations. The start of dosing the silage effluent to the digester was marked as point 0. Shortly after this, the peak relevant to the increase in gas production appeared. Subsequently, a steady decrease in the gas production rate was noted.

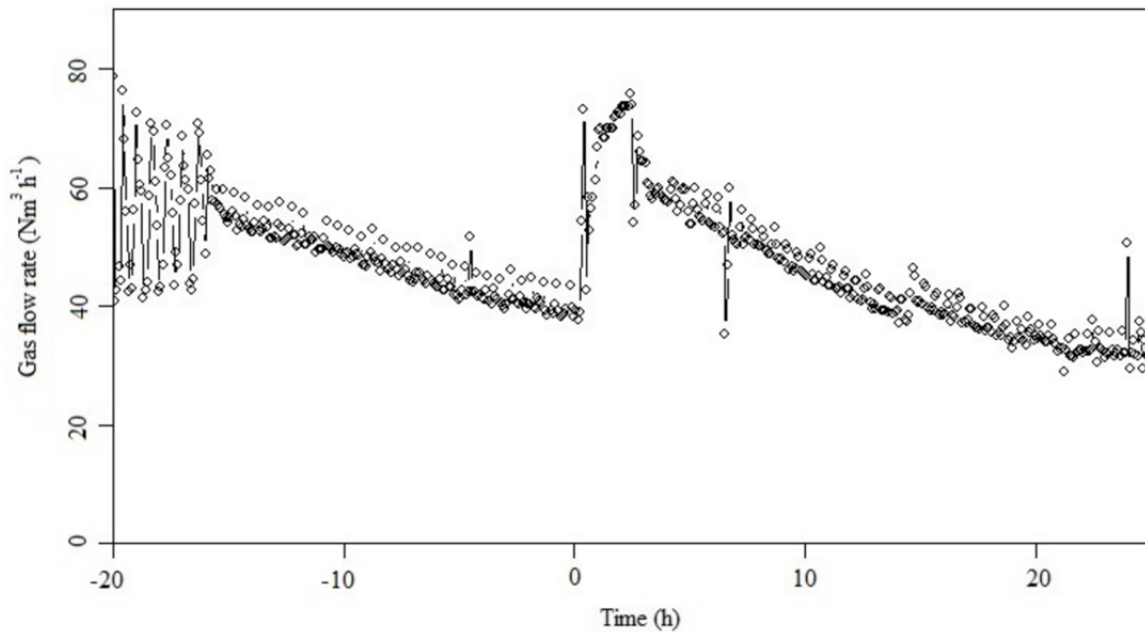


Figure 4 Example of gas flow rate in the biogas plant while point feeding (Time 0 – point feeding of 1860 kg of sugar beet silage effluent; repetition 4)

The cumulative gas production from point feeding with sugar beet silage effluent was determined using the method described in chapter 2.5.

In these studies, 1930.83 ± 68.73 kg of sugar beet effluent was added to the biogas plant, and an average of 260.12 ± 101.47 Nm³ of gas was obtained (Table 4). The average obtained methane yield was 0.38 ± 0.08 Nm³ kg⁻¹ oDM. The obtained gas constituted $86.92 \pm 10.10\%$ of the theoretical amount of gas produced for each COD-feeding. The maximum gas production rate was reached after $1:42 \pm 0:47$ h. Within the first 10 hours after point feeding, 50% of cumulated produced gas was obtained.

After the point of feeding, a slight increase in the CO₂ concentration in the gas produced was observed, but ultimately, however, no significant changes in gas composition was observed. During this research, for all repetitions made, the average value of the ratio of CH₄ to CO₂ was 1.13 ± 0.05 .

Table 4 Characteristics of the point feeding, obtained gas and methane production (average value of 6 repetitions)

The amount of silage effluent added	kg	1930.83±68.73
Feeding COD-value	kg COD	483.16±74.03
Feeding oDM-value	kg oDM	380.80±13.56
Theoretical gas volume	Nm ³	328.41±68.48
Obtained gas volume	Nm ³	260.12±101.47
Obtained gas volume per kg silage effluent added	Nm ³ kg ⁻¹ FM	0.15±0.03
Obtained biogas yield	Nm ³ kg ⁻¹ oDM	0.75±0.18
Obtained methane yield	Nm ³ kg ⁻¹ oDM	0.38±0.08
Ratio of the obtained gas to the theoretical volume	%	86.92±10.10
Gas peak duration	h	24:34±4:42
Time needed to obtain maximum gas production rate	h	1:42±0:47
Time to 15% of cumulated gas production	h	2:50±2:07
Time to 25% of cumulated gas production	h	3:40±2:18
Time to 50% of cumulated gas production	h	7:00± 2:51

3.5 Process dynamics and stability after point feeding

After point feeding, a drop in the pH-value in the effluent was observed. About 2.0 hours after feeding, the pH-value increased again and then fluctuated around a lower value as before feeding. Overall, however, the pH-value remained in a stable range. In the first hours after the point feeding, the increase in concentration of VFA, especially of acetic and propionic acid in the effluent, was noted. By comparing the experimental data from repetition 4 with the average values from the previous two months of biogas plant operation, it can be stated that the acetic acid concentration change was within the fluctuation during normal plant work ($0.23 \pm 0.07 \text{ g kg}^{-1}$). The average pH-value within two months of normal installation operation was 7.86 ± 0.11 . The ratio of propionic acid to acetic acid changed correspondingly with the change in VFA concentration in the effluent, but at all times did not exceed the value 0.29.

The average value of the buffer capacity (FOS/TAC) after point feeding (repetition 4) was 0.2 ± 0.01 .

By comparing the experimental data from repetition 4 with the average values from the previous two months of biogas plant operation, it can be stated that the average buffer capacity within two months of normal plant operation was 0.23 ± 0.02 .

In all replications carried out, an increase in FOS/TAC values with a decrease in the pH-value in the digester was noted within one hour after point feeding. The highest recorded value of this ratio in all repetitions was 0.30, and the lowest was 0.19. Finally, the FOS/TAC value usually reached a value similar to the initial value before point feeding. In two replications, an increase of approximately 0.05 was recorded in relation to the initial value.

3.6 Discussion of point feeding results

It was found that the average obtained methane yield ($0.38 \pm 0.08 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oDM}$) was 10.5% lower than the average theoretical methane yield ($0.42 \pm 0.06 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oDM}$), but was comparable to the methane yields of sugar beet silage and sugar beet silage effluent obtained from storage experiments, and was similar to the methane yield of other substrates, such as maize silage with DM-content of about 20% ($0.35 \pm 0.03 \text{ Nm}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ oDM}$) (Oechsner et al., 2003). According to Mauky et al. (2017), the full-scale installation responded more slowly to changes in process conditions, so the response to feeding lasted longer. In contrast to this

statement, after point feeding with sugar beet silage effluent, the system's response was observed within a few minutes.

Times needed to get 15%, 25% and 50% of cumulated total gas production from point feeding with sugar beet silage effluent ($2:50 \pm 2:07$ h, $3:40 \pm 2:18$ h and $7:00 \pm 2:51$ h, respectively) were shorter than the literature data for the full-scale for sugar beet silage (4.5 h, 8 h and 20.5 h, respectively), and more closely related to the time obtained for this silage in the laboratory scale (2 h, 4 h and 13.5 h, respectively) (Mauky et al., 2017). It has been proven that within 30 hours, the whole amount of biogas will be produced from point feeding. A temporary increase in CO₂ content in the gas was caused by the hydrolysis process of the silage effluent (Mauky et al., 2017). The progress of the hydrolysis process was also confirmed by a decrease in the pH-value. The release of gaseous carbon dioxide occurred as a result of the degradation of carbonic acid. This caused the increase of biogas production (Terboven et al., 2015).

After point feeding, no significant changes in the composition of the produced biogas were noted, because the produced gas is mixed with the huge volume of the digester's gas space (Mauky et al., 2015). This was advantageous, because CHP units are set to some specific methane concentration in biogas and if the methane concentration deviates from this value, biogas will not be efficiently burned, and the exhaust gas values and energy will be reduced.

According to the literature, an acetic acid concentration above 2500 mg l⁻¹ can destabilize process biology (Mauky et al., 2017). The obtained average acetic acid concentrations in this study were much lower. The ratio of propionic acid to acetic acid in an anaerobic digestion system was a better indicator for disturbances caused by organic overload than changes in the composition of gas (ratio of methane to carbon dioxide) (Marchaim and Krause, 1993). Values of this ratio greater than 1.4 were critical for the anaerobic digestion system (Hill et al., 1987). In this study, the value of this ratio was only a half of the critical value.

According to Mauky et al. (2017), FOS/TAC values above 0.4 were limit values for a stable process operation. The FOS/TAC range obtained in the study was compatible with the literature values (Mauky et al., 2017).

Methane production, pH or the ratio of propionic acid to acetic acid cannot be used as a single reliable parameter indicating process imbalances in biogas plants (Nielsen et al., 2007). For this reason, the parameters commonly used to assess the stability of the biogas plant operation are summarized in this paper. However, no limit values were found in any case. Consequently, this study confirmed the claim that the anaerobic system can work stably even in conditions of high short-term organic load (Mauky et al., 2017; Mauky et al., 2016).

The results of the presented study confirmed the effectiveness of using sugar beet silage effluent for demand-driven biogas production. The presented point feeding did not affect the stability of the process. Differences in repetitions can be explained by the quite strong, but normal, fluctuations in gas production of praxis biogas plants, due to variation of raw materials (Nägele et al., 2012) and to daily temperature variation (Alvarez and Lidén, 2008). However, further research is necessary to check the maximum amount of silage effluent that can still be used for point feeding without achieving the critical process parameters. During this research nearly doubling of the gas flow rate was achieved.

4 CONCLUSION

The paper presented a new concept for the method of sugar beet storage, involving the collection of silage effluent produced during the ensiling process combined with its later use for demand-driven biogas production in a full-scale plant. The storage of the washed sugar beet chips in the Hohenheim pit silos is recommended, because silage effluent is produced in greater quantities, silage quality is improved and a fully automated process is possible.

Sugar beet silage effluent was added to a full-scale biogas plant for demand-oriented biogas production. There was an increase in gas production in a short time after point feeding, without endangering anaerobic system stability. The time required to achieve the maximum gas production rate was in the range of $1:42 \pm 0:47$ h. Sugar beet silage effluent is applicable for point feeding, but future research should explore this process for a longer period of use. It is also interesting to what extent the energy demand can be covered by point feeding without the need for additional gas storage. Also, the kinetics of gas formation as a result of point feeding should be researched in more detail in order to obtain a faster and narrower peak, in other words, shorten the time needed to produce all gas, thanks to which additional gas storage would not be needed. For better control of the gas production, the combination of point feeding with other gas production influencing factors, such as mixing, should also be tested. Future research should seek to achieve more controlled gas production, which means on the one hand increasing gas production within a short time, but also on the other hand quick deceleration.

Acknowledgments

This research was supported by the **Federal Ministry of Food and Agriculture (BMEL)** by the decision of the German Bundestag (grant number 22012213).

The authors would like to thank the project partner **Novatech GmbH** for their good cooperation.

The authors are grateful to **Annette Buschmann** (State Institute of Agricultural Engineering and Bioenergy, Germany) for analyzing numerous samples.

Furthermore, the authors express their thanks for all **scientific help to the staff of the Agricultural research stations Ihinger Hof and Unterer Lindenhof**, who aided with sugar beet silage preparation and experimental supervision. A special thanks to **Katharina Tietz** and **Marius Laux** for their great help during this research.

REFERENCES

- Ahmed, S. and M. Kazda. 2017. Characteristics of on-demand biogas production by using sugar beet silage. *Anaerobe*, 46, 114–121. doi:10.1016/j.anaerobe.2017.04.016
- Alvarez, R. and G.Lidén. 2008. The effect of temperature variation on biomethanation at high altitude. *Bioresour. Technol.*, 99, 7278–7284. doi:10.1016/j.biortech.2007.12.055
- Barchmann, T., E. Mauky, M. Dotzauer, M. Stur, S. Weinrich, H.F. Jacobi and M. Nelles. 2016. Expanding the flexibility of biogas plants – substrate management, schedule synthesis and economic assessment. *Landtechnik*, 71, 233–251. doi:10.1515/lt.2016.3146
- Buxton, D.R., R.E. Muck and J.H. Harrison. 2003. Silage science and technology. American Society of Agronomy, Inc., Crop Science of America, Inc., Soil Science Society of America, Inc., Madison, Wisconsin.
- Chen, Y., B. Rößler, S. Zielonka, A. Lemmer, A.-M. Wonneberger and T. Jungbluth. 2014. The pressure effects on two-phase anaerobic digestion. *Appl. Energy*, 116, 409–415. doi:10.1016/j.apenergy.2013.11.012
- Dirks, S., D. Schaiper, W. Büscher and P.S. Lammers. 2017. Conservation of sugar beet for substrate supply of biogas plants – Procedure of ensiling and losses in 12 varieties. *Landtechnik*, 72, 61–75. doi:10.1515/lt.2017.3154
- Elferink, S.J.W.H.O., J. Krooneman, J. C. Gottschal, S.F. Spoelstra, F. Faber and F. Driehuis. 2001. Anaerobic Conversion of Lactic Acid to Acetic Acid and 1,2-Propanediol by *Lactobacillus buchneri*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 67, 125–132. doi:10.1128/AEM.67.1.125

- European Environment Agency, 2017. Renewable energy in Europe - 2017 Update: Recent growth and knock-on effects. Available at <https://www.ipu.msu.edu/wp-content/uploads/2018/01/EEA-Renewable-Energy-in-Europe-2017.pdf>. Accessed 09 February 2018. doi:10.2800/313983
- Federal Ministry for Economic Affairs and Energy, 2018. Development of Renewable Energy Sources in Germany 2017 Charts and figures based on statistical data from the Working Group on Renewable Energy-Statistics (AGEE-Stat), as at December 2017. Available at <https://www.erneuerbare-energien.de/EE/Redaktion/DE/Downloads/development-of-renewable-energy-sources-in-germany-2017.pdf>. Accessed 25 May 2018
- Hahn, H., B. Krautkremer, K. Hartmann and M. Wachendorf. 2014. Review of concepts for a demand-driven biogas supply for flexible power generation. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 29, 383–393. doi:10.1016/j.rser.2013.08.085
- Hartmann, S. and H. Döhler. 2011. The economics of sugar beets in biogas production. *Landtechnik*, 66, 250–253.
- Helffrich, D. and H. Oechsner. 2003. The Hohenheim Biogas Yield Test Comparison of Different Laboratory Techniques for the Digestion of Biomass. *Landtechnik*, 3, 148–149.
- Herrmann, C., M. Heiermann and C. Idler. 2011. Effects of ensiling, silage additives and storage period on methane formation of biogas crops. *Bioresour. Technol.*, 102, 5153–61. doi:10.1016/j.biortech.2011.01.012
- Herrmann, C., Heiermann, M., Idler, C., Prochnow, A., 2012. Particle Size Reduction during Harvesting of Crop Feedstock for Biogas Production I: Effects on Ensiling Process and Methane Yields. *Bioenerg. Res.*, 5, 926–936. doi:10.1007/s12155-012-9206-2
- Hill, D.T., S.A. Cobb and J.P. Bolte. 1987. Using Volatile Fatty Acid Relationships to Predict Anaerobic Digester Failure. *Am. Soc. Agric. Eng.*, 30, 496–501.
- Hinrichs-Rahlwes, R.. 2013. Renewable energy : Paving the way towards sustainable energy security Lessons learnt from Germany. *Renew. Energy*, 49, 10–14. doi:10.1016/j.renene.2012.01.076
- Jones, D.I.H. and R. Jones. 1995. The effect of crop characteristics and ensiling methodology on grass silage effluent production. *J. agric. Engng Res.*, 60, 73–81.
- Krakat, N., S. Schmidt and P. Scherer. 2010. Mesophilic fermentation of renewable biomass: does hydraulic retention time regulate methanogen diversity? *Appl. Environ. Microbiol.*, 76, 6322–6. doi:10.1128/AEM.00927-10
- Kreuger, E., I.A. Nges and L. Björnsson. 2011. Ensiling of crops for biogas production: effects on methane yield and total solids determination. *Biotechnol. Biofuels*, 4, 1–8. doi:10.1186/1754-6834-4-44
- Krümpel, J., F. Schäufele, J. Schneider, T. Jungbluth, S. Zielonka and A. Lemmer. 2016. Kinetics of biogas production in Anaerobic Filters. *Bioresour. Technol.*, 200, 230–234. doi:10.1016/j.biortech.2015.10.030
- Kumanowska, E., M. Uruñuela Saldaña, S. Zielonka and H. Oechsner. 2017. Two-stage anaerobic digestion of sugar beet silage : The effect of the pH-value on process parameters and process efficiency. *Bioresour. Technol.*, 245, 876–883. doi:10.1016/j.biortech.2017.09.011
- Laperrière, W., B. Barry, M. Torrijos, B. Pechiné, N. Bernet and J.P. Steyer. 2017. Optimal conditions for flexible methane production in a demand-based operation of biogas plants. *Bioresour. Technol.*, 245, 698–705. doi:10.1016/j.biortech.2017.09.013
- Lemmer, A., H.J. Nägele, and J. Sondermann. 2013. How Efficient are Agitators in Biogas Digesters? Determination of the Efficiency of Submersible Motor Mixers and Incline Agitators by Measuring Nutrient Distribution in Full-Scale Agricultural Biogas Digesters. *Energies*, 6, 6255–6273. doi:10.3390/en6126255

- Lindner, J., S. Zielonka, H. Oechsner and A. Lemmer. 2016. Is the continuous two-stage anaerobic digestion process well suited for all substrates? *Bioresour. Technol.*, 200, 470–476. doi:10.1016/j.biortech.2015.10.052
- Lindner, J., S. Zielonka, H. Oechsner and A. Lemmer. 2015. Effect of different pH-values on process parameters in two-phase anaerobic digestion of high-solid substrates. *Environ. Technol.*, 36, 198–207. doi:10.1080/09593330.2014.941944
- Marchaim, U. and C. Krause. 1993. Propionic to acetic acid ratios in overloaded anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.*, 43, 195–203.
- Mauky, E., H.F. Jacobi, J. Liebetrau and M. Nelles. 2015. Flexible biogas production for demand-driven energy supply - Feeding strategies and types of substrates. *Bioresour. Technol.*, 178, 262–269. doi:10.1016/j.biortech.2014.08.123
- Mauky, E., S. Weinrich, H.-F. Jaccobi, H.-J. Nägele, J. Liebetrau and M. Nelles. 2017. Demand-driven biogas production by flexible feeding in full-scale - Process stability and flexibility potentials. *Anaerobe*, 46, 86–95. doi:10.1016/j.anaerobe.2017.03.010
- Mauky, E., S. Weinrich, H.J. Nägele, H.F. Jacobi, J. Liebetrau and M. Nelles. 2016. Model Predictive Control for Demand-Driven Biogas Production in Full Scale. *Chem. Eng. Technol.*, 39, 652–664. doi:10.1002/ceat.201500412
- Mittweg, G., H. Oechsner, V. Hahn, L. Andreas and A. Reinhardt-hanisch. 2012. Repeatability of a laboratory batch method to determine the specific biogas and methane yields. *Eng. Life Sci.*, 12, 270–278. doi:10.1002/elsc.201100181
- Mönch-Tegeder, M., A. Lemmer, J. Hinrichs and H. Oechsner. 2015. Development of an in-line process viscometer for the full-scale biogas process. *Bioresour. Technol.*, 178, 278–284. doi:10.1016/j.biortech.2014.08.041
- Nägele, H.J., A. Lemmer, H. Oechsner and T. Jungbluth. 2012. Electric Energy Consumption of the Full Scale Research Biogas Plant “Unterer Lindenhof”: Results of Longterm and Full Detail Measurements. *Energies*, 5, 5198–5214. doi:10.3390/en5125198
- Nägele, H., M. Mönch-Tegeder, N.L. Haag and H. Oechsner. 2014. Effect of substrate pretreatment on particle size distribution in a full-scale research biogas plant. *Bioresour. Technol.*, 172, 396–402. doi:10.1016/j.biortech.2014.09.037
- Nielsen, H.B., H. Uellendahl and B.K. Ahring. 2007. Regulation and optimization of the biogas process: Propionate as a key parameter. *Biomass and Bioenergy*, 31, 820–830. doi:10.1016/j.biombioe.2007.04.004
- Oechsner, H., A. Lemmer and C. Neuberg. 2003. Crops as a Digestion Substrate in Biogas Plants. *Landtechnik*, 2, 146–147.
- Shea, R.O., D. Wall and J.D. Murphy. 2016. Modelling a demand driven biogas system for production of electricity at peak demand and for production of biomethane at other times. *Bioresour. Technol.*, 216, 238–249. doi:10.1016/j.biortech.2016.05.050
- Starke, P. and C.M. Hofmann. 2014. Yield parameters of Beta beets as a basis to estimate the biogas yield. *Sugar Ind.*, 139, 169–176.
- Szarka, N., F. Scholwin, M. Trommler, H.F. Jacobi, M. Eichhorn, A. Ortwein and D. Thrän. 2013. A novel role for bioenergy : A flexible , demand-oriented power supply. *Energy*, 61, 18–26. doi:10.1016/j.energy.2012.12.053
- Terboven, C., P. Ramm and C. Herrmann. 2015. Demand-driven biogas production from sugar beet silage in a novel fixed bed disc reactor under mesophilic and thermophilic conditions. *Bioresour. Technol.*, 241, 582–592. doi:10.1016/j.biortech.2017.05.150
- VDI - Society Energy and Environment, 2006. VDI 4630: Fermentation of organic materials characterisation of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests.
- VDLUFA (Association of German Agricultural Analytic and Research Institutes), 2007. Method book III - The chemical Analysis of Feedstuffs, Third ed., Darmstadt.

- Wagner, A., H. Auerbach, C. Herbes and F. Weißbach. 2011. Preservation of sugar beets for biogas production, in: Progrees in: *Biogas Stuttgart-Hohenheim 2011*.
- Weinrich, S. and M. Nelles. 2015. Critical comparison of different model structures for the applied simulation of the anaerobic digestion of agricultural energy crops. *Bioresour. Technol.*, 178, 306–312. doi:10.1016/j.biortech.2014.10.138
- Weißbach, F., A. Wagner, M. Scholtissek, H. Auerbach and C. Herbes. 2011. Conservation losses in the course of ensiling sugar beet for biogas production. *Landtechnik*, 66, 254–258.

4 Two-stage anaerobic digestion of sugar beet silage: The effect of the pH-Value on process parameters and process efficiency

Elżbieta Kumanowska^{*1}, Mariana Uruñuela Saldaña², Simon Zielonka¹, Hans Oechsner¹

1. University of Hohenheim, State Institute of Agricultural Engineering and Bioenergy, Garbenstraße 9, Stuttgart 70599, Germany
2. University of Stuttgart, Institute of Sanitary Engineering, Water Quality and Solid Waste Management, Bandtäle 2, Stuttgart 70569

Bioresource Technology 2017, 245, 876-883

DOI: 10.1016/j.biortech.2017.09.011

Veröffentlichung abrufbar unter:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852417315523?via%3Dihub>

Abstract

The study investigated the influence of the target pH-values 4.5, 5, 5.5 and 6 in the acidification reactor on process parameters, such as substrate-specific methane yield and the intermediates, in the two-stage anaerobic digestion of sugar beet silage. The total specific methane yield ($\text{Nl kg}^{-1} \text{COD d}^{-1}$) increased with an increase in the pH (pH 4.5: 140.58 ± 70.08 , pH 5: 181.21 ± 55.71 , pH 5.5: 218.32 ± 51.01 , pH 6: 256.47 ± 28.78). The pH value also had an effect on the dominant intermediate in hydrolysate. At the pH-value of 4.5, almost no acidification and microbial activity was observed. At pH 5 and 5.5, butyric acid production dominated, guided by H_2 production. At pH 6 acetic acid was the main product. The absence of H_2 and the highest SMY makes it favorable under practical aspects

Keywords: anaerobic digestion; two-stage; biogas; sugar beet; pH

Highlights:

- Effect of acidification pH on two-stage AD of sugar beet silage was investigated.
- Instead of a buffer, effluent refeeding was used for pH control.
- The highest specific methane yield was achieved at pH 6.



Two-stage anaerobic digestion of sugar beet silage: The effect of the pH-value on process parameters and process efficiency

Elzbieta Kumanowska^{a,*}, Mariana Uruñuela Saldaña^b, Simon Zielonka^a, Hans Oechsner^a

^a University of Hohenheim, State Institute of Agricultural Engineering and Bioenergy, Garbenstraße 9, Stuttgart 70599, Germany

^b University of Stuttgart, Institute of Sanitary Engineering, Water Quality and Solid Waste Management, Bandtke 2, Stuttgart 70569, Germany

ARTICLE INFO

Keywords:

Anaerobic digestion
Two-stage
Biogas
Sugar beet
pH

ABSTRACT

The study investigated the influence of the target pH-values 4.5, 5, 5.5 and 6 in the acidification reactor on process parameters, such as substrate-specific methane yield and the intermediates, in the two-stage anaerobic digestion of sugar beet silage. The total specific methane yield ($\text{Nl kg}^{-1} \text{COD d}^{-1}$) increased with an increase in the pH (pH 4.5: 140.58 ± 70.08 , pH 5: 181.21 ± 55.71 , pH 5.5: 218.32 ± 51.01 , pH 6: 256.47 ± 28.78). The pH-value also had an effect on the dominant intermediate in hydrolysate. At the pH-value of 4.5, almost no acidification and microbial activity was observed. At pH 5 and 5.5, butyric acid production dominated, guided by H_2 production. At pH 6 acetic acid was the main product. The absence of H_2 and the highest SMY makes it favorable under practical aspects.

1. Introduction

Due to the finite nature of fossil fuels and their negative environmental effects, the EU's Renewable energy directive sets to achieve the 20% final energy consumption from renewable sources by 2020 (European Environmental Agency, 2016). Anaerobic digestion makes an important contribution to the realization of this objective. However, the production of biogas from renewable raw materials in Europe is mostly based on corn silage, which can lead to one-sided crop rotation. For ecological reasons, economically equivalent substrates are wanted for biogas production.

The sugar beet is an economic alternative to maize in terms of the methane hectare yield (Starke and Hofmann, 2014). Other advantages are plant-growing aspects, such as the loosening of narrow maize fruit sequences, the high pre-crop value, the reduction of yield fluctuations and the good utilization of nutrients (Sekiguchi et al., 2001). The later harvesting time also helps to break work peaks.

Sugar beet silage (SBS) is very readily hydrolysable because of its low pH-value, high sugar content and low proportion of structurants. Therefore sugar beet can be quickly and almost completely converted into biogas (Sauthoff et al., 2016). Furthermore, sugar beets are an easier substrate to degrade compared to grass because of their lower fiber content: 17%, whereas for grass – 29% (Lehtomäki and Björnsson, 2006). Sugar beet can provide higher specific methane yield, comparable with maize (Lindner et al., 2016). On the basis of economic comparison, it was found that the profits from sugar beet cultivation for

energy purposes could far exceed the gains from its traditional use as a substrate for sugar production (Przybył et al., 2011).

The research of the single stage biogas production from SBS, due to the high content of sucrose in sugar beet and high amount of pectin in its cell wall, problems arise with the process stability and process control due to the rapid and intensive acid formation as well as to intensive foam formation (Moeller et al., 2015). The known problem of foaming at a high loading rate is less frequent in two-stage systems with the anaerobic digestion of sugar beet pressed pulp (Stoyanova et al., 2014). The literature shows a clear advantage of the separation of hydrolysis and acidogenesis from methanogenesis for different substrates (Bouallagui, 2004; Dinopoulou et al., 1988; Guerrero et al., 1999; Kim et al., 2003). However, Parawira et al. (2008) reported that in the research of sugar beet pulp anaerobic digestion conducted by Weiland, there was no significant difference in the process efficiency between one- and two-stage systems and because of its simplicity, a one-stage system is preferred. Further conclusions from the comparison of both systems are presented by Hutnan et al. (2000). Investigations conducted on substrates other than SBS proved that, although the efficiency and the methane yield were slightly higher in the two-stage process through the better process control in a two-stage system (Demirel and Yenigun, 2004; Guerrero et al., 1999), the use of special high-performance methane reactors ensures rapid degradation with higher loading rate (Lettinga et al., 1999). For this reason, smaller reactor volumes are needed to convert the same amount of substrate. During a two-stage anaerobic digestion, gas with a methane content of up to 80% can be

* Corresponding author.

E-mail address: elzbieta.kumanowska@uni-hohenheim.de (E. Kumanowska).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.011>

Received 7 July 2017; Received in revised form 1 September 2017; Accepted 2 September 2017

Available online 06 September 2017

0960-8524/ © 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Two-stage anaerobic digestion of sugar beet silage: The effect of the pH-Value on process parameters and process efficiency

E. Kumanowska et al.

Bioresour. Technol. 245 (2017) 876–883

generated. This facilitates the purification of the gas to be fed into the natural gas network (Marin Perez and Weber, 2013).

Lindner et al. (2016) research proves that two-stage systems seem to be recommendable for the digestion of substrates with high sugar content. The degree of degradation of a lignocellulose rich substrate (hay/straw 22.5%) in a two-stage system is much lower than that of substrates with high sugar content, e.g. sugar beet (94.5%). The SBS has been evaluated as a relatively nutrient-poor substrate. External feeding of buffer substances and nutrients ensured a safe and stable process. The performance of the biogas digester can be improved by the application of the substrate with a high phosphate content (Demirel et al., 2008). The addition of potassium hydrogen carbonate was recommended to provide sufficient buffering capacity to maintain the stable pH-value (Demirel and Scherer, 2008). This is not suitable, however, for practical application. According to Lindner et al. (2016), the stable anaerobic digestion process of SBS can be achieved without using a buffer, but further research is still needed.

For efficient biogas production, it is also important to ensure adequate environmental and process conditions. The rate of methane production is about twice as fast if the temperature of the process is thermophilic for anaerobic digestion of whole sugar beet (Chavez et al., 2012) as well as for sugar beet pressed pulp (Stoyanova et al., 2014). According to Hutnan et al. (2000), the optimal pH-value in the first stage of the two-stage anaerobic digestion of dry sugar beet pulp is between 4 and 4.5, with pH being adjusted by NaHCO_3 . However, there are many studies in which the pH-value is measured, but not adjusted by a buffer (Demirel et al., 2008; Parawira et al., 2008; Stoyanova et al., 2014).

In the literature, there is no specific data on the optimal pH in the acidification reactor during two-stage anaerobic digestion of SBS. Also, sugar beets are used in various forms and stored differently, which makes it difficult to directly compare the results. SBS is recommended due to its all-year availability.

The background of this study is the development of a two-stage AD process for biomethane production in praxis scale based on the substrate SBS because of its advantages mentioned above. Therefore, detailed knowledge of the influence of the most important parameters on the process is necessary. The experimental set up and the interpreted results takes into account practical aspects.

This paper demonstrates the results of the study on how the pH-value in the acidification reactor influences the performance and the efficiency of the two-stage anaerobic digestion of SBS, without using a buffer and with the pH-value in the acidification reactor being regulated by the exchange of liquid between the acidification reactor and anaerobic filters.

2. Methods

2.1. Laboratory two-stage plant

The research presented in this paper was carried out in the biogas laboratory of the State Institute of Agricultural Engineering and Bioenergy at the University of Hohenheim, Stuttgart. For this investigation, 2 two-stage laboratory installations, each consisting of one continuous horizontal acidification stirred tank reactor (AR) (working volume of 100 l) and two anaerobic filters (AFs) with a total working volume of 80 l, connected in series, were used. The exact description of these two-stage plants can be found in Lindner et al. (2015).

The produced gas was accumulated in gas bags (Tesseraux Spezialverpackungen GmbH Birstadt, Germany) and analyzed, with the frequency depending on the gas production. The quality of the formed gas was measured by a gas analyzer (SICK MAIHACK S710, SICK Vertriebs-GmbH, Düsseldorf, Germany) and the quantity – by a drum gas meter (TG 20/5, Dr.-Ing. RITTER Apparatebau GmbH & Co. KG, Bochum, Germany) equipped with an electronic impulse device with a solution of 0.04 l/impulse. The gas volume was always corrected to

standard conditions (1013 hPa, 273.15 K). The gas analyzer used was calibrated every month and cross checked with the micro-GC Inficon 3000 I-GC with two columns.

2.2. Substrate

Two sources of SBS were used for the experiments. The first one came from the agricultural research station “Heidfeldhof” located next to the University of Hohenheim, Stuttgart, in the south-west Germany. All sugar beets before ensiling in 60 l plastic barrels were cleaned manually and then shredded with a manual beet chopper.

The second silage used was from the agricultural research station Ihinger Hof (near Renningen, 50 km south west of Stuttgart). Directly after the harvest, the sugar beets were stored for about three months in a pile on a concrete floor at the Ihinger Hof. This time washing and shredding beets was performed with the help of a “Gazelle” type beet-washer from the Günter Schmieling GmbH Company (Melle, Germany). In order to describe the properties of the SBS, “Weender van Soest”, dry matter/organic dry matter and chemical oxygen demand and pH analysis were conducted.

SBS from the 2014 harvest (Heidfeldhof) was used for experimental phases with the target pH of 5 and 5.5 and SBS from the 2015 harvest (Ihinger Hof) – for the phases with the target pH of 4.5 and 6. No high differences between used SBS were found in the COD-content ($266.75 \pm 5.3 \text{ g l}^{-1}$ and $277.38 \pm 7.95 \text{ g l}^{-1}$). Silages were comparable, relating to estimated theoretical biogas ($755.28 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oDM}$ and $755.84 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oDM}$) and methane yield ($394.32 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oDM}$ and $395.41 \text{ NI kg}^{-1} \text{ oDM}$) according to Weißbach (2009). Comparing the most important factors, the COD and SMY, both silages are quite similar, so that the use of two silages should not have a high impact on the results of the pH comparison. The fact that two silages were used was taken into account in the statistical model for the evaluation of the experiments. Parameters of both SBS are presented in Table 1.

2.3. Experimental procedure

The experiments were conducted for four different target pH-values in the AR: 4.5, 5, 5.5 and 6. For each variant, the AR was restarted again to ensure similar starting conditions and to reduce the influence of the previous variant. For this purpose, the AR was filled with the mixture of 80 kg water, 20 kg separated liquid slurry from the “Unterer Lindenhof”

Table 1

The results of the “Weender van Soest” analyses, concentration of VFA, sugars and alcohols and the estimated theoretical biogas and methane yields in the SBS.

Parameter	Sugar beet 2014	Sugar beet 2015	Unit
DM	13.32 ± 1.79	16.4 ± 4.36	g
oDM	12.38 ± 0.75	10.59 ± 4.18	g
pH	3.52 ± 0.01	3.57 ± 0.11	–
COD solid	266.75 ± 5.30	277.38 ± 7.95	g l^{-1}
COD leachate	209.31 ± 6.80	220.51 ± 4.90	g l^{-1}
XA	0.69 ± 0.01	0.60 ± 0.06	% FM
XP	0.65 ± 0.14	1.45 ± 0.34	% FM
XL	< 0.60	< 0.60	% FM
XF	0.97 ± 0.17	1.22 ± 0.04	% FM
NDF	2.59 ± 0.43	3.50 ± 0.12	% FM
Acetic acid	14.00 ± 1.37	6.49 ± 0.45	$\text{g kg}^{-1} \text{ FM}$
Propionic acid	0.00	0.00	$\text{g kg}^{-1} \text{ FM}$
Lactic acid	10.32 ± 1.44	10.13 ± 1.58	$\text{g kg}^{-1} \text{ FM}$
Sucrose	0.00	0.00	$\text{g kg}^{-1} \text{ FM}$
Glucose	0.00	5.39 ± 3.65	$\text{g kg}^{-1} \text{ FM}$
Fructose	0.00	3.42 ± 0.69	$\text{g kg}^{-1} \text{ FM}$
Ethanol	53.51 ± 3.50	55.08 ± 7.46	$\text{g kg}^{-1} \text{ FM}$
Mannitol	19.01 ± 1.06	20.95 ± 8.95	$\text{g kg}^{-1} \text{ FM}$
Theoretical biogas yield*	755.28	755.84	$\text{NI kg}^{-1} \text{ oDM}$
Theoretical methane yield*	394.32	395.41	$\text{NI kg}^{-1} \text{ oDM}$

* Estimated according to Weißbach (2009).

Two-stage anaerobic digestion of sugar beet silage: The effect of the pH-Value on process parameters and process efficiency

E. Kumanowska et al.

Bioresour. Technol. 245 (2017) 876–883

praxis scale research biogas plant of the University of Hohenheim, 0.14 kg lactic acid, 0.19 kg acetic acid, 3.6 kg SBS and 1 kg digestate from the previous run. The content of the AFs was not changed after a variant because the biofilm should not be disturbed. In the initial phase of each run, an analysis of trace elements concentration in the AFs was conducted. The results were compared with optimal trace elements concentrations specified by Vintiloiu et al. (2013). The obtained trace elements concentrations for both laboratory plants were in the range of the optimal values.

Each experimental phase was preceded by a startup phase of at least 15 days. The startup phase was initiated when the AR reached the target pH-value. The experimental phase was started when the standard deviations of the measured pH-value were less than 0.1. Each phase was completed after 21 analyzable days.

The plant was fed every 24 h with 3.6 kg of fresh matter of SBS. Every day, before each feeding procedure, a specific amount of solid digestate from the AR, which was determined on the basis of the rate of COD-degradation in the entire plant, was removed. Then the liquids were separated from the solids and returned to the AR.

To maintain the desired pH-value in the AR, 1 l (at the pH of 4.5: 0.5 l) of the hydrolysate was pumped every half an hour from the AR to the first AF, if the measured pH was lower than the target pH-value. Consequently, the same amount of effluent flowed back from the second AF to AR. To control the exchange volume, a flow meter was used (S3, type Promag 53P, Endress + Hauser Messtechnik GmbH + Co. KG, Stuttgart, Germany). The average organic loading rate was $9.8 \pm 0.3 \text{ kg COD m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ based on the working volume of the AR. The AR had an operating temperature of 60°C , the AF – $37.85 \pm 1.1^\circ\text{C}$.

In this system, the online recording of the process parameters such as pH-value, temperature, gas volume and gas quality was conducted. The exchange volumes between the AR and the AF, as well as the feeding amount, were also recorded in the database.

Liquid samples of the hydrolysate and of the effluent were taken three times a week and analyzed regarding the following parameters: VFA, COD, alcohols, sugars.

2.4. Laboratory analysis

2.4.1. Dry matter (DM)/organic dry matter (oDM)

The DM/oDM-contents of SBS were determined by drying (pre-drying at 60°C for 48 h, final drying at 105°C for 3 h) and ashing (550°C for 8 h). The content of every substance to specify in the substrates was analyzed before and after drying for the correction of the DM-content. From the difference in the content of these components, the volatility coefficient was determined. These analyses were repeated for each used silage.

2.4.2. Chemical oxygen demand (COD)

The COD-concentration in the hydrolysate and in the AFs effluent was detected using the cuvette test from Hach Lange (Hach Lange Type LCK 014) with a high temperature thermostat (Hach Lange Type HT200S) and a sensor array photometer (Hach Lange Type LASA 20).

To determine the COD in solids, the suspension method was used, which is described in the Annex C of DIN 15936 (DIN 15936, 2012). The samples were first finely comminuted by Thermomix (TM5, Vorwerk). Subsequently, 200 mg of the comminuted material was suspended with 200 ml of 0.22 N hydrochloric acid and then was homogenized with aid of an Ultraturrax T25 (Janke Kunkel, IKA Labortechnik company). As a result, the inorganic sample constituents were decomposed and expelled. The produced suspension could then be analyzed by catalytic high-temperature oxidation, similarly to a liquid sample with the TOC (Total Organic Carbon)/TN_b (Total Nitrogen) analyzer (multi N/C 2100S).

2.4.3. Intermediates

The content of acetic, propionic, butyric, valeric and caproic acid was determined with a gas chromatograph (GC, CP3800 type with the flame ionization detector, WCOT Fused Silica capillary column, Agilent Technologies Germany GmbH, Böblingen, Germany).

For the analysis of the volatile fatty acids in solids, about 10 g of the sample material was mixed with 100 ml of distilled water and shaken for 1 h on the sample shaker (Bühler Germany). The resulting suspension (depending on the expected fatty acid content in the samples of 2, 4, 8 ml) was acidified with 1 ml of about 17% orthophosphoric acid, then mixed with 1 ml of *n*-methyl-valeric acid (internal standard) and, if necessary, filled to 10 ml with distilled water.

Lactic acid and ethanol were detected with a high-pressure liquid chromatography (HPLC type with RI-detector, BioRadAminex HPX-87 H HPLC column, HPX-87 H BioRad-precolum, BISCHOFF Analysentechnik und – geräte GmbH, Leonberg, Germany). These analytical methods are described by Lindner et al. (2015).

For the HPLC analyses of solids, approximately 10 g of sample material was mixed with 100 ml of double-distilled water and shaken for 1 h on the sample shaker. The resulting suspension (depending on the expected content of sugar, alcohols and fatty acids in the samples of 2, 4, 8 ml) was acidified with 1 ml of 0.2 N sulfuric acid and, if necessary, the solution was filled to 10 ml with double-distilled water.

The determination of sucrose, glucose, fructose and mannitol contents was carried out with the HPLC-Ca method (HPLC type with RI-detector and Hyperchrome HPLC Column Repro Gel Approx, BISCHOFF Analysentechnik und – geräte GmbH, Leonberg, Germany). In order to determine the sugar and mannitol contents of the solid samples, they first had to undergo the “non-retentive solid-phase extraction”. In this way, the acids (and other interfering components) contained in the samples were filtered or retained from the sample material and the solid phase of the sorbent was used as a “filter” for the sample. However, first, a total acid determination as described above must be carried out by GC and HPLC (Aminex method) in order to conduct the theoretical calculation for the capacity of the anion exchanger.

In accordance with the European regulations for the Weender feed analysis (Commission regulation (EC), 2009), the crude ash (XA), crude protein (XP), crude fat (XI) and crude fiber (XF) analyses were carried out.

2.5. Calculations

The equivalent of the acetic acid (HAC) was determined, according to Stockl and Oechsner (2012), as a summing of all VFAs, factoring in the difference in molecular weights.

The recirculation time RT_{AR} (time needed to recirculate the volume of the AR over AFs) was estimated as the ratio of the working volume AR (100 l) to the exchange volume:

$$RT_{AR} = \frac{100}{\bar{v}} \quad (1)$$

$\bar{v}$: exchange volume (l).

The hydraulic retention time (HRT) is the residence time of the added fresh substrate in the digester:

$$HRT = \frac{V}{\dot{m}} \quad (2)$$

$\dot{m}$: daily added fresh substrate (l d^{-1}), V : working volume of the digester (l).

Organic loading rate (OLR) in the AR and in the AFs was determined on the basis of the COD-concentration, respectively, of the substrate and the hydrolysate. A determination of the oDM-content in the SBS and in the hydrolysate was inaccurate because of losses of volatile substances through drying. In case of SBS, the oDM-content can consist of up to half of volatile fermentation products (Weißbach and Strubelt, 2008).

The substrate-specific biogas (SBY) (Eq. (3)) and substrate-specific

Two-stage anaerobic digestion of sugar beet silage: The effect of the pH-Value on process parameters and process efficiency

E. Kumanowska et al.

Bioresour Technol 245 (2017) 876–883

methane yield (SMY) (Eq. (4)) of the AR and of the complete system were calculated based on the COD-content:

$$SBY = \frac{V_{Gas}}{m_{substrate} \cdot COD_{substrate}} \quad (3)$$

$$SMY = \frac{V_{Gas} \cdot x_{CH_4}}{m_{substrate} \cdot COD_{substrate}} \quad (4)$$

V_{Gas} : normal gas volume (NL),
 x_{CH_4} : methane concentration in gas,
 $m_{substrate}$: mass of the added substrate (kg),
 $COD_{substrate}$: the COD-content in the substrate ($g\ l^{-1}$).

The COD-degree of degradation ($\eta_{COD\ AR}$) in AR was calculated (Eq. (5)) as the ratio of the daily produced COD-mass from the biogas to the COD-feeding. The substrate density ($\rho_{substrate}$) was used to convert COD-feeding mass to liters:

$$\eta_{COD\ AR} = \frac{m_{COD\ biogas}}{m_{substrate} \cdot \rho_{substrate}^{-1} \cdot COD_{substrate}} \cdot 100\% \quad (5)$$

$m_{COD\ biogas}$: COD-mass of the biogas ($kg\ COD\ CH_4 + H_2$),
 $\rho_{substrate}$: the substrate density ($kg\ l^{-1}$).

In order to determine the COD-mass from the biogas, it is assumed that the dry biogas behaves as an ideal gas and consists mainly of carbon dioxide, methane and hydrogen. Thus, the COD-mass of the biogas equals the COD-mass of methane and the COD-mass of hydrogen. The COD of the carbon dioxide is zero because CO_2 cannot be further oxidized (De Lemos Chernicharo, 2007). Since the oxidation of CH_4 requires 2 mol of O_2 and the oxidation of 2 H_2 requires 1 mol of O_2 and taking into account the molar weight of O_2 ($32\ g\ mol^{-1}$), the molar mass of an ideal gas ($22.414\ l\ mol^{-1}$), the molecular weight of CH_4 ($16.04\ g\ mol^{-1}$) and the molecular weight of H_2 ($2.02\ g\ mol^{-1}$), 1 l of CH_4 corresponds to a COD of 2.86 g and 1 l of H_2 corresponds to a COD of 0.714 g. The $m_{COD\ biogas}$ can be calculated according to Eq. (6).

$$m_{COD\ biogas} = (V_{CH_4} \cdot 2.86) + (V_{H_2} \cdot 0.714) \quad (6)$$

The COD-degree of degradation ($\eta_{COD\ AF}$) in AFs was calculated (Eq. (7)) as the ratio of the daily produced volume of methane, presented as a product of the biogas volume (V_{Gas}) with methane concentration in

biogas (x_{CH_4}), to the COD-feeding. In this formula, 1 g of degraded COD corresponds to about 320 ml of methane produced (VDI-Society Energy and Environment, 2006).

$$\eta_{COD\ AF} = \frac{V_{Gas} \cdot x_{CH_4}}{320 \cdot m \cdot COD_{substrate}} \cdot 100\% \quad (7)$$

The statistical analyses of the data were performed using the statistical software R studio (version 3.2.3). The variance analysis was used to test the influence of one or more independent features on one or more dependent characteristics. For this purpose, the Statistical Procedures for Agricultural Research (R package ‘agricolae’ version 1.2-4) were used. To determine whether there were significant differences, the nonparametric Kruskal-Wallis test was used. As a post hoc test, the Tukey test was then applied.

3. Results and discussion

3.1. Influence of different target pH-values in the AR on the measured pH-values in the AR and the AFs.

At the target pH of 4.5 in the AR, the measured average value of pH was 4.52 ± 0.05 . The largest coefficient of variations 1.12% was found. The average pH-value in the AFs was 7.18 ± 0.19 .

At pH 5 and 5.5, the measured average values were 5.01 ± 0.01 and 5.5 ± 0.02 , respectively. In this pH range in the AR, the lowest differences between the target pH and the measured pH in the AR were observed. The coefficients of deviation at the pH of 5 and 5.5 were 0.2% and 0.3%, respectively. The average pH-value in the AFs for this pH values reached 7.26 ± 0.02 and 7.21 ± 0.05 , respectively.

At the target pH of 6 in the AR, the greatest differences in the behavior of two replications were observed. At the plant 2, the pH increased from 6 up to 7 during the experimental phase. Due to this, the evaluation of this phase was based only on the data of the laboratory biogas plant 1. The measured average pH was 5.96 ± 0.05 . The greatest differences between target and measured pH were found. The coefficient of variations at this target pH equaled to 0.84%. The pH-value in the AFs has increased to the average value of 7.92 ± 0.04 . Fig. 1 shows the distribution of measured pH-values in the AR and in the AFs depending on the target pH-value in the AR.

The daily addition of fresh SBS to the AR led to lowering of the measured pH there due to an increase in acid formation. The higher the target pH, the higher the difference between the target and the

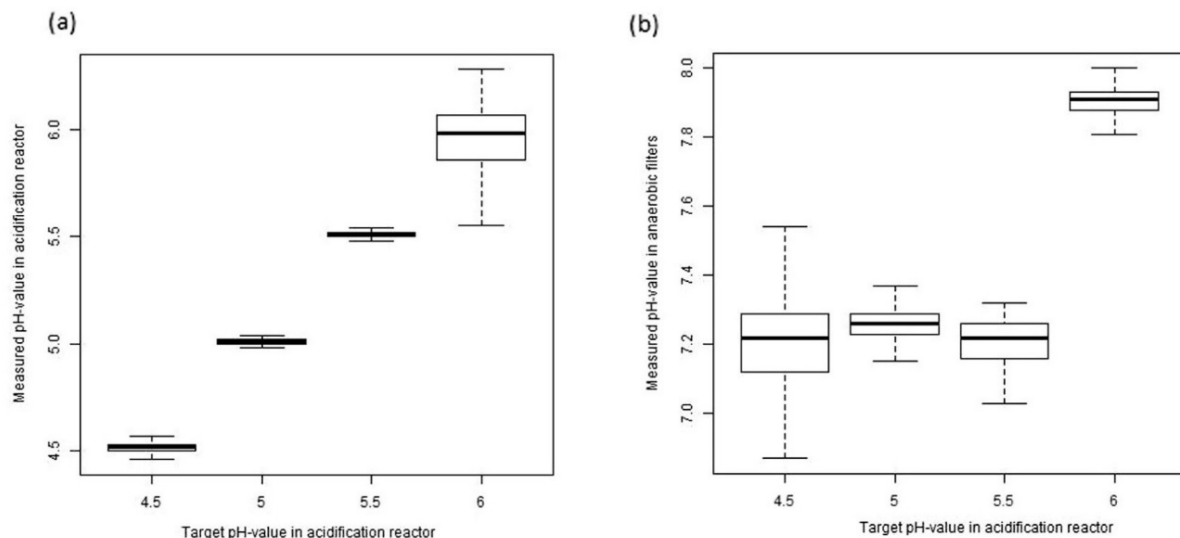


Fig. 1. Distribution of the measured pH-values in the AR (a) and in AFs (b) at different target pH-values in the AR.

Two-stage anaerobic digestion of sugar beet silage: The effect of the pH-Value on process parameters and process efficiency

E. Kumanowska et al.

Bioresour. Technol. 245 (2017) 876–883

Table 2

Effect of different target pH-values in the AR on the substrate-specific biogas and methane yield, and on COD-degradation degree in the AR, AFs and in the complete system.

	pH 4.5	pH 5.0	pH 5.5	pH 6.0
SBY (Nl kg ⁻¹ COD d ⁻¹)				
AR	8.91 ± 3.34 ^c	100.46 ± 25.80 ^b	107.91 ± 23.80 ^b	209.87 ± 24.27 ^a
Complete system	258.80 ± 108.91 ^c	371.20 ± 88.98 ^b	415.79 ± 77.23 ^a	456.06 ± 36.22 ^a
SMY (Nl kg ⁻¹ COD d ⁻¹)				
AR	0.11 ± 0.09 ^b	0.65 ± 0.41 ^b	3.51 ± 2.53 ^b	75.87 ± 10.27 ^a
Complete system	140.58 ± 70.08 ^d	181.21 ± 55.71 ^c	218.32 ± 51.01 ^b	256.47 ± 28.78 ^a
COD-degradation rate (%)				
AR	0.09 ± 0.04 ^b	3.33 ± 0.67 ^b	2.33 ± 1.05 ^b	24.13 ± 5.92 ^a
AFs	46.34 ± 1.36 ^b	77.94 ± 15.35 ^a	87.08 ± 9.91 ^a	61.86 ± 3.88 ^b
Complete System	46.43 ± 1.41 ^b	81.11 ± 14.73 ^a	89.24 ± 10.14 ^a	85.99 ± 7.43 ^a

Note: Different superscript letters indicate significant differences ($p \leq 0.05$).

measured value. The pH-value in the AR could be kept constant by exchanging the effluent between AFs and AR. It could be achieved without buffer addition.

There was no significant effect of the target pH in the AR on the pH in the AFs. The increased pH in the AFs at the target pH-value of 6 in the AR can be explained by the higher content of nitrogen in the AFs at the start. These observations were consistent with those described by Lindner et al. (2015), as they did not observe any influence of different target pH in the AR on the pH in the AF. According to Klocke et al. (2007), a neutral milieu with the pH of 6.8 and 7.5 is assumed to be relevant for the growth of methanogens. Overall, however, it can be said that the target pH has been maintained well as the standard deviations were quite low. This showed that this laboratory plant was well suited to study the effect of pH on the process.

3.2. Influence of different target pH values in the AR on the process parameters.

The COD-loading rate in the AR was maintained constant during all experimental phases and equaled to $9.8 \pm 0.3 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$ based on the working volume of the AR.

For the target pH of 4.5, the highest COD-values of the hydrolysate ($67.7 \pm 39 \text{ g l}^{-1}$) were determined. At the pH values of 5 and 5.5, the COD-contents were $48.8 \pm 3.3 \text{ g l}^{-1}$ and $34.4 \pm 3.9 \text{ g l}^{-1}$, respectively. At pH 6, the COD-concentration ($32.3 \pm 0.9 \text{ g l}^{-1}$) was decreased by 6% compared to pH 5.5.

The lowest daily volume of hydrolysate that was pumped from AR to AFs was achieved for pH 4.5 with $4.37 \pm 4.32 \text{ l}$. At pH 5, it reached $16.06 \pm 3.31 \text{ l}$ and at pH 5.5–22.39 ± 7.2 l). The largest exchange volume was achieved at pH 6 with $29.46 \pm 3.6 \text{ l}$.

The maximum recirculation time (RT_{AR}) ($30.6 \pm 23.7 \text{ d}$) and hydraulic retention time (HRT) in AFs ($14.93 \pm 10.07 \text{ d}$) were achieved at pH 4.5. It was also then that the highest standard deviations in HRT were found. With a change of pH in the AR from 4.5 to 5, the RT_{AR} ($7.93 \pm 2.73 \text{ d}$) and HRT in the AF ($5.62 \pm 1.86 \text{ d}$) were almost 4-times and 3-times shorter. In turn, when the pH in the AR was increased from 5 to 5.5, the RT_{AR} ($5.36 \pm 1.41 \text{ d}$) and HRT ($3.76 \pm 0.97 \text{ d}$) were decreased by almost 33%. The minimum RT_{AR} and HRT in the AF, equaling to $3.53 \pm 0.45 \text{ d}$ and $2.83 \pm 0.36 \text{ d}$, respectively, were recorded at target pH 6.

The COD-loading rates of the AF were influenced by the RT_{AR} . At the target pH of 4.5 it was recorded as $3.36 \pm 0.97 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$. The COD-loading rates of the AF at the target pH of 5 was $8.6 \pm 1.82 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$. When the pH was increased from 5 to 5.5, COD-loading rate values in AF ($9.69 \pm 1.28 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$) were higher by 13%. The highest COD-loading rate in AF ($12.39 \pm 2.07 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$) was achieved at pH 6.

The lowest complete COD-degree of degradation was obtained for pH 4.5 ($46.43 \pm 1.41\%$). Almost the entire degradation process took place in AFs (99.8%). At pH value 5 the degradation degree reached was

$81.11 \pm 14.73\%$. The degradation degree in the AR ($3.33 \pm 0.67\%$) and the degradation degree in the AFs ($77.94 \pm 15.35\%$) increased by almost 37-times and 1.5-times, respectively, as compared to pH 4.5. The highest complete COD-degree of degradation was obtained for pH 5.5 ($89.24 \pm 10.14\%$). The share of the degradation degree in the AFs was 97.6%. For the target pH 6, the complete degradation degree obtained was $85.99 \pm 7.43\%$. Then the highest COD-degree of degradation in the AR ($24.13 \pm 5.92\%$) was achieved. The share of the AFs in the whole COD-degree amounted to 72%.

The exchange volume, RT_{AR} , the OLR in the AFs and HRT in the AFs were dependent on the COD-concentration changes, so on the pH in the AR. The highest standard deviation in HRT at pH 4.5 can be explained by the fact that the exchange between AR and AFs did not occur regularly at this pH. The statistical analysis showed no significant differences in the COD-degree of degradation for the complete system in the pH range of 5–6 in the AR. In the AR at the pH of 5.5 and 5, no significant differences were observed as well (Table 2).

3.3. Influence of different target pH-values in the AR on the concentration and composition of the intermediate.

The resulting hydrolysate from anaerobic digestion of SBS contained primarily acetic acid, *n*-butyric acid, propionic acid and ethanol for all tested target pH-values.

At the target pH-value of 4.5, the minimum value of the equivalent of the acetic acid (HAC) in the hydrolysate ($4.43 \pm 0.4 \text{ g kg}^{-1}$) was obtained. Acetic acid ($4.27 \pm 0.33 \text{ g kg}^{-1}$) constituted on average $96.5 \pm 1.2\%$ of the HAC. The highest content of ethanol ($22.33 \pm 2.56 \text{ g kg}^{-1}$) and lactic acid ($3.61 \pm 1.15 \text{ g kg}^{-1}$) was noted at this pH. The small amount of glucose ($2.26 \pm 0.54 \text{ g kg}^{-1}$) and the presence of mannitol ($15.7 \pm 1.8 \text{ g kg}^{-1}$) were detected too. In case of the AFs, the average HAC reduction was about 67.3%. The average content of VFA in the effluent of AFs did not exceed 1.5 g kg^{-1} .

The HAC for a target pH of 5 reached $6.48 \pm 0.7 \text{ g kg}^{-1}$. During this, the dominant acid in hydrolysate was *n*-butyric acid ($4.97 \pm 0.73 \text{ g kg}^{-1}$) constituting over $76.6 \pm 4.8\%$ of the HAC. The lowest concentration of the propionic acid ($0.12 \pm 0.08 \text{ g kg}^{-1}$) was noted at the same time. The average concentration of acetic acid ($2.99 \pm 0.29 \text{ g kg}^{-1}$) dropped to $46.33 \pm 3.2\%$ of the HAC. The content of the ethanol ($11.87 \pm 1.2 \text{ g kg}^{-1}$) was reduced almost by half. In case of the AFs, the average HAC reduction achieved was about 99%. The average content of VFA in the effluent of AFs did not usually exceed 1 g kg^{-1} .

At the target pH of 5.5, the HAC was equal to $6.22 \pm 0.4 \text{ g kg}^{-1}$. The acetic acid ($3.99 \pm 0.45 \text{ g kg}^{-1}$) accounted on average to $64.2 \pm 7.2\%$ of the HAC. In this experimental phase the highest proportion of the propionic acid ($0.28 \pm 0.05 \text{ g kg}^{-1}$) in the hydrolysate was noted ($4.5 \pm 0.8\%$ of the HAC). The concentration of the ethanol ($6.6 \pm 2.26 \text{ g kg}^{-1}$) was almost 3.4-times lower than at pH 4.5. The content of the *n*-butyric acid was reduced to $2.9 \pm 0.7 \text{ g kg}^{-1}$ as

Two-stage anaerobic digestion of sugar beet silage: The effect of the pH-Value on process parameters and process efficiency

E. Kumanowska et al.

Bioresour. Technol. 245 (2017) 876–883

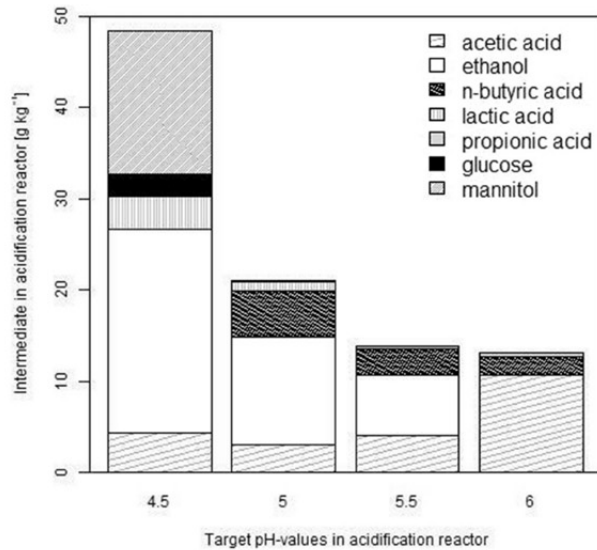


Fig. 2. Effect of different target pH-values on the intermediate composition of the hydrolysate in the AR.

compared to pH 5. The average HAC reduction in AFs obtained was about 96%. The average content of VFA in the effluent of AFs was not usually exceeding 1 g kg^{-1} .

The highest value of HAC in the hydrolysate ($12.4 \pm 0.6 \text{ g kg}^{-1}$) was obtained at the target pH-value of 6.0. The acetic acid ($10.68 \pm 0.66 \text{ g kg}^{-1}$) constituted $86.1 \pm 1.6\%$ of the HAC. The highest concentration of the propionic acid ($0.41 \pm 0.01 \text{ g kg}^{-1}$) was noted. No ethanol was found in hydrolysate. The average HAC reduction obtained in AFs was 98%. The average content of each VFA in AFs did not exceed 0.5 g kg^{-1} . The intermediate composition of the hydrolysate in the AR according to different target pH in the AR is shown in Fig. 2.

On the basis of this study, it can be concluded that the contents of acetic acid, propionic acid and *n*-butyric acid in the hydrolysate are dependent on the pH in the AR which is confirmed by Horiuchi et al. (1999), Zhu and Yang (2004), Demirel and Yenigun (2004), Ye et al. (2007). The pH had little effect on the production of *i*-butyrate, valerate, *i*-valerate and capronate, which was consistent with the literature (Yu and Fang, 2003). Yu and Fang (2003) found that the pH has a more significant effect on acidogenesis than temperature. According to Horiuchi et al. (1999), at various pH levels there are different dominating microbial populations which contribute to changes in acid concentrations.

However, Lü et al. (2009) claimed that the structure of bacterial communities at pH 4 was similar to those at pH 5 and 6, but that the acidogenesis efficiency was strongly reduced. At the pH-value of 4.5, almost no acid production in the AR was observed. In hydrolysate, the presence of ethanol, mannitol, lactic acid and glucose was noted. These substances also were appeared in the SBS (Table 1). The mannitol was not found in the hydrolysate at the remaining tested pH values. According to Miura et al. (2014) mannitol is rapidly fermented to mainly acetate, butyrate and ethanol. The presence of mannitol and absence of *n*-butyric acid in hydrolysate at pH 4.5 proved that almost no microbial activity of acidogenic bacteria took place in the AR. This could explain the very high COD concentrations in hydrolysate that left the AR. According to Khan et al. (2016) the acidogenic activities reach their maximum at pH range of 5.5–6.5. This low bacterial activity in the AR at this experimental phase confirmed that the activity of acidogenic microorganisms decreased when they work outside their optimum pH range (Demirel and Chen, 2004; Fang et al., 2011). This differed from results drawn by Hutnan et al. (2000), according to which the optimal

pH-value in the first stage of the two-stage anaerobic digestion of sugar beet pulp was 4–4.5.

According to Klocke et al. (2007), the average content of VFA in the effluent of the AFs must be sufficiently low to exclude any inhibitory effects. The higher average content of volatile fatty acids in the effluent was found at the pH-value of 4.5 ($1.55 \pm 1.9 \text{ g kg}^{-1}$). At the end of these experimental phase, even the presence of VFA (4.8 g kg^{-1}) in the effluent was found. In this case, inhibitory effects could not be excluded. The highest pH fluctuations in AFs were recorded for this target pH. Growth rate and methanogen activity are directly dependent on pH in AFs (Khan et al., 2016). According to Klocke et al. (2007), a neutral milieu is suitable for the growth of methanogens. After exchange hydrolysate with AR, the pH in AFs fell below 6.8. Then there was not VFA reduction that explained their presence in the effluent of the AFs.

3.4. Effect of different target pH-values in the AR on the gas volume and gas quality in the AR and in the AFs.

The methane content in the AR at the target pH 4.5 did not exceed the 1.3%. The carbon dioxide concentration was $64.99 \pm 16.27\%$. At this pH, the hydrogen concentration equaled only to $0.92 \pm 0.32\%$. In the AFs, the CH_4 , CO_2 and H_2 contents amounted to $57.8 \pm 5.7\%$, $37.05 \pm 6.3\%$ and $1.3 \pm 0.3\%$, respectively. In this two-stage system, the lowest total SBY ($258.80 \pm 108.91 \text{ NI kg}^{-1} \text{ COD d}^{-1}$) and SMY ($140.58 \pm 70.08 \text{ NI kg}^{-1} \text{ COD d}^{-1}$) were achieved at pH 4.5 in the AR. The share of the SMY in the AR in the total SMY was 0.08%.

The CH_4 , CO_2 and H_2 contents in the AR at pH 5 amounted to $0.72 \pm 0.44\%$, $58.6 \pm 4.7\%$ and $41.67 \pm 2.9\%$, respectively. At this pH value, the CH_4 concentration in the AFs was $66.87 \pm 1.56\%$. The CO_2 and H_2 concentration in the AFs amounted to $32.4 \pm 1.59\%$ and $1.03 \pm 0.1\%$, respectively. At pH 5, the total SBY ($371.2 \pm 88.98 \text{ NI kg}^{-1} \text{ COD d}^{-1}$) and the total SMY ($181.21 \pm 55.71 \text{ NI kg}^{-1} \text{ COD d}^{-1}$) were higher by 43% and 29%, respectively, as compared to pH 4.5. The share of the SMY in the AR in the total SMY was 0.36%.

At the pH value of 5.5, the CH_4 content in the AR does not exceed the 4% and the CO_2 amounted to $65.81 \pm 9.85\%$. The H_2 concentration was $27.35 \pm 7.39\%$. In the AFs, the methane content reached $71.59 \pm 1.1\%$. The CO_2 and H_2 concentrations amounted to $29.71 \pm 1.06\%$ and $1.06 \pm 0.05\%$, respectively. The resulting total SBY and SMY for pH 5.5 were equal to $415.79 \pm 77.23 \text{ NI kg}^{-1} \text{ COD d}^{-1}$ and $218.32 \pm 51.01 \text{ NI kg}^{-1} \text{ COD d}^{-1}$. The share of the SMY in the AR in the total SMY was increased to 1.6%.

The highest CH_4 content in the AR was noted at the pH value of 6 ($36.5 \pm 3.8\%$). The CO_2 and H_2 concentration were equal to $63.51 \pm 3.78\%$ and $1.6 \pm 0.12\%$. The CH_4 , CO_2 and H_2 concentration in the AFs amounted to $73.5 \pm 0.9\%$, $26 \pm 1.05\%$ and $0.89 \pm 0.05\%$, respectively. The highest total SBY ($456.06 \pm 36.22 \text{ NI kg}^{-1} \text{ COD d}^{-1}$) and the total SMY ($256.47 \pm 28.78 \text{ NI kg}^{-1} \text{ COD d}^{-1}$) were achieved at pH 6 in the AR. The share of the SMY in the AR in the total SMY amounted almost to 30%. Fig. 3 shows the influence of pH in the AR on the biogas composition in the AR and AFs. Values of the SBY and of the SMY are shown in Table 2.

The increasing CH_4 content in the AR with the increase of the pH in the AR can be explained by the increasing exchange volume between AR and AFs. According to Mata-Alvarez (1987), large exchange volume favored CH_4 production in the AR as a consequence of the reduction of the VFA concentration in this digester. On the other hand, the increasing CH_4 content with the increased in pH in AR can be explained by the activity and performance of the methanogenic bacteria. The frequent recirculation of effluent from AFs could cause acclimatization of methanogens in the AR. According to Smith (1966) methanogens, which decompose acetates, remain active even at pH 5.

The highest H_2 production found at pH 5 in AR is consistent with the literature data, according to which the hydrogen production during the starch fermentation occurs in the range of pH 4.7–5.7 and the pH of

Two-stage anaerobic digestion of sugar beet silage: The effect of the pH-Value on process parameters and process efficiency

E. Kumanowska et al.

Bioresour. Technol. 245 (2017) 876–883

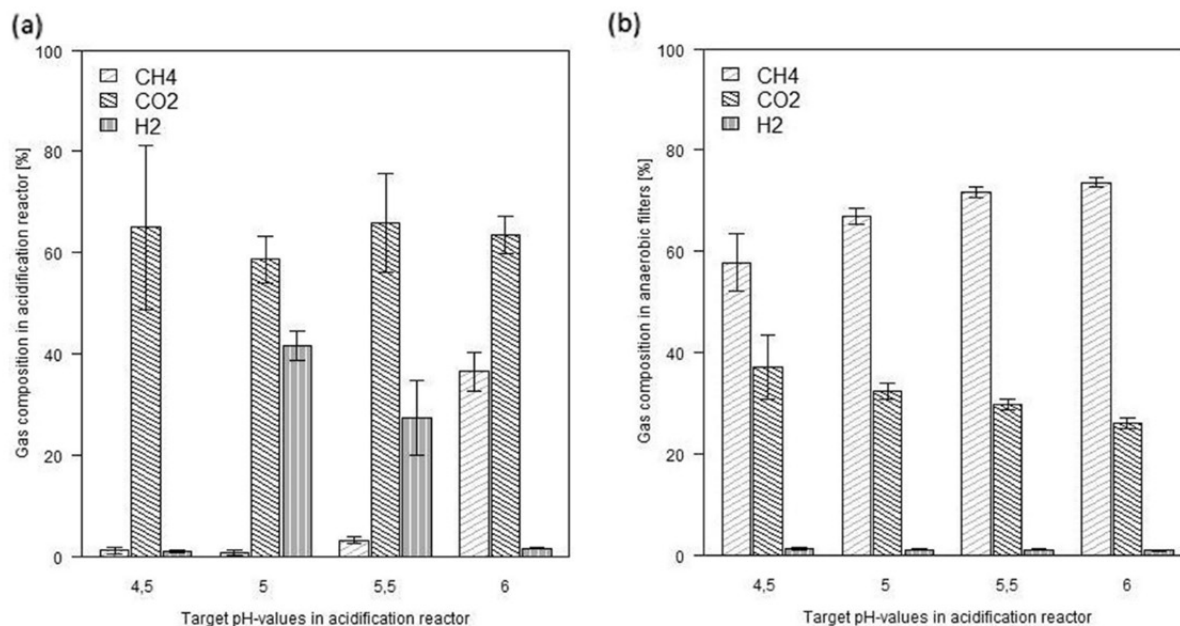


Fig. 3. Effect of different target pH-values in the acidification reactor on the gas composition in the AR (a) and in the AFs (b).

5.0–5.5 offered a high hydrogen production rate (Lay, 2000). Li et al. (2010) defined a process in which reactors work in the pH range of 5.0–5.5 as a hydrogen-producing fermentation. They claimed, however, that these conclusions are appropriate only for an easily degradable substrate. Nevertheless, Fang's results (Fang et al., 2006), according to which the optimal pH for the production of H₂ from the starch was 4.5, contradicted this claim. High H₂ production in AR leads to a reduction in CH₄ production as well as a high risk or high costs or praxis plant operation.

Lower content of CH₄ in gas from AFs (57.8 ± 5.72%) at pH 4.5, which was typical for single stage, confirmed that at this pH-value two-stage system worked more like a single-stage anaerobic digestion plant. The operation of the systems also reflected the lowest values of SBY, SMY and COD-degradation rate obtained for tested pH-values.

In all cases, AFs produced more methane than AR. This is related to the higher pH-value in the AFs, which directly affects the methane yield and the growth rate and activity of methanogens (Khan et al., 2016). Methanogenesis is only effective if the pH is maintained nearly in a neutral range (Lay and Li, 1998). For most methanogenic bacteria the optimum pH value range was 6.5–8.2 (Lee et al., 2009).

The highest methane yield was achieved at the target pH-value of 6 in the AR. Also nearly no H₂ production took place in the AR at this pH. High CH₄ concentration facilitates the purification of the gas to be fed into the natural gas grid. A disadvantage is the share in methane production in the AR, which can be an energy loss if the gas is not used, e.g. for digester heating. The statistical analysis showed no significant differences in the COD-degradation degree for complete system in the pH range of 5–6 in the AR. For this reason, the pH-value of 6 in the AR is recommended during anaerobic digestion of SBS in praxis scale.

The distribution of SBY in the AR and in the AFs were dependent on the pH, because CH₄ concentration in the AR and AFs was dependent on the pH-value.

The statistical analysis showed significant differences in the substrate-specific biogas and the methane yield between all experimental pH-values in the AR (Table 2). The obtained SBY in the complete system was consistent with the data presented for the two-stage anaerobic digestion of sugar beet pulp by Weiland (1993). In both studies, similar process parameters were achieved (Weiland: COD-OLR in the AR – 10 kg m⁻³ d⁻¹, COD-SMY – 230 Nl kg⁻¹).

4. Conclusion

The high achieved methane yields proved that the two-stage anaerobic digestion process, with pH control in the AR by effluent refeeding, is suitable for SBS digestion. Among the researched AR pH levels, pH 6 was optimal, because of the highest methane yield in the process and the absence of H₂ in the AR gas. Future research, should explore the process in the pH range of 5.5–6 in more detail.

Acknowledgement

This research was funded by the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF) within the scope of the project “Two-stage anaerobic digestion of sugar beet for biomethane production – Process optimization of preservation and conversion for the improvement of energy yield (ZRCH4)” through the grant number 22012213.

The authors are grateful to Annette Buschmann (State Institute of Agricultural Engineering and Bioenergy, Germany) for analyzing numerous samples and great help in the HPLC method development.

References

- Bouallagui, H., 2004. Two-phases anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: bioreactors performance. *Biochem. Eng. J.* 21, 193–197.
- Chavez, J., Buxy, S., Pullammanappallil, P., 2012. Pilot-scale, two-stage, thermophilic batch anaerobic digestion of sugar beets. *Sugar Ind.* 138, 97–104.
- Commission of the European communities, 2009. Commission regulation (EC) No 152/2009, of 27 January 2009 laying down the methods of sampling and analysis for the official control of feed. *Off. J. Eur. Union* L54, 1–130.
- De Lemos Chernicharo, C.A., 2007. *Biological wastewater treatment. Anaerobic Reactors*. IWA Publishing.
- Demirel, B., Neumann, L., Scherer, P., 2008. Microbial community dynamics of a continuous mesophilic anaerobic biogas digester fed with sugar beet silage. *Eng. Life Sci.* 8, 390–398.
- Demirel, B., Scherer, P., 2008. Production of methane from sugar beet silage without manure addition by a single-stage anaerobic digestion process. *Biomass Bioenergy* 32, 203–209.
- Demirel, B., Yenigun, O., 2004. Anaerobic acidogenesis of dairy wastewater: the effects of variations in hydraulic retention time with no pH control. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79, 755–760.
- Demirel, G.N., Chen, S., 2004. Effect of retention time and organic loading rate on anaerobic acidification and biogasification of dairy manure. *79*, 1381–1387.
- DIN EN 15936, 2012. *Sludge, treated biowaste, soil and waste – determination of total organic carbon (TOC) by dry combustion*, German version EN 15936.

Two-stage anaerobic digestion of sugar beet silage: The effect of the pH-Value on process parameters and process efficiency

E. Kumanowska et al.

Bioresour. Technol. 245 (2017) 876–883

- Dinopoulou, G., Rudd, T., Lester, J.N., 1988. Anaerobic acidogenesis of a complex wastewater: 1. The influence of operational Parameters on reactor performance. *Biotechnol. Bioeng.* 31, 958–968.
- European Environmental Agency, 2016. Renewable energy in Europe — recent growth and knock-on effects. <https://www.eea.europa.eu/publications/renewable-energy-in-europe-2016.pdf> (accessed on 16 March, 2016).
- Fang, C., Boe, K., Angelidaki, I., 2011. Anaerobic co-digestion of by-products from sugar production with cow manure. *Water Res.* 45, 3473–3480.
- Fang, H.H.P., Li, C., Zhang, T., 2006. Acidophilic biohydrogen production from rice slurry. *Int. J. Hydrogen Energy* 31, 683–692.
- Guerrero, L., Omil, F., Méndez, R., Lema, J.M., 1999. Anaerobic hydrolysis and acidogenesis of wastewaters from food industries with high content of organic solids and protein. *Water Res.* 33, 3281–3290.
- Horiuchi, J., Shimizu, T., Kanno, T., Kobayashi, M., 1999. Dynamic behavior in response to pH shift during anaerobic acidogenesis with a chemostat culture. *Biotechnol. Tech.* 13, 155–157.
- Hutnan, M., Dřitl, M., Mrafcová, L., 2000. Anaerobic biodegradation of sugar beet pulp. *Biodegradation* 11, 203–211.
- Khan, M.A., Ngo, H.H., Guo, W.S., Liu, Y., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Deng, L.J., Wang, J., Wu, Y., 2016. Optimization of process parameters for production of volatile fatty acid, biohydrogen and methane from anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* 219, 738–748.
- Kim, M., Gomec, C.Y., Ahn, Y., Speece, R.E., 2003. Hydrolysis and acidogenesis of particulate organic material in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion. *Environ. Technol.* 24, 1183–1190.
- Klocke, M., Mähner, P., Mundt, K., Souidi, K., Linke, B., 2007. Microbial community analysis of a biogas-producing completely stirred tank reactor fed continuously with fodder beet silage as mono-substrate. *Syst. Appl. Microbiol.* 30, 139–151.
- Lay, J.-J., 2000. Modeling and optimization of anaerobic digested sludge converting starch to hydrogen. *Biotechnol. Bioeng.* 68, 269–278.
- Lay, J.J., Li, Y.-Y., 1998. The influences of pH and ammonia concentration on the methane production in high-solids digestion. *Water Environ. Res.* 70, 1075–1082.
- Lee, D.H., Behera, S.K., Kim, J.W., Park, H.-S., 2009. Methane production potential of leachate generated from Korean food waste recycling facilities: a lab-scale study. *Waste Manag.* 29, 876–882.
- Lehtomäki, A., Björnsson, L., 2006. Two-stage anaerobic digestion of energy crops: methane production, nitrogen mineralisation and heavy metal mobilisation. *Environ. Technol.* 27, 209–218.
- Lettinga, G., Rebas, S., Parshina, S., Nozhevnikova, A., von Lier, J.B., Stams, A.J.M., 1999. High-rate anaerobic treatment of wastewater at low temperatures. *Appl. Environ. Microbiol.* 65, 1696–1702.
- Li, D., Sun, Y., Kong, X., Li, L., 2010. Effect of pH on Anaerobic Fermentation Products Distribution for Kitchen Waste. *Mechanic Automation and Control Engineering (MACE), 2010 International Conference on*, pp. 7–10.
- Lindner, J., Zielonka, S., Oechsner, H., Lemmer, A., 2016. Is the continuous two-stage anaerobic digestion process well suited for all substrates? *Bioresour. Technol.* 200, 470–476.
- Lindner, J., Zielonka, S., Oechsner, H., Lemmer, A., 2015. Effect of different pH-values on process parameters in two-phase anaerobic digestion of high-solid substrates. *Environ. Technol.* 36, 198–207.
- Lü, F., Shao, L.M., Bru, V., Godon, J.J., He, P.J., 2009. Synergetic effect of pH and biochemical components on bacterial diversity during mesophilic anaerobic fermentation of biomass-origin waste. *J. Appl. Microbiol.* 106, 580–591.
- Marin Perez, C., Weber, A., 2013. Two stage anaerobic digestion system: hydrolysis of different substrate. *Landtechnik* 68, 252–255.
- Mata-Alvarez, J., 1987. A dynamic simulation of a two-phase anaerobic digestion system for solid wastes. *Biotechnol. Bioeng.* 30, 844–851.
- Miura, T., Kita, A., Okamura, Y., Aki, T., Matsumura, Y., Tajima, T., Kato, J., Nakashimada, Y., 2014. Evaluation of marine sediments as microbial sources for methane production from algae under high salinity. *Bioresour. Technol.* 169, 362–366.
- Moeller, L., Lehnig, M., Schenk, J., Zehndorf, A., 2015. Foam formation in biogas plants caused by anaerobic digestion of sugar beet. *Bioresour. Technol.* 178, 270–277.
- Parawira, W., Read, J.S., Mattiasson, B., Björnsson, L., 2008. Energy production from agricultural residues: high methane yields in pilot-scale two-stage anaerobic digestion. *Biomass Bioenergy* 32, 44–50.
- Przybył, J., Mioduszevska, N., Dach, J., Pilarski, K., 2011. Sugar beets used for traditional purposes and for energy: an economic comparison. *Agric. Eng.* 7, 131–140.
- Sauthoff, S., Musshoff, O., Danne, M., Anastasiadis, F., 2016. Sugar beet as a biogas substrate? A discrete choice experiment for the design of substrate supply contracts for German farmers. *Biomass Bioenergy* 90, 163–172.
- Sekiguchi, Y., Kamagata, Y., Harada, H., 2001. Recent advances in methane fermentation technology. *Curr. Opin. Biotechnol.* 12, 277–282.
- Smith, P., 1966. The microbial ecology of sludge methanogenesis. *Dev. Ind. Microbiol.* 7, 156–161.
- Starke, P., Hofmann, C.M., 2014. Yield parameters of Beta beets as a basis to estimate the biogas yield. *Sugar Ind.* 139, 169–176.
- Stockl, A., Oechsner, H., 2012. Near-infrared spectroscopic online monitoring of process stability in biogas plants. *Eng. Life Sci.* 12, 295–305.
- Stoyanova, E., Forsthuber, B., Pohn, S., Schwarz, C., Fuchs, W., Bochmann, G., 2014. Reducing the risk of foaming and decreasing viscosity by two-stage anaerobic digestion of sugar beet pressed pulp. *Biodegradation* 25, 277–289.
- VDI – Society Energy and Environment, 2006. VDI 4630: Fermentation of organic materials characterisation of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests.
- Vintiloiu, A., Boxriker, M., Lemmer, A., Oechsner, H., Jungbluth, T., Mathies, E., Ramhold, D., 2013. Effect of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) on the bioavailability of trace elements during anaerobic digestion. *Chem. Eng. J.* 223, 436–441.
- Weiland, P., 1993. One- and two-step anaerobic digestion of solid agroindustrial residues. *Water Sci. Technol.* 27, 145–151.
- Weißbach, F., Strubelt, C., 2008. Correction of dry matter content in sugar beet silages as a substrate for biogas production. *Landtechnik* 63, 354–356.
- Weißbach, F., 2009. Gas production potential of fresh and ensiled sugar beets in biogas production. *Landtechnik* 64, 394–397.
- Ye, N.F., Lü, F., Shao, L.M., Godon, J.J., He, P.J., 2007. Bacterial community dynamics and product distribution during pH-adjusted fermentation of vegetable wastes. *J. Appl. Microbiol.* 103, 1055–1065.
- Yu, H.Q., Fang, H., 2003. Acidogenesis of gelatin-rich wastewater in an upflow anaerobic reactor: influence of pH and temperature. *Water Res.* 37, 55–66.
- Zhu, Y., Yang, S.T., 2004. Effect of pH on metabolic pathway shift in fermentation of xylose by *Clostridium tyrobutyricum*. *J. Biotechnol.* 110, 143–157.

5 Gesamtdiskussion

Zuckerrüben sind ein für die Biogasproduktion sehr gut geeignetes Substrat [26,27,30] und damit eine gute Alternative zu Mais, die, aufgrund der Bestimmungen zur Verwendung von Mais im EEG, dringend gesucht wird [8]. Vorteile haben die Zuckerrüben insbesondere bei zukunfts-trächtigen Anwendungen der Biogastechnologie, wie der bedarfsgerechten Biogasproduktion zur Stabilisierung des Stromnetzes oder der zweistufigen Biogasproduktion zur vereinfachten Herstellung von Biomethan zur Verwendung als Treibstoff oder zur Einspeisung in das Erdgasnetz. Trotz weiterer Vorteile, wie der schnellen Abbaubarkeit, dem hohen Biogasertrag und dem hohem Methangehalt, haben die hohen Lagerungsverluste und die Probleme bei der Prozessstabilität bisher eine verbreitete Nutzung verhindert.

Das Ziel dieser Arbeit war es, die Eignung eines neuen Konzeptes der Zuckerrübenlagerung zu untersuchen, bei dem die intensive Sickersaftproduktion als Vorteil genutzt wird. Dazu wurden Versuche zum Sickersaftanfall bei der Silierung von gehäckselten Zuckerrüben und den beeinflussenden Faktoren durchgeführt.

Zur Anwendung im Bereich der flexiblen Biogasproduktion wurden im technischen Maßstab eine mobile und eine stationäre Variante zur kombinierten Bereitstellung von Zuckerrübensilage und Sickersaft getestet. Der so produzierte Sickersaft wurde im Praxismaßstab auf seine Eignung zur flexiblen Biogasproduktion überprüft.

Die zweistufigen Biogasanlagen lösen die prozessbiologischen Probleme durch die getrennte Versäuerung und vereinfachen die Aufbereitung des Biogases auf Erdgasqualität durch die Fraktionierung des Biogases. Dazu wurden Untersuchungen zum optimalen pH-Wert in der Hydrolysestufe zweistufiger Biogasanlagen bei der Vergärung von Zuckerrübensilage im Technikum der Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie der Universität Hohenheim durchgeführt.

5.1 Die Silierung und die Sickersaftbildung von Zuckerrüben

Der Silierprozess von Zuckerrüben hat keinen typischen auf der Milchsäuregärung basierenden Silierverlauf wie bei anderen Energiepflanzen. Neben der Milchsäuregärung findet unter dem Einfluss von Hefen eine Alkoholgärung statt [25], die die Dimension der Milchsäuregärung überschreiten kann [36]. Während des Prozesses kann sogar die Hälfte der enthaltenen Zucker in Form von gasförmigem Kohlendioxid verloren gehen. Gleichzeitig werden große Mengen des energiereichen Sickersaftes produziert. Laut Literatur kann die Sickersaftproduktion 20-40% der Frischmasse betragen [52]. Aufgrund der Tatsache, dass bei dem Entwurf eines Silos die Menge an zu erwartendem Sickersaft bekannt sein muss, wurde ein Versuch im Labor der Universität Hohenheim durchgeführt, der zur Bestimmung des Einflusses der Stapelhöhe und der

Zuckerrübenschnitzelgröße auf die Sickersaftproduktion diene (Publikation 1). Der nächste Schritt waren die Lagerungsversuche im technischen Maßstab (Publikation 2). Während dieser Versuche wurden zwei unterschiedliche Verfahrensvarianten getestet. Diese waren die Lagerung von gehäckselten Zuckerrüben in flexiblen Tanks und die Lagerung von ganzen Rüben im neuartigen Grubensilo. Die Sickersaftentnahmestrategie wurde bei beiden Varianten auf die einer praxisnahen Bewirtschaftung umgestellt. Es wurde jedes Mal die gleiche Sickersaftmenge entnommen.

5.1.1 Massen- und CSB-Bilanzen der Silierversuche

Die Massen- und CSB-Bilanzen wurden am Ende jedes abgeschlossenen Lagerungsversuchs durchgeführt. Auf diese Weise konnten die Verluste während des Silierprozesses ermittelt werden.

Am Ende des Versuches (Publikation 1) betrug die erhaltene Masse an Sickersaft durchschnittlich $42,13 \pm 1,00\%$ (Variante 2k), $47,50 \pm 7,00\%$ (Variante 5k) und $54,50 \pm 4,00\%$ (Variante 5g) der eingelagerten Frischmasse. Im technischen Maßstab (Publikation 2) wurde eine geringere Sickersaftproduktion beobachtet. Während des Lagerungsversuches in flexiblen Tanks betrug der produzierte Sickersaft nur $31,92 \pm 3,26\%$ der Frischmasse und bei der Silierung in den neuartigen Grubensilos waren es nur $7,51 \pm 0,30\%$. In den Grubensilos wurden aber ganze, ungewaschene Zuckerrüben einsiliert und die geringe Menge des produzierten Sickersaftes stimmt auch mit den in der Literatur gefundenen Daten überein [48,57,79]. Zudem bilden laut Schaffner et al. [56] gewaschene Rüben durch anhaftendes Waschwasser deutlich mehr Sickersaft als ungewaschene.

5.1.2 Lagerungsverluste

Die Unterschiede zwischen der Input- und Output-Masse wurden als Lagerungsverluste bezeichnet. Bei dem Säulenversuch lagen die Frischmasseverluste unter einem Prozent, während der durchschnittliche Verlust an organischer Trockenmasse weniger als sieben Prozent betrug. Die höchsten oTS-Verluste wurden in der Variante 2k ($5,56 \pm 0,66\%$) beobachtet. Die Lagerungsverluste während der Versuche im technischen Maßstab waren deutlich höher. Die Gesamtsumme der Produkte des Lagerungsverfahrens in den flexiblen Tanks betrug $99,56 \pm 5,62\%$ der eingelagerten Masse. Bei dem Versuch in den Grubensilos betrug der durchschnittliche Unterschied zwischen der Input- und Output-Masse $6,50 \pm 0,42\%$. Der höchste oTS-Verlust wurde bei der Lagerung in den Hohenheimer Grubensilos festgestellt ($27,17 \pm 4,27\%$), während er in den flexiblen Tanks nur etwa halb so groß war ($15,28 \pm 1,91\%$). Dies bestätigt die Aussage von Weißbach et al. [57], dass es bei dem Silierprozess ganzer Zuckerrüben höhere Gärverluste gibt als im Fall der zerkleinerten. Laut Bischoff et al. [52] betragen die Trockenmasseverluste der Monosilage aus ganzen Zuckerrüben im

Praxismaßstab 38% bzw. 45%. Bei den durchgeführten Untersuchungen in den Grubensilos waren die Silierverluste der TS mit $13,07 \pm 3,09\%$ jedoch deutlich geringer.

Durch den Vergleich der Verluste bei der Silierung in Säulen und in den flexiblen Tanks konnte der Einfluss der Verfahrenstechnik auf die Höhe der Verluste abgeschätzt werden. Beide Studien wurden parallel mit Zuckerrübenschnitzel aus der gleichen Ernte durchgeführt. Unter Laborbedingungen konnten während der Säulenversuche deutlich geringere Silierverluste festgestellt werden. Dieses lag an den niedrigeren Temperaturschwankungen und auch an der geringeren Nacherwärmung [52] infolge des besseren Luftabschlusses des Versuchsaufbaus.

Laut Küntzel und Zimmer [80] hängen TS-Verluste bei einer typischen Silierung von der Intensität der Milchsäurebildung ab. Zu geringe Milchsäurebildung führt zu hohen Verlusten infolge von mikrobieller Instabilität der Silage und Sekundärgärungen. Bei viel Milchsäurebildung steigen die Verluste wegen des höheren Verbrauchs an Kohlenhydraten. Eine Milchsäurebildung von 8-12% der TS verursacht die geringsten Verluste. Um diese These zu überprüfen, wurde der Gehalt an Milchsäure der Silagen prozentual auf die Trockensubstanz bezogen. Die erhaltenen Ergebnisse wurden mit den Verlusten verglichen. Infolge des Säulenversuches und der Lagerung in flexiblen Tanks sind ähnliche TS-Verluste aufgetreten (Säulen $10,85 \pm 1,26\%$ und flexible Tanks $11,27 \pm 5,15\%$) und beide Silagen wiesen auch eine ähnliche Konzentration an Milchsäure auf (Säulen 6,20% der TS und flexible Tanks 6,57% der TS). Der höchste Verlust trat bei der Silierung in den Grubensilos auf und entsprach auch dem höchsten Gehalt an Milchsäure (17,35% der TS).

Dirks [24] konnte keine Auswirkungen von Zuckerrübensorten oder deren Zuckergehalt auf die Höhe der Verluste feststellen. Ausschlaggebend für die Höhe der Verluste ist die Intensität der Alkoholgärung während der Silierung. Daher ist auch die Prozesstemperatur wichtig, da die optimale Temperatur für das Wachstum der Hefen, die für die alkoholische Gärung verantwortlich sind, in dem Bereich von 20 bis 25°C liegt. Die eigenen Untersuchungen bestätigen diese Aussage. Als Alkoholbildung wurde die Differenz zwischen der Alkoholkonzentration am Anfang des Versuches und der Gesamtalkoholkonzentration bei Versuchsende angenommen. Die größte Alkoholbildung und auch die höchsten oTS-Verluste wurden während der Lagerung in den Grubensilos beobachtet. Im Fall des Säulenversuchs wurde die höchste Alkoholproduktion bei der Variante 2k nachgewiesen. Diese Variante wies auch die höchsten oTS-Verluste des Versuches auf.

Die Höhe der Lagerungsverluste hängt im Wesentlichen von den Rahmenbedingungen ab, die die Intensität der Bildung von Alkoholen und Milchsäure beeinflussen.

5.1.3 Sickersaftproduktion

Während der ersten drei Wochen der Silierung wurde eine intensive Sickersaftproduktion festgestellt. In dieser Zeit wurde im Durchschnitt aller Varianten des Säulenversuches $46,17 \pm 4,91\%$

der gesamten Sickersaftmenge produziert. Anschließend verringerte sich zwar die Sickersaftproduktion, dauerte aber bis zum Versuchsende an. Insgesamt fielen etwa 50% der eingelagerten Masse als Sickersaft an. Auf die Lagerungsdauer von einem Jahr bezogen könnte täglich $1,33 \pm 0,19$ g Sickersaft pro kg eingelagerter Frischmasse entnommen werden. Es wäre also möglich, den Sickersaft das ganze Jahr über bereitzustellen.

Die ganzjährige Bereitstellung war das Ziel der Sickersaftentnahmestrategie der Praxisversuche. Dazu wurde die erwartete Sickersaftmenge aufgeteilt, so dass über ein Jahr regelmäßig eine bestimmte Sickersaftmenge hätte entnommen werden können. Da die gebildeten Sickersaftmengen mit 32% der eingelagerten Frischmasse bei den flexiblen Tanks und lediglich 8% bei den Grubensilos deutlich hinter den Erwartungen zurückblieben, hätte die tägliche Entnahmemenge von etwa 13 Litern bei den flexiblen Tanks für einen Zeitraum von $303,30 \pm 7,37$ Tagen ausgereicht. Im Fall der mit ganzen Zuckerrüben gefüllten Grubensilos reichte die produzierte Sickersaftmenge bei der errechneten täglichen Entnahme von 30 l nur für ungefähr 2 Monate ($71,00 \pm 4,40$ Tagen). Dieses zeigt, dass die Laborergebnisse nicht direkt auf die Praxis übertragbar sind und offenbart auch den Nachteil der gemeinsamen Lagerung der Silage und des Sickersaftes in einem Behälter – die verfügbare Menge des Sickersaftes ist nicht bekannt. Um diese Verfahren in der Praxis anzuwenden, sollten daher vorab eigene Erfahrungen bezüglich der Sickersaftproduktion unter den jeweiligen Rahmenbedingungen gesammelt werden.

In allen Fällen zeichnete sich der produzierte Zuckerrübensilagesickersaft durch sehr hohe und über die Lagerungsdauer stabile CSB-Werte von durchschnittlich $250,00 \pm 20,00$ g l⁻¹ aus. Er zeigte damit mehr als dreimal so hohe CSB-Gehalte wie zum Beispiel der Sickersaft von Grassilage mit $80,96$ g l⁻¹ [81]. Auch die CSB-Konzentrationen ausgewählter, hochkonzentrierter Hydrolysate liegen deutlich niedriger, z. B. $48,80 \pm 3,30$ g l⁻¹ bei Zuckerrübensilage (Publikation 3) und $58,90 \pm 1,09$ g kg⁻¹ für Maissilage [21].

Der Zuckerrübensickersaft zeichnete sich auch durch einen niedrigen pH-Wert aus. Anfangs betrug dieser etwa 3,9 und nahm mit der Lagerungsdauer weiter ab auf ungefähr 3,5. Diese Daten entsprechen den Angaben von Schaffner et al. [56]. Nur bei der Silierung in den Grubensilos wurde mit dem Fortschreiten des Prozesses eine Erhöhung des pH-Wertes von 4,1 auf fast 4,6 beobachtet. Dies könnte durch den Erdanhang der ungewaschenen Rüben verursacht worden sein [82].

Die Veränderungen im pH-Wert des Sickersaftes ließen sich auf entsprechende Änderungen in seiner Zusammensetzung zurückführen. Zu Beginn der Silierung bestand der erzeugte Sickersaft hauptsächlich aus Glucose und Fructose, die als Ergebnis der Zersetzung der Saccharose entstanden. Im Laufe des Prozesses wurden diese hauptsächlich in Milchsäure, Essigsäure, Ethanol und Mannitol umgewandelt. Im Fall der Silierung in den Grubensilos wurde ebenfalls die Anwesenheit von 1,2-Propandiol, Propionsäure und Buttersäure nachgewiesen. Im Gegensatz zum

Säulenversuch enthielt der produzierte Sickersaft während des gesamten Lagerungszeitraums lediglich Spuren von Glucose. Passend dazu war die Mannitolkonzentration im Sickersaft auch die niedrigste ($31,83 \pm 16,40 \text{ g kg}^{-1} \text{ TS}$), während im Fall der flexiblen Tanks der Mannitolgehalt mit denen aus dem Säulenversuch vergleichbar war ($147,88 \pm 23,33 \text{ g kg}^{-1} \text{ TS}$). Der Sickersaft, der während der Lagerung in flexiblen Tanks produziert wurde, wies deutlich weniger Säuren – aber den doppelten Gehalt an Saccharose und Fructose – auf wie der Sickersaft aus den Säulenversuchen, obwohl für beide Versuche Zuckerrüben aus der gleichen Ernte verwendet wurden. Dies kann an den niedrigeren Lagertemperaturen gelegen haben, denn laut Laube [36] begünstigen diese die Bildung von Alkohol während des Gärprozesses.

5.1.4 Zuckerrübensilage

Der Gehalt an Trockensubstanz in allen erhaltenen Silagen lag im Bereich von 24 bis 30,4% der Frischmasse und der oTS-Gehalt lag zwischen 82,20 und 96,22% der TS. Der durchschnittliche pH-Wert aller produzierten Silagen war $3,65 \pm 0,08$. Der mittlere CSB-Gehalt lag bei $323,25 \pm 52,84 \text{ g l}^{-1}$. Die größten Unterschiede zwischen den Silagen wurden bei den Gehalten an Milchsäure, Glucose und Alkoholen festgestellt.

In den Silagen wurde die Anwesenheit von Ethanol und Mannitol bestätigt und zusätzlich im Fall der Silage aus dem Siloversuch auch 1,2-Propandiol. Methanol hingegen konnte nicht nachgewiesen werden, welches einer der am häufigsten in der Literatur erwähnten Alkohole in Zuckerrübensilage ist [24,26,37]. Nur in den Silagen, die während der Versuche im Praxismaßstab entstanden, wurden nicht quantifizierbare Spuren von Methanol gefunden. Auch in den von Dirks durchgeführten Versuchen [24] wurde die Anwesenheit von Methanol nicht in allen getesteten Silageproben aus verschiedenen Zuckerrübensorten und verschiedenen Versuchsjahren nachgewiesen. Laut Dirks [24] können die Alkoholgehalte in den Silagen von der verwendeten Zuckerrübensorte und dem Anbaustandort abhängen, da beides einen Einfluss auf den Besatz mit alkoholbildenden Hefen hat.

Die Unterschiede in der Zusammensetzung der erhaltenen Silagen können durch die unterschiedlichen Umgebungsbedingungen erklärt werden, unter denen diese Lagerungsversuche durchgeführt wurden. Nach Buxton et al. [45] beeinflussen die Temperaturschwankungen und der pH-Wert des Prozesses die Bakterien, die während der Fermentation der Silage dominieren. Dieses erklärt auch die Anwesenheit von 1,2-Propandiol in der Silage und im Sickersaft der Versuchssilos. Gemäß Elferink [83] wird 1,2-Propandiol während des anaeroben Abbaus von Milchsäure durch die *Lactobacillus buchneri* (Milchsäurebakterien) gebildet.

Die Bildung von organischen Säuren und Alkoholen während des Silierprozesses führt zu einer Erhöhung des spezifischen Methanertrages bezogen auf die oTS des Substrats [46,84]. Dieses

stimmt mit den Ergebnissen der Säulenversuche und der Lagerungsversuche in den flexiblen Tanks überein. Allerdings war der spezifische Methanertrag der Zuckerrübensilage aus den Grubensilos vergleichbar mit dem der unsilierten Zuckerrüben. Der Grund dafür ist wahrscheinlich die Verwendung von ungewaschenen Rüben.

5.1.5 Neue Methoden zur Lagerung von Zuckerrüben

Auf der Grundlage des durchgeführten Laborversuches wurden zwei neue Methoden zur Lagerung von Zuckerrüben im technischen Maßstab untersucht (Publikation 2). Die Lagerungsmethode in den flexiblen Tanks ist im Gegensatz zu den fest installierten Silos für den temporären Einsatz geeignet. Diese beiden Methoden stellen verschiedene Alternativen für Landwirte dar, um aufgrund individueller Bedingungen (Zeit, Kosten, Platzangebot und vorhandene Infrastruktur) eine Auswahl treffen zu können. Bei der Bewertung der beiden Lagerungsverfahren sollte der Prozess der Befüllung und Entleerung von Tanks und Silos berücksichtigt werden, obwohl dies nicht der primäre Untersuchungsgegenstand war. Bei flexiblen Tanks war es ein arbeitswirtschaftlich aufwendiger Prozess, der mehrere Tage dauerte. Die Befüllung der Silos war besser mechanisiert und erforderte deutlich weniger manuelle Unterstützung. Bei der Lagerung in den flexiblen Tanks wurde Silage von besserer Qualität erzielt und es traten weniger Verluste auf. Die Ursache dafür ist aber weniger bei der Technik des Verfahrens zu suchen als vielmehr auf die Tatsache zurückzuführen, dass die Rüben gewaschen waren [82]. Aufgrund der durchgeführten Massenbilanzen und aus der Sicht der weiteren Verwendung des erzeugten Sickersaftes empfiehlt sich die Lagerung von gehäckselten Zuckerrüben. Die Kombination gewaschener und gehäckselter Zuckerrüben mit der Technik der Grubensilos ist daher die vielversprechendste Vorgehensweise. Die Nachteile der flexiblen Tanks in Bezug auf die Befüllung und Entleerung können möglicherweise durch die Verwendung von Zuckerrübenmus anstelle von gehäckselten Zuckerrüben ausgeglichen werden. Um diese Annahmen zu bestätigen, sollten diese Varianten in der Zukunft untersucht werden.

5.2 Ein neues Konzept für die Nutzung des produzierten Sickersaftes zur bedarfsorientierten Biogasproduktion

Der hohe Energiegehalt und die chemische Zusammensetzung des produzierten Zuckerrübensickersaftes [57,79] verspricht eine gute Eignung für die bedarfsorientierte Biogasproduktion. Daher wurden Stoßfütterungsversuche mit dem Sickersaft im Praxismaßstab an der Forschungsbio-gasanlage der landwirtschaftlichen Versuchsstation "Unterer Lindenhof" der Universität Hohenheim durchgeführt (Publikation 2).

Die Reaktion des Systems auf die Stoßfütterung wurde schon nach wenigen Minuten beobachtet, obwohl landwirtschaftliche Biogasanlagen gemäß Mauky et al. [63] langsam auf Änderungs-

en der Prozessbedingungen reagieren. Die Zeit bis zum Erreichen der maximalen Biogasproduktionsrate betrug im Durchschnitt $1:42 \pm 0:47$ h. Während dieser Versuche wurde fast eine Verdopplung der Gasproduktion erreicht. Nach etwa 30 Stunden war der Gaspeak vollständig abgeklungen.

Kurz nach der Stoßfütterung entstand ein erster Gaspeak in der Biogasproduktion, der aber qualitativ nicht identifiziert werden konnte, weil er nur wenige Minuten andauerte und damit nicht zu einer messbaren Änderung der Gaskonzentrationen führte. Es wird vermutet, dass die Zugabe des Sickersaftes eine Absenkung des pH-Wertes im Fermenter verursachte und damit zum Ausgasen des gelösten CO_2 führte [63,85]. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von Krümpel et al. [86] gemacht. Terboven et al [62] bestätigen, dass der Abbau von Kohlensäure die Freisetzung von Kohlenstoffdioxidgas verursachte, was zu einer Erhöhung der Biogasproduktion führt. Dass keine bemerkenswerten Änderungen der Methankonzentration festgestellt werden konnten, ist für den Betrieb der Anlage als positiv zu bewerten, da das BHKW auf eine bestimmte Methankonzentration eingestellt ist und Qualitätsschwankungen sich negativ auf die Abgaswerte und den Wirkungsgrad auswirken. Dieser Effekt ist auf die Vermischung der Gase im Gasraum des Fermenters zurückzuführen [65].

Bei keiner der Wiederholungen wurden Grenzwerte der Prozessstabilität beschreibenden Parameter (FOS/TAC, flüchtige Fettsäuren, Methanproduktion, pH-Wert) überschritten. Dies bestätigt, dass anaerobe Systeme auch bei kurzfristigen hohen organischen Belastungen stabil arbeiten können [63,87].

Die erhaltenen Ergebnisse bestätigten, dass der Zuckerrübensickersaft für die Stoßfütterung geeignet ist. Es ist jedoch weiterer Forschungsbedarf zu den Auswirkungen einer langfristigen Nutzung von Sickersaft für Stoßfütterungen notwendig. Es sollte auch die maximale Menge an Zuckerrübensickersaft bestimmt werden, die für die Stoßfütterung verwendet werden kann, ohne die prozessbiologische Stabilität der Biogasanlage zu beeinträchtigen. Die Kinetik der Gasbildung als Folge der Stoßfütterung sollte im Hinblick auf die Beschleunigung der Gasproduktion und auf eine Verkürzung des Abklingens der Gasproduktion genauer untersucht werden, um eine bessere Übereinstimmung der Gasproduktion mit dem Strombedarf zu erhalten. Aufgrund des unterschiedlich hohen Sickersaftanfalls bei den durchgeführten Versuchen sollte auch der Einsatz von Zuckerrübensilage zur Stoßfütterung überprüft werden. Die vergleichbar hohen CSB-Werte und Methanerträge versprechen eine gute Eignung. Die technisch unterschiedliche Dosierung des Substrates und die etwas langsamere Abbaugeschwindigkeit machen gesonderte Untersuchungen notwendig. Erst Erfahrungen mit Zuckerrübensilage und Sickersaft ermöglichen die ganzjährige bedarfsorientierte Biogasproduktion.

5.3 Der Einfluss des pH-Wertes in der Hydrolyse auf die Prozessstabilität und die Prozesseffizienz der zweistufigen Vergärung von Zuckerrübensilage

Der pH-Wert ist einer der wichtigsten Prozessparameter für die anaerobe Biogasproduktion, der sich direkt auf die Prozessstabilität, den Methanertrag, die Gärungsprodukte, die Wachstumsrate und die Aktivität der am Prozess beteiligten Mikroorganismen auswirkt [88 bis 90]. Ein stabiler Hydrolyse-pH-Wert wird normalerweise durch eine Zugabe von Puffersubstanzen erreicht [73,75]. Dieses ist jedoch bei Anwendungen im Praxismaßstab kein geeignetes Mittel. Mit einem von Lindner et al. [21,27] entwickelten System ist ein stabiler anaerober Vergärungsprozess von Zuckerrüben auch ohne die Verwendung von Puffern möglich. Er weist aber auch auf die Notwendigkeit weiterer Forschung hin.

Die untersuchten pH-Werte in der vorliegenden Arbeit waren 4,5; 5; 5,5 und 6. Die tägliche Zugabe der Zuckerrübensilage in die Hydrolyse verursachte einen Abfall des pH-Wertes in der Hydrolyse aufgrund der schnellen Säureproduktion. Es erfolgte eine pH-, zeit- und mengen-gesteuerte Dosierung des Hydrolysates in die Methanreaktoren. Durch den Rückfluss des Methanreaktoreffluents in die Hydrolyse wurde deren pH-Wert wieder auf den Soll-Wert angehoben.

Je höher der Soll-Wert war, desto größer waren auch die Abweichungen zwischen Soll- und gemessenem pH-Wert. Lindner [91] erklärt dies durch die langsamere Angleichung des pH-Wertes bei geringeren pH-Differenzen zwischen Hydrolysefermenter und Methanreaktor. Auf der Basis von Versuchen mit Maissilage stellte er fest, dass höhere pH-Werte in der ersten Stufe zur schnelleren Bildung von organischen Säuren führen und dadurch eine stärkere pH-Wert-Absenkung verursacht wird. Auch die eigenen Untersuchungen bestätigten diese Aussage. Wenn der pH-Wert in der Hydrolyse von 5,5 auf 6 erhöht wurde, verdoppelte sich der Wert des Essigsäureäquivalents von $6,22 \pm 0,40 \text{ g kg}^{-1}$ auf $12,40 \pm 0,60 \text{ g kg}^{-1}$. Köllmeier et al. [92] sieht als Grund für die schnellere Säurebildung eine höhere Aktivität der hydrolytischen Bakterien bei höheren pH-Werten. Auf diese Weise können auch die Funktionsstörungen der Hydrolyse bei dem pH-Wert 4,5 erklärt werden. Laut Literatur [78,88,93] liegt dieser pH-Wert unterhalb des optimalen pH-Bereichs, so dass die Aktivität der säurebildenden Mikroorganismen stark reduziert ist.

Bei den getesteten Hydrolyse-pH-Werten konnten unterschiedliche Gehalte der Intermediate im Hydrolysat beobachtet werden. Die Alkoholproduktion fand in dem pH-Bereich von 4,5 bis 5,5 statt. Im pH-Bereich von 5,0 bis 5,5 wurde eine n-Buttersäurebildung beobachtet. Mit der weiteren Erhöhung des pH-Wertes nahm die Konzentration der Essigsäure im Hydrolysat zu und die der Buttersäure ab. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der Literatur [14,94 bis 96]. Der Wasserstoffpartialdruck wirkt sich auf die prozentuale Zusammensetzung der Zwischenprodukte im Hydrolysat aus. Bei hohen Wasserstoffkonzentrationen wird viel Propion-, Butter- und Milchsäure sowie Ethanol gebildet, während Essigsäure bei einem niedrigen Partialdruck gebildet wird [97].

Auch in den eigenen Untersuchungen wurde bei der höchsten Buttersäurekonzentration bei pH 5 auch die höchste Wasserstoffkonzentration im Hydrolysegas erreicht. Bei pH 6 wurde dagegen der höchste Essigsäuregehalt gemessen, bei einer Wasserstoffkonzentration im Gas von nicht mehr als zwei Prozent.

Mit steigendem pH-Wert nahm der Methangehalt im Hydrolysegas zu und der Wasserstoffgehalt ab. Die Zunahme des Methangehaltes hängt mit der Annäherung an die optimalen Bedingungen für die methanogenen Mikroorganismen zusammen [90,98]. Normalerweise wird das Hydrolysegas, aufgrund des geringen Methangehaltes, nicht im BHKW verwendet. Eine Nutzung des Hydrolysegases zur Beheizung der Anlage mittels spezieller Schwachgasbrenner ist oft kostenintensiv. Methan im Hydrolysegas ist daher meist nicht erwünscht. Ebenso wenig erwünscht ist eine hohe Wasserstoffkonzentration im Hydrolysegas, weil sie zu einer Reduktion des Gesamtmethanertrages, zu einem hohen Sicherheitsrisiko und damit zu hohen Betriebskosten der Biogasanlage führt [69].

Für Anlagenbetreiber ist neben hohen Erträgen auch die Prozessstabilität besonders wichtig. Bei pH-Wert 6 wurden zwar die größeren Schwankungen des Hydrolyse-pH-Wertes beobachtet, aber auch die niedrigsten pH-Schwankungen in den Methanreaktoren. Die Methanogenen reagieren empfindlicher auf Änderungen des pH-Wertes als die acitogenen Mikroorganismen [16]. Daher ist einem stabilen pH-Wert im Methanreaktor Priorität einzuräumen [15].

Das Ziel der zweistufigen Vergärung ist es, im Methanreaktor einen hohen Methanertrag bei einem hohen Methangehalt des Biogases zu erhalten. Der hohe Methangehalt des produzierten Biogases vereinfacht die Aufbereitung von Biogas zur Einspeisung in das Erdgasnetz. Von den in dieser Arbeit getesteten pH-Werten für die Hydrolyse der zweistufigen Vergärung von Zuckerrübensilage erzielte der pH-Wert 6 die besten Ergebnisse. Bei diesem pH-Wert wurde die beste Kombination aus Gesamtabbaugrad, Methanertrag und Methangehalt im Biogas erreicht. Es wurde zudem fast keine Wasserstoffproduktion in der Hydrolyse und nur geringe pH-Schwankungen in der zweiten Stufe beobachtet. Dieses ist für einen stabilen und sicheren Betrieb von Praxisbiogasanlagen sehr wichtig. Auch der pH-Wert 5,5 in der Hydrolyse ist erwähnenswert. Bei diesem pH-Wert wurde zwar ein etwas geringerer Gesamtmethanertrag festgestellt, aber bei fast ausschließlicher Methanproduktion in den Methanreaktoren und akzeptabler Wasserstoffkonzentration in der Hydrolyse. Der beste Kompromiss der Prozessparameter Abbaugrad, Methanertrag, Wasserstoffgehalt und Prozessstabilität würde wahrscheinlich im pH-Bereich zwischen 5,5 und 6 erreicht. Zukünftige Untersuchungen sollten den Prozess in diesem Bereich genauer betrachten.

5.4 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen stellen ein Konzept vor, das eine optimierte Lagerung von Zuckerrüben und deren Verwendung für die bedarfsgerechte Biogasproduktion bzw. die Produktion hochkalorischen Biogases umfasst.

Zuerst wurde der Versuch zur Sickersaftproduktion aus Zuckerrübenschnitzeln durchgeführt. Danach wurden zwei Lagerungsmethoden der Zuckerrüben in technischen Maßstab für die temporäre und permanente Anwendung getestet. Anschließend wurde der während der Silierung erzeugte Sickersaft für die bedarfsorientierte Biogaserzeugung verwendet. Zusätzlich wurden die wesentlichen Prozessparameter der anaeroben Biogasproduktion aus gehäckselten Zuckerrüben in zweistufigen Biogasanlagen untersucht.

Die Ergebnisse dieser Versuche können durch die folgenden Schlussfolgerungen zusammengefasst werden:

- Während des Silierungsprozesses der Zuckerrübenschnitzel fielen etwa 50% Prozent der einsilierten Frischmasse als Sickersaft an, wobei etwa die Hälfte des gesamten Sickersaftes in den ersten drei Wochen der Silierung entstand.
- Der Zuckerrübensickersaft hatte einen hohen CSB-Gehalt, einen hohen Energiegehalt und war leicht abbaubar.
- Es wurde kein signifikanter Einfluss der Stapelhöhe oder der Partikelgröße auf die Massenbilanz des Silierprozesses festgestellt.
- Die Lagerung der zerkleinerten Zuckerrüben führte zu einer höheren Sickersaftproduktion und zu geringeren Silierverlusten im Vergleich zu unzerkleinerten Rüben.
- Der produzierte Sickersaft war für die bedarfsorientierte Biogasproduktion geeignet.
- Die Stoßfütterung des Sickersaftes führte nicht zu prozessbiologischen Problemen der Biogasanlage.
- Die maximale Gasproduktion wurde im Durchschnitt nach $1:42 \pm 0:47$ Stunden erreicht.
- Die zweistufige Biogasproduktion mit der Steuerung des pH-Wertes in der Hydrolyse durch Rückführung des Effluents aus dem Methanreaktor ermöglicht hohe Methanerträge bei der Vergärung der Zuckerrübenschnitzelsilage.
- Der höchste Methanertrag wurde beim Hydrolyse-pH-Wert 6 erreicht.

Ein Einfluss der Stapelhöhe und der Schnitzelgröße auf die Sickersaftbildung konnte nicht nachgewiesen werden. Es wird empfohlen, weitere Einflussfaktoren zu untersuchen.

Im technischen Maßstab wurden mit gewaschenen und gehäckselten Zuckerrüben die vielversprechendsten Ergebnisse erreicht. Die entwickelten Grubensilos zeigten deutliche Vorteile in

Bezug auf den Arbeitsaufwand. Durch die Lagerung von gewaschenen und gehäckselten Zuckerrüben in den Grubensilos könnte der endgültige Nachweis der angenommenen Vorteile dieser Kombination erbracht werden.

Die Eignung des produzierten Zuckerrübensickersaftes für die Stoßfütterung wurde nachgewiesen. Der durchgeführte Versuch sollte noch durch detailliertere Untersuchungen ergänzt werden. Bei wiederholten Stoßfütterungen mit dem Sickersaft über einen längeren Zeitraum wären die langfristigen Auswirkungen zu untersuchen. Ziel sollte es auch sein eine kontrollierte Gasproduktionssteuerung zu erreichen, um realistische Gasbedarfskurven exakt nachfahren zu können. Dazu sollte die Kinetik der Gasbildung noch detaillierter untersucht werden, insbesondere im Hinblick auf die Verringerung der Gasproduktion.

Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass das zweistufige System für die Vergärung von Zuckerrübensilage geeignet ist. Es wurde dabei Biogas mit einem hohen Methangehalt von bis zu $73,5 \pm 0,9$ Vol% produziert. Dadurch muss weniger Kohlenstoffdioxid aus dem Biogas abgetrennt werden, um Erdgasqualität zu erreichen. Weitere Forschungen zum pH-Bereich von 5,5 bis 6 in der Hydrolyse sind erforderlich, um den pH-Wert zu finden, bei dem in der Hydrolyse weder Wasserstoff noch Methan produziert wird.

6 Zusammenfassung

Die Biogasproduktion ist gut geeignet, um die fluktuierende Stromproduktion aus den erneuerbaren Energieträgern Sonne und Wind auszugleichen. Zeitgleich werden, aufgrund der zurzeit ungünstigen Förderbedingungen des EEG, Alternativen für die Stromproduktion aus Biogas gesucht. Die Aufbereitung auf Erdgasqualität zur Treibstoffproduktion oder zur Einspeisung ins Erdgasnetz wäre eine solche Alternative, benötigt aber verfahrenstechnische Verbesserungen zur Kostenreduktion. Ein Ansatz wäre die Nutzung der zweistufigen Biogasproduktion, da diese es ermöglicht, ein Biogas mit einem hohen Methangehalt zu produzieren und damit der Aufwand zur Aufbereitung auf Erdgasqualität sinkt.

Ein geeignetes Substrat für beide Anwendungen wäre die Zuckerrübe aufgrund ihrer schnellen Abbaubarkeit und guten Methanerträge. Durch ihre hohen Flächenerträge und guten Fruchtfolgeeigenschaften ist sie auch eine ökologische und ökonomische Alternative zu Mais. Die Konservierung der Zuckerrübe zur ganzjährigen Bereitstellung ist bisher aber problematisch, da dabei hohe Verluste auftreten können. Zudem kann sie, in hohen Anteilen eingesetzt, prozessbiologische Probleme verursachen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einsatz von Zuckerrüben zur Biogasproduktion in diesen zukunftssträchtigen Verfahren getestet. Dazu wurden Lagerungsversuche durchgeführt und neue Lagerungsmethoden für die Praxis erprobt, die primär auf die Verwendung des Zuckerrübensickersaftes abzielen. Dieser wurde in Stoßfütterungsversuchen im Praxismaßstab auf seine Eignung zur bedarfsorientierten Biogasproduktion untersucht.

Außerdem erfolgte die Optimierung der zweistufigen Biogasproduktion aus Zuckerrüben. Hierzu wurde ein Versuch im Biogastechnikum zum optimalen Hydrolyse-pH-Wert bei der Vergärung von Zuckerrübensilage durchgeführt.

Um ein für die Lagerung von Zuckerrüben optimiertes Verfahren zu entwickeln, waren vertiefte Kenntnisse über den Verlauf der Silierung von Zuckerrüben, die gebildeten Sickersaftmengen und deren beeinflussende Parameter erforderlich. Deswegen wurden in dem Säulenversuch im Labor der Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie Massenbilanzen erstellt, um den Einfluss der Parameter Stapelhöhe und Schnitzelgröße auf die Sickersaftbildung während des Silierungsprozesses von den gehäckselten Zuckerrüben zu bestimmen. Als Sickersaft fielen etwa 50% der eingelagerten Masse an. Etwa die Hälfte der Sickersaftproduktion fand in den ersten drei Lagerungswochen statt. Der produzierte Sickersaft zeichnete sich während der gesamten Lagerungszeit durch sehr hohe CSB-Werte von etwa 250 g l^{-1} aus. Die untersuchten Parameter Stapelhöhe und Partikelgröße hatten keinen signifikanten Einfluss auf die Massenbilanz.

Auf der Grundlage der Ergebnisse der Säulenversuche wurden zwei Varianten der Lagerung im technischen Maßstab entwickelt und untersucht: eine ortsgebundene und eine mobile Variante. In der ortsgebundenen Variante, den Hohenheimer Grubensilos, wurden ungewaschene, ganze Zuckerrüben eingesetzt. In der mobilen Variante, den flexiblen Tanks, wurden gewaschene und gehäckselte Zuckerrüben einsiliert. In Anbetracht des Zieles, den Sickersaftertrag zu maximieren, war die Silierung gehäckselter Zuckerrüben der Silierung ganzer Rüben überlegen. Auch das Entfernen des Erdanhangs war für die Sickersaftproduktion wie auch für die Qualität der Silage von Vorteil. Die Lagerung in den ortsgebundenen Grubensilos erwies sich als verfahrenstechnisch vorteilhaft und verspricht in Kombination mit gewaschenen und gehäckselten Rüben eine gute Eignung für die beabsichtigten Anwendungen.

Die Verwendung des produzierten Sickersaftes für die bedarfsorientierte Biogasproduktion wurde an der Forschungsbiogasanlage der Universität Hohenheim durchgeführt. Die Reaktion des Systems in Form erhöhter Biogasproduktion erfolgte wenige Minuten nach der Stoßfütterung mit dem Sickersaft. Infolge der Stoßfütterung wurde der produzierte Biogasvolumenstrom, ohne Anzeichen prozessbiologischer Probleme, verdoppelt. Das Maximum der Gasproduktion wurde nach etwa 1:45 h erreicht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Konzept für den Einsatz von Zuckerrüben zur Herstellung von hochkalorischem Biogas – basierend auf der zweistufigen Biogasproduktion – getestet. Die Versuchsanlagen bestanden aus einem horizontalen Rührkesselreaktor als Hydrolyse und zwei kombinierten Festbettreaktoren als Methanreaktor. Die Kontrolle des pH-Wertes in der Hydrolyse wurde durch Rückführung des Methanreaktoreffluents durchgeführt. Es wurde der Einfluss des pH-Werts in der Hydrolyse auf die zweistufige Vergärung von Zuckerrübensilage geprüft. Gute Abbau- grade und Methanerträge zeigten die generelle Eignung dieses Systems für die Vergärung von Zuckerrübensilage. Der beste Kompromiss der Prozessparameter Gesamtabbaugrad und Methanertrag wurde beim pH-Wert 6 erreicht.

Die für diese Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass das Konzept der neuen Zuckerrübenkonservierungsmethode, mit Fokus auf die Sickersaftproduktion, sowohl für die bedarfsorientierte Biogasproduktion als auch zur Produktion eines hochkalorischen Biogases mittels des zweistufigen Biogasverfahrens gut geeignet ist.

7 Summary

Biogas production is well suited to balance the fluctuating electricity production from the renewable energy sources sun and wind. Due to the currently unfavorable conditions in the renewable energy supply policy in Germany, time is spent looking for alternatives for electricity production from biogas. The preparation for natural gas quality for fuel production or for natural gas grid injection would be such an alternative but requires process improvements to reduce costs. One approach would be to use two-stage biogas production, as there is a high methane content in the produced biogas, thus reducing the cost of processing to natural gas quality.

A suitable substrate for both applications would be sugar beet, due to its fast biodegradability and good methane yields. Due to its high yield per hectare and good crop rotation properties, it is also an ecological and economical alternative to maize. The preservation of sugar beets for year-round provision has so far been problematic because it can cause high losses. In addition, it can cause process biological problems, if it is used in high proportions.

In the context of this work, the use of sugar beets for biogas production was tested using these promising methods. For this purpose, storage experiments were carried out and new storage methods for the practice were developed and tested, all of which are primarily aimed at the use of sugar beet silage effluent. Practice-based point-feeding experiments were used to test its suitability for demand-oriented biogas production.

Furthermore, the optimization of the two-stage biogas production from sugar beet was carried out. For this purpose, an experiment was conducted in the biogas laboratory to determine the optimum hydrolysis pH during the fermentation of sugar beet silage.

In order to develop a new, optimal method for the storage of sugar beets, further knowledge regarding the process of ensiling sugar beets, the silage effluent formation and the influencing parameters was required. Therefore, mass balances were carried out in the column experiments in the laboratory of the State Institute of Agricultural Engineering and Bioenergy to determine the influence of the parameters stack height and sugar beet chips size on the silage effluent formation during the ensiling process of the chopped sugar beets. Silage effluent was produced in amount about 50% of the stored mass. About half of the silage effluent production took place during the first three weeks of storage. The produced silage effluent was characterized over the entire storage time by extremely high COD-values of 250 g l^{-1} . The parameters stack height and particle size had no significant influence on the mass balance.

On the basis of the results of the column experiments, a mobile and a stationary method on a technical scale for the storage of sugar beets were investigated. In the mobile variant, the flexible tanks, washed, chopped sugar beet was ensiled. Considering the goal to maximize silage effluent

yield, the ensiling of chopped sugar beet was superior to the ensiling of whole beet. Also, soil removal is advantageous for silage effluent production as well as for silage quality. Storage in the stationary pit silos proved to be technically advantageous, and it promises to be well suited for the intended applications when in combination with washed and chopped beets.

The application of produced silage effluent for demand-oriented biogas production was carried out at the research biogas plant of the University of Hohenheim. The system's response observed as an increase in biogas production took place a few minutes after the point feeding with sugar beet silage effluent. As a result of the point feeding, the produced volumetric biogas flow rate was doubled without endangering the stable biogas plant operation. The maximum gas production was reached after about 1:45 h.

In this work, a concept for the use of sugar beet for the production of high calorific biogas was tested, based on the two-stage anaerobic digestion. The experimental plants consisted of a horizontal stirred tank reactor for hydrolysis and two combined fixed bed reactors used as a methane reactor. The pH in the hydrolysis was controlled by effluent refeeding. The influence of the pH value in the hydrolysis stage on the anaerobic digestion of sugar beet silage was tested. High degradation rates and methane yields demonstrated the overall suitability of this system for sugar beet silage digestion. The best compromise of the process parameters degradation rate in complete system and methane yield was achieved at a pH value of 6.

The investigation carried out for this work shows, that the concept of a new sugar beet storage method, with a focus on sugar beet silage effluent production, is well suited for demand-oriented biogas production as well as for the production of a high calorific biogas by means of the two-stage biogas process.

8 Literaturverzeichnis

- [1] European Environment Agency. Renewable energy in Europe 2017. Recent growth and knock-on effects. 2017. unter: <https://www.ipu.msu.edu/wp-content/uploads/2018/01/EEA-Renewable-Energy-in-Europe-2017.pdf>, (abgerufen am 09 Februar 2018).
- [2] Hinrichs-Rahlwes R. Renewable energy : Paving the way towards sustainable energy security Lessons learnt from Germany. *Renew Energy* 2013;49:10–4.
- [3] Szarka N, Scholwin F, Trommler M, Jacobi HF, Eichhorn M, Ortwein A, et al. A novel role for bioenergy : A flexible , demand-oriented power supply. *Energy* 2013;61:18–26.
- [4] Federal Ministry for Economic Affairs and Energy. Development of renewable energy sources in Germany 2017 Charts and figures based on statistical data from the Working Group on Renewable Energy-Statistic (AGEE-Stat), as at February 18. 2018. unter: <https://www.erneuerbare-energien.de/EE/Redaktion/DE/Downloads/development-of-renewable-energy-sources-in-germany-2017.pdf>; (abgerufen am 25 May 2018).
- [5] Lebuhn M, Munk B, Effenberger M. Agricultural biogas production in Germany - from practice to microbiology basics. *Energy Sustain Soc* 2014;4:1–21.
- [6] Fachverband Biogas. Branchenzahlen 2017 und Prognose der Branchenentwicklung 2018. 2018. unter: [https://www.biogas.org/edcom/webfvyb.nsf/id/DE_Branchenzahlen/\\$file/18-05-25_Biogas_Branchenzahlen-2017_Prognose-2018_end.pdf](https://www.biogas.org/edcom/webfvyb.nsf/id/DE_Branchenzahlen/$file/18-05-25_Biogas_Branchenzahlen-2017_Prognose-2018_end.pdf), (abgerufen am 16 Juli 2018).
- [7] Hahn H, Holzhammer U, Gerhardt N, Kirchner D, Krautkremer B. Kurzstudie zum Thema Effekte des Ausgleichs von Stromdefiziten durch Biogasanlagen - Zusammenfassung aktueller Forschungsergebnisse. Kessel: 2014. unter: http://publica.fraunhofer.de/eprints/urn_nbn_de_0011-n-3644350.pdf, (abgerufen am 31 Juli 2018).
- [8] Torrijos M. State of Development of Biogas Production in Europe. *Procedia Environ Sci* 2016;35:881–9.
- [9] Guerrero L, Omil F, Méndez R, Lema JM. Anaerobic hydrolysis and acidogenesis of wastewaters from food industries with high content of organic solids and protein. *Water Res* 1999;33:3281–90.
- [10] Dinopoulou G, Rudd T, Lester JN. Anaerobic acidogenesis of a complex wastewater: 1. The influence of operational Parameters on reactor performance. *Biotechnol Bioeng* 1988;31:958–68.

- [11] Colussia I, Cortesia A, Piccolob C. D, Gallo V, Fernandez AR, Vitanza R. Improvement of methane yield from maize silage by a two-stage anaerobic process. *Chem Engineering Trans* 2013;32:151–6.
- [12] Kim M, Gomec CY, Ahn Y, Speece RE. Hydrolysis and acidogenesis of particulate organic material in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion. *Environ Technol* 2003;24:1183–90.
- [13] Weiland P. Biogas production: Current state and perspectives. *Appl Microbiol Biotechnol* 2010;85:849–60.
- [14] Demirel B, Yenigün O. Two-phase anaerobic digestion processes: a review. *J Chem Technol Biotechnol* 2002;77:743–55.
- [15] Ali Shah F, Mahmood Q, Maroof Shah M, Pervez A, Ahmad Asad S. Microbial Ecology of Anaerobic Digesters: The Key Players of Anaerobiosis. *Sci World J* 2014;2014:21.
- [16] Venkiteshwaran K, Bocher B, Maki J, Zitomer D. Relating Anaerobic Digestion Microbial Community and Process Function. *Microbiol Insights* 2015;8:37–44.
- [17] Zealand AM, Roskilly AP, Graham DW. Effect of feeding frequency and organic loading rate on biomethane production in the anaerobic digestion of rice straw. *Appl Energy* 2017;207:156–65.
- [18] Marin Perez C, Weber A. Two stage anaerobic digestion system : Hydrolysis of different substrate. *Landtechnik* 2013;68:252–5.
- [19] Lemmer A, Krümpel J. Demand-driven biogas production in anaerobic filters. *Appl Energy* 2017;185:885–94.
- [20] Lecker B, Illi L, Lemmer A, Oechsner H. Biological hydrogen methanation- A review. *Bioresour Technol* 2017;245:1220–8.
- [21] Lindner J, Zielonka S, Oechsner H, Lemmer A. Effect of different pH-values on process parameters in two-phase anaerobic digestion of high-solid substrates. *Environ Technol* 2015;36:198–207.
- [22] Achinas S, Achinas V, Jan G, Euverink W. A Technological Overview of Biogas Production from Biowaste. *Engineering* 2017;3:299–307.
- [23] FNR. Basisdaten Bioenergie Deutschland 2017. Leipzig; Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.;2017. unter: <https://mediathek.fnr.de/basisdaten-bioenergie.html> (abgerufen am 19 Februar 2018).
- [24] Dirks S. Kennwerte von Zuckerrüben zur Aufbereitung und Langzeitlagerung für die Verwendung in Biogasanlagen. Dissertation; Universität Bonn, 2017.
- [25] Weißbach F. Gas production potential of fresh and ensiled sugar beets in biogas production. *Landtechnik* 2009;64:394–7.

- [26] Dirks S, Schaiper D, Büscher W, Lammers PS. Conservation of sugar beet for substrate supply of biogas plants – Procedure of ensiling and losses in 12 varieties. *Landtechnik* 2017;72:61–75.
- [27] Lindner J, Zielonka S, Oechsner H, Lemmer A. Is the continuous two-stage anaerobic digestion process well suited for all substrates? *Bioresour Technol* 2016;200:470–6.
- [28] Starke P, Hofmann CM. Yield parameters of Beta beets as a basis to estimate the biogas yield. *Sugar Ind* 2014;139:169–76.
- [29] Przybył J, Mioduszevska N, Dach J, Pilarski K. Sugar Beets Used for Traditional Purposes and for Energy . an Economic Comparison. *Agric Eng* 2011;7:131–40.
- [30] Sauthoff S, Musshoff O, Danne M, Anastassiadis F. Sugar beet as a biogas substrate ? A discrete choice experiment for the design of substrate supply contracts for German farmers. *Biomass and Bioenergy* 2016;90:163–72.
- [31] Panella L. Sugar Beet as an Energy Crop. *Sugar Tech* 2010;12:288–93.
- [32] Moeller L, Lehnig M, Schenk J, Zehnsdorf A. Foam formation in biogas plants caused by anaerobic digestion of sugar beet. *Bioresour Technol* 2015;178:270–7.
- [33] Weiland P. Production and energetic use of biogas from energy crops and wastes in Germany. *Appl Biochem Biotechnol* 2003;109:263–74.
- [34] Weinberg ZG, Ashbell G. Engineering aspects of ensiling. *Biochem Eng J* 2003;13:181–8.
- [35] Vargas-ramirez JM, Haagensohn DM, Pryor SW, Wiesenborn DP. Determination of suitable storage conditions to preserve fermentable sugars in raw thick beet juice for ethanol production. *Biomass and Bioenergy* 2013;59:362–9.
- [36] Laube W. Zur Problematik der Silierung zuckerreicher Futterstoffe unter besonderer Berücksichtigung der Alkoholbildung. Die naturwissenschaftlichen Grundlagen der Silierung. Vor. und Diskuss. eines Int. Symp. des Oskar-Kellner-Instituts für Tierernährung Rostock der Dtsch. Akad. der Landwirtschaften zu Berlin vom 26.-28. Sept. 1966. Band 92, 1967, 169–76.
- [37] Weißbach F, Parr K, Reinsdorf U, Warnke-Gurgel C, Losand B. Verluste an Methanbildungs- potenzial von Zuckerrübenmus in offenen Erdbecken. *Landtechnik* 2013;68:50–7.
- [38] Erdeljan H. Verfahrenstechnische Untersuchungen zur Flüssigkonservierung von Beta-Rüben für die Schweinemast. Dissertation; Universität Hohenheim, 1994.
- [39] Deininger A. Flüssig konservierte Beta-Rüben in der Rinderfütterung – Verfahrenstechniken und Leistungsfähigkeit. Dissertation; Universität Hohenheim, 1995.

- [40] Wojtczak M, Antczak-Chrobot A, Chmal-Fudali E, Papiewska A. Determination of microbiological activity during the processing of frost damaged sugar beets. *Sugar Ind* 2013;138:1–4.
- [41] Wisselink H., Weusthuis R., Eggink G, Hugenholtz J, Grobbs G. Mannitol production by lactic acid bacteria: a review. *Int Dairy J* 2002;12:151–61.
- [42] Saha BC, Racine FM. Biotechnological production of mannitol and its applications. *Appl Microbiol Biotechnol* 2011;89:879–91.
- [43] Lee WH. Carbon Balance of a Mannitol Fermentation and the Biosynthetic Pathway. *Appl Microbiol* 1967;15:1206–10.
- [44] Song SH, Vieille C. Recent advances in the biological production of mannitol. *Appl Microbiol Biotechnol* 2009;84:55–62.
- [45] Buxton DR, Muck RE, Harrison JH. *Silage Science and Technology*. American Society of Agronomy, Inc., Crop Science Society of America, Inc., Soil Science Society of America, Inc., Madison, Wisconsin, 2003.
- [46] Herrmann C. Ernte und Silierung pflanzlicher Substrate für die Biomethanisierung – Prozessgrundlagen und Bewertung. Dissertation; Universität Hohenheim, 2010.
- [47] Weißbach F, Parr K. Füllstandshöhe mindert Verluste. Silierung von Zuckerrübenbrei in Lagunen. *Biogas* 2013;132:38–43.
- [48] Wagner A, Scholtissek M, Auerbach H, Herbes C, Weißbach F. Eine Frage der Konservierung. *Biogas J* 2010;3:58–61.
- [49] Gebrehanna MM, Gordon RJ, Madani A, Vanderzaag AC, Wood JD. Silage effluent management : A review. *J Environ Manage* 2014;143:113–22.
- [50] Jones DIH, Jones R. Effect of crop characteristics.pdf. *J Agric Eng Res* 1995;60:73–81.
- [51] Kreuger E, Nges IA, Björnsson L. Ensiling of crops for biogas production: effects on methane yield and total solids determination. *Biotechnol Biofuels* 2011;4:1–8.
- [52] Bischoff M, Gruber W, Heilmann H, Hermus S, Lemmer A, Schaiper D, Strobl M, Thaysen J. Zuckerrüben in Biogasanlagen: Verfahren - Lagerungsverluste -Kosten. *Ktbl-Heft 120* 2017:1–7.
- [53] Schmitz S, Kromer K. Verluste bei der Kurzzeitlagerung von Zuckerrüben in Feldrandmieten. *Landtechnik* 2004;59:84–5.
- [54] Schattschneider P, Braun J, Schäfer B, Schaffner S, Stibbe C. Energierüben kostengünstig gelagert. *Top Agrar* 2011;3:94–7.
- [55] Heilmann H. Arbeitsbericht Bewertung der Zuckerrübe als Rohstoff für die Biogasproduktion. Arbeitsbericht, Landesforschungsanstalt für Landwirtschaft und Fischerei, Mecklenburg Vorpommern, 2012.

- [56] Schaffner S, Wolf G, Kawasch M. Rüben als Biogassubstrat – Überblick über Verfahrenswege zu Transport , Aufbereitung und Lagerung wirtschaftliche und umweltgerechte Lösungen. Bayern Biogas Forum, 2013, 1–21. unter: https://www.lfl.bayern.de/mam/cms07/ipz/dateien/titelblatt_2011-17_biogasforum.pdf, (abgerufen am 06 März 2018).
- [57] Weißbach F, Wagner A, Scholtissek M, Auerbach H, Herbes C. Conservation losses in the course of ensiling sugar beet for biogas production. Landtechnik 2011;66:254–8.
- [58] Bugdahl B. Zuckerrüben und Stroh gemeinsam silieren ? Bauernblatt 2013:52–4.
- [59] Olsen E. The fermentation of sugar-beet pulp silage. J Gen Microbiol 1951;5:817–29.
- [60] Barchmann T, Mauky E, Dotzauer M, Stur M, Weinrich S, Jacobi HF, et al. Expanding the flexibility of biogas plants – substrate management , schedule synthesis and economic assessment. Landtechnik 2016;71:233–51.
- [61] Laperrière W, Barry B, Torrijos M, Pechiné B, Bernet N, Steyer JP. Optimal conditions for flexible methane production in a demand-based operation of biogas plants. Bioresour Technol 2017;245:698–705.
- [62] Terboven C, Ramm P, Herrmann C. Demand-driven biogas production from sugar beet silage in a novel fixed bed disc reactor under mesophilic and thermophilic conditions. Bioresour Technol 2015;241:582–92.
- [63] Mauky E, Weinrich S, Jaccobi H-F, Nägele H-J, Liebetrau J, Nelles M. Demand-driven biogas production by flexible feeding in full-scale - Process stability and flexibility potentials. Anaerobe 2017;46:86–95.
- [64] Shea RO, Wall D, Murphy JD. Modelling a demand driven biogas system for production of electricity at peak demand and for production of biomethane at other times. Bioresour Technol 2016;216:238–49.
- [65] Mauky E, Jacobi HF, Liebetrau J, Nelles M. Flexible biogas production for demand-driven energy supply - Feeding strategies and types of substrates. Bioresour Technol 2015;178:262–9.
- [66] Ahmed S, Kazda M. Characteristics of on-demand biogas production by using sugar beet silage. Anaerobe 2017:1–8.
- [67] Hartmann S, Döhler H. The economics of sugar beets in biogas production. Landtechnik 2011;4:250–3.
- [68] Starke, P., Hoffmann CM. Dry matter and sugar content as parameters to assess the quality of sugar beet varieties for anaerobic digestion. Zuckerindustrie Sugar Ind 2014;139:232–40.
- [69] FNR. Leitfaden - Biogas: Von der Gewinnung zur Nutzung. Leipzig, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. 2013.

- [70] Stoyanova E, Forsthuber B, Pohn S, Schwarz C, Fuchs W, Bochmann G. Reducing the risk of foaming and decreasing viscosity by two-stage anaerobic digestion of sugar beet pressed pulp. *Biodegradation* 2014;25:277–89.
- [71] Ahmed S, Einfalt D, Kazda M. Co-Digestion of Sugar Beet Silage Increases Biogas Yield from Fibrous Substrates. *Biomed Res Int* 2016:1–11.
- [72] Suhartini S, Heaven S, Banks CJ. Comparison of mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of sugar beet pulp: Performance, dewaterability and foam control. *Bioresour Technol* 2014;152:202–11.
- [73] Demirel B, Scherer P. Production of methane from sugar beet silage without manure addition by a single-stage anaerobic digestion process. *Biomass and Bioenergy* 2008;32:203–9.
- [74] Demirel B, Scherer P, Yenigun O, Onay TT. Production of Methane and Hydrogen from Biomass through Conventional and High-Rate Anaerobic Digestion Processes. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 2010; 40:116-46.
- [75] Hutnan M, Dritl M, Mrfatkova L. Anaerobic biodegradation of sugar beet pulp. *Biodegradation* 2000;11:203–11.
- [76] Lettinga G, Rebac S, Parshina S, Nozhevnikova A, van Lier JB, Stams AJ. High-Rate Anaerobic Treatment of Wastewater at Low Temperatures. *Appl Environ Microbiol* 1999;65:1696–702.
- [77] Chavez J, Buxy S, Pullammanappallil P. Pilot-scale, two-stage, thermophilic batch anaerobic digestion of sugar beets. *Sugar Ind* 2012;138:97–104.
- [78] Fang C, Boe K, Angelidaki I. Anaerobic co-digestion of by-products from sugar production with cow manure. *Water Res* 2011;45:3473–80.
- [79] Wagner A, Auerbach H, Herbes C, Weißbach F. Preservation of sugar beets for biogas production. *Progrees Biogas Stuttgart-Hohenheim* 2011, 2011.
- [80] Küntzel, U., Zimmer E. Untersuchungen über Vorkommen, Veränderung und Verbrauch von Kohlenhydraten bei der Silierung. *Landbauforsch Völkenrode, Sonderheft* 13, 1972:1–89.
- [81] Arnold JL, Knapp JS, Johnson CL. The use of yeasts to reduce the polluting potential of silage effluent. *Water Res* 2000;34:3699–708.
- [82] Gries C. Einfluss verschiedener Silierfehler auf die Silagequalität auf Qualitätsmerkmale von Silagen aus Herbstaufwüchsen. *Beachelor-Thesis; Justus-Liebig-Universität Giessen*, 2008.
- [83] Elferink SJWHO, Krooneman J, Gottschal, Jan C, Spoelstra SF, Faber F, Driehuis F. Anaerobic Conversion of Lactic Acid to Acetic Acid and 1,2-Propanediol by *Lactobacillus buchneri*. *Appl Environ Microbiol* 2001;67:125–32.
- [84] Herrmann C, Heiermann M, Idler C. Effects of ensiling, silage additives and storage period on methane formation of biogas crops. *Bioresour Technol* 2011;102:5153–61.

- [85] Chen Y, Rößler B, Zielonka S, Lemmer A, Wonneberger A-M, Jungbluth T. The pressure effects on two-phase anaerobic digestion. *Appl Energy* 2014;116:409–15.
- [86] Krümpel J, Schäufele F, Schneider J, Jungbluth T, Zielonka S, Lemmer A. Kinetics of biogas production in Anaerobic Filters. *Bioresour Technol* 2016;200:230–4.
- [87] Mauky E, Weinrich S, Nägele HJ, Jacobi HF, Liebetrau J, Nelles M. Model Predictive Control for Demand-Driven Biogas Production in Full Scale. *Chem Eng Technol* 2016;39:652–64.
- [88] Khan MA, Ngo HH, Guo WS, Liu Y, Nghiem LD, Hai FI, et al. Optimization of process parameters for production of volatile fatty acid , biohydrogen and methane from anaerobic digestion. *Bioresour Technol* 2016;219:738–48.
- [89] Yang L, Huang Y, Zhao M, Huang Z, Miao H. Enhancing biogas generation performance from food wastes by high- solids thermophilic anaerobic digestion : Effect of pH adjustment. *Int Biodeterior Biodegradation* 2015;105:153–9.
- [90] Mao C, Feng Y, Wang X, Ren G. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;45:540–55.
- [91] Lindner J. Optimierung der primären Gärung bei zweistufigen Biogasanlagen. Dissertation; Universität Hohenheim, 2016.
- [92] Köllmeier T, Zverlov VV, Schwarz WH. Mikrobiologie der Hydrolyse von Pflanzenfasern in Biogasanlagen Microbiology of plant fibre hydrolysis in biogas plants. *Bornimer Agrartech Berichte* 2012:99–113.
- [93] Demirer GN, Chen S. Effect of retention time and organic loading rate on anaerobic acidification and biogasification of dairy manure. *J Chem Technol Biotechnol* 2004;1387:1381–7
- [94] Horiuchi J, Shimizu T, Kanno T, Kobayashi M. Dynamic behavior in response to pH shift during anaerobic acidogenesis with a chemostat culture. *Biotechnol Tech* 1999;13:155–7.
- [95] Zhu Y, Yang ST. Effect of pH on metabolic pathway shift in fermentation of xylose by *Clostridium tyrobutyricum*. *J Biotechnol* 2004;110:143–57.
- [96] Ye NF, Lü F, Shao LM, Godon JJ, He PJ. Bacterial community dynamics and product distribution during pH-adjusted fermentation of vegetable wastes. *J Appl Microbiol* 2007;103:1055–65.
- [97] Kaltschmitt M, Hartmann H, Hofbauer H. *Energie aus Biomasse*. 2 Auflage, Springer Velag Heidelberg; 2009.
- [98] 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. *Syst Appl Microbiol* 2007;30:139–51.

ISSN 0931-6264