



Schweizerische Eidgenossenschaft  
Confédération suisse  
Confederazione Svizzera  
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für  
Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK  
**Bundesamt für Energie BFE**

**Schlussbericht** 1. April 2011

---

# **CH<sub>4</sub>-Emissionen bei EPDM-Gasspeichern und deren wirtschaftlichen und ökologischen Folgen**

---

**Auftraggeber:**

Bundesamt für Energie BFE  
Forschungsprogramm Biomasse und Verbrennung  
CH-3003 Bern  
[www.bfe.admin.ch](http://www.bfe.admin.ch)

**Auftragnehmer:**

Axpo Genesys AG  
Balierestrasse 29  
CH-8500 Frauenfeld  
[www.axpo-genesys.ch](http://www.axpo-genesys.ch)

**Autoren:**

Elmar Büeler, (vorher: Axpo Genesys AG, [elmar.bueeler@axpo-genesys.ch](mailto:elmar.bueeler@axpo-genesys.ch))  
**neu**, seit 1.09.10: Oekostrom Schweiz, [elmar.bueeler@oekostromschweiz.ch](mailto:elmar.bueeler@oekostromschweiz.ch)

**BFE-Bereichsleiter:** Sandra Hermle

**BFE-Programmleiter:**

**BFE-Vertrags- und Projektnummer:** 154360 / 103309

Für den Inhalt und die Schlussfolgerungen ist ausschliesslich der Autor dieses Berichts verantwortlich.

<i>Zusammenfassung</i> .....	4
<i>Abstract</i> .....	5
<i>Glossar / Abkürzungen</i> .....	6
<i>Einleitung und Fragestellung</i> .....	7
<i>Literatur-Recherche zur Materialverträglichkeit von EPDM</i> .....	9
Bezeichnung .....	9
Herstellung.....	9
Eigenschaften und Materialbeständigkeit .....	9
Verwendung .....	14
Allgemein.....	14
Einfache Folienhaube als Gasspeicher bei Biogasanlagen.....	14
Emissionsverhalten und Minderungsmaßnahmen.....	15
<i>Untersuchung von EPDM-Folien von Praxisanlagen</i> .....	16
<i>Methode</i> .....	17
Probenpräparation .....	17
Dickenbestimmung.....	17
Methanpermeations-Messung.....	17
<i>Resultate</i> .....	19
Methan-Permeationsraten bei eingesetzten EPDM-Folien .....	19
Vergleich von EPDM-Folien von zwei unterschiedlichen Lieferanten .....	21
Einfluss der Foliendicke .....	22
Einfluss der Einsatzdauer .....	23
Einfluss der organischen Säuren im Fermenter.....	25
Einfluss der eingesetzten Substrate.....	28
Einfluss der Dehnung.....	33
<i>Auswirkungen der Methanverluste durch die EPDM-Folien</i> .....	36
Bilanzierung der Methanverluste.....	36
Ökonomische Auswirkungen.....	38
Ökologischen Auswirkungen.....	39
<i>Fazit</i> .....	41
<i>Massnahmenplan</i> .....	42
Für die Planung / Bau der Anlage.....	42
Beim Betrieb der Anlage .....	42
Hinweise zur Problematik mit den Geruchsemissionen.....	43
<i>Literaturverzeichnis</i> .....	44
<i>Anhang</i> .....	46

# Zusammenfassung

Auf landwirtschaftlichen Biogasanlagen wird das Biogas häufig in einem Gasspeicher mit einer EPDM-Folie (Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk) zwischengelagert, bevor es für die Nutzung weiterverwendet wird. Das Ziel dieser Studie ist die Untersuchung, ob nach einer gewissen Einsatzdauer und unter bestimmten Bedingungen (erhöhte Säurewerte im Fermenter, Substratzusammensetzung) diese Folie an Qualität einbüsst und der Methanverlust durch die EPDM-Folie quantitativ zunimmt. Es wurden 11 unterschiedliche EPDM-Folien von 10 Biogasanlagen auf deren Methan-Permeation geprüft. Die Messung der Methan-Permeation erfolgte nach DIN 53380 Teil 2 („Prüfung von Kunststoffen - Bestimmung der Gasdurchlässigkeit“) unter Laborbedingungen.

Die gemessene Methan-Permeation bei neuen Folien mit 1.50 mm Dicke liegt bei beiden untersuchten Lieferanten zwischen 1690 bis 2190  $\text{Ncm}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{bar}$ , obwohl die Lieferanten-Angaben mit 400 resp. 785  $\text{Ncm}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{bar}$  deklariert sind.

Die Methan-Permeationen aller untersuchten Folien von Biogasanlagen lagen zwischen 1650 und 2730  $\text{Ncm}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{bar}$ . Die Stärken der Folien lagen zwischen 0.8 bis 1.5 mm. Je dünner die Folie war, desto höher lag tendenziell die Methan-Permeation.

Die Folien standen zwischen 4 Monaten bis 3.5 Jahren im Einsatz. Mit zunehmendem Alter konnte keine eindeutige Zunahme der Permeationsrate nachgewiesen werden.

Die Vergleiche mit den organischen Säurekonzentrationen in den Fermentern zeigten am ehesten eine leichte Tendenz zur Korrelation zwischen der Methan-Permeation und der Butter- und Valeriansäurekonzentration. Eine klare Aussage lässt sich aus statistischen Gründen jedoch nicht machen, da diese Tendenz nur von zwei Anlagen verursacht wurde.

Die Art der eingesetzten Substrate hatte keinen Einfluss auf die Methan-Permeation der Folien. Auch öl- und fetthaltige Substrate zeigten keinen negativen Einfluss, obwohl dies in der Literatur teilweise dahingehend erwähnt wird.

Bei gefülltem Gasspeicher wird die EPDM-Folie um bis zu 40 % gedehnt. Dadurch erhöht sich die Methan-Permeation um ca. 24 %.

Aufgrund der Permeation durch die (gedehnten) EPDM-Folien gehen auf den untersuchten Biogasanlagen je nach Grösse jährlich 100 bis 460  $\text{Nm}^3$  Methan verloren. Dies entspricht im Schnitt rund 0.26 % des täglichen Gasspeichervolumens und liegt bei rund 1.5 % der Gesamtmethanverluste pro Anlage, resp. bei 6.1 %, wenn die Anlage bereits mit einem Nachgärer, abgedecktem Endlager, sowie Gülleausbringung mit Schleppschauchverfahren optimiert ist.

Im Durchschnitt über alle untersuchten Anlagen zeigt sich einen jährlichen Mindererlös aufgrund des Methanverlustes durch die EPDM-Folie von rund 250 CHF pro Anlage (90 bis 450 CHF/a), wobei die Anlagen Faulraumvolumina von 340 bis 2200  $\text{m}^3$  aufweisen (Fermenter inkl. Nachgärer, falls vorhanden).

Wir danken herzlich dem Bundesamt für Energie, BfE,  
für die finanzielle Unterstützung dieser Studie.

## Abstract

In agricultural biogas plants, biogas is frequently stored in a gas storage reservoir with EPDM (ethylene propylene diene monomer) rubber membrane before continuing to re-use it. The objective of this study is to examine whether the quality of this membrane suffers and the methane losses increase quantitatively as a result of a certain period of use and under certain conditions (increased acid values in the digester, substrate composition). A total of 11 different EPDM-membranes from 10 biogas plants were tested for their methane permeation. The methane permeation was measured according to DIN 53380 Part 2 ("Testing of plastics – Determination of the gas transmission rate") under laboratory conditions.

The measured methane permeation with new EPDM-membranes with a thickness of 1.50 mm is at between 1690 and 2190 Ncm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·d·bar for both suppliers that were examined, even though the supplier specifications are declared to be 400 or 785 Ncm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·d·bar.

The methane permeation of all the membranes from biogas plants that were studied was between 1650 and 2730 Ncm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·d·bar. The thicknesses of the sheeting were between 0.8 and 1.5 mm. The thinner the membranes were the higher was the tendency of methane permeation.

The membranes had been in use for between 4 months and 3.5 years. As the age of the membranes increased, no clear increase in the permeation rate could be verified.

The comparisons with the organic acid concentrations in the digester were more likely to show a slight tendency towards the correlation between the methane permeation and the concentrations of butyric acid and valeric acid. No clear statement can be made for statistical reasons, as this tendency was only caused by two of the plants.

The type of used substrate had no influence on the methane permeation of the membranes. Substrates containing oil or grease did not show any negative influences either, although it is mentioned in some of the literature.

For filled gas reservoirs, the EPDM-membrane expanded by up to 40%. This causes the methane permeation to increase by approximately 24%.

Due to the permeation through the (expanded) EPDM-membrane, 100 to 460 Nm<sup>3</sup> of methane is lost annually in the examined biogas plants, depending on their size. This corresponds on average with around 0.26% of the daily gas reservoir volume and represents about 1.5% of the total methane losses per plant, or at 6.1% if the plant is already optimized with a second step digester, a covered final storage and the field application of liquid manure using the dribble bar distributor.

On average, there is an annual loss due to the methane permeation through the EPDM-membrane of around 250 CHF per plant (90 to 450 CHF/a), while the plants have a digester volume of 340 to 2200 m<sup>3</sup> (digester including second step digester, where available).

## Glossar / Abkürzungen

BGA	Biogasanlage
BHKW	Blockheizkraftwerk
CH <sub>4</sub>	Methan
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Monomer
FM	Frischmasse
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
NawaRo	Nachwachsende Rohstoffe
Ncm <sup>3</sup>	Normkubikzentimeter (bei physikalischen Standardbedingungen)
NH <sub>3</sub>	Ammoniak
Nm <sup>3</sup>	Normkubikmeter (bei physikalischen Standardbedingungen)
oTS	Organischer Trockensubstanzgehalt
PE	Polyethylen
PVC	Polyvinylchlorid
TM	Trockenmasse
TS	Trockensubstanzgehalt
WS	Wassersäule

# Einleitung und Fragestellung

Auf landwirtschaftlichen Biogasanlagen werden in Fermentern unter Luftausschluss Hofdünger und diverse organische Co-Substrate zu Methan vergoren. Vor der Nutzung des Methans, sei es durch Verstromung mit einem Blockheizkraftwerk (BHKW) oder sei es durch Reinigung und Aufbereitung zur Einspeisung ins Erdgasnetz, wird das Rohgas in einem Gasspeicher zwischengelagert. Diese Gasspeicherung ist erforderlich, damit rund um die Uhr, je nach Bedarf, Biogas für die Nutzung zur Verfügung steht. Die Produktion des Methans im Fermenter hingegen läuft naturgemäss nicht regelmässig, resp. hängt diese von der jeweiligen Fütterung des Fermenters ab. Je nach Energieinhalt der Substrate variiert die Gasproduktion.

Die kostengünstigste Variante für die Abdeckung des Gasspeichers besteht durch eine dehnbare Einfachmembran aus Ethylen-Propylen-Dien-Monomer-Kautschuk (EPDM). Diese wird darum häufig auf landwirtschaftlichen Biogasanlagen eingesetzt. Aus der Praxis ist allerdings auch bekannt, dass es mit EPDM-Folien teilweise zu unerwünschten Geruchsemissionen kommen kann, d.h. es ist auch davon auszugehen, dass Methan durch die Folie hindurch diffundiert. Gemäss Literatur beträgt die Diffusionsrate bei EPDM-Folien rund 0.1 % des täglichen Biogasspeichervolumens (Eder & Schulz, 2006). Verschiedene Hinweise aus der Praxis liessen jedoch den Verdacht aufkommen, dass die Methanverluste durch die EPDM-Folien grösser seien und unter gewissen Umständen im Einsatz sogar noch zunehmen. Dies waren bis anhin jedoch nur Vermutungen und/oder Aussagen von Anlagenbetreibern. Eine Quantifizierung der effektiv diffundierten Methanmengen durch die EPDM-Folien, die bereits im Einsatz auf Biogasanlagen standen, hat bis zu Beginn dieser Studien nicht stattgefunden.



**Abbildung 1: Biogasanlage mit EPDM-Einfachmembran als Gasspeicherhaube**

Vor dem Hintergrund der Effizienzsteigerung sowie Verbesserung der Ökobilanz von landwirtschaftlichen Biogasanlagen soll mit dieser Studie die Methan-Permeation bei EPDM-Folien genauer untersucht werden. Im Mittelpunkt der Untersuchung stehen EPDM-Folien, die bereits auf Biogasanlagen im Einsatz standen. Es sollen dadurch Erkenntnisse gewonnen werden, ob und wie sich die Methan-Permeation verändert.

Steigen die Methanverluste durch die Folie mit steigendem Folientalter? Wie verhält sich die Foliendicke mit zunehmendem Alter? Hängt die Permeation mit der Art der beschickten Substrate zusammen? Im Fermenter entstehen als Zwischenabbauprodukte organische Säuren.

Haben diese Säuren bei erhöhten Konzentrationen einen negativen Einfluss auf die EPDM-Folien, wie gewisse Beobachtungen in der Praxis vermuten lassen?

Schliesslich soll aufgrund der Resultate die gesamte Methanmenge bilanziert werden, die jährlich pro Anlage via Permeation verloren geht. In welcher Relation zu den restlichen Methanverlusten steht die Permeation durch die Folie? Und wie steht es mit der wirtschaftlichen und klimatischen Relevanz dieser Methanverluste?

Aus den Erkenntnissen dieser Studie folgt zum Schluss ein Massnahmenplan. Dieser dient als Vorschlag, in welchem Rahmen und unter welchen Bedingungen in Zukunft die EPDM-Folie auf landwirtschaftlichen Biogasanlagen eingesetzt werden soll.

# Literatur-Recherche zur Materialverträglichkeit von EPDM

## Bezeichnung

Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) ist ein terpolymeres Elastomer (Gummi). EPM (Ethylen-Propylen-Kautschuk) sowie EPDM gehören zu den statistischen Co-Polymeren mit gesättigtem Polymergerüst (nach DIN-Bezeichnung: M-Gruppe; im Gegensatz dazu gehören Kautschuke mit ungesättigter Kohlenwasserstoffkette zur R-Gruppe, wie z. B. Naturkautschuk NR, Styrol-Butadien-Kautschuk SBR). (Wikipedia, 2009)

## Herstellung

Die Herstellung erfolgt mit Metallocen oder Ziegler-Natta-Katalysatoren auf Basis von Vanadium-Verbindungen und Aluminium-Alkyl-Chloriden. Als Dien werden unkonjugierte Diene eingesetzt, von denen lediglich eine Doppelbindung an der Polymerkettenbildung beteiligt ist, so dass weitere Doppelbindungen ausserhalb des direkten Kettengerüsts verbleiben und im Gegensatz zu EPM auch mit Schwefel vulkanisiert werden können, während EPM nur peroxid vernetzt werden kann. Als Dien-Komponente werden Dicyclopentadien (DCP), 1,4-Hexadien oder Ethylidennorbornen (ENB, IUPAC: 5-Ethyliden-2-norbornen) eingesetzt. Die Diene unterscheiden sich bezüglich der Vernetzungsgeschwindigkeit. DCP hat die niedrigste, ENB die höchste Reaktivität. Bezüglich der Kosten ist die Reihenfolge umgedreht. (Wikipedia, 2009)

## Eigenschaften und Materialbeständigkeit

Die gesättigte Gerüststruktur führt zu klassischen Eigenschaften wie z. B. hoher Wetter- und Feuchtigkeitsbeständigkeit, und Ozonresistenz sowie hoher thermischer Beständigkeit.

Handelsübliche EPDM-Kautschuke haben einen Ethylen-Gehalt von 45–75 Gew.-%. Polymere mit niedrigem Ethylengehalt (45–55 Gew.-%) sind amorph und haben die beste Kälteflexibilität. Mit steigendem Gehalt an Ethylen nimmt die Kristallinität zu (reines lineares Polyethylen ist hochkristallin). Ein EPDM mit mittlerem Ethylengehalt (55–65 Gew.-%) ist teilkristallin. Terpolymere über 65 Gew.-% Ethylen haben grössere kristalline Bereiche und verhalten sich daher wie thermoplastische Elastomere; diese haben bereits im unvernetzten Zustand eine hohe Reissfestigkeit. (Wikipedia, 2009)

Der Dien-Gehalt kommerzieller Produkte liegt zwischen 2–12 Gew.-%, entsprechend einem Anteil von 3–16 Doppelbindungen pro 1000 C-Atome. Ein höherer Dien-Gehalt bewirkt eine höhere Vernetzungsgeschwindigkeit, höhere Festigkeiten und geringere bleibende Verformung. Die Alterungs-, Witterungs- und Ozonbeständigkeit nimmt dagegen mit steigendem Dien-Gehalt ab. (Wikipedia, 2009)

Aufgrund der Vielzahl der zur Verfügung stehenden Gummiqualitäten und der unterschiedlichen Einsatzbedingungen in der Praxis kann es sich bei der Chemikalienbeständigkeit gemäss Literaturangaben wie in Tabelle 1 nur um ganz allgemeine Informationen für eine erste Überprüfung handeln. Es werden Substanzen, die potentiell in landwirtschaftlichen Biogasanlagen vorkommen, mit den Literatur- und Herstellerangaben verglichen. Aufgrund der Übersicht ist die Liste nicht vollständig, sondern auf Stoffe beschränkt, die für Biogasanlagen relevant sind. Innerhalb jeder Kautschukart gibt es in der Regel viele verschiedene Sorten, die sich vor allem durch unterschiedliche Monomer-Verhältnisse im Mischpolymerisat und durch verschiedene Anordnung der sich wieder-

holenden Bausteine voneinander unterscheiden. Hinzu kommen unterschiedlich starke Vernetzungen. Dies bedingt zwangsläufig ein unterschiedliches Quellverhalten.

Aus diesen Gründen ist es verständlich, dass die Angaben in der folgenden Beständigkeitsliste (Tabelle 1) nur zur Orientierung dienen sollen.

Die Noten besagen:

- + Praktisch kein oder geringer Angriff, EPDM ist einsetzbar
- o Mässiger Angriff; EPDM ist nur bedingt einsetzbar. Eine Rücksprache mit dem Hersteller ist zu empfehlen
- EPDM wird nicht empfohlen, meist wegen starkem Angriff oder vollständiger Zerstörung.
- Die Aussetzung der Membrane an diese Chemikalien kann die Membran schwer beschädigen. Aussetzung an diese Chemikalie ist nicht erlaubt (Firestone, 2010)

Leere Zellen: Keine Angaben in der entsprechenden Quelle

Die Einstufungen in +, o und -- beruhen auf Laboruntersuchungen und Praxisanwendungen (Nagdi, 1981).

**Tabelle 1: Chemikalienbeständigkeit von EPDM**

Medium	Chemikalienbeständigkeit gemäss diversen Literatur- und Herstellerangaben			
	(Nagdi, 1981)	(Serto AG, 2009)	(Firestone, 2010)	(Gordon Low Products Ltd, 2009)
Ameisensäure	+	o		+
Ammoniak (wässrig)	+	o <sup>1</sup>	+	+
Ammoniak (Gas)	+	+	+	
Ammoniumcarbonat	+	+	+	+
Ätherische Öle		--		
Butter		+		
Buttermilch		+		o
Buttersäure		o		o
Calciumhydroxid (wässrig)	+	+		+
Campheröl <sup>2</sup>	--			
Carbolineum <sup>3</sup>	--	o	--	--
Erdgas	--	--	---	
Erdnussöl	--			

<sup>1</sup> Diffundiert durch EPDM-Membran; greift Epoxidharz an (Serto AG, 2009)

<sup>2</sup> Campher findet sich hauptsächlich in den ätherischen Ölen von Lorbeergewächsen, Korbblütlern und Lippenblütlern. (Wikipedia, 2010)

<sup>3</sup> Carbolineum (*auch Karbolineum*) ist ein öliges, wasserunlösliches, brennbares, braunrotes, nach Teer riechendes Gemisch aus Steinkohlenteer-Bestandteilen. Es enthält u. a. Anthracen und Phenole. Wegen seiner fäulnishemmenden und desinfizierenden Wirkung wird Carbolineum zur Konservierung von Bahnschwellen, Telegrafmasten, Pfählen usw. verwendet. (Wikipedia, 2010)

Medium	Chemikalienbeständigkeit gemäss diversen Literatur- und Herstellerangaben			
	(Nagdi, 1981)	(Serto AG, 2009)	(Firestone, 2010)	(Gordon Low Products Ltd, 2009)
Essigsäure	+	O	-- (bis 10 %)	+ (10- 20%)
Ethanol	+	+	+	
Fett, pflanzlich	--	--		
Fett, tierisch	--	--	-- / ---	+
Fichtennadelöl	--	--		
Fruchtsaft	+	O		
Gelatine, wässrig	+	+	+	+
Gerbsäure	+	+	+	+
Glucose, wässrig	+	+	+	+
Glycerin	+	+	--	+
Harnstoff, wässrig	+	+		+
Hefe, wässrig	+	+		
Tungöl, Holzöl	--		---	
Kakaobutter	--			
Kiefernadelöl	--	--		
Knochenöl (Tierfett)	--	--		
Kohlendioxid	+	+		+
Kokosfett	--			
Kokosnussöl	--	--		
Leinsamenöl		--	--	O
Maisöl	--	--	---	
Margarine	--			
Melasse	+	+		+
Methan	--	--		+
Methanol	+	+	+	+
Milch	+	+		
Milchsäure, wässrig	+	O	+	
Natriumacetat, wässrig	+			
Natriumbikarbonat, wässrig	+	+	+	
Ölsäure <sup>4</sup>	--			O
Olivenöl	--	--	--	O
Palmitinsäure	O			O
Palmöl			-- / ---	O

<sup>4</sup> Ölsäure kommt als Bestandteil der entsprechenden Triglyceride in fast allen natürlichen (pflanzlichen und tierischen) Ölen und Fetten vor. Einen besonders hohen Anteil an Ölsäure besitzen z. B. Olivenöl (70-75 %), Erdnussöl (50-70 %), Avocadoöl (44-76 %), Gänsefett (41-72 %), Palmöl (37-42 %), Schweineschmalz (36-52 %), Sesamöl (35-46 %), Hammeltalg (31-56 %, Rindertalg (26-45 %) und besonders Sonnenblumenöl (sogenannte High-Oleic-Sonnenblumen – Sorten mit 80-93 %) (Wikipedia, 2010).

Medium	Chemikalienbeständigkeit gemäss diversen Literatur- und Herstellerangaben			
	(Nagdi, 1981)	(Serto AG, 2009)	(Firestone, 2010)	(Gordon Low Products Ltd, 2009)
Paraffinöl	--	--		o
Pflanzliche Öle	--		--	+
Piperidin <sup>5</sup>	--			
Rapsöl	o	--		
Rizinusöl	+	--		o
Schwefelwasserstoff	+	+		+
Schweinefett	--		---	
Sojaöl	--	--		--
Stärke, wässrig	+			+
Tannin (Gerbsäure)	+	+	+	+
Traubenzucker, wässrig	--			+
Wasserstoff	+	+	+	+
Zuckerrübensaft	+			

Bei der Einstufung eines Materials als bedingt beständig ist vor allem die Zeit der Einwirkung zu berücksichtigen. Bei langer Einwirkungsdauer kann es häufig zu einem starken Angriff bzw. zur vollständigen Zerstörung des Materials kommen. Dieses wirkt sich dann u.U. auf die Einsatzdauer der verwendeten Teile aus. Aus diesem Grunde sind diese Teile auch als Verschleissteile einzustufen, für die hinsichtlich des möglichen Verschleisses keine Garantie übernommen werden kann. Häufig können aufgrund unterschiedlicher Betriebsbedingungen keine eindeutigen Angaben gemacht werden. Auch in diesem Falle wird das Zeichen o verwendet für bedingt beständig. (Serto AG, 2009)

**Teilweise unterschiedliche Bewertung:** Beim Vergleich der vier verschiedenen Quellen fallen teilweise deutliche Unterschiede in der Bewertung von gewissen Stoffen auf. Die Stoffe Ameisensäure, Essigsäure, Fruchtsaft, Milchsäure, Rapsöl und Rizinusöl sind unterschiedlich bewertet, wobei gerade bei der Essigsäure alle drei Stufen von einsetzbar bis nicht zu empfehlen vorhanden sind. Essigsäure muss in diesem Fall speziell betrachtet werden, denn diese entsteht als Zwischenprodukt in jedem Fermenter. Im Normalfall wird die Essigsäure laufend zu Methan abgebaut und die Konzentrationen befinden sich im Bereich von 100 bis 3000 mg/kg Gärgut. Falls der Fermenter zu stark beschickt wird und die methanbildenden Organismen mit dem Abbau nicht mehr Schritt halten können oder wenn anderweitige Prozessstörungen auftreten, so kann die Essigsäure auch bis zu 10'000 mg/kg Gärgut ansteigen. Die Materialverträglichkeit mit Essigsäure ist somit für alle Biogasanlagen relevant.

Fruchtsaft, Milchsäure und Rapsöl kann je nach Beschickung relevant sein.

EPDM hat gemäss einer Quelle allgemein eine gute chemische Beständigkeit für anorganische Salze, tierische Öle, Basen, organische Salze, pflanzliche Öle und schwache organische Säuren (Gordon Low Products Ltd, 2009). Eine weitere Quelle, die in Tabelle 1 nicht separat aufgeführt ist, belegt, dass EPDM eine ausgezeichnete Resistenz gegenüber ver-

<sup>5</sup> Piperidin ist Strukturbestandteil des Alkaloids Piperin, das im schwarzen Pfeffer (*Piper nigrum*) vorkommt. (Wikipedia, 2010)

dünnten organischen Säuren und eine ausreichend bis gute Resistenz bei konzentrierten organischen Säuren aufweist (Rubber Material Selection Guide, 2009).

**Methan und Erdgas:** Auffallend ist, dass drei von vier Quellen den Einsatz von EPDM bei Erdgas (> 96 % Methan) nicht empfehlen, wobei Firestone sogar ausdrücklich vor Beschädigung warnt (Firestone, 2010). Allerdings ist zu sagen, dass es sich bei dieser EPDM-Membran gemäss Hersteller für den Einsatz als Teichfolie handelt. Auch bei Methan raten zwei Quellen vom Einsatz mit EPDM ab, nur eine Quelle sieht kein Problem mit Methan. Diese Beurteilung ist irritierend, da sich die Verwendung von EPDM-Kautschuk als Biogasspeicher mittlerweile stark verbreitet hat und von der Biogas-Fachliteratur als gut geeignet beurteilt wird (Eder & Schulz, 2006).

**Pflanzliche, tierische und ätherische Öle und Fette:** Sehr deutlich ist die häufige negative Empfehlung bei allen Ölen und Fetten, sowohl tierischer wie auch pflanzlicher Herkunft (drei von vier Quellen). Eine Quelle empfiehlt auch keinen Einsatz bei ätherischen Ölen. Diese Tatsache gilt es als besonders zu betrachten, da gerade Öle und Fette wirtschaftlich wichtige Co-Substrate auf Biogasanlagen sind. Häufig wird Altfrittieröl eingesetzt oder tierische Fette werden als Bestandteil von Schlachtabfällen vergärt.

Interessant ist, dass auch hier die Quelle in Spalte 5 die Situation weniger kritisch beurteilt und zudem ein Quelle gefunden wurde, die die Verträglichkeit von EPDM gegenüber tierischen und pflanzlichen Ölen als gut bezeichnet (Rubber Material Selection Guide, 2009).

**Buttersäure:** Wenn im Fermenter Prozessstörungen entstehen und der Abbau der Zwischenprodukte zu Methan gehemmt ist, so steigt meistens auch die Buttersäure an. Zwei Quellen äussern sich zur Buttersäureverträglichkeit und zwar als bedingt einsetzbar. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass eine mögliche Schädigung der EPDM-Membran bei starken Prozessstörungen in Betracht zu ziehen ist.

**Beurteilung des Materialkontakts im Fermenter:** Es kann argumentiert werden, dass die EPDM-Membrane auf dem Fermenter keinen Kontakt mit den Stoffen im Gärsubstrat hat, ausser mit dem Biogas, dessen Speicherung die Aufgabe der Membrane ist. Aus diesem Grund sei die Materialverträglichkeit der Stoffe im Gärgut zweitrangig. Dies stimmt jedoch nur bedingt, denn erstens ist die die EPDM-Membrane nur durch eine Holzbalkendecke vom Gärgut abgetrennt. Die Balkendecke hat Spalten damit das Biogas ungehindert in den Gasspeicher übertreten kann. Durch Substratspritzer (Rührwerke, hydraulische Bewegungen), Niveau- oder Schaumanstieg kann durchaus flüssiges Material aus dem Gärgut an die Holzbalkendecke gelangen. Bei leerem Gasspeicher, wenn die Membrane flach auf der Balkendecke aufliegt, kommt es somit zum Materialkontakt.

Zweitens sind viele dieser Stoffe leichtflüchtig (flüchtige organische Säuren wie Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, aber auch ätherische Öle, usw.) und können an der EPDM-Membrane wieder kondensieren, wodurch der Kontakt gegeben ist.

## Verwendung

### Allgemein

EPDM wird wegen seiner hohen Elastizität und guten chemischen Beständigkeit unter anderem für verschiedene Dichtungen wie z. B. O-Ringe bei Gleitringdichtungen oder auch Flachdichtungen verwendet. EPDM ist ein gängiger Werkstoff für Schläuche, welche für Dampf oder Heisswasser verwendet werden. (Wikipedia, 2009)

Aus EPDM werden weiterhin besonders hochwertige Flachdach- und Bauwerksabdichtungsbahnen hergestellt. Eine besondere Variante stellen hierbei mit Bitumen beschichtete EPDM-Dichtungsbahnen dar. Absorbermatten zur Schwimmbaderwärmung werden aus EPDM gefertigt. Diese sind UV- und witterungsbeständig, begehbar und in gefülltem Zustand frostsicher. Aus EPDM gefertigte Absorbermatten sind gegen chlorhaltiges Wasser resistent. Auch hochwertige Teichfolie wird aus EPDM hergestellt. Sie ist für diesen Einsatzzweck besonders geeignet, da sie auch bei Kälte hochflexibel, UV-beständig und langlebig ist. (Wikipedia, 2009)

### Einfache Folienhaube als Gasspeicher bei Biogasanlagen

Aufgrund der hohen Wetter-, Feuchtigkeits- und thermischen Beständigkeit, sowie Ozonresistenz eignet sich EPDM auch für die Abdeckung des Gasspeichers auf landwirtschaftlichen Biogasanlagen.

Die Abdeckung des Fermenters mit einer Folienhaube, die gleichzeitig als Gasspeicher dient, hat im Vergleich zu geschlossenen Fermentern (Tanks) einige Vorteile. Zum einen lässt sich der Behälter durch abnehmen der Folienhaube notfalls grossflächig öffnen. Und zum anderen übernimmt die Folienhaube ganz oder teilweise die Funktion der Gasspeicherung. Zusätzlich ist ab einem Fermenterdurchmesser von etwa 14 m eine freitragende Betondecke vergleichsweise teuer. (Eder & Schulz, 2006)

In der Regel wird ein oben offener Behälter mit einer einschaligen Folienabdeckung versehen. Diese Abdeckung dient gleichzeitig als Fermenterdach und als Gasspeicher. Die Plane wird durch eine stützende Unterkonstruktion davor bewahrt, unter den Behälterrand abzusinken und dadurch ein Becken zu bilden. (Eder & Schulz, 2006)

Die Plane wird meistens aus EPDM-Kautschuk mit einer Stärke von 1,2 bis 2,0 mm gefertigt. Dieses Material zeichnet sich unter anderem durch hohe UV- und Ozon-Stabilität sowie geringere Methandurchlässigkeit (ca. 0,1% der täglichen Gaslagerung) aus. Es enthält weder eine verstärkende Gewebereinlage noch Weichmacher wie PVC-Plänen. Kleinere Beschädigungen können mit Folienflicken ähnlich den Luftschlauchflicken abgedichtet werden. Nachteil der Folie ist, dass sie im Vergleich zu PE-Folien eine zehnfach höhere Gasdiffusionsrate hat. Geruchsemissionen lassen sich bei EPDM-Plänen niemals ganz vermeiden. Aufgrund der fehlenden Gewebereinlage ist eine EPDM-Folie ausgesprochen dehnbar. Ihrer hohen Elastizität zufolge lässt sie sich zuverlässig per Profilverchluss faltenfrei einbauen. Durch diese Eigenschaften sind diese Membranen für den Bau von Biogasanlagen gut geeignet und haben sich in der Praxis bewährt. Die Folienhaube wird als ebene Fläche aus Bahnen hergestellt. (Eder & Schulz, 2006)

Ist Biogas vorhanden, wird die Folie durch den Gasdruck gehoben, die Gasentwicklung ist sofort sichtbar (Prozesskontrolle). Für den Übergang vom Behälter zur Folie hat sich der „Seeger“-Verschluss bewährt. Die Folie wird in eine in die Wandkrone eingelassene konische Rinne aus Hart-PVC eingelegt und mit einem Gummischlauch, der anschliessend aufgepumpt wird, fest eingeklemmt. Bis zu einem Biogas-Überdruck von 5 bis 15 mm WS unter der Folie genügt diese Konstruktion den Anforderungen, bei höherem Druck besteht die Gefahr, dass Folie und Schlauch aus der Rinne gezogen werden. (Eder & Schulz, 2006)

Als Unterkonstruktion dient ein Sparrendach aus Holz. Die Sparren werden aussen in Balkenschuhe aus V4A-Stahl oder in Aussparungen am Rand des Betonbehälters gelegt und in der Mitte durch eine Stütze getragen. Über den Sparren liegt eine geschlossene Bretterschalung, die nur zum Behälterrand einen gewissen Abstand aufweist. Durch diese Öffnung strömt das Biogas über die Schalung in den Gasspeicher. Die einfache und flache Folienabdeckung über einem Holzgespärre ist bei nicht gefülltem Gasspeicher windanfällig. Nachteilig ist auch, dass bei Regen oder Schnee, die Folie nach unten gedrückt wird und somit nicht das volle Speichervolumen zur Verfügung steht. (Eder & Schulz, 2006)

Die tiefschwarze einschalige Speicherfolie wird bei Sonneneinstrahlung sehr schnell warm und heizt auch das gespeicherte Biogas. Warmes Gas nimmt bei gleichem Druck ein Mehrfaches an Volumen ein. Das führt in der Praxis dazu, dass in frühen Morgenstunden vermutlich sehr viel weniger Gas im Speicher ist als an sonnigen Abendstunden. (Eder & Schulz, 2006)

### **Emissionsverhalten und Minderungsmaßnahmen**

Bei Gasspeichermembranen besteht eine geringfügige Diffusionsrate von 1-5 ‰ des Biogases. Die einschalige EPDM-Folie bedingt eine gewisse Geruchsemission, was jedoch noch keine Massnahme erforderlich macht. Bei zweischaliger Bauweise in Ausführung als Tragluftdach ist die Geruchsfreisetzung gemindert. Auf Löcher und Risse in den Folien sowie auf Schäden an der Dichtung ist stets zu achten (DBFZ Deutsches BiomasseForschungsZentrum, 2008)

# Untersuchung von EPDM-Folien von Praxisanlagen

Für diese Studie sollen EPDM-Folien auf die Methandurchlässigkeit untersucht werden, welche unter verschiedenen Umwelt-Bedingungen bereits im Einsatz standen. Einerseits sollen die Folien auf Anlagen mit möglichst verschiedenen Substraten im Einsatz gewesen sein. Und zweitens soll die Einsatzdauer der Folien möglichst mehrere Jahre betragen haben, damit auch der Einfluss der Alterung berücksichtigt wird.

Bei den ausgewählten Anlagen handelt es sich um acht Co-Substrat-Vergärungsanlagen aus der Schweiz und zwei NawaRo-Anlagen aus Deutschland nahe der schweizerischen Grenze. Drei Anlagen vergären nebst Hofdünger als Co-Substrat Gastroabfälle, drei Anlagen verwenden Altfröttieröl und eine davon setzt Roh-Glycerin aus der Biodieselproduktion ein.

Die Analytik des Fermenterinhalt erfolgte in sehr unterschiedlicher Regelmässigkeit. Axpo Genesys AG empfiehlt den Betreibern eine monatliche Untersuchung. Die Praxis zeigt jedoch oft, dass bei Anlagen die ohne Störungen in der Biologie und regelmässig mit dem erwarteten Biogasertrag betrieben werden, die Häufigkeit der Analytik nachlässt. Die durchschnittliche Analysehäufigkeit bei den untersuchten Anlagen lag bei knapp sieben Analysen pro Jahr.

Im Normalfall werden bei der Routineuntersuchung folgende Parameter analysiert:

- pH-Wert
- Trockensubstanz-Gehalt (TS)
- Organischer Trockensubstanz-Gehalt (oTS)
- Ammonium-Konzentration
- Organische Säuren: Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Iso-Buttersäure, Valeriansäure und Iso-Valeriansäure

Es soll in dieser Studie auch untersucht werden, ob ein Zusammenhang besteht zwischen nachgewiesenen erhöhten organischen Säurekonzentrationen im Fermenter und einer erhöhten Methandurchlässigkeit durch die EPDM-Folie.

Wenn in der anaeroben Vergärung Probleme mit dem Abbau entstehen, so nehmen meistens die organischen Säuren zu. Diverse Fälle aus der Praxis zeigen die Erfahrung, dass nach einem Störfall mit erhöhten Säuren vom Betreiber Geruchsemissionen in Gasspeichernähe wahrgenommen wurden. Diese Tatsache könnte darauf hinweisen, dass neben den geruchsintensiven Gasen eventuell auch mehr Methan freigesetzt wird.

## Methode

Im Frühling 2010 wurden die diversen EPDM-Proben auf den Biogasanlagen eingesammelt. Gleichzeitig wurden die Betriebsdaten wie die Beschickung, Energieproduktion, Einsatzdauer der EPDM-Folie und auch Geruchs-Wahrnehmungen durch den Betreiber erfasst. Pro Folie wurden jeweils zwei Muster einer Fläche von ca. A3 aus möglichst unterschiedlichen Stellen herausgeschnitten. Die Muster wurden mit Wasser oberflächlich abgewaschen und getrocknet. Die EPDM-Proben wurden zur Permeationsmessung an das Prüflabor *Mecadi GmbH* (Bexbach, D) verschickt, wo die Methan-Permeation einer speziellen Messzelle bestimmt wird.

Die Überprüfung der Methan-Permeation für Membranen zur Speicherung von Biogas im Gärbehälter erfolgt nach DIN 53380 Teil 2 („Prüfung von Kunststoffen - Bestimmung der Gasdurchlässigkeit“) unter Laborbedingungen. Nach dieser DIN- Norm wird die Überprüfung der Gasdurchlässigkeit mit trockenem Gas im Temperaturbereich zwischen 10°C und 40°C durchgeführt. Das Biogas im Fermenter liegt jedoch mit einer relativen Feuchte des Biogases von nahezu 100 % vor. Trotzdem ist der Praxisbezug gegeben, weil EPDM nur geringe Mengen an Wasser aufnimmt und somit die Änderungen der Methan-Permeation durch die Feuchte gering sind (Mailmitteilung von Hr. Konrad, *Mecadi GmbH*, 2010)

## Probenpräparation

Die Muster werden kreisrund mit einem Durchmesser von 73 mm, für die Messzelle passend zugeschnitten. Die Muster werden abgelüftet und bei Prüftemperatur und Ölpumpenvakuum über Nacht entgast.

## Dickenbestimmung

Die Dicke der Muster wird an 10 Stellen des Musters gemessen und als arithmetisches Mittel der Einzelmessungen angegeben.

## Methanpermeations-Messung

Die Messungen werden mit Methan bei 41 °C, ca. 2-3 bar (absolut) und 0% relative Feuchte durchgeführt. Zu Messbeginn wird im Permeatraum ein Druck von ca. 2 mbar absolut eingestellt.

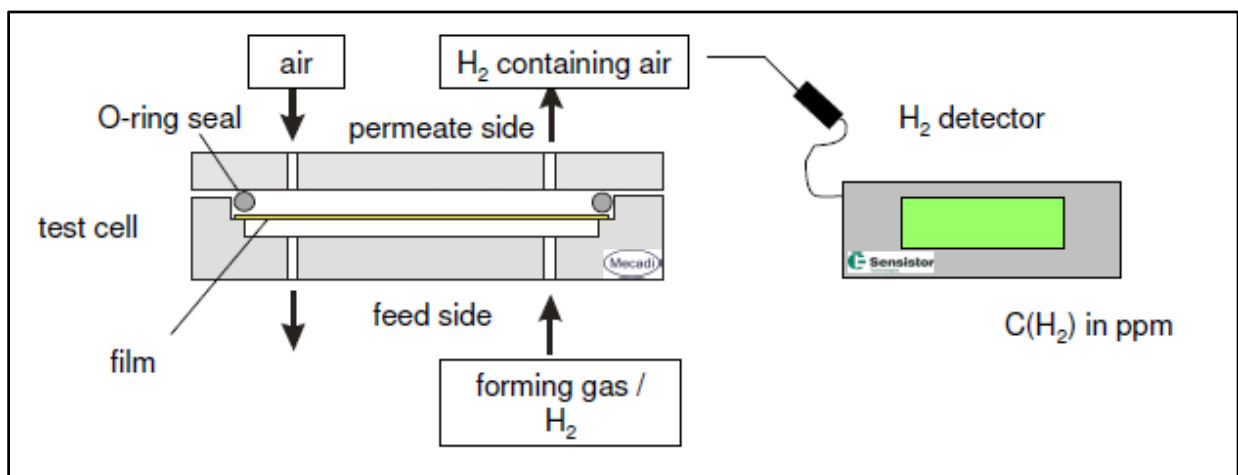


Abbildung 2: Schemazeichnung der Permeationsmessung hier am Beispiel für H<sub>2</sub> (Quelle: *Mecadi GmbH*)

Um ein Einpressen der Proben in die Struktur der Stützplatten aus Sintermetall zu verhindern, wurde jede Probe beidseitig mit einem Filterpapier (Durchmesser 36 mm) als Spacer belegt, um eine freie Probenoberfläche zu gewährleisten.  
Die Spülluft auf der Permeatseite wird mit einer Schlauchpumpe zugeführt. Am Ausgang des Permeatraums wird der Methangehalt im Spülgas gemessen. Aus Volumenstrom und CH<sub>4</sub>-Konzentration kann die Permeation berechnet werden.

Bei jeder Messung wird ein Individual-Zero (Proben-Zelle Blindwert, Abdichtung) bestimmt und vom Messwert abgezogen. Die Integrität (Defekte, poröse Stellen) der Probe wird durch Auswertung der Druck-Zeitkurve im Startbereich (time-lag) untersucht.

# Resultate

## Methan-Permeationsraten bei eingesetzten EPDM-Folien

Es wurden 11 unterschiedliche EPDM-Folien von 10 landwirtschaftlichen Biogasanlagen auf deren Methan-Permeation geprüft. Von einer Anlage wurden zwei unterschiedliche Folien untersucht. Diese wurden innerhalb relativ kurzer Einsatzzeit ersetzt. Einmal aufgrund eines technischen Defektes und das zweite Mal wurde die Folie durch heftigen Hagelschlag zerstört. Auf die unterschiedlichen Einsatzzeiten wird im Kapitel „Einfluss der Einsatzdauer“ detailliert eingegangen

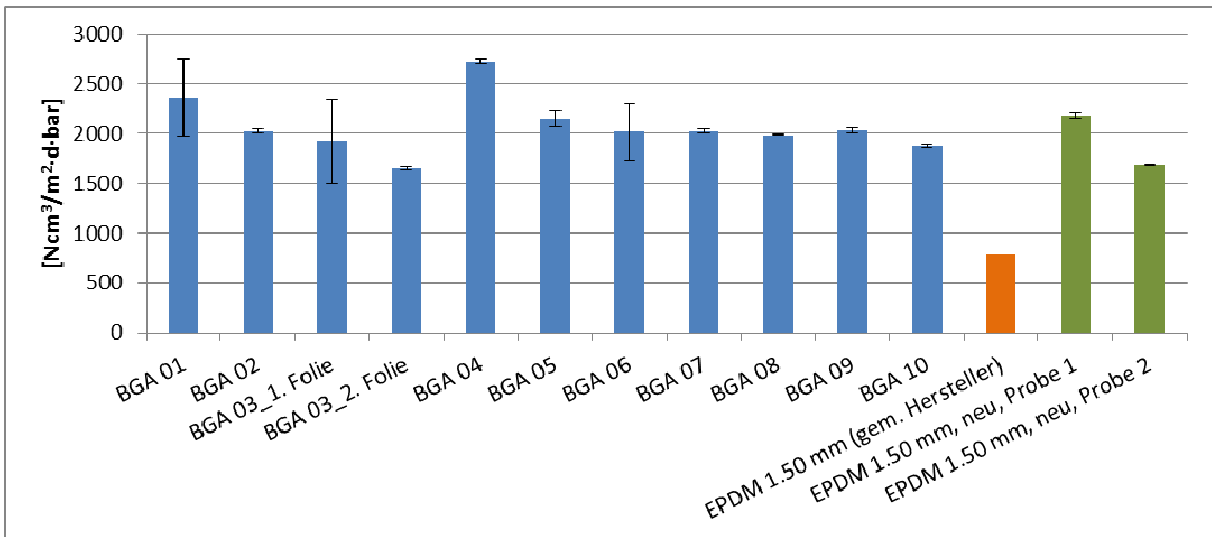
In Tabelle 2 sind die gemessenen Methan-Permeationsraten der untersuchten Proben dargestellt. Die Gasdurchlässigkeit wird als Gasvolumen (in Ncm<sup>3</sup>) pro Fläche Folie (in m<sup>2</sup>), pro Zeiteinheit (d = Tag) und pro Partialdruck Methan (in bar) angegeben. Falls die Messwerte in der Doppelbestimmung mehr als 10 % voneinander abwichen, wurde eine dritte Wiederholung gemessen.

Tabelle 2: Messergebnisse; Mittelwerte sind fett markiert

Anlage EPDM-Muster-Nr.	Dicke [mm]	Testtemperatur [° C]	Permeationsrate [Ncm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> -d-bar]	Folien- Einsatzzeit [a]
<b>BGA 01</b>	<b>1.484</b>	<b>41.7</b>	<b>2367</b>	<b>2.9</b>
100319-101	1.480	41.6	1974	
100319-102	1.488	41.7	2759	
<b>BGA 02</b>	<b>1.288</b>	<b>41.8</b>	<b>2025</b>	<b>2.0</b>
100416-210	1.283	41.5	2048	
100416-211	1.292	42.1	2002	
<b>BGA 03</b>				
<b>1. Folie</b>	<b>1.244</b>	<b>42.8</b>	<b>1926</b>	<b>0.3</b>
100416-222	1.452	42.7	1540	
100416-223	1.449	42.9	1467	
100416-224	0.830	42.9	2772	
<b>BGA 03</b>				
<b>2. Folie</b>	<b>1.316</b>	<b>42.8</b>	<b>1652</b>	<b>1.1</b>
100416-219	1.317	42.7	1637	
100416-220	1.315	42.9	1667	
<b>BGA 04</b>	<b>0.931</b>	<b>41.8</b>	<b>2731</b>	<b>2.5</b>
100416-213	0.929	41.9	2758	
100416-214	0.933	41.7	2703	
<b>BGA 05</b>	<b>1.210</b>	<b>42.3</b>	<b>2155</b>	<b>2.5</b>
100416-216	1.167	41.9	2161	
100416-217	1.164	42.4	2288	
100416-218	1.299	42.7	2015	
<b>BGA 06</b>	<b>1.211</b>	<b>42.3</b>	<b>2018</b>	<b>1.5</b>
100416-201	1.328	41.9	1500	
100416-202	1.323	42.5	2069	
100416-203	0.983	42.6	2486	

Anlage EPDM-Muster-Nr.	Dicke [mm]	Testtemperatur [° C]	Permeationsrate [Ncm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·d·bar]	Folien- Einsatzzeit [a]
<b>BGA 07</b>	<b>1.250</b>	<b>41.9</b>	<b>2025</b>	<b>1.0</b>
100416-204	1.255	41.6	2001	
100416-205	1.244	42.1	2049	
<b>BGA 08</b>	<b>1.422</b>	<b>42.4</b>	<b>1987</b>	<b>3.2</b>
100525-104	1.450	42.6	1986	
100525-106	1.393	42.1	1988	
<b>BGA 09</b>	<b>1.271</b>	<b>42.8</b>	<b>2029</b>	<b>3.2</b>
100416-225	1.285	42.8	1998	
100416-226	1.256	42.7	2060	
<b>BGA 10</b>	<b>1.247</b>	<b>41.8</b>	<b>1877</b>	<b>2.3</b>
100416-207	1.243	42.0	1893	
100416-208	1.250	41.6	1861	
<b>EPDM 1.50 mm</b>	<b>1.500</b>		<b>785</b>	
Angabe gem. Lieferant A (s. Anhang)			785	
<b>EPDM 1.50 mm, NEU Probe 1 / Lieferant A</b>	<b>1.466</b>	<b>42.7</b>	<b>2183</b>	
100525-101	1.467	42.7	2202	
100525-102	1.465	42.6	2164	
<b>EPDM 1.50 mm, NEU Probe 2 / Lieferant A</b>	<b>1.509</b>	<b>42.7</b>	<b>1692</b>	
100803-101	1.503	41.1	1685	
100803-102	1.515	40.7	1698	
<b>EPDM 1.50 mm, NEU Lieferant B</b>	<b>1.503</b>	<b>40.9</b>	<b>1850</b>	
101021-101	1.498	40.8	1876	
101021-102	1.508	40.9	1824	
<b>EPDM 2.00 mm, NEU Lieferant B</b>	<b>2.045</b>	<b>40.9</b>	<b>688</b>	
101021-104	2.038	40.9	703	
101021-105	2.051	40.9	673	

Die Messungen wurden alle im Temperaturbereich von 40.8 – 42.9 °C durchgeführt. In Abbildung 3 sind die gemessenen Werte der Methan-Permeation zur besseren Übersicht grafisch dargestellt. Alle gebrauchten Folien von den Anlagen (blaue Säulen) stammen vom Lieferanten A.



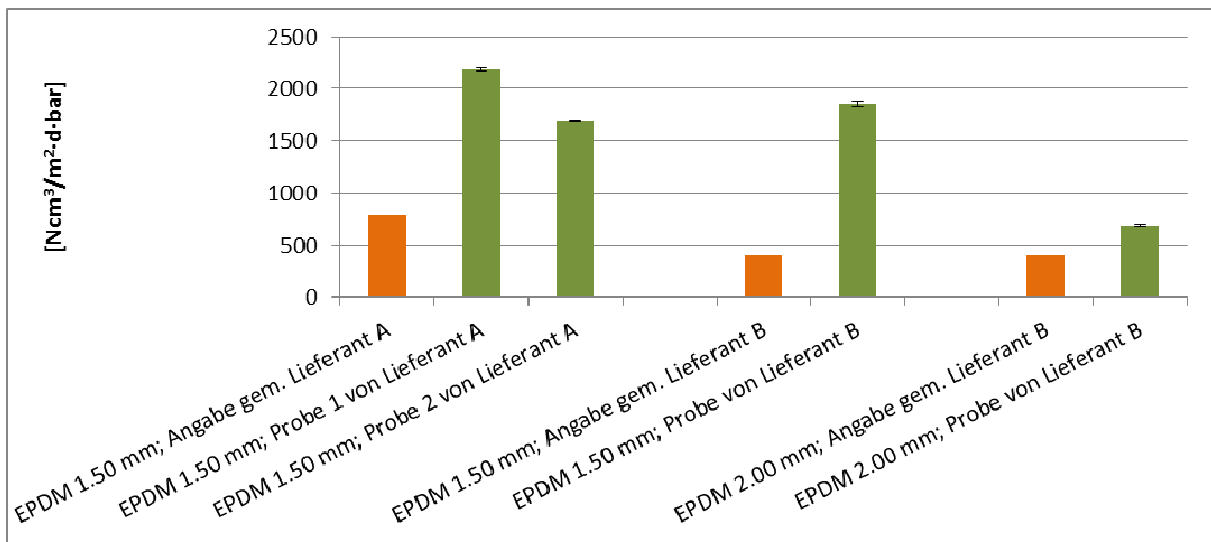
**Abbildung 3: Methan-Permeationsrate [Ncm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·d·bar] der eingesetzten EPDM-Folien, inkl. der neuen Folien des gleichen Lieferanten**

Die Methan-Permeation schwankte bei allen gemessenen Folien zwischen 1600 und 2750 Ncm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·d·bar. Die beiden grünen Säulen sind die Messungen von zwei unterschiedlichen Proben von neuen, unbenutzten EPDM-Folien direkt vom Lieferanten A (Probe 1 und 2). Auch diese Werte liegen bei 1692 resp. 2183 Ncm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·d·bar, obwohl die Permeation gemäss Spezifikation des Herstellers bei 785 Ncm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·d·bar liegt (orange Säule; Hersteller-Spezifikation siehe Anhang A). Wenn alle Messungen der neuen EPDM-Proben (1 und 2) gemittelt und deren Standardfehler berechnet wird, so wird ersichtlich, dass fast alle eingesetzten EPDM-Folien im Bereich des Standardfehlers der neuen Proben liegen, mit Ausnahme der drei Proben BGA 01, BGA 03\_1.Folie und BGA 04.

Die beiden Folien mit den höchsten Permeation (BGA 01 und BGA 04) werden weiter unten im Zusammenhang mit den organischen Fettsäuren im Fermenter noch detaillierter diskutiert.

## Vergleich von EPDM-Folien von zwei unterschiedlichen Lieferanten

Mittlerweile sind auf dem Markt EPDM-Folien für Biogasanlagen erhältlich, die durch Zugabe von Additiven gemäss Spezifikation eine geringere Methan-Permeation aufweisen sollen. Daher wurde diese verstärkten Folien von Lieferant B mit den Folien von Lieferant A verglichen. In Abbildung 4 sind die Resultate grafisch dargestellt.



**Abbildung 4: Methan-Permeation [Ncm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·d·bar] von neuen EPDM-Folien / Vergleich von zwei Lieferanten und zwei Foliendicken / orange Säulen = Lieferanten-Angaben / grüne Säulen = Messungen der Proben**

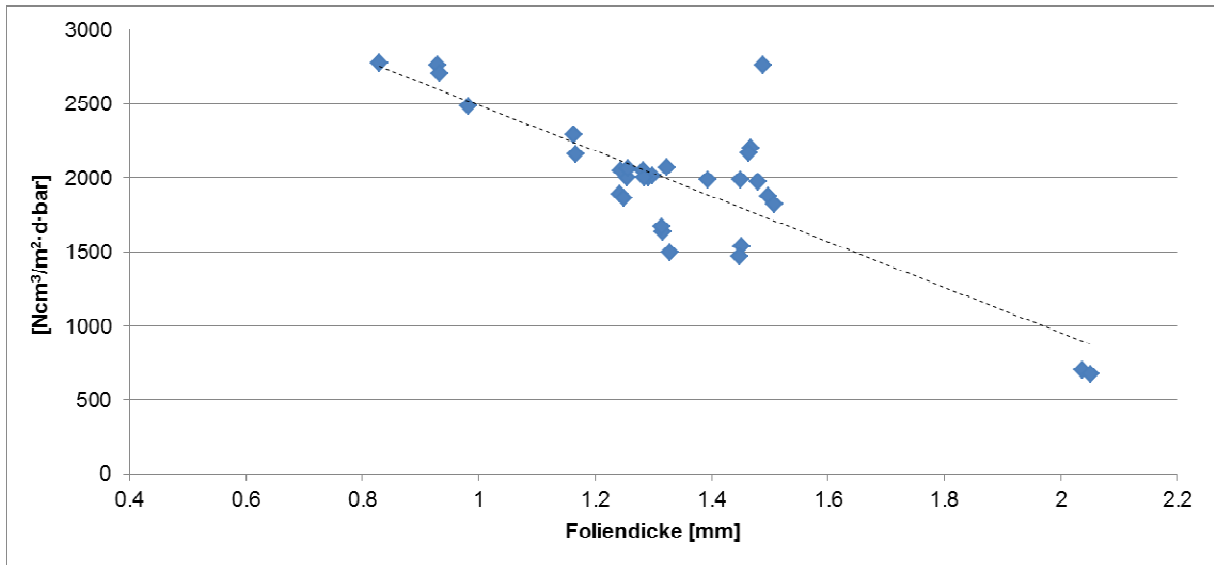
Die gemessene Methan-Permeation bei neuen Folien mit 1.50 mm Dicke liegt bei beiden untersuchten Lieferanten zwischen 1690 bis 2190 Ncm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·d·bar, obwohl die Lieferanten-Angaben mit 785 resp. 400 Ncm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·d·bar deklariert sind (Spezifikationen siehe Anhang). Auch die angebliche Zugabe von Additiven zur EPDM-Folie beim Lieferanten B führte bei der Laboruntersuchung nicht zu tieferen Permeationsraten. Einzig die erhöhte Dicke der Folie (2.00 mm) resultiert eine messbare Reduktion der Methan-Permeation auf rund 690 Ncm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·d·bar. Zur Art der Additiven wurden vom Lieferanten B leider keine genaueren Angaben herausgegeben. Es wurde lediglich genannt, dass durch die Zugabe von Spezialadditiven die Methan-Permeation reduziert werde.

Das *DLG-Testzentrum Technik* und die *Mecadi GmbH* haben durch ihre Untersuchungen gezeigt, dass die Methandurchlässigkeit bei zunehmender Temperatur stark ansteigt (DLG e.V., 2009). So liegt die Methandurchlässigkeit für die geprüften EPDM- Folien bei einer Prüfungstemperatur von 41°C im Mittel um 165 % über den bei 23°C ermittelten Werten. Demnach hat die Temperatur des Biogases einen entscheidenden Einfluss auf die Gasdurchlässigkeit. Es wurde gezeigt, dass die Temperaturabhängigkeit der Methandurchlässigkeit von Material zu Material unterschiedlich ist, aber typischerweise verdoppelt sich die Gasdurchlässigkeit alle 10 bis 20 K Temperaturerhöhung. Ein weiterer wichtiger Faktor für die Gasdurchlässigkeit ist auch gemäss DLG-Testzentrum sicher die Materialermüdung infolge der Einflüsse von Wind, Wetter und Biogas. Auch hier ist über die Dauer des Einsatzes mit einer Erhöhung der Gasdurchlässigkeit und einer Absenkung der Reißfestigkeit zu rechnen. (Johann & Konrad, 2010)

Eine weitere Studie zeigte, dass durch künstliche Verwitterungseinflüsse die thermische Stabilität von EPDM nicht beeinflusst wird (Quanlin, Z.et al., 2009).

## Einfluss der Foliendicke

Vor jeder Messung der Permeation wurde im Labor die Dicke der einzelnen Proben gemessen. Es soll untersucht werden, wie stark die Methan-Permeation von der Foliendicke abhängt. Da die einzelnen Methanmoleküle durch die gesamte Folie hindurch diffundieren müssen, um danach auf der anderen Seite detektiert zu werden, wird angenommen, dass die Abhängigkeit von der Dicke deutlich ist. In Abbildung 5 sind alle einzelnen Messungen inklusive die der neuen Folien der beiden Lieferanten gegenüber der gemessenen Foliendicke dargestellt.

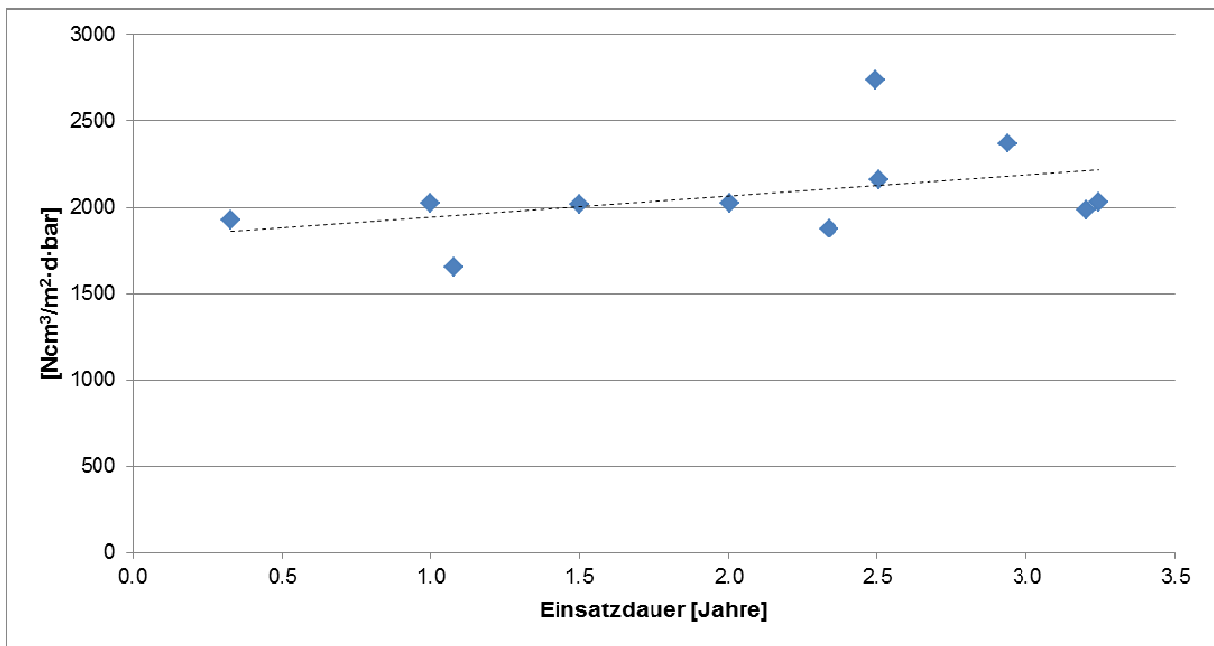


**Abbildung 5: Methan-Permeationsrate [Ncm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·d·bar] in Abhängigkeit der Foliendicke; mit linearer Trendlinie**

Die tiefsten Permeationswerte wurden eindeutig bei den beiden Proben der 2-mm-Folien gemessen. Vor allem bei Folien, die dünner als 1.0 mm waren, lag die Methan-Permeation deutlich höher (> 2500 Ncm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·d·bar). Nur ein Messpunkt zeigt sich mit ca. 2700 Ncm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·d·bar bei 1.5 mm Dicke als klarer Ausreisser. Ansonsten ist eine deutliche Abhängigkeit der Permeation von der Foliendicke ersichtlich.

### Einfluss der Einsatzdauer

Die untersuchten EPDM-Membranen standen zwischen 4 Monaten bis zu knapp 3,5 Jahren auf den Biogasanlagen im Einsatz. Für die Messung der Methan-Permeation im Labor kamen ausschliesslich Folien in Frage, die auf Anlagen aus diversen Gründen ersetzt wurden. In fünf der untersuchten Fälle ist die Membrane bei vollem Gasspeicher gerissen und zwar meist an einem sehr sonnigen Tag. Zweimal lag die Ursache bei einem Unwetter, wovon eine Folie durch den Sturm und die andere durch Hagelschlag zerstört wurde. Auf einer anderen Anlage war die Überdrucksicherung eingefroren und das BHKW konnte bei sehr starker Gasproduktion nicht genügend Gas verbrennen, dadurch zerriss die Speicherfolie. Auf einer Anlage führte ein technischer Installationsfehler zu einem Schnitt in der Folie. Eine Folie wurde durch den Betreiber ersetzt, weil sehr starke Geruchsemissionen durch die Folie vorhanden waren und durch eine neue Folie eine Linderung des Problems erwartet wurde. In Abbildung 6 sind die Methan-Permeationsraten in Abhängigkeit der Einsatzdauer der einzelnen Folien dargestellt.



**Abbildung 6: Methan-Permeationsrate [Ncm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·d·bar] in Abhängigkeit der Einsatzdauer; mit linearer Trendlinie**

Mit steigender Einsatzdauer ist auf den ersten Blick ein leichter Trend der Zunahme der Permeation zu beobachten. Massgeblich beeinflusst wird dieses Resultat von den beiden Membranen von BGA 01 und BGA 04 mit den höchsten Permeationsraten und einer Einsatzdauer von ca. 2,5 bis 3 Jahren. Jedoch bei den beiden am längsten eingesetzten Folien (BGA 08 und 09) von ca. 3,2 Jahren lag die Permeationsrate im Mittelfeld von rund 2000 Ncm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·d·bar.

**Fazit:** Die Permeationsrate kann aufgrund dieser Resultate nicht auf eine Altersabhängigkeit reduziert werden.

Die Annahme des *DLG-Testzentrum Technik*, dass über die Dauer des Einsatzes mit einer Erhöhung der Gasdurchlässigkeit zu rechnen ist (Johann & Konrad, 2010), konnte mit diesen Untersuchungen weder bestätigt, noch widerlegt werden.

**Randbemerkung:** An dieser Stelle soll die Beobachtung eines Anlagenbetreibers erwähnt werden. Er stellte bei seiner 5 bis 6 Jahre alten EPDM-Folie fest, dass sich mit den Jahren klitzekleine Löcher gebildet haben. Die Löcher sind zwar von Auge nicht sichtbar, sondern nur daran erkennbar, dass sich kleine Spuren von Kondenswasser bilden. Diese Folie wurde für diese Studie nicht untersucht. Da eine Erweiterung der Anlage geplant ist, will er die Folie noch bis zu diesem Zeitpunkt einsetzen und dann allenfalls durch einen Doppelmembran-Speicher ersetzen.

## Einfluss der organischen Säuren im Fermenter

Zu Beginn dieser Studie lag der Verdacht nahe, dass hohe Konzentrationen an organischen Säuren im Fermenter einen Einfluss auf die Methan-Permeation der EPDM-Folie haben könnten. Diverse Literaturquellen weisen darauf hin, dass zum Beispiel Buttersäure einen negativen Effekt auf EPDM haben könnte (Tabelle 1). Auch im Kontakt mit Essigsäure wird EPDM je nach Quelle nur bedingt vorgeschlagen. Die organischen Säuren entstehen im Fermenter als Zwischenprodukte, wobei deren Konzentrationen bei Überfütterung oder Abbaustörungen deutlich ansteigen können. Aus diesem Grund wurde auch der Zusammenhang der Methan-Permeation mit den Säuren-Konzentrationen im Fermenter untersucht.

Die Daten der Fettsäuren-Konzentrationen stammen aus der Datenbank von Axpo Genesys AG. Zur Überwachung eines stabilen Gärprozesses werden auf den meisten Anlagen auf Empfehlung von Axpo Genesys AG die organischen Säuren regelmässig im Labor untersucht. Beim Anfahren des Fermenters sowie bei Anlagen, die Nahe an der Belastungsgrenze betrieben werden, ist monatlich mindestens eine Analyse sinnvoll. Auf Anlagen, die sehr regelmässig beschickt werden oder deutlich unter der Belastungsgrenze betrieben werden, erfolgt die Laboranalytik im Routinebetrieb meistens in grösseren Abständen. Einzelne Anlagenbetreiber verzichten gar fast vollständig auf Laboranalytik, wovon klar abzuraten ist.

In die vorliegende Untersuchung wurden 8 Biogasanlagen miteinbezogen, da diese eine regelmässige Analytik von durchschnittlich 4 bis 12 Proben pro Jahr durchführten.

Die beiden Anlagen BGA 07 und BGA 10 wurden für die folgende Auswertung im Zusammenhang mit den organischen Säuren nicht miteinbezogen. Bei BGA 07 sind zu wenige Daten vorhanden, weil während der gesamten Zeit des Einsatzes der untersuchten EPDM-Folie nur einmal die organischen Säuren im Labor gemessen wurden. Bei BGA 10 stammt die EPDM-Folie vom Nachgärer, die organischen Säuren wurden jedoch (wie üblich) im Fermenter gemessen.

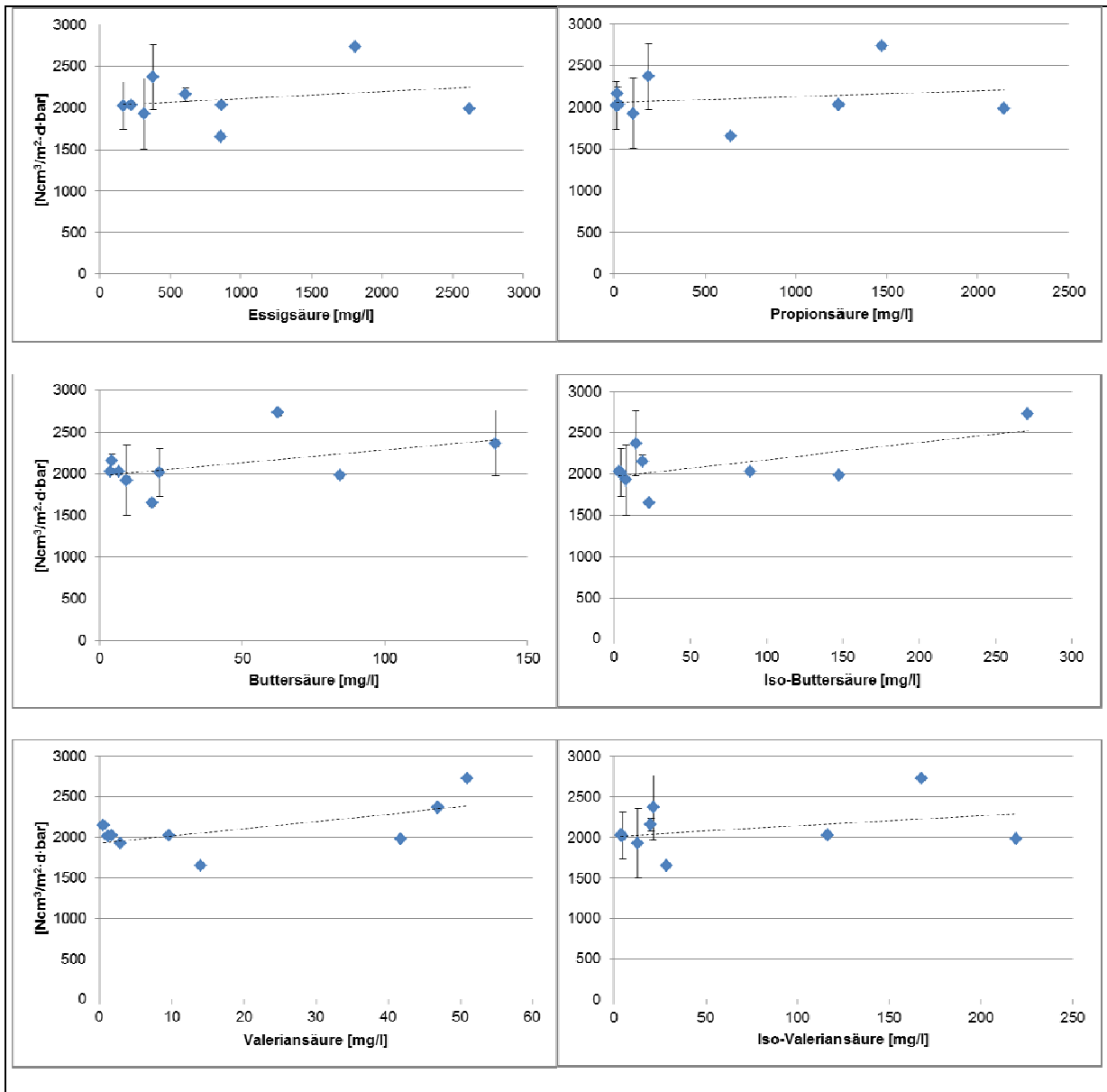
Um für die folgende Auswertung die gemittelten Säurekonzentrationen im Fermenter während der gesamten Einsatzzeit der entsprechenden EPDM-Folie zu erhalten, wurde mit der folgenden Gleichung kalkuliert:

*Gleichung 1:*

$$\frac{\text{Mittelwert}(C_{\text{Essigsäure Tag A}}, C_{\text{Essigsäure Tag B}}) \times \Delta \text{Tage}(B - A) + \text{Mittelwert}(C_{\text{Essigsäure Tag B}}, C_{\text{Essigsäure Tag C}}) \times \Delta \text{Tage}(C - B) \dots}{\text{Anzahl Einsatztage der Folie}}$$

Es ist klar, dass dies einer Interpolation der Werte zwischen den einzelnen Analysenzeitpunkten gleichkommt und somit nicht die komplette Wahrheit der Situation in den einzelnen Fermentern dargestellt wird. Andererseits kann aus Erfahrung gesagt werden, dass im Routinebetrieb die Säurewerte zwischen den einzelnen Messpunkten in der Regel nicht massiv schwanken, sondern sich kontinuierlich akkumulieren, bzw. abbauen bis zum nächsten Messpunkt. Wenn zum Beispiel zwei nacheinander liegende Messungen sehr hohe Säurewerte zeigen, so ist es unwahrscheinlich, dass sich die Werte zwischenzeitlich sehr stark reduziert und wieder akkumuliert haben, ausser wenn mehrere Monate zwischen den einzelnen Messungen liegen.

In Abbildung 7 sind die berechneten Mittelwerte der einzelnen Säuren in Relation zu den verschiedenen Methan-Permeationsraten gesetzt.



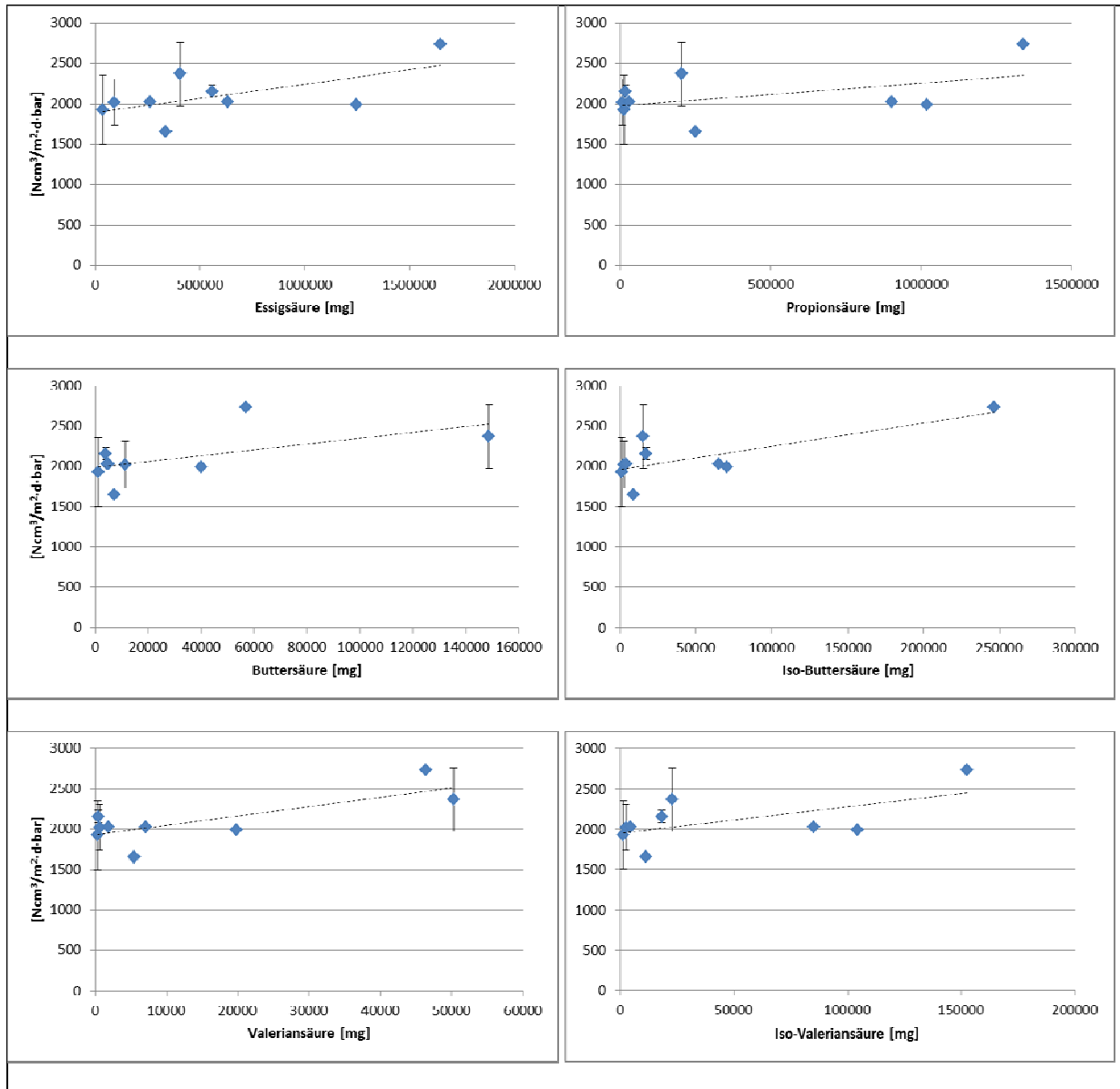
**Abbildung 7: Methan-Permeationrate [Ncm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·d·bar] in Abhängigkeit der Mittelwerte der organischen Säuren in den Fermentern; mit linearen Trendlinien**

Die höchsten Werte sind bei der Essigsäure ersichtlich. Dies ist so zu erwarten, da Essigsäure unmittelbar das Ausgangssubstrat für die Methanbiologie ist. Wenn die Beschickung des Fermenters erhöht wird, so steigt die Essigsäure in der Regel als erstes an. Als zweite Säure steigt bei starker Fütterung die Propionsäure an. Bei diesen beiden Säuren ist keine Korrelation zwischen der Methan-Permeation und den Säurekonzentrationen ersichtlich. Vor allem bei der Propionsäure ist auch bei sehr hohen Werten (ca. 1200 und 2200 mg/l) die Methan-Permeation nicht höher als das Mittelfeld der Messungen.

Auch bei der Iso-Butter- und Iso-Valeriansäure kann sicher nicht von einer Abhängigkeit gesprochen werden. Es werden zwar drei Anlagen abgebildet, die erhöhte Säurekonzentration aufwiesen (BGA 02, BGA 04, BGA 08), davon zeigte aber nur eine EPDM-Folie (von BGA 04) eine höhere Methan-Permeation als das Mittelfeld.

Am ehesten lässt sich einen Zusammenhang aus den Grafiken mit der Butter- und Valeriansäure ablesen. Die beiden Folien mit der höchsten Methan-Permeation stammen von Fermentern mit deutlich erhöhten Säurewerten (BGA 01 mit 2367 Ncm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·d·bar und BGA 04 mit 2731 Ncm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·d·bar). Diese Korrelation besteht jedoch nicht eindeutig, da auch der Fermenter von BGA 08 hohe Butter- und Valeriansäuremittelwerte aufwies und die Methan-Permeation der Folie trotzdem im Mittelfeld bei ca. 2000 Ncm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·d·bar liegt.

Bei der Auswertung auf der Basis der Mittelwerte der Säuren wird nur die Konzentration der Säuren betrachtet. Der Faktor Zeit fehlt noch. Darum wurde im nächsten Schritt mitberücksichtigt, wie lange die Konzentrationen auf die entsprechenden EPDM-Folien einwirken konnten. Die einzelnen Mittelwerte der organischen Säuren wurden mit den Anzahl Tagen multipliziert, an welchen die entsprechende EPDM-Folie auf dem Fermenter im Einsatz war. Auf diese Weise wird einen aufsummierten Wert für die Säuren erhalten, der bei längerer Einsatzzeit auch entsprechend höher ist, als wenn die Folie nur kurze Zeit aber bei gleicher Säurekonzentration eingesetzt wurde. In Abbildung 8 sind die Permeationsraten in Abhängigkeit dieser aufsummierten Säurewerte dargestellt.



**Abbildung 8: Methan-Permeationrate [Ncm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·d·bar] in Abhängigkeit der aufsummierten organischen Säuren in den Fermentern über die gesamte Einsatzzeit der EPDM-Folien; mit linearen Trendlinien**

Die höchsten Werte sind wieder bei der Essigsäure ersichtlich. Auffallend ist die Folie mit der Methan-Permeation von ca. 2700 Ncm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·d·bar. Diese Folie stammt von der BGA 04. Diese Anlage zeigte bei fast allen Säuren die höchsten Gesamtwerte über die Zeit aufaddiert. Nur bei der Butter- und Valeriansäure wurden bei der BGA 01 höhere Gesamtwerte gemessen. Bei dieser Folie wurde die Methan-Permeation von 2367 Ncm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·d·bar gemessen. Die beiden Grafiken der Butter- und Valeriansäure zeigen, dass die beiden Folien mit der höchsten Methan-Permeation von den Anlagen stammen mit den höchsten Butter- und Valeriansäurewerten (BGA 01 und BGA 04). Bei der Iso-Butter- und Iso-Valeriansäure ist dieser Zusammenhang nicht ersichtlich. Die Folie von BGA 01 mit der zweithöchsten Methan-

Permeation befindet sich bezüglich diesen beiden aufaddierten Säurewerten im Mittelfeld der anderen Anlagen. Dafür zeigen zwei andere Anlagen (BGA 02 und BGA 08) deutlich höhere Iso-Butter- und Iso-Valeriansäurewerte, jedoch wurden dadurch nicht höhere Methan-Permeationsraten gemessen. In diesem Fall zeigt eindeutig nur die Folie von BGA 04 eine höhere Methan-Permeation bei den höchsten Säurewerten. Es gilt noch zu bemerken, dass bei BGA 01 die Fehlerbalken relativ gross sind.

**Fazit:** Am ehesten lässt sich eine Tendenz zur Korrelation zwischen der Methan-Permeation und den Säurekonzentrationen bei der Butter- und Valeriansäure ablesen. Eine klare Aussage lässt sich aus statistischen Gründen jedoch nicht machen, da diese Tendenz nur von zwei Anlagen verursacht wird, wobei davon ein Permeationswert relativ stark schwankt. Die Methan-Permeation hat auf den beiden Anlagen um rund 25 % zugenommen.

## Einfluss der eingesetzten Substrate

Ein weiteres Ziel dieser Studie lag in der Untersuchung, ob einen Zusammenhang der Methan-Permeation durch die EPDM-Folie mit der Art der beschickten Substrate besteht. Zu diesem Zweck wurden alle Substratmengen erfasst, die auf den einzelnen Anlagen während der Phase beschickt wurden, in der die untersuchten EPDM-Folien auf dem Fermenter im Einsatz standen. In Tabelle 3 sind diese Angaben für alle untersuchten Biogasanlagen aufgelistet. In der Spalte 2 sind die Gesamtmengen dargestellt, die während der gesamten Einsatzzeit der untersuchten Folie beschickt wurden. Diese Gesamtmengen wurden auf eine durchschnittliche jährliche Beschickung umgerechnet (Spalte 3) und schliesslich anlagenbezogen in die prozentuale Anteile der Substratmischung umgerechnet (Spalte 4).

**Tabelle 3: Eingesetzte Substrate auf den einzelnen Anlagen während Einsatz der untersuchten EPDM-Folien / Gesamtmengen sind fett gedruckt**

Anlage Substrate	Gesamtbeschi- ckung während Folien- Einsatzzeit [t]	Mittlere Beschickung pro Jahr [t/a]	Anteil an Beschickung [% von FM]	Folien- Einsatz- zeit [a]
<b>BGA 01</b>	<b>8502</b>	<b>2895</b>		<b>2.9</b>
Gülle	6973	2145	82.0	
Rindermist	150	51	1.8	
Pferdemist	50	17	0.6	
Frittieröl	21	7	0.3	
Gastroabfälle	1170	399	13.8	
Industriewasser	56	19	0.7	
Mühleabgang	81	28	1.0	
<b>BGA 02</b>	<b>7496</b>	<b>3748</b>		<b>2.0</b>
Rinder / Schweinegülle (50:50)	2880	1438	38.4	
Mist	432	216	5.8	
Fleischsuppe	1408	703	18.8	
Frittieröl	144	72	1.9	
Gastroabfälle	1800	899	24.0	
Gemüseabfälle	832	415	11.1	

Anlage Substrate	Gesamtbeschi- ckung während Folien- Einsatzzeit [t]	Mittlere Beschickung pro Jahr [t/a]	Anteil an Beschickung [% von FM]	Folien- Einsatz- zeit [a]
<b>BGA 03 (1. Folie)</b>	<b>1675</b>	<b>5094</b>		<b>0.3</b>
Schweinegülle	1276	3880	76.2	
Frittieröl	63	192	3.8	
Getreideabgang	75	228	4.5	
Kaffee (Pulver + Satz)	75	228	4.5	
Permeat	186	566	11.1	
<b>BGA 03 (2. Folie)</b>	<b>7955</b>	<b>7388</b>		<b>1.1</b>
Schweinegülle	4494	4174	56.5	
Blut	600	557	7.5	
Frittieröl	259	240	3.3	
Getreideabgang	328	305	4.1	
Kaffee (Pulver + Satz)	500	464	6.3	
Permeat	763	709	9.6	
Patates/Legumes	886	823	11.1	
Tee	125	116	1.6	
<b>BGA 04</b>	<b>6843</b>	<b>2745</b>		<b>2.5</b>
Rindergülle	2992	1200	43.7	
Schweinegülle	748	300	10.9	
Hühnermist	37	15	0.5	
Darminhalt	236	95	3.4	
Flotat	185	74	2.7	
Frittieröl	48	19	0.7	
Fruchtabfälle	266	107	3.9	
Gemüserüstabfälle	105	42	1.5	
Gemüsewasser	1095	439	16.0	
Hühnermist	37	15	0.5	
Mühleabgang	779	313	11.4	
Rohglycerin	352	141	5.1	
<b>BGA 05</b>	<b>12359</b>	<b>4930</b>		<b>2.5</b>
Rindergülle	6768	2700	54.8	
Mist	4512	1800	36.5	
Brennerei-Schlempen	627	250	5.1	
Fettschlamm	201	80	1.6	
Rasen	251	100	2.0	

Anlage Substrate	Gesamtbeschi- ckung während Folien- Einsatzzeit [t]	Mittlere Beschickung pro Jahr [t/a]	Anteil an Beschickung [% von FM]	Folien- Einsatz- zeit [a]
<b>BGA 06</b>	<b>9155</b>	<b>6104</b>		<b>1.5</b>
Rindergülle	3425	2283	37.4	
Schweinegülle	626	418	6.8	
Schweine-/Rindergülle	210	140	2.3	
Rindermist	377	251	4.1	
Pferdemist	96	64	1.1	
Darminhalt	359	239	3.9	
Gemüserüstabfälle	2885	1923	31.5	
Getreideabgang	444	296	4.8	
Heublumen	61	41	0.7	
Mähgras	459	306	5.0	
Maltodextrin	97	64	1.1	
Rasen	38	25	0.4	
Rübenkraut	79	53	0.9	
<b>BGA 07</b>	<b>3433</b>	<b>3433</b>		<b>1.0</b>
Rindergülle	900	900	26.2	
Altfrittieröl / Fett	13	13	0.4	
Rüst-/Fruchtabfälle	2520	2520	73.4	
<b>BGA 08</b>	<b>8203</b>	<b>2561</b>		<b>3.2</b>
Rindergülle	4371	1366	53.3	
Schweinegülle	29	9	0.4	
Hühnermist	992	310	12.1	
Pferdemist	192	60	2.3	
Getreideabgang	417	130	5.1	
Panseninhalt	562	175	6.8	
Obstabfälle	406	126	4.9	
Rübenblatt	930	290	11.3	
Darminhalt Schwein	304	95	3.7	
<b>BGA 09</b>	<b>12016</b>	<b>3704</b>		<b>3.2</b>
Gülle	4746	1463	39.5	
Getreideschrot	74	23	0.6	
GPS	2391	737	19.9	
Grassilage	533	164	4.4	
Maissilage	3423	1055	28.5	
Sonnenblumen	849	262	7.1	

Anlage Substrate	Gesamtbeschi- ckung während Folien- Einsatzzeit [t]	Mittlere Beschickung pro Jahr [t/a]	Anteil an Beschickung [% von FM]	Folien- Einsatz- zeit [a]
<b>BGA 10</b>	<b>8922</b>	<b>3818</b>		<b>2.3</b>
Gülle	2571	1100	28.8	
Mist	164	70	1.8	
Getreideschrot	200	85	2.2	
Grassilage / GPS	1996	854	22.4	
Maissilage	3992	1708	44.7	

Die prozentualen Anteile der Gesamtbeschickung (Spalte 4) wurden nachfolgend substratspezifisch mit den Methan-Permeationsraten der einzelnen EPDM-Folien verglichen (Abbildung 9), um zu sehen, ob ein Zusammenhang mit den eingesetzten Substraten besteht.

Die Substrate wurden in sechs verschiedenen Kategorien miteinander verglichen:

- Alle Co-Substrate zusammen (entspricht Gesamtbeschickung abzüglich alle Hofdünger)
- Frittieröl (bzw. Fettschlamm bei BGA 05)
- Gastroabfälle
- Gastroabfälle und Frittieröl zusammengefasst
- Getreideabgang
- Blut / Fleischsuppe / Darminhalt

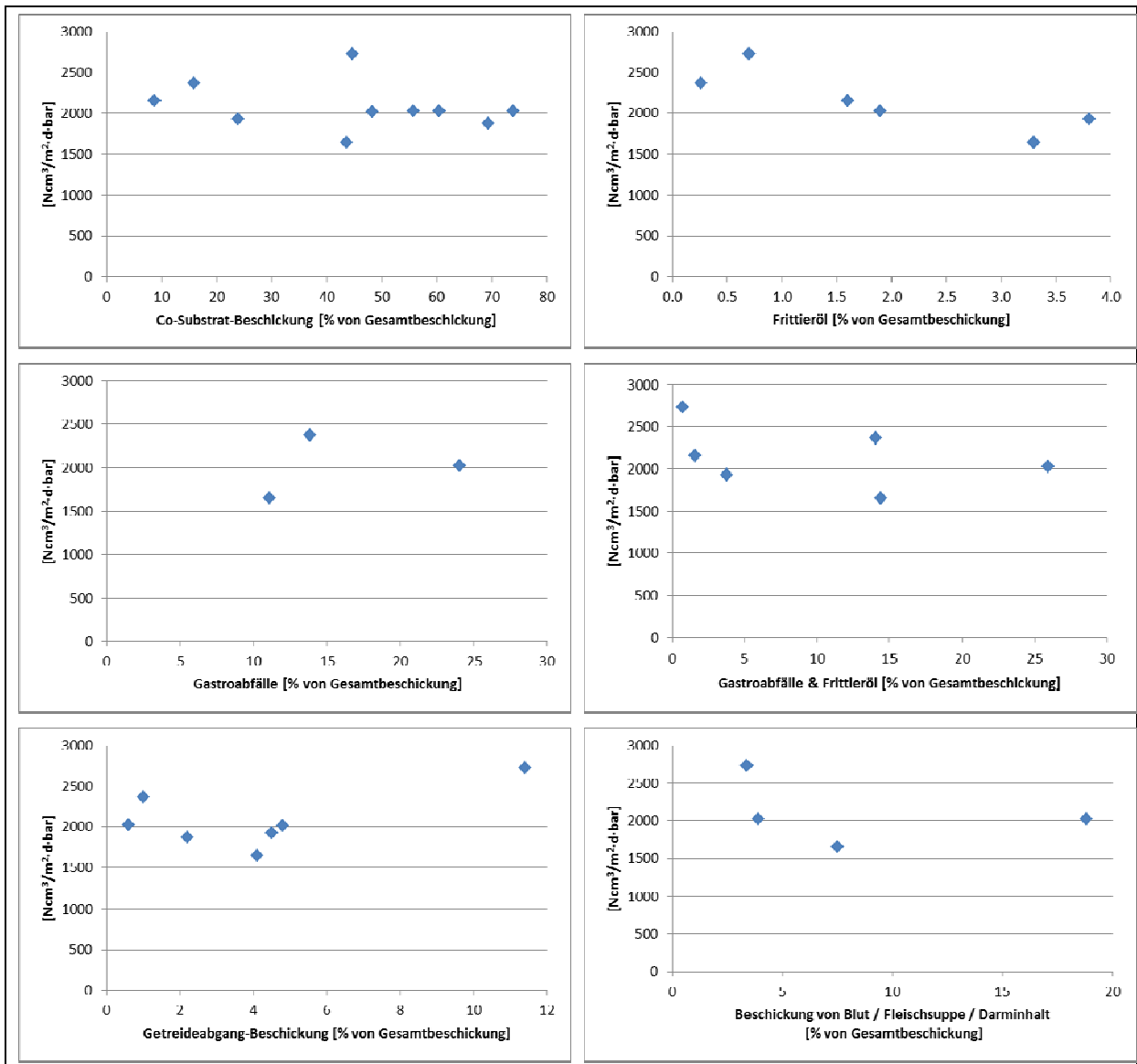


Abbildung 9: Methan-Permeation der EPDM-Folien in Relation zu den Beschickungsanteilen der verschiedenen Substrat-Kategorien

Die Grafik der zusammengefassten Co-Substrate zeigt überhaupt keine Tendenz von zunehmender oder abnehmender Methan-Permeabilität bei steigendem Co-Substratanteil in der Beschickung.

In der Literatur wird mehrmals darauf hingewiesen, dass pflanzliche und tierische Öle kritisch sein können im Zusammenhang mit dem Material EPDM (siehe Tabelle 1). Daher ist der Einsatz von Frittieröl in Biogasanlagen mit EPDM-Folien von besonderem Interesse. In der vorliegenden Untersuchung zeigte sich jedoch keinesfalls einen negativen Effekt auf die Methan-Permeation bei steigendem Anteil an Frittieröl. Da sich auch in den Gastroabfällen noch bedeutend ölige, fettige Substanzen befinden können, wurden auch die Gastroabfälle gesondert betrachtet, sowie in Kombination mit dem Frittieröl. Dies aus dem Grund, weil Gastroabfälle nur in drei Anlagen eingesetzt wurde. Die Grafik mit den Gastroabfällen gesondert ist denn auch nicht sehr aussagekräftig. Hingegen zeigt die Grafik mit den Gastroabfällen und dem Frittieröl kombiniert ein ähnliches Bild wie die beiden ersten Grafiken. Es kann kein Effekt festgestellt werden, dass eine höhere Zugabe dieser Substrate die Durchlässigkeit der EPDM-Folien erhöhen sollte. Die gleiche Aussage kann auch zu den letzten beiden Grafiken mit den Substraten Getreideabgang und der Kombination der proteinreichen Mischung von Blut / Fleischsuppe / Darminhalt. Als einzige Besonderheit gilt es hier als Feststellung zu bemerken, dass die BGA 04 mit der eindeutig höchsten prozentualen Getreideabgang-Beschickung von 11.4 % auch die EPDM-Folie mit der höchsten Methan-

Permeation im Einsatz hatte. Daraus eine Korrelation zu interpretieren wäre jedoch nicht wissenschaftlich korrekt. Eine weitere Besonderheit der BGA 04 ist, dass diese die einzige untersuchte Anlage ist, die Rohglycerin aus der Biodiesel-Herstellung zur Vergärung einsetzte.

**Fazit:** Allgemein kann aufgrund dieser Resultate gesagt werden, dass die Art der untersuchten Substrate keinen Einfluss auf die Methan-Permeation der Folien hat. Auch öl- und fetthaltige Substrate zeigten keinen negativen Einfluss, obwohl dies in der Literatur teilweise dahingehend erwähnt wird. Mitunter ist dafür wohl auch die Tatsache ein Grund, dass die Substrate direkt in die Fermenterflüssigkeit beschickt werden. Somit werden die Substrate rasch stark verdünnt, und vor allem öl- und fetthaltige Substanzen werden schnell abgebaut. So sollte es im Normalbetrieb zu sehr geringem direkten Kontakt mit der Folie kommen, solange diese durch das Biogas gefüllt ist und zudem mittels Holzbalkendecke von der Flüssigkeit getrennt ist.

## Einfluss der Dehnung

Die Abbildung 5 zeigt eindeutig, dass die Methan-Permeation von der Foliendicke abhängt. Aus diesem Grund muss auch der Aspekt der Foliendehnung auf dem Fermenter in die Untersuchung miteinbezogen werden. Denn im gedehnten Zustand sind die Folien zwangsläufig dünner als im entspannten Zustand. Die Aufgabe der EPDM-Folie auf dem Fermenter ist die variable Speicherung des Biogases. Sobald Biogas im Speicher vorhanden ist, so wird die Folie mehr oder weniger gedehnt, je nach Füllstand. Die Folie ist somit praktisch dauernd im gedehnten und somit dünneren Zustand. Um konkrete Werte zu dieser Fragestellung zu erhalten, wurden eine neue und eine gebrauchte EPDM-Folie im entspannten und gedehnten Zustand im Labor bezüglich Gaspermeation und Dicke gemessen.

Die normierten Prüfvorschriften für Methan beruhen auf dem Prinzip des Druckanstieges in einem festen Volumen (DIN 53380-2). Für die Messung unter Zugbelastung (Dehnung) sind die Messzellen nach DIN 53380-2 nicht ausgestattet und nicht geeignet.

Insofern wurde bei *Mecadi GmbH* eine etablierte Hausmethode mit einer Messzelle mit variablem Volumen eingesetzt (Abbildung 10). Damit kann schnell und zuverlässig untersucht werden, ob die Gaspermeation unter Dehnung eine Änderung erfährt. Als Literatur dazu sei hier auf die Publikation von *Mecadi GmbH* verwiesen (Konrad, Hempelmann, Waldhauser, Strack, & Block, 2009).

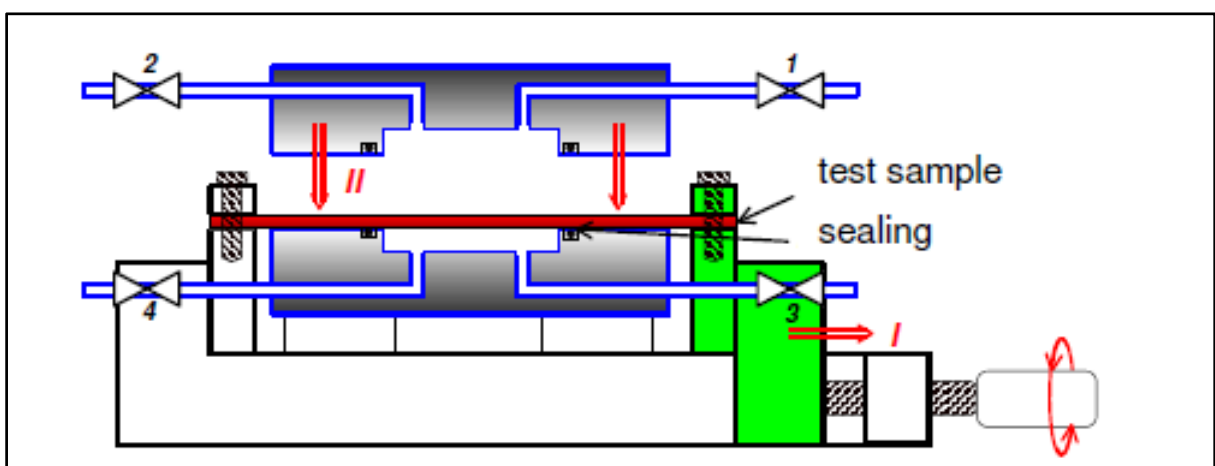


Abbildung 10: Schemazeichnung der Permeationsmessung in der Messzelle unter Zugbelastung (Quelle: *Mecadi GmbH*)

Die Permeationsrate ändert sich entsprechend der Dickenänderung bei der Dehnung der Folie. Wenn beispielsweise die Dicke der Membran durch Dehnung halbiert wird, verdoppelt sich die Permeationsrate. Diese Tatsache zeigen die Messungen in Tabelle 4. Bei den untersuchten Proben ist die Wasserstoff-Permeationsrate ca. dreimal so hoch wie die Methan-Permeationsrate.

**Tabelle 4: Gaspermeationsraten bei neuer und gebrauchter Folie, im entspannten und gedehnten Zustand**

Bezeichnung EPDM-Muster-Nr.	Dehnung [%]	Dicke [mm]	Testtemperatur [° C]	CH <sub>4</sub> -Permeationsrate [Ncm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·d·bar]
<b>EPDM 1.50 mm NEU</b>		<b>1.509</b>		<b>1692</b>
100803-101	0	1.503	41.1	1685
100803-102	0	1.515	40.7	1698

Bezeichnung EPDM-Muster-Nr.	Dehnung [%]	Dicke [mm]	Testtemperatur [° C]	H <sub>2</sub> -Permeationsrate [Ncm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ·d·bar]
<b>EPDM 1.50 mm NEU</b>		<b>1.482</b>		<b>4860</b>
100803-103	0	1.478	41.2	5080
100803-104	0	1.486	40.8	4640

<b>EPDM 1.50 mm NEU</b>		<b>1.173</b>		<b>6020</b>
100803-105	40.37	1.164	40.9	6070
100803-106	40.75	1.182	41.1	5970

<b>BGA 02 / Folie 2 Jahre alt</b>		<b>1.433</b>		<b>4460</b>
100823-101	0	1.445	41.2	4970
100823-102	0	1.421	41.2	3950

<b>BGA 02 / Folie 2 Jahre alt</b>		<b>1.115</b>		<b>5475</b>
100823-103	40.03	1.109	41.2	5450
100823-104	40.02	1.121	41.2	5500

Durch die Dehnung der Folien um 40 % nimmt die Gaspermeation um 23 bis 24 % zu. Dies ist sowohl bei neuen, wie auch gebrauchten Folien der Fall. Die H<sub>2</sub>-Permeationsraten der neuen und gebrauchten Folie sind in Abbildung 11 dargestellt. Die Foliendicke wird durch die 40 %-Dehnung um ca. 22 % reduziert. Allgemeiner formuliert, die prozentuale Abnahme der Foliendicke entspricht ungefähr der prozentualen Zunahme der Gaspermeation.

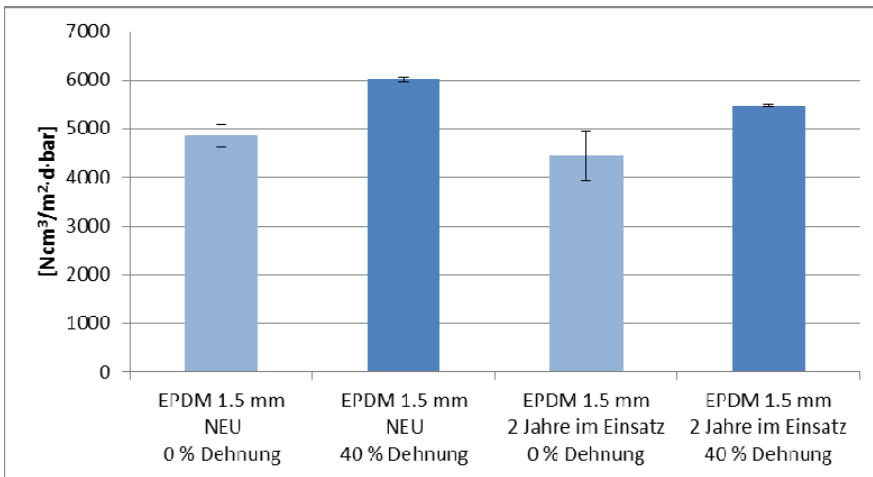


Abbildung 11: H<sub>2</sub>-Permeation im Dehnungstest der EPDM-Proben

# Auswirkungen der Methanverluste durch die EPDM-Folien

## Bilanzierung der Methanverluste

Um die Auswirkungen der Methanverluste durch EPDM-Folien zu diskutieren und in Relation zu setzen, sollen hier als erstes die Gesamtverluste durch die EPDM-Folie pro Anlage und Jahr berechnet werden.

Wenn die Folie um 40 % gedehnt ist, misst der Höhepunkt des Gasspeichers in der Fermentermittle genau 63 % der Höhe einer Halbkugel. Um die Folie nicht allzu stark zu dehnen, wird den Betreibern geraten, den Gasspeicher nicht bis zu einer kompletten Halbkugel zu füllen, sondern maximal etwa zwei Drittel einer Halbkugel. Somit wäre ungefähr die Dehnung der Folie von 40 % erreicht. Für diese Dehnung sind in Tabelle 5 die jährlichen Methanverluste für alle untersuchten Anlagen berechnet worden. Die Verluste werden auf folgender Basis bilanziert:

- Fermenterdurchmesser
- Methan-Permeationsrate im Labor nach DIN 53380 Teil 2 bestimmt
- 24 % höhere Permeation pro Fläche bei 40 % Dehnung der Folie
- Infolge Dehnung der Folie: um 40 % grössere Gesamtfläche für die Permeation

Für die Berechnung der Folien-Oberfläche und Gasspeichervolumens wurden die Formeln des Kugelabschnitts (Kugelsegments) verwendet.

Folien-Oberfläche:

Gleichung 2:

$$A_M = \pi(R^2 + h^2)$$

R = Fermenter-Radius

h = Höhe des Gasspeicher, 63 % einer Halbkugel,  
also:  $0.63 \times R$

Gasspeichervolumen:

Gleichung 3:

$$V = \frac{\pi}{6}h(3R^2 + h^2)$$

R = Fermenter-Radius

h = Höhe des Gasspeicher, 63 % einer Halbkugel,  
also:  $0.63 \times R$

Methanverlust:

Gleichung 4:

$$V_{\text{Verlust}} = \text{Permeationsrate} \times A_M \times p \times 1.24$$

p = Absolut-Druck im Biogasspeicher

Der Absolut-Druck wurde nach der internationalen Höhenformel (Gleichung 5) berechnet. Diese Formel erlaubt die Berechnung des Luftdrucks auf einer gegebenen Höhe, ohne dass Temperatur und Temperaturgradient bekannt sind:

Gleichung 5:

$$p(h) = 1013,25 \times \left(1 - \frac{0.0065 \times h}{288.15}\right)^{5,255} \text{ bar}$$

h = Anlagenhöhe [m.ü.M.]

Die untersuchten Anlagen liegen alle zwischen 500 bis 700 m über Meer. Im Durchschnitt liegen die Anlagen 550 m.ü.M. Mit diesem Wert wurden die Berechnungen durchgeführt.

**Tabelle 5: Jährliche Methanverluste aufgrund der Permeation bei gefülltem Gasspeicher auf den untersuchten Anlagen**

Anlage	Fermenter Durchmesser [m]	0 % Dehn.	Höhe des Gasspeichers [m]	40 % Dehnung			Methanverlust Total [Nm <sup>3</sup> /a]
		Fläche der flachen Folie [m <sup>2</sup> ]		Fläche der gedehnten Folie [m <sup>2</sup> ]	Methanverlust F <sup>6</sup> [Nm <sup>3</sup> /a]	Methanverlust NG <sup>7</sup> [Nm <sup>3</sup> /a]	
BGA 01	13	133	4.1	185	189	189	378
BGA 02	12	113	3.8	158	138	-	138
BGA 03_1. Folie	16	201	5.0	281	233	233	466
BGA 03_2. Folie	16	201	5.0	281	200	200	400
BGA 04	11	95	3.5	133	156	-	156
BGA 05	11	95	3.5	133	123	-	123
BGA 06	11	95	3.5	133	115	-	115
BGA 07	10	79	3.2	110	96	-	96
BGA 08	11	95	3.5	133	114	-	114
BGA 09	14	154	4.4	215	188	188	376
BGA 10	16	201	5.0	281	227	227	454
<b>Mittelwerte:</b>					<b>162</b>		<b>256</b>

Gemäss Literatur geht bei EPDM-Gasspeichern ungefähr 0.1 % des täglichen Gasspeichervolumens verloren (Eder & Schulz, 2006). Der durchschnittliche Methanverlust von rund 160 Nm<sup>3</sup>/a und Fermenter entspricht rund 0.26 % des täglichen Gasspeichervolumens. Die Messungen dieser Studie haben somit ergeben, dass in der Praxis rund zwei- bis dreimal so viel Methan durch die EPDM-Folien verloren geht, wie in der Literatur erwähnt.

Die Gasspeichervolumen betragen bei den untersuchten Anlagen je nach Durchmesser des Fermenters 190 bis 570 m<sup>3</sup> bei einer Füllhöhe von 63 % einer Halbkugel, im Durchschnitt etwa 320 m<sup>3</sup>. Dies wird hier erwähnt, um die durchschnittlichen Methanverluste via EPDM-Folie von ca. 160 Nm<sup>3</sup>/a und pro Fermenter zu relativieren. Denn bekanntlich kann es gelegentlich geschehen, dass sich die Folie aus unvorhergesehen Gründen aus der Befestigungsschiene am Fermenterrand löst oder dass der Gasspeicher für die Wartung

<sup>6</sup> Fermenter: Methan-Permeationswerte aus Tabelle 2 plus 24 % aufgrund Dehnung

<sup>7</sup> Nachgärer: es wurde mit den gleichen Methan-Permeationsraten wie beim Fermenter gerechnet

geöffnet werden muss. Dies geschieht nicht immer bei vollständig leerem Gasspeicher. So tritt bei einem solchen Ereignis rasch in etwa dieselbe Menge Methan in die Atmosphäre, wie während eines ganzen Jahres durch die Folie diffundiert ( $320 \text{ m}^3 \times 0.57 \% \text{ CH}_4\text{-Gehalt} = 182 \text{ m}^3 \text{ CH}_4$ ).

Nicht berücksichtigt wurden in dieser Bilanzierung die Methanverluste aufgrund von erhöhter Temperatur der Folie im Sommer.

Das *DLG-Testzentrum Technik* und die *Mecadi GmbH* haben durch ihre Untersuchungen gezeigt, dass die Methandurchlässigkeit bei zunehmender Temperatur stark ansteigt (DLG e.V., 2009). Es wurde gezeigt, dass die Temperaturabhängigkeit der Methandurchlässigkeit von Material zu Material unterschiedlich ist, aber typischerweise verdoppelt sich die Gasdurchlässigkeit alle 10 bis 20 K Temperaturerhöhung. Die vorliegenden Messungen wurden bei einer Prüfgastemperatur von  $42^\circ\text{C}$  im Mittel durchgeführt.

Die erhöhte Methan-Permeation aufgrund der Temperatur für die einzelnen Anlagen zu quantifizieren wäre allerdings sehr schwierig und mit vielen unbekanntem Einflüssen behaftet (Sonneneinstrahlung, Wind, Beschattung, usw.).

**Überdehnung der EDPM-Folie:** Wenn die Folie zu stark gedehnt wird, so besteht die Gefahr, dass die Mikrostruktur der Folie geschädigt wird und die Folie bei Entspannung nicht mehr in die ursprüngliche Form zurückgeht. Das heisst, die Folie verbleibt auch im entspannten Zustand in geringerer Dicke und dadurch bleibt auch die Methan-Permeation erhöht. Daher wird dringend geraten, die Folie nicht zu überdehnen, das heisst, der Gasballon sollte die Höhe von zwei Drittel einer Halbkugel nicht überschreiten.

## Ökonomische Auswirkungen

Für den Betreiber der Anlage wirtschaftlich relevant ist der Minderstromertrag aufgrund des Methans, das ungenutzt an die Atmosphäre verloren geht. Darum wurde in Tabelle 6 der jährliche monetäre Verlust auf der Basis eines Stromverkaufspreises von  $0.25 \text{ CHF/kWh}$ , der Methanverluste gemäss Tabelle 6 und eines durchschnittlichen elektrischen Wirkungsgrades des BHKW von  $38 \%$  berechnet.

**Tabelle 6: Ertragseinbusse aufgrund von Methanverlust via Folienpermeation**

Anlage	Methan- verlust Total [Nm <sup>3</sup> /a]	Energie- Minder- ertrag [kWh/a]	Verkaufs- Minder- erlös [CHF/a]
BGA 01	378	1436	359
BGA 02	138	524	131
BGA 03_1. Folie	466	1771	443
BGA 03_2. Folie	400	1516	379
BGA 04	156	593	148
BGA 05	123	467	117
BGA 06	115	437	109
BGA 07	96	365	91
BGA 08	114	433	108
BGA 09	376	1429	357
BGA 10	454	1725	431
<b>Mittelwerte:</b>	<b>256</b>	<b>972</b>	<b>243</b>

Im Durchschnitt über alle untersuchten Anlagen zeigt sich einen jährlichen Mindererlös aufgrund des Methanverlustes durch die EPDM-Folie von rund 250 CHF pro Anlage. Bei Anlagen, die nur über einen Fermenter verfügen, liegt der Mindererlös nur bei etwa 90 bis 150 CHF/a und Anlage. Wenn die Anlage zusätzlich über einen Nachgärer verfügt, so ist je nach Anlagengrösse mit Mindereinnahmen von etwa 350 bis 450 CHF/a zu rechnen. Rein finanziell betrachtet, fallen somit die Methanverluste über die EPDM-Folien definitiv nicht ins Gewicht und kein Betreiber liesse sich alleine aufgrund dieser geringen Einsparpotentiale zur Nachrüstung eines Doppelmembranspeichers motivieren. Zudem muss auch beim Doppelmembranspeicher mit PE-Folie zumindest mit einer geringen Methan-Permeation gerechnet werden. Gemäss Literatur sind die Gasdiffusionsraten bei PE-Folien zwar zehnfach geringer als bei EPDM-Folien (Eder & Schulz, 2006). Ob sich dies in der Praxis tatsächlich so verhält, muss erst noch nachgewiesen werden. Auch eine PE-Folie kann kleine Löcher aufweisen und da diese Innenfolie nicht sichtbar ist, werden kleine Lecks nicht oder erst später erkannt. Gemäss Erfahrungen aus der Praxis mussten auf mindestens zwei Anlagen mit Doppelmembranspeichern die Innenfolie wegen Lecks ersetzt werden. Der Zeitrahmen zwischen Entstehung und Erkennung des Lecks ist allerdings nicht bekannt.

Wenn jedoch noch weitere Faktoren berücksichtigt werden, sieht es bezüglich Wirtschaftlichkeit für die Doppelmembranspeicherung vorteilhafter aus. Ein entscheidender Faktor für die Kosten der Gasspeicherung ist die Einsatzdauer der EPDM-Folie. Die für diese Studie untersuchten Folien wurden im Durchschnitt nach einer sehr kurzen Zeit von zwei Jahren gewechselt. Klar, dies zeigt ein etwas verfälschtes Bild der gesamten Realität, weil für die Untersuchung nur ausgewechselte Folien in Frage kamen. Es sind auch Anlagen bekannt, welche schon seit 10 Jahren die gleiche EPDM-Folie im Einsatz haben. Trotzdem scheinen die EPDM-Folien bezüglich Einsatzdauer nicht so verlässlich zu sein, wie die Doppelmembranspeicher, was bis zum aktuellen Zeitpunkt jedoch weder durch Literatur noch durch Praxiserfahrungen bestätigt wurde.

## Ökologischen Auswirkungen

Die Methanemissionen sind in der Schweiz die zweitwichtigste Treibhausgasquelle (Edelmann, Schleiss, Engeli, & Baier, 2001). Gemäss Treibhausgasinventar des BAFU trägt die Landwirtschaft mit einem Anteil von 83 % massgebend zu den Methanemissionen bei (BAFU, 2008). Diese Methanemissionen werden praktisch ausschliesslich durch die Tierhaltung bewirkt, wobei davon rund 80 % in der Nutztierhaltung (im Verdauungstrakt der Tiere) entsteht und 20 % aus der Hofdüngerbewirtschaftung stammt.

Das Methan ist 21-mal klimawirksamer als das CO<sub>2</sub> und die Freisetzung in die Atmosphäre muss daher so stark wie möglich minimiert werden. Auch die Diffusion durch die EPDM-Folie gilt es daher so gering wie möglich zu halten. Auf einer landwirtschaftlichen Biogasanlage bestehen neben der Diffusion weitere Quellen für Methanemissionen, wie zum Beispiel die Vorgrube zur Anmischung der Co-Substrate, Endlager für das vergorene Gärgut, Lagerung der Feststoffe nach der Separierung des Gärgutes, Ausbringung oder Methanschluß beim BHKW.

Die Methanverluste durch die EPDM-Folie soll in diesem Kapitel in Relation mit den verschiedenen Emissionsquellen gestellt werden. Wie im Text weiter oben beschrieben und in Tabelle 5 berechnet, entspricht die jährliche Methandiffusion ungefähr einer kompletten Füllung des Gasspeichers.

In der Ökobilanz der Stromgewinnung aus landwirtschaftlichem Biogas (Edelmann, Schleiss, Engeli, & Baier, 2001) werden die gesamten Methanemissionen bei einer 300m<sup>3</sup>-Anlage mit 16.51 kg/m<sup>3</sup> Faulraum und Jahr angegeben. Als Grundlage dient die Vergärung von Rindergülle und Co-Substrate. Falls an Stelle von Rindergülle Schweinegülle eingesetzt wird, so wird die Methanemission mit 20.26 kg/m<sup>3</sup> Faulraum und Jahr angegeben. In der folgenden Tabelle 7 werden auf dieser Grundlage die Gesamtmethanemissionen für die untersuchten Anlagen berechnet und mit der Diffusion durch die Folie in Relation gestellt.

Es wurde in Spalte 4 für alle Anlagen mit einer jährlichen Methanemission von 18.39 kg/m<sup>3</sup> Faulraum gerechnet (Mittelwert von 16.51 und 20.26 kg/m<sup>3</sup>).

Es wurde mit einer Dichte von Methan bei 20 °C und Normaldruck von 0.72 kg/m<sup>3</sup> gerechnet. Die Ökobilanz macht zudem auch Angaben zu den jährlichen Methanemissionen unter optimierten Bedingungen. Das heisst, die Lagerbehälter müssen abgedeckt sein, die Nachgärung muss genutzt werden und die Gärgülle muss optimiert ausgebracht werden beispielsweise mit Schleppschauchverfahren unter günstigen klimatischen Voraussetzungen. In diesem Fall wird mit einer jährlichen Methanemission von 4.56 kg/m<sup>3</sup> Faulraum gerechnet. Da die Mehrheit der untersuchten Anlagen zumindest soweit wie möglich unter optimierten Bedingungen betrieben wird, wurden die Gesamtmethanverluste auch auf dieser Basis hochgerechnet (Spalte 6).

**Tabelle 7: Anteil der Methan-Diffusion an den Gesamtverlusten auf Basis der Ökobilanz der Stromgewinnung aus landwirtschaftlichem Biogas (Edelmann, Schleiss, Engeli, & Baier, 2001)**

Anlage	Fermenter-Gärvolu- men [m <sup>3</sup> ]	Methan- Diffusion EPDM [kg/a]	Methan- verlust Total [kg/a]	Anteil Diffusion an Gesamt- emission [%]	Methan- verlust Total <i>Optimiert</i> [kg/a]	Anteil Diffusion an Gesamt- emission [%]
BGA 01	577	272	10615	2.6	2633	10.3
BGA 02	605	99	11124	0.9	2759	3.6
BGA 03_1. Folie	1076	336	19776	1.7	4905	6.8
BGA 03_2. Folie	1076	287	19776	1.5	4905	5.9
BGA 04	413	112	7600	1.5	1885	6.0
BGA 05	413	89	7600	1.2	1885	4.7
BGA 06	508	83	9347	0.9	2318	3.6
BGA 07	342	69	6281	1.1	1558	4.4
BGA 08	413	82	7600	1.1	1885	4.4
BGA 09	670	271	12311	2.2	3054	8.9
BGA 10	875	327	16080	2.0	3988	8.2
<b>Mittelwerte:</b>	<b>633</b>	<b>184</b>	<b>11647</b>	<b>1.5</b>	<b>2889</b>	<b>6.1</b>

Die Berechnungen zeigen, dass die Emissionen aufgrund der Diffusion im Verhältnis zu den gesamten Methanemissionen auf den Biogasanlagen gering sind. Je nach Anlagengrösse und Permeationsrate der gemessenen Folien schwankt der prozentuale Anteil an der Gesamtemission zwischen 0.9 bis 2.6 %. Der Mittelwert liegt bei 1.5 %. Falls für die Biogasanlagen mit optimierten Bedingungen gerechnet wird, so sind die gesamten Methanverluste auf rund 2900 kg/a reduziert. Im Mittel liegt dann der Anteil der Diffusion bei 6.1 % der Gesamtemission.

Damit wird gezeigt, dass es Bereiche mit grösserem Optimierungspotential gibt, als die Speicherung mit EPDM-Folien, wenn alleine die Methandiffusion als Kriterium betrachtet wird. Es wird davon ausgegangen, dass beim Einsatz von Doppelmembranspeichern die Methanverluste auf unter 1 % der Gesamtemissionen reduziert werden können. Dies basiert auf der Tatsache, dass PE-Folien eine zehnfach geringere Gasdiffusionsrate haben als EPDM-Folien (Eder & Schulz, 2006).

## Fazit

Nach den vorliegenden Untersuchungen können folgende Aussagen gemacht werden:

- Bei neuen, ungebrauchten EPDM-Folien liegt die Methan-Permeation teilweise deutlich höher als dies in der Spezifikation des Lieferanten angegeben wird (bis zu viermal höher). Deutlich geringer ist die Permeation nur bei dickeren Folien (2.00 mm anstatt 1.50 mm)
- Je dünner die eingesetzte EPDM-Folie ist, desto höher liegt tendenziell die Methan-Permeation. Die Methan-Permeationen aller untersuchten Folien von Biogasanlagen lagen zwischen 1650 und 2730  $\text{Ncm}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{bar}$ . Die Stärken der Folien lagen zwischen 0.8 bis 1.5 mm.
- Bei erhöhter Einsatzdauer der EPDM-Folien (bis maximal 3,5 Jahre) konnte keine Zunahme der Permeationsrate nachgewiesen werden.
- Die Vergleiche mit den organischen Säurekonzentrationen in den Fermentern zeigten am ehesten eine leichte Tendenz zur Zunahme der Methan-Permeation bei erhöhten Butter- und Valeriansäurekonzentrationen. Eine klare Aussage lässt sich aus statistischen Gründen jedoch nicht machen, da diese Tendenz nur von zwei Anlagen verursacht wurde. Es wird angenommen, dass die Permeation der Folie zunimmt, wenn die Buttersäure im Fermenter länger als 2 Monate höher als 500 mg/l liegt und/oder wenn die Valeriansäure länger als 2 Monate höher als 400 mg/l liegt. Die Methan-Permeation hat auf den beiden Anlagen um rund 25 % zugenommen.
- Die Art der beschickten Substrate hatte bei den untersuchten Anlagen keinen Einfluss auf die Methan-Permeation der Folien. Auch öl- und fetthaltige Substrate zeigten keinen negativen Einfluss, obwohl dies in der Literatur teilweise dahingehend erwähnt wird.
- Bei gefülltem Gasspeicher wird die EPDM-Folie um bis zu 40 % gedehnt. Dadurch erhöht sich die Methan-Permeation um ca. 24 %.
- Aufgrund der Permeation durch die (gedehnten) EPDM-Folien gehen auf den untersuchten Biogasanlagen je nach Grösse jährlich 100 bis 460  $\text{Nm}^3$  Methan verloren. Dies entspricht im Schnitt rund 0.26 % des täglichen Gasspeichervolumens und liegt bei rund 1.5 % der Gesamtmethanverluste pro Anlage, resp. bei 6.1 %, wenn die Anlage bereits mit einem Nachgärer, abgedecktem Endlager, sowie Gülleausbringung mit Schleppschlauchverfahren optimiert ist.
- Die finanzielle Einbusse aufgrund des Methanverlustes liegt je nach Anlagengrösse zwischen 90 bis zu 450 CHF pro Jahr.

# Massnahmenplan

In diesem Kapitel sollen zum Schluss der vorliegenden Untersuchung Vorschläge gemacht werden, welche Massnahmen aus den Erkenntnissen dieser Studie hervorgehen.

Eine wichtige Frage ist mit Sicherheit, ob in Zukunft weiterhin die EPDM-Folie eingesetzt werden kann oder ob primär die Speicherung mit der Doppelmembran-Technik angestrebt werden soll. Durch die PE-Folien, die bei den Doppelmembranspeichern eingesetzt werden, diffundiert rund zehnmal weniger Methan als durch die EPDM-Folien (Eder & Schulz, 2006). Ob dies allerdings auch bei gealterten PE-Folien im Einsatz der Fall ist, oder ob die Diffusion zunimmt, muss erst noch untersucht werden. Bei Doppelmembranspeichern wären diese Messungen jedoch einfacher durchzuführen als bei der Einfachfolie aus EPDM. Dies aus dem Grund, weil die äussere Membran mittels Luftgebläse permanent in Schwebelage gehalten wird. Die Luft zwischen Innenmembran und luftgestützter Aussenmembran tritt an einer kontrollierbaren Stelle an die Atmosphäre. Durch die Innenmembran diffundiertes Methan kann somit an dieser Stelle gemessen und mittels Luftvolumenstrom bilanziert werden. So müssten nicht die einzelnen Folien im Labor auf die Permeationsraten analysiert werden.

Beim jetzigen Kenntnisstand können folgende Massnahmen vorgeschlagen werden:

## Für die Planung / Bau der Anlage

Kriterium	Massnahmen
Anlagengrösse	Für grössere Biogasanlagen (ab 200 kW elektr. Leistung) soll generell der Einsatz des Doppelmembran-Speichers bevorzugt werden. In dieser Projektgrösse ist in der Regel die höhere Investition für eine Doppelmembran-Speicherung vertretbar.
Anlagenstandort	Es kann davon ausgegangen werden, dass eine erhöhte Methan-Permeation durch die EPDM-Folie parallel auch zur erhöhten Freisetzung von geruchsintensiven Gasen wie z.B. Schwefelwasserstoff und Ammoniak führt. Daher soll in geruchsheiklen Lagen (an Wohnzonen grenzend) generell die EPDM-Einfachfolie nicht mehr eingesetzt werden.
Geruchsintensive Substrate	Falls geruchsintensive Substrate (stark proteinhaltig, z.B. Schlachtabfälle, Fleischsuppe) vergärt werden sollen, wird generell von der EPDM-Einfachfolie abgeraten.
Foliendicke	Wenn die EPDM-Folie eingesetzt wird, so soll nur noch die 2.00 mm dicke Folie anstelle der 1.50 mm zum Einsatz kommen.
Betriebs-temperatur	Für Anlagen mit thermophilen Bedingungen (50-55°C) wird der Einsatz von EPDM-Folien nicht empfohlen.

## Beim Betrieb der Anlage

Kriterium	Massnahmen
Dehnung	Die EPDM-Folie darf nicht mehr als 40 % gedehnt werden. Eine Überdehnung der Folie kann zu irreversibler Schädigung führen, was sich dadurch zeigt, dass sich die Folie im entspannten Zustand nicht mehr in die Originalgrösse reduziert. Die Folie wird dadurch dünner und die Methan-Permeation ist erhöht. Die Anlagenhersteller und –Betreiber müssen dafür sorgen, dass die EPDM-Folie auf dem Fermenter nicht höher als maximal zwei Drittel einer Halbkugel ansteigen kann. Dies erfolgt auf der technischen Seite durch das korrekte Einstellen der Überdrucksicherung am Gasspeicher und auf Seiten der Betriebsführung bei einer Reduktion der Beschickung, wenn der Gasballon ansteigt bei gleichzeitiger

	<p>Vollast des BHKW's.</p> <p>Nebenbei: um die Speicherfunktion des Gasspeichers vollständig zu nutzen, macht es sowieso wenig Sinn, den Gasspeicher permanent maximal gefüllt zu haben.</p>
Visuelle Kontrolle	<p>Die Folie muss regelmässig visuell auf Beschädigung kontrolliert werden. Kleine Löcher sind in der Regel erkennbar an einer dünnen, feuchten Spur von Kondenswasser auf dem Gasspeicher. Allfällige Löcher müssen repariert oder die Folie ersetzt werden.</p> <p>Farbveränderungen: die Bildung von weissen Flecken auf der EPDM-Folie weist auf eine Diffusion von Schwefelwasserstoff hin und es kann angenommen werden, dass in diesem Fall auch die Diffusion von Methan erhöht ist. Die Folie sollte dann möglichst bald ersetzt werden.</p>
Dicke	<p>Wenn die ursprüngliche Dicke der Folie stark reduziert wurde, muss sie ersetzt werden.</p>
Prozessstörung	<p>Besondere Aufmerksamkeit bedarf die Situation, wenn im Fermenter über längere Zeit biologischen Prozessstörungen bestehen. Wenn die Buttersäure länger als 2 Monate höher als 500 mg/l liegt und/oder die Valeriansäure länger als 2 Monate höher als 400 mg/l liegt, ist eine Schädigung der EPDM-Folie und somit eine Erhöhung der Methan-Permeation nicht auszuschliessen.</p>

## Hinweise zur Problematik mit den Geruchsemissionen

Die Untersuchung der Geruchsemissionen war nicht Bestandteil dieser Studie. Aktuell laufen parallel zwei andere Studien im Auftrag des Bundesamtes für Energie, die sich mit den Geruchsemissionen auf Biogasanlagen befassen (*Ernst Basler & Partner* und *Agroscope Tänikon*). Trotzdem soll an dieser Stelle kurz auf die Thematik eingegangen werden.

Es wird angenommen, dass die erhöhte Methan-Permeation durch die EPDM-Folie direkt mit der Permeation diverser geruchsintensiven Gasen zusammenhängt, wie z.B. Schwefelwasserstoff, Ammoniak und flüchtige organische Säuren. Dies deckt sich auch mit den Wahrnehmungen der Betreiber auf den untersuchten Anlagen. Auf einer Anlage (BGA 02) kam es beispielsweise zu relativ intensiven Geruchsemissionen, sowohl mit der zwei Jahre alten Folie, wie auch nach Auswechslung mit einer neuen Folie. Erst als das sehr geruchsintensive Co-Substrat Fleischsuppe ersetzt wurde, kam es zu einer Entspannung der Situation.

Bei der BGA 05 ist es im naheliegenden Dorf zu Geruchswahrnehmungen gekommen, der Betreiber konnte jedoch nicht differenzieren, ob die Emissionen vom Fermenter (Diffusion durch EPDM-Folie) oder von den Co-Substraten im Misch-/Dosierbunker verursacht wurden. Zwei weitere Betreiber gaben an, dass eher Geruchsemissionen wahrnehmbar seien, wenn die Sonne auf die Folie scheint. Diese Beobachtung deckt sich mit den Untersuchungen vom *DLG-Testzentrum*, dass die Methandurchlässigkeit bei zunehmender Temperatur stark ansteigt (DLG e.V., 2009), wie bereits weiter oben thematisiert.

Sechs Betreiber der untersuchten Anlagen gaben an, dass es keine Probleme mit Geruchsemissionen gebe, bzw. keine Emissionen vom Fermenter wahrnehmbar seien. Interessant daran ist, dass darunter die beiden NawaRo-Anlagen sind und die anderen vier Anlagen stehen alle deutlich ausserhalb von bewohntem Gebiet.

In diesem Sinne gelten die oben genannten Massnahmen für den Einsatz von EPDM-Folien zugleich auch für die Reduzierung der Geruchsemissionen.

# Literaturverzeichnis

- BAFU. (2008). *Treibhausgasinventar gemäss Klimakonvention*. Abgerufen am 18. März 2011 von <http://www.bafu.admin.ch/klima/09570/09574/index.html?lang=de>
- Bouazza, A. (1997). *Environmental geotechnics, types and applications of geomembranes* (1. Ausg.). Taylor & Francis. ISBN 978-9054109037.
- DBFZ Deutsches BiomasseForschungsZentrum. (2008). *Stand der Biogastechnik (Entwurf)*. Leipzig: Deutsches BiomasseForschungsZentrum gemeinnützige GmbH.
- DLG e.V. (2009). *DLG-Prüfbericht 5891F*. Gross-Umstadt: DLG e.V. - Testzentrum Technik und Betriebsmittel.
- Edelmann, W., Schleiss, K., Engeli, H., & Baier, U. (2001). *Ökobilanz der Stromgewinnung aus landwirtschaftlichem Biogas*. Bern: Bundesamt für Energie.
- Eder, B., & Schulz, H. (2006). *Biogas Praxis*. Ökobuch Verlag.
- Firestone. (2009). *Technische Informationen EPDM Geomembran. Produktebroschüre (Eigenschaften, technische Daten) auf der Unternehmenswebseite*. Zaventem (Belgien): Firestone Geomembran.
- Firestone. (Jan. 2010). *Überblick der chemischen Beständigkeit der Firestone Geomembran*. Abgerufen am 10. Jan. 2010
- Ghassemieh, E. (2009). *Enhancement of the properties of EPDM/NBR elastomers using nanoclay for seal applications*. Sheffield (UK): Mechanical Engineering Departement, University of Sheffield.
- Gordon Low Products Ltd. (2009). *Chemical resistance - EPDM membranes*. Abgerufen am 15. Jan 2010 von <http://www.gordonlowproducts.co.uk/Brochure/EPDM%20Chemical%20resistance.pdf>
- Hecht, M. (2008). *Die Bedeutung des Carbonat-Puffersystems für die Stabilität des Gärprozesses landwirtschaftlicher Biogasanlagen*. Bonn: Institut für Nutzpflanzenwissenschaften und Ressourcenschutz.
- Johann, J., & Konrad, A. (2010). *Biogasspeichermembranen: Wie gasdurchlässig sind Foliendächer?* Frankfurt: DLG e.V. (Deutsche Landwirtschafts- Gesellschaft e.V.).
- Jung, U., & Pröter, J. (2008). Stabiler Prozess bei hohem Propionsäuregehalt. Leipzig, Institut für Energetik und Umwelt GmbH. *Biogasjournalheft, 2/2008*(ISSN 1619-89131--4).
- Konrad, A., Hempelmann, R., Waldhauser, Strack, L., & Block, M. (2009). *Mecadi GmbH*. Abgerufen am 23. März 2011 von Mecadi GmbH: Permeation and Polymers: [http://www.mecadi.de/de/literatur\\_tools/veroeffentlichungen/kategorien/Wasserstoffpermeatio/TANKTECH/](http://www.mecadi.de/de/literatur_tools/veroeffentlichungen/kategorien/Wasserstoffpermeatio/TANKTECH/)
- Kooperationsstelle Hamburg. (2002). Informationen zur Materialverträglichkeit von Pflanzenölestern. Hamburg. *Life 2, Nr. 7/02*.
- Lonkar, Sunhil P. et al. (2006). *Photo-stabilization of EPDM-clay nanocomposites: effect of antioxidant on the preparation and durability*. Division of Polymer Science and Engineering, National Chemical Laboratory, Puna (Indien): John Wiley Ltd.
- Nagdi, K. (1981). *Gummi-Werkstoffe: e. Ratgeber für Anwender*. Würzburg: Vogel-Verlag.
- Ochs, F. et al. (2008). *Saisonale Wärmespeicherung – eine Herausforderung für Polymere*. Leoban, 2. Leobener Symposium Polymeric Solar Materials: University of Stuttgart.
- Paeglis, A. U. (2004). A Simple Model for Predicting Heat Aging of EPDM Rubber. *Rubber chemistry and technology, Band 77*(ISSN 0035-9475), S. 242-256.
- Quanlin, Z. et al. (2009). Aging behavior and mechanism of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) rubber in fluorescent UV/condensation weathering environment. *Polymer Degradation and Stability, Volume 94*(Issue 3), S. 339-343. Published by Elsevier Ltd.
- Rogstrand, G. et al. (2004). *Evaluation of three approaches to decrease ammonia emission from solid manure storage facilities*. Uppsala: JTI - Swedish Institute of Agricultural and Environmental Engineering.

- Rubber Material Selection Guide. (2009). *Übersicht über physikalische, mechanische und chemische Eigenschaften von EPDM und EP*. Minneapolis (USA): Webseite des EPDM-Anbieters Robinson Rubber Products Company Inc.
- Rutherford, S.W. et al. (2005). Measurement and correlation of sorption and transport properties of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) elastomers. *Journal of Membrane Science, Volume 263*(Issues 1-2), S. 57-65. Los Alamos National Laboratory (USA). Published by Elsevier Ltd.
- Rutherford, S.W. et al. (2007). Gas transport in ethylene-propylene-diene (EPDM) elastomer: Molecular simulation and experimental study. *Polymer, Volume 48*(Issue 22), S. 6719-6727. Los Alamos National Laboratory (USA), Published by Elsevier Ltd.
- Saha Deuri, A., & Bhowmick, A. K. (1986). *Aging of EPDM rubber*. Kharagpur (Indien): Rubber Technology Centre, Indian Institute of Technology.
- Serto AG. (2009). *Beständigkeitsliste (chemische Verträglichkeit) von EPDM*. Abgerufen am 28. Mai 2010 von [http://www.serto.ch/file/6/ct\\_525\\_ctDownload1.pdf](http://www.serto.ch/file/6/ct_525_ctDownload1.pdf)
- Wikipedia*. (Nov. 2009). Abgerufen am 16. Nov. 2009 von <http://de.wikipedia.org/wiki/EPDM>
- Wikipedia*. (April 2010). Abgerufen am 27. Mai 2010 von <http://de.wikipedia.org/wiki/Ölsäure>
- Wikipedia*. (Mai 2010). Abgerufen am 27. Mai 2010 von <http://de.wikipedia.org/wiki/Carbolineum>
- Wikipedia*. (Mai 2010). Abgerufen am 27. Mai 2010 von <http://de.wikipedia.org/wiki/Campher>
- Wikipedia*. (Mai 2010). Abgerufen am 27. Mai 2010 von <http://de.wikipedia.org/wiki/Piperidin>
- Zorg Biogas. (2009). *Operation principle of ZORG™ biogas plant*. Produktebroschüre auf der Unternehmenswebseite. Kiew, Ukraine.
-

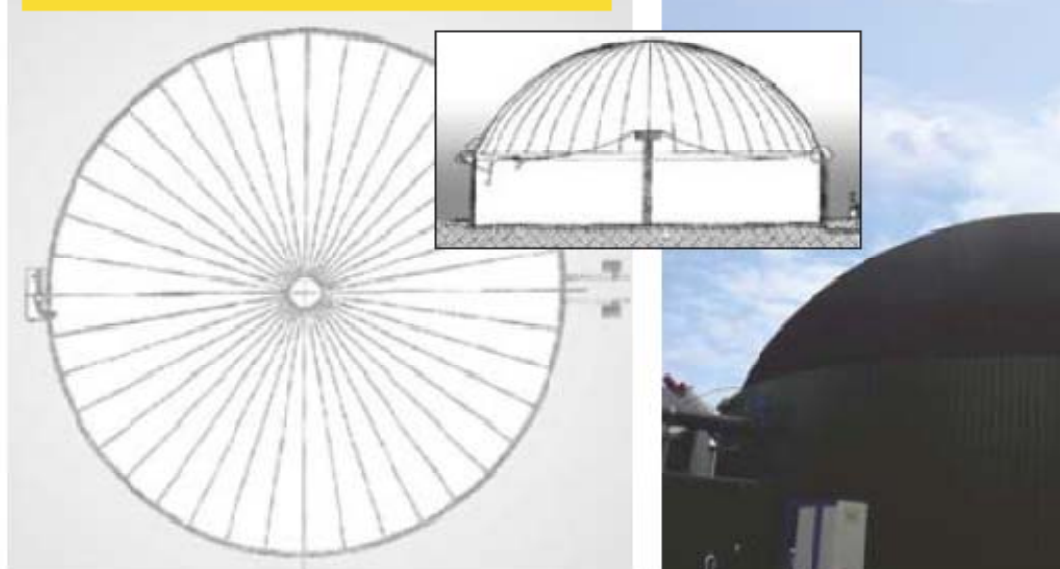
# Anhang

## A. EPDM Spezifikation Lieferant A

### 4. Prelasti Standard-EPDM Spezifikation

Physikalische Eigenschaften	Einheit	Anforderungen	Typischer Wert	Testmethoden
Härte	°IRH	60 ± 5	64	DIN 53519 Teil2
Modul bei 300 % Dehnung	Mpa	min 5,0	7,2	DIN 53504
Zugfestigkeit	Mpa	min 9,0	10,2	DIN 53504
Bruchdehnung	%	min 300	450	DIN 53504
Reißfestigkeit	kN/m	min 30	37	DIN 53315
Surface Widerstandsfähigkeit	Ωm	max 108	107	ISO/FDIS, 1853:1997(E)
Methangas-Permeabilität	cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /bara/Tag	<1000	785	DIN 53535
<b>Eigenschaften nach Alterung 168h/12°C DIN 53508</b>				
Zugfestigkeit	Mpa	min 7,5	9,0	DIN 53504
Bruchdehnung	%	min 300	390	DIN 53504
Versprödungspunkt	°C	max. -40	-52	DIN 53545
<b>Zusätzliche Anforderungen</b>				
Dicke	Nennwert ±10 %			
Identifizierung	Jede Rolle gekennzeichnet mit Produktname, Article- und Rollernummer, Abmessungen, Produktionsdatum und Unterschrift			
Verpackung	Polyethylen-Folieneinwicklung			

EPDM-Grad	Permeabilität gegenüber Methan (l/m <sup>2</sup> /bara/Tag)	
	Anforderung	Typischer Wert
Prelasti S	< 1.000	0.785
Prelasti FISHPOND		0.85



## B. EPDM Spezifikation Lieferant B

EPDM-Gasspeichermembrane

Farbe: schwarz

Stärke: 1.50 mm

Physikal. Wert	Istwert	Sollwert nach den Sicherheitsregeln der BG	Prüfung nach
Stärke (mm)	+/- 0,1		
Reissfestigkeit (MPa)	12	8	DIN 7864, T1
Reissfestigkeit (N/5 cm)	900	500	
Reissdehnung (N/5 cm)	600	500	DIN 53504
Temperaturbeständigkeit (°C)	-40 bis +120	-40 bis +100	
Biegeverhalten bei -30°C	Keine Risse	Keine Risse	DIN 53509
Leitfähigkeit (Ohm)	< 10 EXP 8	< 10 EXP 8	
Methanpermeation (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> *d*bar)	< 400	< 1000	
Baustoffklasse	B2		DIN 4102, T1

EPDM-Gasspeichermembrane

Farbe: schwarz

Stärke: 2.00 mm

Physikal. Wert	Istwert	Sollwert nach den Sicherheitsregeln der BG	Prüfung nach
Stärke (mm)	+/- 0,1		
Reissfestigkeit (MPa)	12	8	DIN 7864, T1
Reissfestigkeit (N/5 cm)	1000	500	
Reissdehnung (N/5 cm)	700	500	DIN 53504
Temperaturbeständigkeit (°C)	-40 bis +120	-40 bis +100	
Biegeverhalten bei -30°C	Keine Risse	Keine Risse	DIN 53509
Leitfähigkeit (Ohm)	< 10 EXP 8	< 10 EXP 8	
Methanpermeation (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> *d*bar)	< 400	< 1000	
Baustoffklasse	B2		DIN 4102, T1