

Verlässliche Bestimmung des Methanpotentials mit geringem technischen Aufwand



www.biogas-forum-bayern.de/bif30

Biogas Forum Bayern, Verfasser:

Konrad Koch

Technische Universität
München

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Einführung	4
2. Erforderliche Gerätschaften und Zubehör	5
3. Vorgehensweise	6
4. Berechnungen	7
5. Zusammenfassung	7
6. Weiterführende Literatur	7

1. Einführung

Die Bestimmung des Methanpotentials eines Einsatzstoffes im Labor ist in der Regel mit relativ hohen Kosten verbunden, da dafür kostenintensive Messtechnik (z. B. Milligascounter, Gasanalysegeräte, etc.) zum Einsatz kommt. In Folge dessen werden mitunter nur Mischproben verschiedener Einsatzstoffe untersucht und selbst bei sehr heterogenen Einsatzstoffen findet mitunter nur eine Beprobung der gesamten Charge statt, wodurch die Ergebnisse nicht immer repräsentativ sind. Auch rechnet sich die Anschaffung der Gerätschaften nur für darauf spezialisierte Labore. In einer Fachinformation des Biogas Forum Bayern (www.biogas-forum-bayern.de/bif16) werden verschiedene Methoden und Tests zur Bestimmung des Biogaspotentials erklärt.

Kürzlich wurde ein neues Verfahren zur Bestimmung des biochemischen Methanpotentials (BMP) entwickelt, das auf der Ermittlung der Gasdichte (GD) des produzierten Biogases beruht und ohne teure Analysegeräte auskommt; die sogenannte GD-BMP-Methode. Bei dieser Methode werden das entnommene Biogasvolumen und der damit verbundene Massenverlust der Flasche genutzt, um die Biogasdichte zu bestimmen, mit Hilfe derer die Biogaszusammensetzung ermittelt wird. Dafür wird vereinfachend angenommen, dass produziertes Biogas lediglich aus Methan und CO₂ besteht. Basierend auf dem gemessenen Biogasvolumen und

dem Massenverlust können je nach Häufigkeit der Gasmessung, die Methanproduktion über die Zeit sowie das vollständige BMP der Probe bestimmt werden.

Damit ist es für jeden Interessierten möglich, mit Anschaffungskosten von weniger als 1.500 € ein eigenes Biogaslabor aufzubauen, dessen Kapazitäten mit nur geringem finanziellen Aufwand beliebig erweitert werden können. Einzig der notwendige Aufwand an Arbeitszeit auch bei routiniertem Umgang sollte nicht unterschätzt werden, insbesondere, wenn Daten mit einer entsprechend hohen zeitlichen Auflösung generiert werden sollen.

Dieses Dokument enthält eine kurze und in Teilen vereinfachte Zusammenfassung der GD-BMP-Methode. Eine detaillierte Beschreibung in verschiedenen Sprachen ist als Dokument 304 (Hafner et al., 2021a) auf der Website der Methodensammlung zur Standardisierung von Batchversuchen (Standard BMP methods) unter www.dbfz.de/en/projects/bmp/methods zu finden. Die Entwicklung und Validierung der Methode ist in Justesen et al. (2019) ausführlich beschrieben. Wie in einem internationalen Laborvergleich gezeigt werden konnte, sind trotz des einfachen Ansatzes, Präzision und Reproduzierbarkeit der GD-BMP-Methode mit anderen gängigen Methoden durchaus vergleichbar (Hafner et al., 2020).

2. Erforderliche Gerätschaften und Zubehör

Für die Anwendung der GD-BMP-Methode sind folgende Gerätschaften erforderlich:

Gerätschaft	Bemerkung	Preis (ca.) [*]
Inkubator	z. B. BF56 von Binder	1.000,00 € ¹
Elektronische Waage	Messbereich > 1.000 g Ablesbarkeit ≤ 0,01 g Linearität ≤ 50 mg	300,00 €
Digitales Manometer	Differenzdruckmanometer (max. 200 kPa)	120,00 €
BMP-Flaschen	z. B. Laborflasche 500 mL mit GL 45	2,50 € / St.
Septen	Flaschenstopfen GL 45; Bromobutyl-Kautschuk	2,00 € / St.
Spritzen	„Einmalspritze 50 ml“ ²	0,50 € / St.
Kanülen	„21G-Kanüle“ ²	0,05 € / St.
3-Wege-Ventil	„medizinische Einweg-Absperrhahnventil“ ²	1,00 € / St.

* Preise für Großkunden Stand März 2022

¹ Preis für ein gebrauchtes Gerät

² am besten jeweils mit „Luer-Lock-Anschluss“

Bei der überschlägigen Aufstellung ist folgendes zu beachten:

- ▶ Für die Zusammenstellung wurde auf die aktuellen Preise aus dem Jahr 2022 für Großkunden zurückgegriffen. Die genannten Preise dienen lediglich der Orientierung und können je nach Produkt und Hersteller ggf. stark abweichen.
- ▶ Bei dem Inkubator handelt es sich um ein Präzisionsgerät. Einen einfachen Trockenschrank, der die gewünschte Temperatur zuverlässig hält, gibt es gebraucht sicherlich für wenige 100 €.
- ▶ Statt eines digitalen Manometers kann auch ein aus Schlauchteilen selbst hergestelltes U-Rohrmanometer genutzt werden (Details dazu in Abschnitt 4.3 in Dokument 304; Hafner et al., 2021a).
- ▶ Die Spritzen müssen nicht gasdicht sein, da diese nur zur volumetrischen Bestimmung des Gasvolumens dienen und das Biogas

nicht dauerhaft halten müssen. Daher werden am einfachsten sogenannte „Wund- und Blasenspritzen“ verwendet.

- ▶ Spritzen, Kanülen und Ventile sind Massenware im medizinischen Bereich und können kostengünstig entweder im Online- oder im Fachhandel bezogen werden. Sinnvollerweise sollten alle verwendeten Gerätschaften über einen sogenannten Luer-Lock-Anschluss verfügen, um diese einfach miteinander zu verbinden und wieder trennen zu können.

Zu den gegebenenfalls notwendigen einmaligen Investitionskosten für Inkubator, Waage und Manometer (evtl. können bereits vorhandene Gerätschaften genutzt werden) von insgesamt 1.420 €, kommen einmalig weitere 2,50 € pro Gärflasche sowie pro Versuch sinnvollerweise neue Septen. Spritzen, Kanülen und Ventile können mehrfach verwendet werden, fallen aber preislich nicht ins Gewicht. Für ein Set aus beispielsweise 15 Flaschen belaufen sich die Kosten für die Anschaffung auf ca. 70 €.

3. Vorgehensweise

Die GD-BMP-Methode unterscheidet sich allein durch die Art und Weise der Erfassung der produzierten Biogasmenge von anderen Methoden. Dementsprechend sei hier für Planung und Durchführung des Versuchsansatzes auf entsprechende Dokumente verwiesen (Holliger et al., 2016, 2020; VDI 4630, 2016). Die zur Quantifizierung des produzierten Biogases sowie zur Bestimmung der dazugehörigen Methankonzentration erforderlichen Schritte sind vereinfacht in Abb. 1 beschrieben.

Entsprechend der gewünschten zeitlichen Auflösung der Biogasproduktion ist das Verhältnis zwischen Arbeitsvolumen und Kopfraum zu wählen, um den Druck in der Flasche stets unter 200 kPa (2 bar) zu halten. Sinnvollerweise wird das produzierte Biogas anfangs täglich, später mindestens wöchentlich entnommen, um eine entsprechende Gasbildungskurve abbilden zu können. Es ist aber theoretisch auch möglich, die produzierte Gasmenge nur am Ende der Inkubationszeit zu bestimmen. Dann muss das Verhältnis zwischen Arbeitsvolumen und Kopfraum entsprechend niedrig gewählt werden. Jeder Ansatz bestehend aus der ermittelten Masse an Impfschlamm/Inokulum sowie der dazugehörigen Masse an Substrat (Einsatzstoff bzw. Positivkontrolle zur Validierung des Versuchsansatzes; kein Substrat bei Blindansätzen). Die Flaschen werden mit dem Septum gasdicht

verschlossen und im Anschluss daran mit Stickstoff zur Entfernung des Luftsauerstoffs gespült. Sie werden initial zweimal gewogen und danach in den Inkubator gegeben.

Für jede Messung der produzierten Biogasmenge (ggf. nur einmalig am Ende des Versuches) wird die Flasche aus dem Inkubator entnommen und zunächst durch leichtes Schwenken gemischt, wobei keinesfalls Gärmaterial an das Septum gelangen sollte. Die Flasche wird zum ersten Mal gewogen und das Gewicht wird notiert. Danach wird mittels der Spritze genau so viel Biogas entnommen bis der Druck in der Flasche dem Umgebungsdruck entspricht ($\Delta p = 0$) und das entnommene Volumen wird anhand der skalierten Spritze ermittelt. Da Spritzen mit größerem Volumen sowohl deutlich teurer als auch weniger genau sind, empfiehlt es sich, kleinere Spritzen entsprechend mehrfach zu verwenden. Im Anschluss daran wird die Flasche erneut gewogen, um das Gewicht nach der Gasentnahme zu bestimmen. Abschließend wird sie wieder in den Inkubator zurückgestellt. Der Versuch sollte erst dann beendet werden, wenn die Biogasproduktion deutlich nachgelassen hat und das gewünschte Abbruchkriterium erreicht wurde, z. B., dass die tägliche Biogasproduktion weniger als 1 % der gesamten Gasproduktion über 3 Tage beträgt (Holliger et al., 2016).

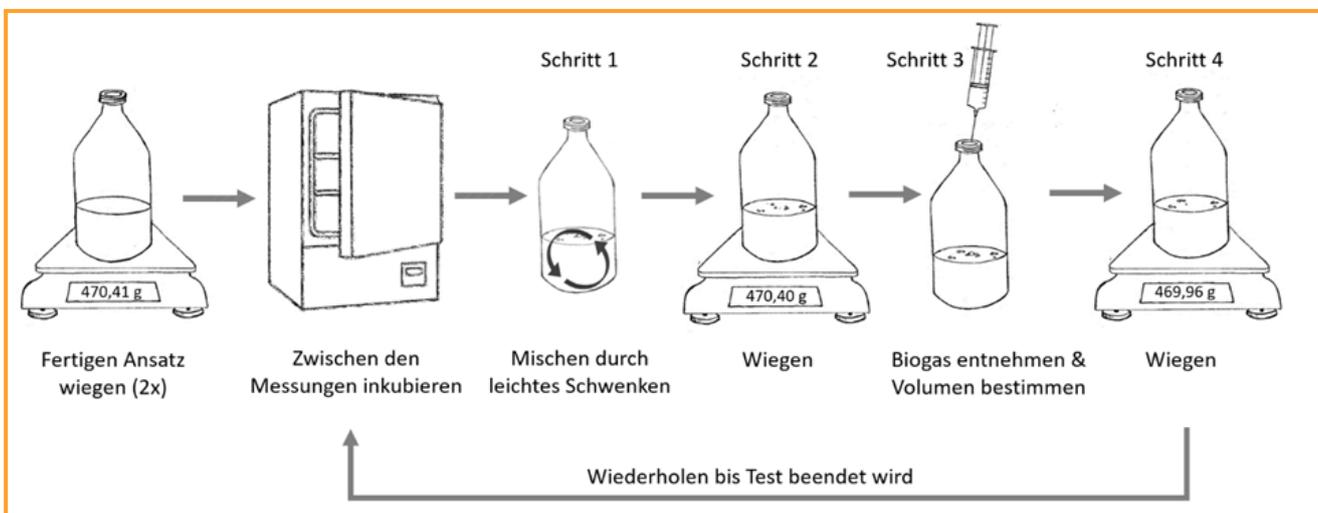


Abb. 1: Vereinfachte Darstellung der erforderlichen Schritte bei der Gasmessung mittels der GD-BMP-Methode. Die einzelnen Schritte werden bei jeder Gasmessung wiederholt und sind im Dokument 304 (Hafner et al., 2021a) detailliert erläutert.

Detaillierte Erläuterungen zu den einzelnen Schritten sowie erforderliche Zusatzmessungen (z. B. die Erfassung von Temperatur und Luftdruck zur Normierung der Gasvolumina) sind ebenfalls in Dokument 304 (Hafner et al.,

2021a) enthalten. Selbst für routinierte Laborkontrollen ist pro Flasche und Messung mit einem durchschnittlichen Arbeitsaufwand von mindestens 10 Minuten zu rechnen.

4. Berechnungen

Die Messwerte werden zunächst auf Standardbedingungen (0°C; 101,325 kPa) normiert, und eine Wasserdampfkorrektur durchgeführt. Das Besondere an der GD-BMP-Methode ist allein, wie der Methananteil im Biogas bestimmt wird. Im Beispiel in Abbildung 1 wurde eine Masse von 0,44 g entfernt und dabei insgesamt ein (normiertes) Volumen von 343 mL ermittelt. Folglich beträgt die Dichte des Biogas 1,283 g/L. Mit der Dichte von CH₄ von 0,717 g/L bzw. von CO₂ von 1,977 g/L kann entsprechend der Formel $X_{CH_4} = (\rho_{CO_2} - \rho_{Biogas}) / (\rho_{CO_2} - \rho_{CH_4})$ auf den Methananteil von 55 % geschlossen werden.

Im Dokument 204 (Hafner et al., 2021b) ist eine detaillierte Beschreibung der Berechnungen des BMP anhand der GD-BMP-Methode zu finden. Berechnungen können auch mit der kostenlosen Online Biogas App (OBA, <https://biotransformers.shinyapps.io/oba1/>) oder mit dem Biogaspaket in der Programmiersprache R (<https://cran.r-project.org/package=biogas>) durchgeführt werden.

5. Zusammenfassung

Die GD-BMP-Methode stellt ein sehr kostengünstiges Verfahren zur Bestimmung des potenziellen Methanertrags von Einsatzstoffen dar. Im Gegensatz zu anderen Verfahren ist einzig die Verfügbarkeit entsprechender Kapazitäten zur Inkubation der Proben begrenzend. Die Genauigkeit der Methode ist bei Nutzung von Geräten mit geeigneter Präzision (v.a. Waage und

Spritzen) sowie sorgfältiger Durchführung mit denen etablierter Verfahren vergleichbar. Ein Nachteil ist der relativ hohe Arbeitsaufwand für die manuellen Messungen. Daher ist die GD-BMP-Methode in erster Linie für Einrichtungen interessant, die über ein kleines Budget bei gleichzeitig niedrigen Personalkosten verfügen, beispielsweise für Labore von Universitäten.

6. Weiterführende Literatur

- ▶ Hafner, S.D.; Astals, S.; Holliger, C.; Justesen, C.; Koch, K.; Mortensen, J.R.; Weinrich, S., (2021a): Gas density-based BMP measurement. *Methodensammlung zur Standardisierung von Batchversuchen - Dokument 304*, Version 2.3. Verfügbar unter <https://www.dbfz.de/en/BMP>.
- ▶ Hafner, S.D.; Justesen, C.G.; Thorsen, R.; Astals, S.; Holliger, C.; Koch, K.; Weinrich, S., (2021b): Calculation of methane production from gas density-based measurements. *Methodensammlung zur Standardisierung von Batchversuchen - Dokument 204*, Version 1.7. Verfügbar unter <https://www.dbfz.de/en/BMP>.
- ▶ Hafner, S.D.; Fruteau de Laclos, H.; Koch, K.; Holliger, C.; (2020): Improving Inter-Laboratory Reproducibility in Measurement of Biochemical Methane Potential (BMP). *Water* 12, 1752. <https://doi.org/10.3390/w12061752>.

- ▶ Holliger, C.; Alves, M.; Andrade, D.; Angelidaki, I., Astals S.; Baier, U.; Bougrier, C.; Buffière, P.; Carballa, M.; de Wilde, V.; Ebertseder, F.; Fernández, B.; Ficara, E.; Fotidis, I.; Frigon, J.-C.; Fruteau de Laclos, H.; Ghasimi, D. S. M.; Hack, G.; Hartel, M.; Heerenklage, J.; Sarvari Horvath, I.; Jenicek, P.; Koch, K.; Krautwald, J.; Lizasoain, J.; Liu, J.; Mosberger, L.; Nistor, M.; Oechsner, H.; Vítor Oliveira, J.; Paterson, M.; Pauss, A.; Pommier, S.; Porqueddu, I.; Raposo, F.; Ribeiro, T.; Rüscher-Pfund, F.; Strömberg, S.; Torrijos, M.; van Eekert, M.; van Lier, J.; Wedwitschka, H. and Wierinck, I. (2016): Towards a standardization of biomethane potential tests. *Water Science & Technology* 74 (11), 2515-2522. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.336>.
- ▶ Holliger, C.; Fruteau de Laclos, H.; Hafner, S.D.; Koch, K.; Weinrich, S.; Astals, S.; Alves, M.; Andrade, D.; Angelidaki, I.; Appels, L.; Azman, S.; Baier, U.; Fernandez, Y.B.; Bartacek, J.; Battista, F.; Bolzonella, D.; Bougrier, C.; Braguglia, C.; Buffière, P.; Carballa, M.; Catenacci, A.; Dandikas, V.; de Wilde, F.; Ekwe, S.; Ficara, E.; Fotidis, I.; Frigon, J.-C.; Heerenklage, J.; Jenicek, P.; Krautwald, J.; Lindeboom, R.; Liu, J.; Lizasoain, J.; Marchetti, R.; Moulan, F.; Nistor, M.; Oechsner, H.; Oliveira, J.V.; Pauss, A.; Pommier, S.; Raposo, F.; Ribeiro, T.; Schaum, C.; Schuman, E.; Schwede, S.; Soldano, M.; Taboada, A.; Torrijos, M.; van Eekert, M.; van Lier, J.; Wierinck, I.; (2020): *Anforderungen an die Messung und Validierung des biochemischen Methanpotenzials (BMP) - Dokument 100*, Version 1.3. Verfügbar unter <https://www.dbfz.de/en/BMP>.
- ▶ Justesen, C.G.; Astals, S.; Mortensen, J.R.; Thorsen, R.; Koch, K.; Weinrich, S.; Triolo, J.M.; Hafner, S.D. 2019. Development and Validation of a Low-Cost Gas Density Method for Measuring Biochemical Methane Potential (BMP). *Water* 11, 2431. <https://doi.org/10.3390/w11122431>.
- ▶ VDI 4630 (2016): Vergärung organischer Stoffe, Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche. Verein Deutscher Ingenieure, Düsseldorf.

Zitiervorlage: Koch, Konrad (2022): Verlässliche Bestimmung des Methanpotentials mit geringem technischen Aufwand. In: Biogas Forum Bayern bif30, Hrsg. ALB Bayern e.V., <https://www.biogas-forum-bayern.de/bif30>, Stand [Abrufdatum]

Arbeitsgemeinschaft Landtechnik und
Landwirtschaftliches Bauwesen (ALB)
in Bayern e.V.

Vöttinger Straße 36, 85354 Freising

Telefon: 08161 / 887-0078

Telefax: 08161 / 887-3957

E-Mail: info@alb-bayern.de

Internet: www.alb-bayern.de