

Abschlussbericht zum Verbundprojekt

„Aufbereitung von Grubengas mit niedrigen Methangehalten zur Nutzung in Hochtemperaturbrennstoffzellen“

Förderkennzeichen 0327733A

Dieses Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie unter dem Förderkennzeichen 0327733A gefördert.

Projektleitung: EVONIK New Energies GmbH

Verbundpartner: BORSIG Membrane Technology GmbH (0327733B)

Saarbrücken im Juni 2010

Inhaltsverzeichnis

1 KURZDARSTELLUNG	3
<u>1.1 AUFGABENSTELLUNG</u>	4
<u>1.2 VORAUSSETZUNGEN UNTER DENEN DAS VORHABEN DURCHFÜHRT WURDE</u>	4
<u>1.3 PLANUNG UND ABLAUF DES VORHABENS</u>	10
<u>1.4 WISSENSCHAFTLICH TECHNISCHER STAND BEI BEGINN DES VORHABENS</u>	12
<u>1.5 PROJEKTPARTNER, ZUSAMMENARBEIT MIT ANDEREN STELLEN</u>	12
2 EINGEHENDE DARSTELLUNG	14
<u>2.1 ERZIELTE ERGEBNISSE IM EINZELNEN</u>	14
<u>2.1.1 Grundlagen</u>	14
<u>2.1.1.1 Membrantechnologie</u>	14
<u>2.1.1.2 Grubengas</u>	20
<u>2.1.1.3 Messtechnik</u>	22
<u>2.1.1.4 Sicherheitstechnik</u>	24
<u>2.1.1.5 Bergrechtliche Genehmigung</u>	24
<u>2.1.2 Experimenteller Teil</u>	25
<u>2.1.2.1 Membranentwicklung</u>	25
<u>2.1.2.2 Membranherstellung</u>	28
<u>2.1.2.3 Verfahrenstechnik, Vorgehensweise</u>	33
<u>2.1.2.3.1 Labormaßstab Voruntersuchungen und Aufbau des Versuchsstandes</u>	34
<u>2.1.2.3.1.1 Bereitstellung und Aufbau des Versuchsfeldes</u>	38
<u>2.1.2.3.1.2 Übergang Labormaßstab auf Technikumsmaßstab</u>	39
<u>2.1.2.3.2 Technikumsmaßstab</u>	39
<u>2.1.2.3.3 Demonstrationsanlage</u>	51
<u>2.1.2.3.3.1 Entwicklung, Konzeptionierung der Membrantrennstufe für die Demonstrationsanlage</u>	53
<u>2.1.3 Vorausberechnung-Simulationen</u>	62
<u>2.1.3.1 Simulationstools</u>	62
<u>2.1.3.2 Modulauslegung</u>	62
<u>2.1.3.3 Prozesssimulation</u>	62
<u>2.1.3.3.1 Taschenmodule</u>	62
<u>2.1.3.3.2 Auswertung der Versuche mit dem PDMS-Spiralwickelmodul</u>	65
<u>2.1.4 Zusammenfassung</u>	68
<u>2.1.5 Referenzen</u>	75
<u>2.2 WICHTIGSTE POSITIONEN DES ZAHLENMÄSSIGEN NACHWEISES</u>	77
<u>2.3 NOTWENDIGKEIT UND ANGEMESSENHEIT DER GELEISTETEN ARBEIT</u>	78
<u>2.4 VORAUSSICHTLICHER NUTZEN, INSBESONDERE VERWENDBARKEIT DES ERGEBNISSES IM SINNE DES FORTGESCHRIEBENEN VERWERTUNGSPLANS</u>	79
<u>2.5 WÄHREND DER DURCHFÜHRUNG DES VORHABENS DEM ZE BEKANNT GEWORDENE FORTSCHRITTE AUF DEM GEBIET DES VORHABENS BEI ANDEREN STELLEN</u>	80
<u>2.6 ERFOLGTE VERÖFFENTLICHUNGEN DES ERGEBNISSES</u>	81

1 Kurzdarstellung

Einleitung

Im Rahmen des Vorhabens fanden Untersuchungen in verschiedenen Testanlagen (Labor, Technikums- und Demonstrationsanlagen) statt, um eine Verfahrenskombination zur Aufbereitung von Grubengas mit niedrigen Methangehalten, zur Nutzung in Hochtemperaturbrennstoffzellen, an einem Grubenstandort mit einer existierenden Grubengas-Verdichteranlage zu installieren. Zur Anwendung kam hierbei das Membrantrennverfahren Gaspermeation, ausgestattet mit CH_4 -selektiven Membranen. Die Labor- und Technikumsanlagen dienten zur Untersuchung von geeigneten Verfahrensstrategien, Betriebsweisen, Werkstoffen, sowie der Auswahl geeigneter marktgängiger Anlagenkomponenten. Dazu konnten etwaige Fehlerquellen, zum Beispiel in der Messtechnik oder bei der Auswahl von Betriebsstoffen erkannt und behoben werden. Andererseits erbrachten die durchgeführten Messungen Aufschlüsse sowie Erkenntnisse darüber, dass die angestrebten CH_4 -Aufkonzentrierungen zu erreichen sind.

1.1 Aufgabenstellung

Der weltweite stetig steigende Energiebedarf führt zu einem raschen Erschöpfen der noch vorhandenen konventionellen Energieressourcen, was eine schonende, rationelle/ sparsame und intelligente Handhabung dieser dringend erforderlich macht. Darüber hinaus besteht die Notwendigkeit umweltschädliche Emissionen zu verringern, um dem vorhandenen Treibhauseffekt entgegenzuwirken. Diese Gründe veranlassen die Menschheit nach emissionsarmen und möglichst sparsamen, energieeffizienten Methoden und Techniken der Energiewandlung, sowie Aufbereitung, zu forschen und diese zu entwickeln. Eine zukunftsweisende Technologie stellt dabei das Verfahren der Grubengasverwertung in Hochtemperaturbrennstoffzellen dar.

Um HTFC (High-Temperature-Fuel-Cell) Brennstoffzellen effizient mit Grubengas betreiben zu können, muss der Methananteil im Grubengas bei 30 Vol.% oder mehr liegen. Im aktiven wie auch im stillgelegten Bergbau kann der Methangehalt aber auch häufig unter 30 Vol.% fallen. Temporäre, starke Schwankungen der Methangehalte treten häufig auf und würden eine HTFC-BHKW-Nutzung stark einschränken, gegebenenfalls unwirtschaftlich werden lassen.

Ziel des geplanten Vorhabens „Aufbereitung von Grubengas mit niedrigen Methangehalten zur Nutzung in Hochtemperaturbrennstoffzellen“ war deshalb die Bereitstellung einer geeigneten Anlagentechnik. Diese Anlagentechnik soll es ermöglichen, hohe Brenngasqualitäten aus Grubengas zu generieren, so dass HTFC-Blockheizkraftwerke mit möglichst hoher Verfügbarkeit betrieben werden können.

Da die Membrantechnik grundsätzlich die Möglichkeit bietet, Gasgemische in ihre Komponenten aufzutrennen, sollte mittels

- Modifikation vorausgewählter Membranwerkstoffe,
- der Optimierung von Membranmodulen,
- und der geeigneten verfahrenstechnischen Verschaltung dieser Module

ein Verfahren geschaffen werden, welches die Anforderungen der HTFC-Technik erfüllt.

Das Verfahren sollte einen katalytisch zu optimierenden Vorreformer mit der benötigten Eduktqualität so versorgen, dass die nachgeschaltete HTFC-Zelle grundsätzlich betrieben werden kann und dann mit höchstmöglichem Auslastungs- und Effizienzgrad arbeitet.

1.2 Voraussetzungen unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die Nutzung von Grubengas in Brennstoffzellen kann einen Beitrag dazu leisten, die Verwendung erneuerbarer Energien zu erhöhen, ohne dabei andere Nachhaltigkeitsanforderungen zu verletzen.

Für stationäre Anlagen in dezentralen Blockheizkraftwerken und zentralen Kraftwerksanlagen ist besonders die SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) Hochtemperatur Brennstoffzelle geeignet, da sie aufgrund ihres hohen Temperaturniveaus von ca. 800 – 950°C, sehr hohe elektrische Systemwirkungsgrade erwarten lässt, die wesentlich über denen vergleichbarer konventioneller Kraftwerksanlagen liegen. Bei

der SOFC ist die Voraussetzung gegeben, dass sie alle in der Kraftwirtschaft üblichen Brenngase, insbesondere auch Grubengas-, mit Luft als Oxidant umsetzen kann.

Der Energieinhalt des Grubengases wird hauptsächlich von Methan geliefert und wird beim Untertageabbau von Steinkohle frei. Im Gebiet der Bundesrepublik entweichen aus den Bergbauregionen jährlich 1,5 – 1,7 Mrd. m³ CH₄ [1].

Sowohl stillgelegte, als auch aktive Steinkohlebergwerke, sind Quellen für nutzbare Methangasmengen. Bei stillgelegten und gut abgedichteten Bergwerken können CH₄-Gehalte bis zu 80 % auftreten. Der CH₄-Gehalt im Grubengas kann jedoch auch deutlich unter 30 % liegen. Leider ist es bis heute nicht möglich, für die jeweiligen Förderstandorte langfristige Aussagen über die förderbaren Mengen, die Nutzungszeiträume und die nutzbaren Konzentrationen zu machen.

Im Saarland wird Grubengas schon seit den 40er Jahren des vergangenen Jahrhunderts zur ökonomisch und ökologisch sinnvollen Strom- und Wärmeerzeugung genutzt. Grubengas ist heute Teil des Energiekonzeptes der Evonik New Energies GmbH, die auch auf dezentrale Energieversorgung in Kraft-Wärme-Kopplung setzt. Das im Saarland anfallende Grubengas unterliegt deutlichen Schwankungen in der Menge und der Methankonzentration. Zur besseren Handhabung wurde deshalb in den vergangenen Jahrzehnten ein ca. 110 km langes Grubengasnetz errichtet, welches die saarländischen Absaugstellen und Abnehmer miteinander verbindet. [5]

Im Saarland existieren 11 Absaug- und Verdichterstationen (Einspeisestellen) die sowohl aus stillgelegten als auch aus betriebenen Bergwerken methanhaltiges Gas in das vorhandene Grubengasverbundnetz einspeisen können. So existieren Absaugstellen und Entnahmepunkte, die sich besonders zur dezentralen Energieerzeugung z.B. in HTFC-Blockheizkraftwerken auf Brennstoffzellenbasis wirtschaftlich anbieten würden. Um sicher zu gehen, dass HTFC-Blockheizkraftwerke technisch und ökonomisch mit Grubengas betrieben werden können, müssen bestimmte Mindestmethangehalte und nicht zu große Konzentrationsschwankungen garantiert werden können.

Das Investitionsrisiko für die Errichtung von Anlagen zur Grubengasnutzung hängt ganz entscheidend von der Methankonzentration und -menge im Grubengas ab. Beobachtungen haben gezeigt, dass es neben Betriebsstellen mit recht konstanten Methangehalten auch Betriebsstellen mit stark schwankenden Methangehalten gibt. Das Grubengas kann in Menge und Zusammensetzung stark variieren. Somit besteht unter anderem das Risiko, dass bei der Errichtung von Brennstoffzellen-Kraftwerken zur Nutzung des Energieträgers Grubengas, der Methangehalt nach Installation der Grubengasnutzungsanlage dauerhaft deutlich unter 40 % fallen kann. Auch stark temporäre Schwankungen der Methankonzentrationen mit Unterschreitung der Nutzungsgrenze, sind wahrscheinlich und würden eine BHKW-Nutzung wirtschaftlich fragwürdig werden lassen. Der effiziente Einsatz der HTFC-Technik wäre nicht mehr gewährleistet, das heißt es müsste mit verkürzten Laufzeiten gerechnet werden und Neuerschließungen könnten eventuell nicht genutzt werden.

Erste Schätzungen besagen, dass ca. 10 – 20 % der potentiell neu zu erschließenden Grubengasquellen CH₄-Konzentrationen kleiner 40 Vol. -% besitzen. [2]

Im März 2004 wurde die Grubengasgewinnungs-Richtlinie für das Saarland modifiziert. Daraus ergaben sich geänderte verfahrenstechnische Randbedingungen: sofern der Sauerstoffgehalt des Grubengases unter 6 % liegt, darf die Förderung des

Gases über den gesamten Konzentrationsbereich der möglichen CH₄-Konzentrationen sowohl im Saug-, als auch im Druckbetrieb erfolgen. Bei einem Sauerstoffgehalt größer 6 Vol. -% darf Grubengas bis zur Unterschreitung von 25 Vol. -% CH₄ verdichtet werden, zwischen 22 Vol. -% und 25 Vol. -% Methan, darf die Gasförderung noch im Saugbetrieb erfolgen.

Im Rahmen des Verbundprojekts „Pilotbetrieb einer HTFC mit Grubengas“ (Förderkennzeichen 0326883) [3, 4] wurden Laborexperimente an einem Vorreformer, HTFC Einzelzellen und an kleineren Zellenstapeln (so genannte Short-Stacks) durchgeführt. Für die Versuche wurde das Grubengas durch synthetische Gasmischungen simuliert. Hierbei wurde der Methangehalt (CH₄-Anteil) zwischen maximal 90 und minimal 30 Vol.-% variiert. Der Sauerstoffgehalt (O₂-Anteil) wurde entsprechend zwischen minimal 0 und maximal 10 Vol.-% eingestellt. Die Ergebnisse zeigten, dass die Betriebsbedingungen im Vorreformer über den gemessenen Konzentrationsbereich in einer vernünftigen Bandbreite zu steuern sind, so dass der Sauerstoff-Anteil vollständig, und das Methan nur teilweise (um 30%) durch Reformierung in Kohlenmonoxid und Wasserstoff, umgesetzt wird. Die Versuche an den HTFC Zellen und Stacks mit synthetisch gemischten Reformatzusammensetzungen zeigten, dass über den untersuchten Konzentrationsbereich die Leistungen der Zellen hinreichend hoch waren und für die niedrigen Methan-Anteile einen geringen aber zulässigen Abfall ergaben.

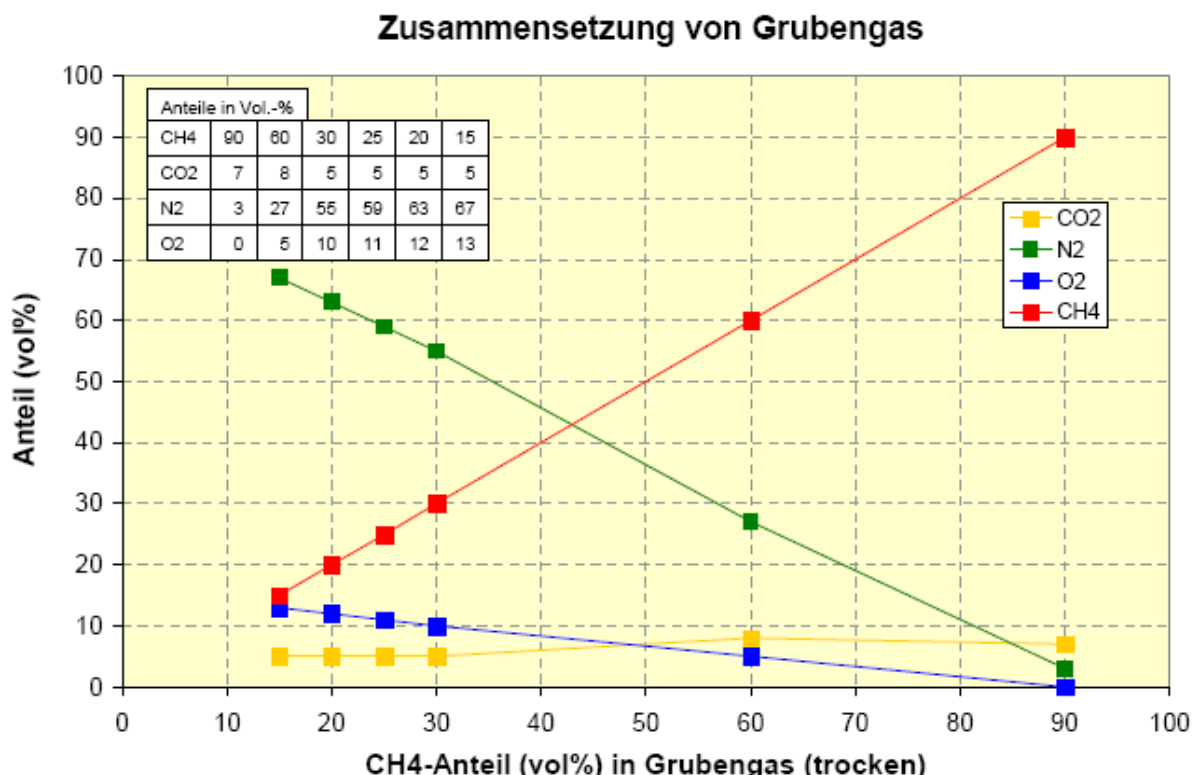


Abbildung 1.1: Methangehalte im synthetischen Grubengas

Die Abbildung 1.1 zeigt die Anteile der Hauptkomponenten im Grubengas in dem jetzt erweiterten Konzentrationsbereich für Methan (CH₄ < 30 Vol. %). Die Anteile der anderen Komponenten, im Bereich unterhalb 30 Vol.-% Methan, sind durch eine Kombination aus rechnerischer und grafischer Extrapolation ermittelt worden.

Die Abbildung 1.2 zeigt die Zusammensetzung des teilreformierten Grubengases in Abhängigkeit vom Methananteil. Aus einem Vergleich mit den vorliegenden Messergebnissen im Bereich zwischen 30 und 90 Vol.-% wurde errechnet, dass der Sauerstoff zu 100% durch Oxidation von Methan umgesetzt wird. Das restliche Methan wird zu ungefähr 30% über den Reaktionsweg der Dampfreformierung in Kohlenmonoxid und Wasserstoff umgesetzt. Das dabei entstehende Kohlenmonoxid wird zu ungefähr 80% über die Shiftreaktion wieder in Wasserstoff (und Kohlendioxid) umgesetzt.

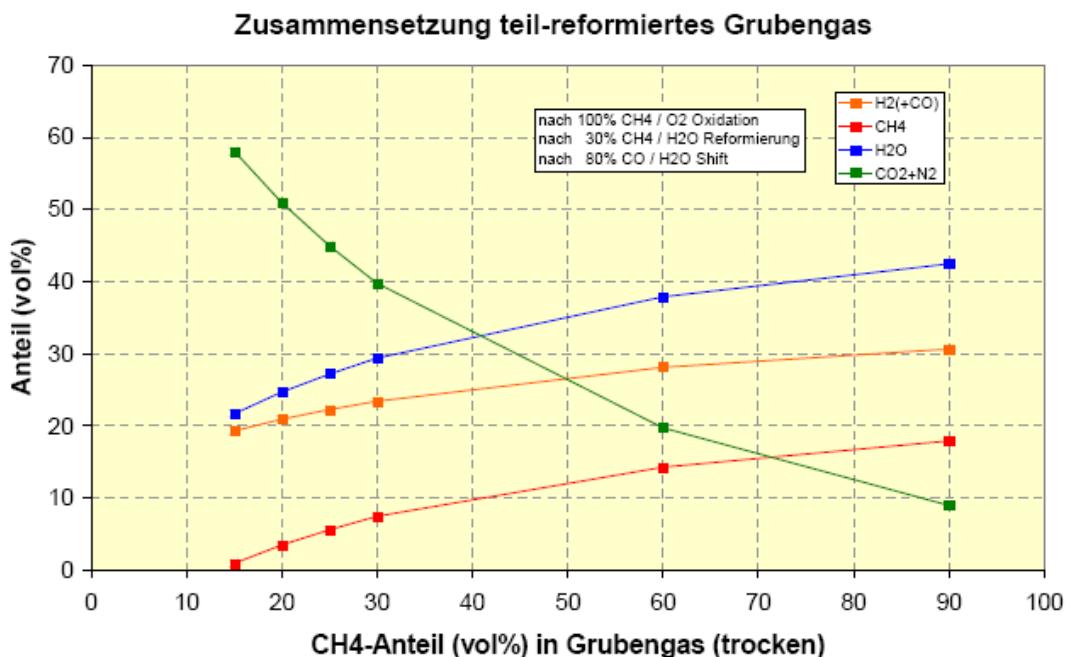


Abbildung 1.2: Teilreformiertes Grubengas

Für die Simulation des Brennstoffzellenbetriebs wurden auch die Umsetzungen über die Dampfreformierung und die Shiftreaktion zu 100% angenommen. Diese Annahme erlaubte vereinfachte Rechnungen der HTFC ohne kohlenstoffhaltige Brenngase. Auf die Ergebnisse hat diese Vereinfachung keinen wesentlichen Einfluss, da für die Rechnungen isotherme (d.h. bei konstanter Temperatur) Bedingungen angenommen wurden.

Die Abbildung 1.3 zeigt die Strom-/Spannungs- und Strom-/Leistungskennlinien in Abhängigkeit des Methan-Anteils im (trockenen) Grubengas. Die Rechnungen sind für alle Gasmischungen mit konstanten Massendurchflüssen durchgeführt.

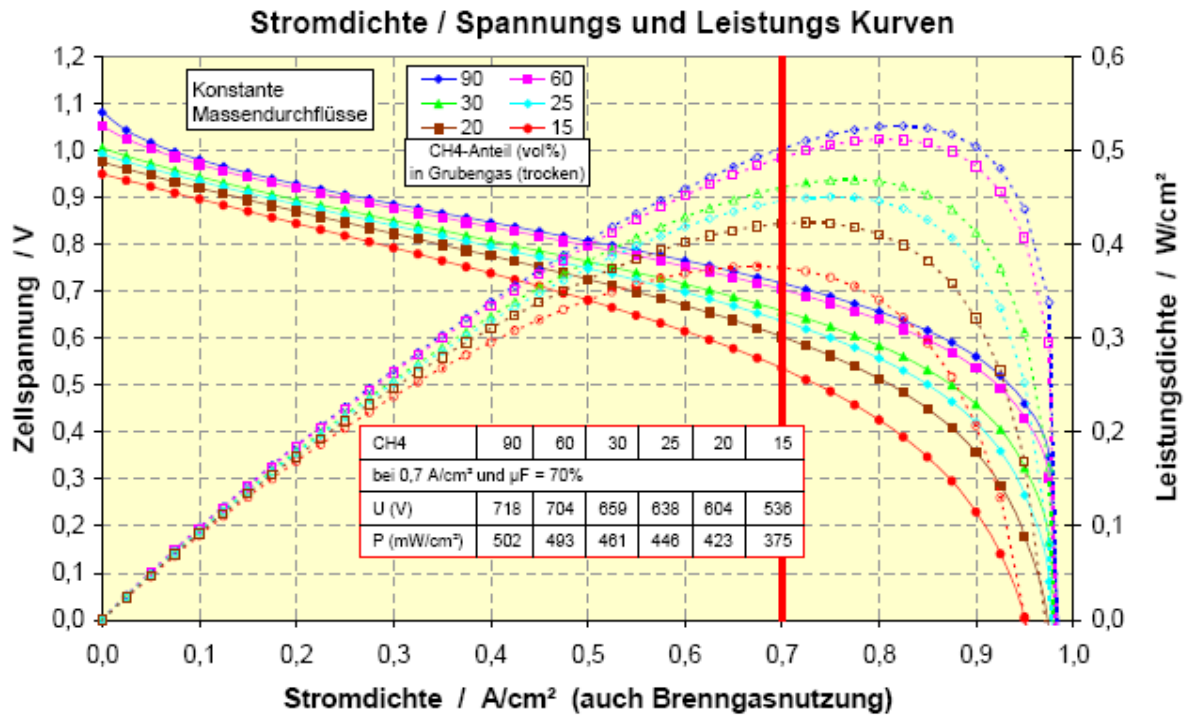


Abbildung 1.3: Strom/Spannungs- und Strom/Leistungs-Kurven

Die Massendurchflüsse sind für die unterschiedlichen Gasmischungen jeweils so eingestellt, dass die Brenngasnutzung (μF) bei gleicher Stromdichte identisch ist. Zum Beispiel entspricht eine Stromdichte von $0,7 \text{ A/cm}^2$ für alle Gasmischungen einer Brenngasnutzung von 70%.

Wie zu erwarten ist, nimmt die Leistung der Zelle mit sinkendem Methan-Anteil ab.

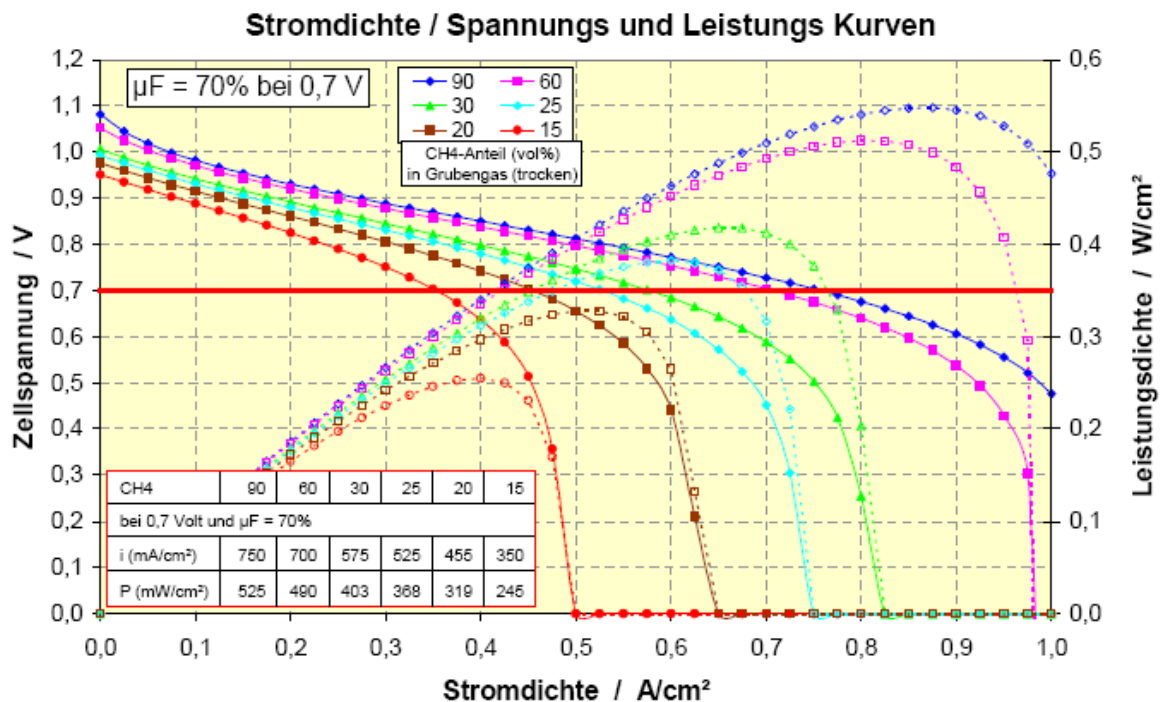


Abbildung 1.4: Leistungskurven bzgl. des Methananteils

Die Abbildung 1.4 zeigt wiederum Strom-/Spannungs- und Strom-/Leistungskurven in Abhängigkeit des Methan-Anteils im (trockenen) Grubengas. Auch hier sind die Rechnungen für alle Gasmischungen mit konstanten Massendurchflüssen durchgeführt. Für diesen Fall sind allerdings die Massendurchflüsse für die unterschiedlichen Gasmischungen jeweils so eingestellt, dass bei gleicher Zellspannung die Brenngasnutzung (μF) gleich ist (die Stromdichte bei einer Zellspannung von 0,7 V entspricht jeweils für die Gasmischung einer Brenngasnutzung von 70%). Auch hier nimmt die Leistung der Zelle mit sinkendem Methananteil ab.

Aus den Abbildungen 1.3 und 1.4 kann die Leistungsdichte für den simulierten stromkontrollierten (Abb. 3; 0,7 A/cm²) bzw. spannungskontrollierten (Abb. 4; 0,7 V) Betrieb jeweils bei konstanter Brenngasnutzung ($\mu F = 70\%$) abgelesen werden. Diese Leistungsdaten sind in Abbildung 1.5 in Abhängigkeit des Methan-Anteils im (trockenen) Grubengas aufgetragen.

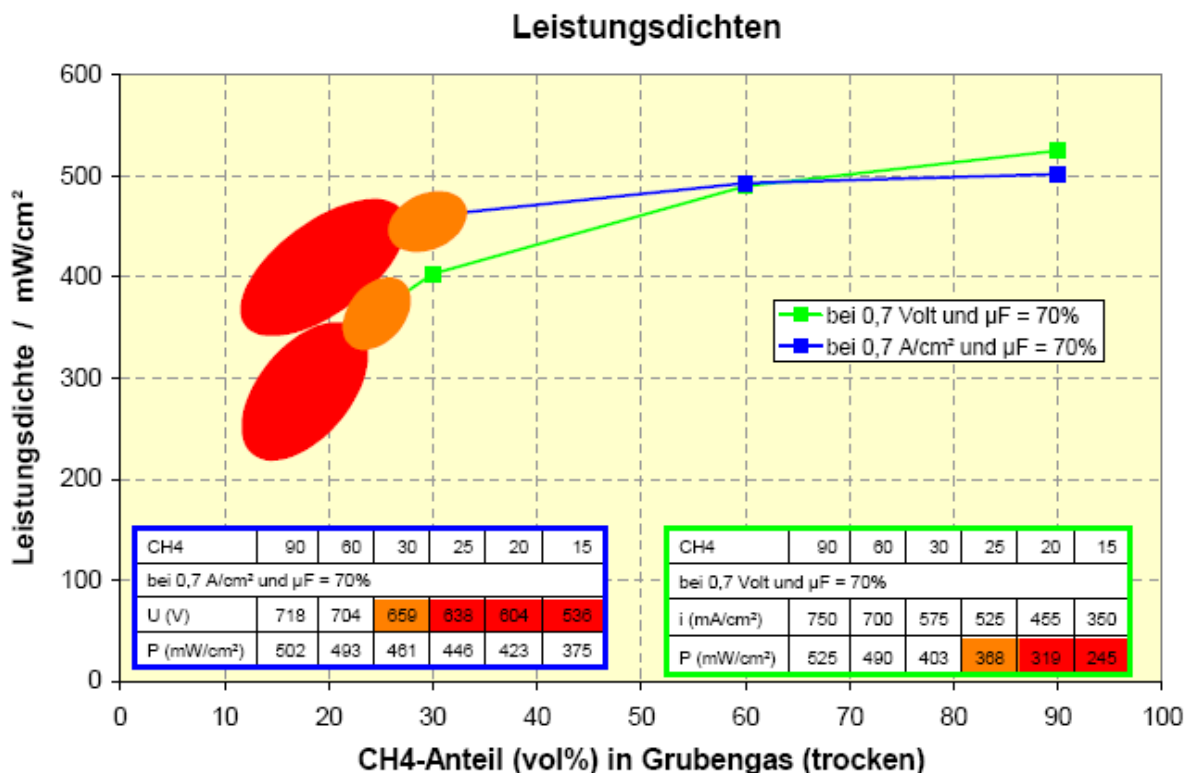


Abbildung 1.5: Leistungsdichten

Es wird deutlich, dass die Leistungsdichte der HTFC bei Methan-Anteilen unterhalb von 30 Vol.-% sehr schnell abfällt; für den spannungskontrollierten Betrieb schneller als für den stromkontrollierten Betrieb. Bei hohen Methan-Anteilen (60 bis 90 Vol.-%) sind Leistungsdichten um 0,5 W/cm² erreichbar. Bei einem Methan-Anteil von 30 Vol.-% muss beim spannungskontrollierten Betrieb schon ein Leistungsabfall von 20% auf ungefähr 0,4 W/cm² hingenommen werden, was gerade an der Grenze des zulässigen Bereichs liegt. Denn eine geringere Leistungsdichte geht direkt in die Kosten vom Stack (und System) ein, da um die Gesamtleistung vom System zu gewährleisten, mehrere Zellen im Stack benötigt werden.

Beim stromkontrolliertem Betrieb liegt die Leistungsdichte bei Methan-Anteilen zwischen 20 und 30 Vol.-% noch im zulässigen Bereich. Für diese Betriebspunkte

stellt sich aber ein anderes Problem; die Zellspannungen liegen deutlich unterhalb von 0,7 V. Bei diesen niedrigen Zellspannungen besteht die Gefahr, dass das Nickel in der Anode zu Nickeloxyd oxidiert und dabei die Zelle irreversibel zerstört wird. Aus diesem Grund sind diese Betriebszustände unzulässig, weshalb auch meistens der spannungskontrollierte Betrieb bevorzugt wird.

Neben dem stromkontrollierten und spannungskontrollierten Betrieb gibt es auch noch den leistungskontrollierten Betrieb. Bei diesem soll für alle Gasmischungen der Betriebspunkt bei gleicher Leistungsdichte liegen, z.B. 0,5 W/cm² (0,7 A/cm² bei 0,7 V). Mit Abbildung 1.3 ist schnell erkennbar, dass auch mit Gasmischungen mit Methan-Anteilen unterhalb von 30 Vol.-% diese Betriebspunkte erreicht werden könnten, aber nur wenn die Brenngasnutzung auf deutlich weniger als 70% abgesenkt würde. Aufgrund dessen, dass die Brenngasnutzung direkt in die Effizienz vom Stack (und System) eingerechnet wird, sind diese Betriebspunkte ebenfalls nicht zulässig.

Für einen effizienten und kostengünstigen Betrieb der HTFC mit Grubengas muss der Methananteil im Grubengas bei 30 Vol.-% oder mehr liegen. Bei Grubengas, welches mit niedrigeren Methananteilen gefördert wird, ist eine Anreicherung auf mindestens 30 Vol.-% erforderlich.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Gesamtprojekt gliederte sich in vier Arbeitspakete, die von den Projektbeteiligten teilweise exklusiv, teilweise gemeinsam bearbeitet werden sollten:

Arbeitspaket 1: Membranbereitstellung

Fortentwicklung/Optimierung geeigneter Membranmaterialien zur Abtrennung von Methan und deren Bereitstellung in konventioneller Modultechnik. Überprüfung der Qualitätsmerkmale in Labor- und Technikumsbetrieb. Überprüfung und Auswahl geeigneter Simulationsprogramme

Arbeitspaket 2: Technologische Entwicklung

Auswahl und Entwicklung spezieller Modulkonzepte, Entwicklung der kostenoptimierten Fertigungsstrategie, Bereitstellung optimierter Prototypen, Ausarbeitung der benötigten Verfahrensabläufe, Überprüfung des Zusammenspiels in Labor u. Technikumsmaßstab, Fortentwicklung ausgewählter Simulationswerkzeuge für neue Modulgeometrien.

Arbeitspaket 3: Feldtest

Bau einer Demonstrationsanlage, Integration und Überprüfung der Anlagentechnik im Feldtest, unter Berücksichtigung der besonderen bergbau- und sicherheitsspezifischen Besonderheiten. Ermittlung der wirtschaftlichen Einsatzgrenzen. Überprüfung der entwickelten Simulationswerkzeuge. Übergabe des „Grubengaskonzentrates“ an einen Standardvorreformer.

Arbeitspaket 4: Anwendungsbeurteilung

Erstellung einer Sachbilanz sowie einer Kostenbilanz.

Die ursprüngliche zeitliche Planung ist im folgenden Diagramm dargestellt.

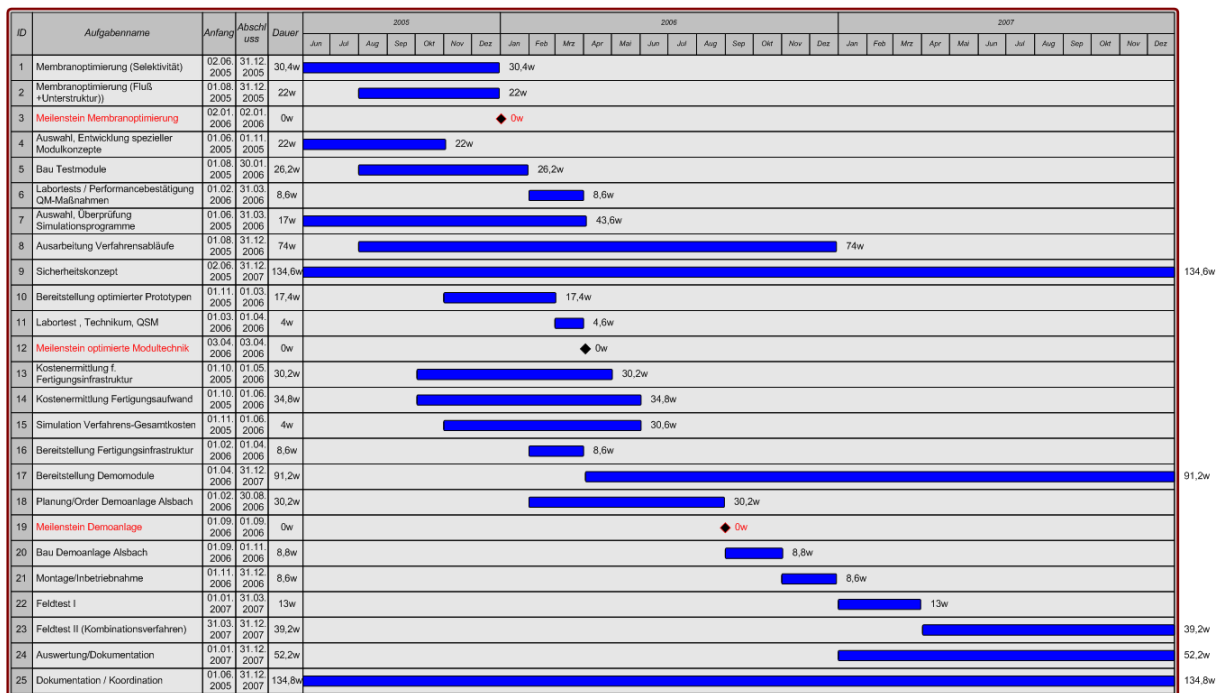


Abbildung 1.6: Zeitplan im Förderantrag

Der dargestellte Zeitplan entstammt dem Förderantrag, mit Projektbeginn 01.06.2005, der Zuwendungsbescheid vom 09.09.2005 legte den Projektbeginn auf den 01.08.2005.

Der tatsächliche zeitliche Ablauf ergab sich somit aus dem Start des Vorhabens am 01.08.2005 mit einer ursprünglich vorgesehenen Laufzeit bis zum 29.02.2008, und den sich anschließenden, kostenneutralen Laufzeitverlängerungen bis zum 28.02.2010.

Der tatsächliche Ablauf ist im folgenden Diagramm dargestellt:

Der Übersichtlichkeit wegen wurde die Aufgaben im folgenden Zeitplan des tatsächlichen Projektverlaufes an die im vorliegenden Abschlussbericht verwendeten Schlüsselbegriffe angepasst.

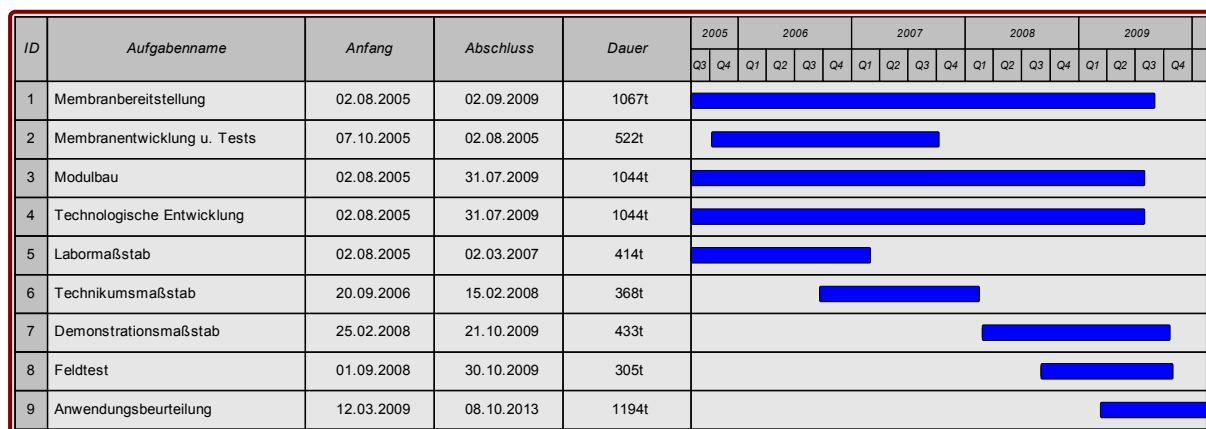


Abbildung 1.7: Zeitplan des tatsächlichen Ablaufe

Die geplante, organisatorische Strukturierung des Projektes ist aus der folgenden Abbildung zu ersehen:

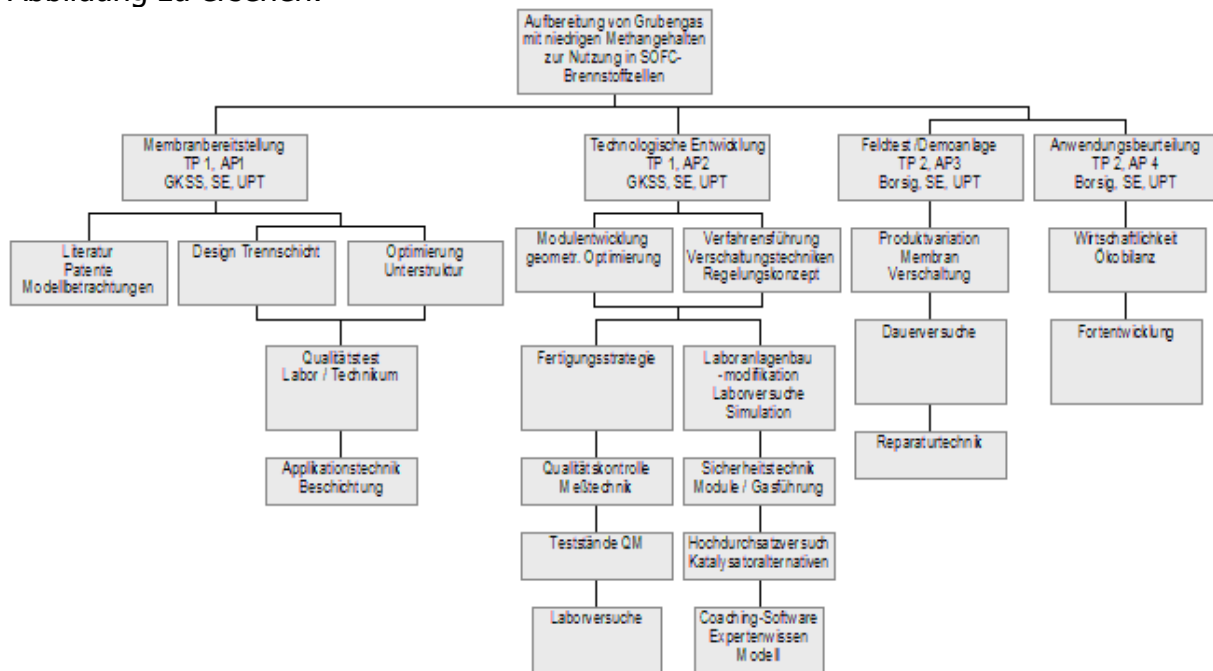


Abbildung 1.8: Projektplan unterteilt in einzelne Teilbereiche

1.4 Wissenschaftlich technischer Stand bei Beginn des Vorhabens

Bei der Lösung schwieriger trenntechnischer Probleme gewinnt der Einsatz von Membranverfahren in der Prozessindustrie zunehmend an Bedeutung. Im Vergleich zu konventionellen Trennverfahren erlaubt der Einsatz der Membrantrenntechnik vielfach eine im Hinblick auf Wirtschaftlichkeit, Energieeffizienz und Ressourcenschonung optimierte Prozesskonzepte.

1.5 Projektpartner, Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Dieses Verbundvorhaben wurde in Zusammenarbeit mit der Evonik New Energies GmbH, der OTS-Ingenieurgesellschaft mbH und dem GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH durchgeführt. Die eigenen Arbeiten erfolgten in enger Abstimmung mit den Projektpartnern. Das Vorhaben wurde als Verbundprojekt (0327733B) gemeinsam mit BORSIG Membrane Technology GmbH durchgeführt.

Evonik New Energies GmbH (vormals Saar Energie AG)

Im Rahmen des Gesamtprojektes ist die Evonik New Energies GmbH verantwortlich für das Teilprojekt 1 und die darin zusammengefassten Arbeitspakete AP 1 und AP 2.

- Koordination der Arbeiten der OTS und des GKSS-Forschungszentrums
- Implementierung der Test-/Demonstrationsanlage entsprechend der Verfahrensplanung sowie der bergrechtlichen Anforderungen und Sicherheitsregeln in die Gesamtanlage
- Durchführung erster Feldversuche

- Durchführung der Demonstrationsversuche im Gaswirtschaftsbetrieb
- Mitwirkung an der Beurteilung des Gesamtverfahrens

GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH

- Membranentwicklung
- Moduloptimierung
- Auswertung Feldversuche
- Prozesssimulation

OTS-Ingenieurgesellschaft mbH (vormals UPT)

- Prozessentwicklung
- Auswertung Feldversuche
- Auswertung Demonstrationsversuche
- Mitwirkung an der Beurteilung des Gesamtverfahrens

BORSIG Membrane Technology GmbH

- Bau der Demonstrationsanlage
- Anwendungsbeurteilung
- Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen

2 Eingehende Darstellung

2.1 Erzielte Ergebnisse im Einzelnen

2.1.1 Grundlagen

2.1.1.1 Membrantechnologie

Funktionsweise der Membran in der Gaspermeation

Eine Membran lässt sich als eine selektive Barriere (Filter) zwischen zwei Phasen unterschiedlicher Konzentrationen definieren. Aufgrund dieser Funktion ist es möglich, einen zugeführten Gasstrom (Feedstrom) in einen Retentat- sowie Permeatstrom aufzutrennen, wobei die besser permeierende Komponente durch die Membran hindurch tritt und im Permeatstrom angereichert wird. Im Retentatstrom findet eine Aufkonzentrierung der zurückgehaltenen Komponente statt. Die im beschriebenen Vorhaben durchgeführten Versuche untersuchen die Methananreicherung im Permeatfluss, welcher als Produkt weiter verwendet wird. Die folgende Abbildung 2.1 verdeutlicht diesen Prozess:

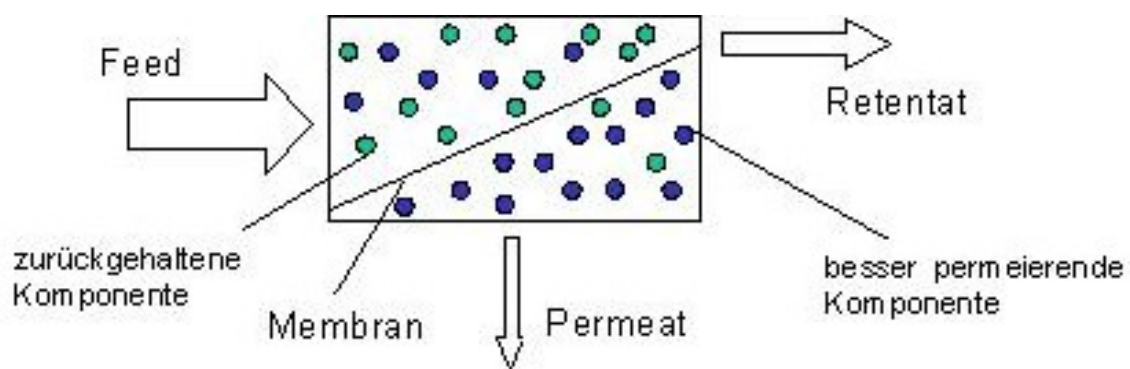


Abbildung 2.1: Funktionsweise der Membran [10]

Ein wie in Abbildung 2.1 dargestellter Stofftransport durch die Membran existiert nur wenn eine Triebkraft vorhanden ist.

Transportvorgänge in der Membrantechnik

In der Membrantechnologie finden mathematische Modelle zur Beschreibung des Stofftransportes Anwendung. Das Fundament einer Anlagenbetrachtung sowie deren Prozesssimulation stellen die Erhaltungsgrößen mit deren Erhaltungsgleichungen (Masse, Stoffart, Impuls sowie Energie) dar. Dabei ist eine separate Formulierung der Erhaltungsgrößen erforderlich, da sich lokal gesehen in der Membran die Zustände ändern [7].

Aus den zu behandelnden Gasmengen und den enthaltenen Methangehalten ergibt sich bei vorgegebenen Stofftransporteigenschaften des Membranmaterials die daraus resultierende Anlagenauslegung.

Betrachtet werden die sich entlang der Membran ändernden inneren (Druck, Temperatur und Konzentration) sowie äußeren Zustandsgrößen (Überströmungsgeschwindigkeiten).

Kennzahlen von Membranprozessen

Zur Klassifizierung und Beschreibung verschiedener Membranmodulen dienen Kennzahlen. Diese ermöglichen eine schnelle Beurteilung der Membranen hinsichtlich ihrer Eigenschaften, Qualität und Einsatzmöglichkeiten bzgl. der Prozessauslegung für die gewünschten Trennbedingungen. Dabei werden verschiedene anlagen- und membranspezifische Kennzahlen betrachtet.

Membranspezifische Kennzahlen

Für die Charakterisierung einer Membran sind weiterhin Parameter wie die Permeabilität und die Selektivität notwendig. Die Permeabilität beschreibt die Durchlässigkeit einer Membran. Sie wird für die entsprechende Komponente aus dem Volumenstrom im Normzustand durch die Membran bezogen auf die Membranfläche und die Triebkraft, welche in der Regel die Partialdruckdifferenz zwischen Hoch- und Niederdruckseite ist, berechnet.

$$L_i = \frac{\text{Permeatvolumenstrom der Komponente } i \text{ im Normzustand}}{\text{Membranfläche} \cdot \text{Triebkraft}} \quad (2.1)$$

Die Trenneigenschaft einer Membran lässt sich anhand der Selektivität, welche sich aus dem Verhältnis der Permeabilitäten der Komponenten i und j, berechnen. Die Permeabilität der besser permeierenden Komponente steht dabei im Zähler, so dass die Selektivität immer größer Eins ist. Zur Bestimmung der Selektivität einer Komponente i, wird meistens Stickstoff als Bezugs Komponente j verwendet [10].

$$\alpha_{ij} = \frac{L_i}{L_j} \quad (2.2)$$

Anlagenspezifische Kennzahlen

Die anlagenspezifischen Kennzahlen dienen zur Charakterisierung eines Trennprozesses bzw. der verwendeten Membranmodule. Hierbei sind der Stufenschnitt, das Druckverhältnis, das Trennverhältnis (Selektivität) sowie die Ausbeute zu nennen.

Mit dem Druckverhältnis wird bei Modulen mit vernachlässigbarem Druckverlust über die Membranfläche das Verhältnis von Feed bzw. Retentatdruck zu Permeatdruck beschrieben. Treten zu beachtende Druckverluste bei Trennprozessen auf, wird mit dem Mittelwert gerechnet.

Errechnet wird das Druckverhältnis aus dem Verhältnis von den herrschenden Drücken der Feed und Permeatseite (siehe folgende Formel) [10].

$$\phi = \frac{P_F}{P_P} \quad (2.3)$$

Das Druckdifferenz beschreibt die an der Membran anliegende Triebkraft. Hohe Permeatreinheiten treten bei hohen Druckverhältnissen auf.

Die Ausbeute η ist definiert durch das Verhältnis aus dem molaren Permeatstrom und dem molaren Feedstrom einer interessierenden Komponente und stellt ein Maß für den Ertrag eines Prozesses dar. Die Ausbeute gibt den Teil des Wertstoffstroms an, welcher wieder im Produktstrom zu finden ist. Die max. Ausbeuteziffer beträgt 1 (100%) und ist eine der wichtigsten Kenngrößen für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen eines stattfindenden Prozesses.

$$\eta = \frac{\dot{n}_{P,i}}{\dot{n}_{F,i}} = \frac{\dot{n}_P \cdot x_{P,i}}{\dot{n}_F \cdot x_{F,i}} = \frac{\dot{V}_P x_{P,i}}{\dot{V}_F x_{F,i}} \quad (2.4)$$

Membranmodule

Die zentrale Einheit von Membrananlagen stellt das eingesetzte Membranmodul dar. In der Abbildung 2.1 ist die Funktion eines Membranmodulsystems dargestellt.

Die dargestellte Funktionsweise bezieht sich auf ein Zweistoffgemisch, bei dem eine besser und eine schlechter permeierende Komponente existiert. In jedem Modul wird der zugeführte Feedstrom über die aktive Membranfläche geleitet, und auf dem Weg entlang der Membran aufgetrennt. Dieses Verhalten ist permeabilitätsabhängig. Komponenten höherer Permeabilität reichern sich im Permeatstrom an, wobei Komponenten niedrigerer Permeabilität im Retentatstrom zu finden sind [9]. Folgende Punkte sollten für eine Modulkonzeption beachtet werden:

- Hohe Packungsdichte (Membranfläche / Bauvolumen)
- Kostengünstige Herstellung
- Niedriger Reinigungsaufwand
- Kostengünstiger Membranwechsel
- Optimale Betriebsführung

Für die verschiedenen Anwendungen existieren eine Reihe von Membranmodulen, die Vor- und Nachteile in Bezug auf diese Anforderungen besitzen. Bezüglich der Gaspermeation können das Hohlfaser-, das Spiralwickel- sowie das Taschenmodul Verwendung finden [10].

Taschenmodule

Das in Abbildung 2.2 abgebildete Taschenmodul besteht aus mehreren aneinander gereihten Membrantaschenstapeln, auch Kompartimente genannt. Der Aufbau der einzelnen Membrantaschen ist in der nebenstehenden Abbildung 2.3 verdeutlicht. Die Taschen weisen eine kreisrunde Form mit Aussparungen an zwei Seiten auf. Diese von der GKSS und ihren Lizenznehmern hergestellten Membrantaschen bestehen aus zwei thermisch verschweißten Membranen, zwischen denen sich wiederum Gewebevlies und Spacer befinden, welche die radiale Ableitung des Permeats in das Zentrum über einen Dränagering einleiten. Zwischen den Taschen dienen Spacer als Abstandshalter [9,13].

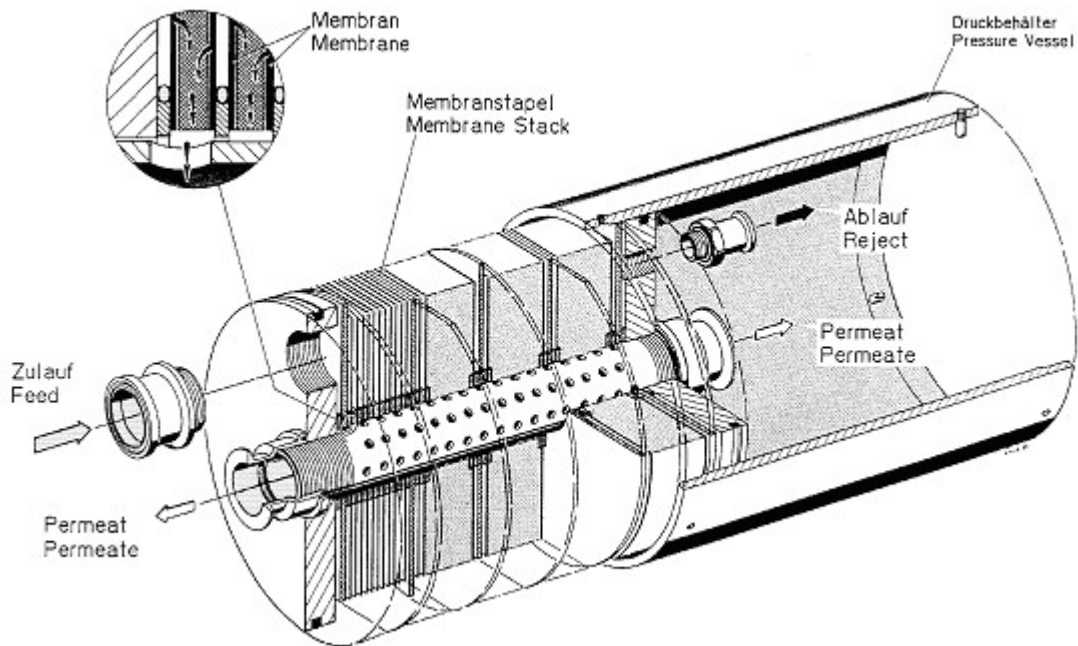


Abbildung 2.2: Aufbau eines GS- Taschenmoduls [9]

Die Membrantaschen sitzen auf dem zentralen Permeatsammelrohr, in dem das Permeat über Bohrungen abfließt. Die zu Kompartimenten zusammengefassten Membrantaschen werden durch Umlenkplatten voneinander getrennt. Zwischen den Membrantaschen und Umlenkplatten befinden sich O- Ringe, um die vollständige Abdichtung von Feed und Permeat zu gewährleisten. Die Taschen werden durch Spannhülsen sowie durch Deckel- und Bodenplatte zusammengehalten. Das gesamte Gebilde befindet sich in einem Druckbehälter. Die Umlenkplatten besitzen jeweils eine Aussparung, um die Umleitung in ein nächstes Kompartiment einzuleiten. Die Anzahl der Membrantaschen zwischen den Umlenkplatten nimmt in Durchströmungsrichtung ab, um mit abnehmendem Volumenstrom eine gleichbleibende Überströmungsgeschwindigkeit zu gewährleisten. Die Überströmungsgeschwindigkeit dient als Auslegungsparameter, d.h. zur Bestimmung der Gesamtfläche sowie der Anzahl der in einem Kompartiment notwendigen Taschen. Die kontrollierbare Geschwindigkeit zählt zu den Vorteilen des Taschenmoduls. Ferner sind hier noch der geringe Druckverlust im Permeat sowie der einfache Membranwechsel zu nennen. Nachteil dieses Moduls ist gegenüber dem Spiralwickelmodul die etwas geringere Packungsdichte [8,9].

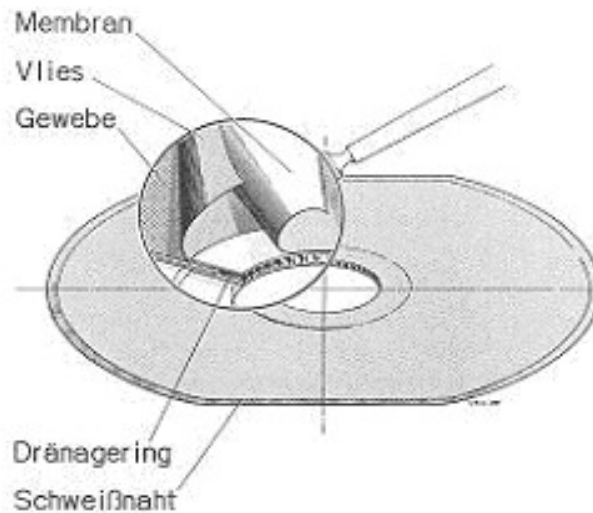


Abbildung 2.3: Aufbau einer Membrantasche [9]

Wickelmodule

Das Spiralwickelmodul zeichnet sich durch eine hohe Packungsdichte sowie durch eine kostengünstige Produktion aus.

Die hohe Packungsdichte resultiert aus der Unterbringung der Membran in einen kleinen Druckbehälter. Wie in der folgenden Abbildung 2.4 zu erkennen ist, besteht das Wickelmodul aus einem zentralen Permeatsammelrohr, um das minimal zwei Membrantaschen gewickelt sind.

Die Membrantaschen bestehen aus zwei übereinander liegenden Membranflächen, zwischen denen sich Stützmaterial (Permeatspacer) zur Ableitung des Permeats befindet. Die Taschen werden an drei Enden verklebt, so dass das Permeat über das vierte offene Ende, welches mit dem Permeatsammelrohr verbunden ist, abströmen kann.

Zwischen den Membrantaschen befindet sich der Feedspacer, der zur Abgrenzung der Taschen untereinander sowie zur Bereitstellung des feed- bzw. retentatseitigen Strömungskanal dient.

Das Feed durchströmt das Modul in axialer Richtung. Das Permeat verlässt das Modul ebenfalls in axialer Richtung, nachdem es die Membran durchdrungen hat und spiralförmig zum Permeatsammelrohr geleitet wurde [8,9].

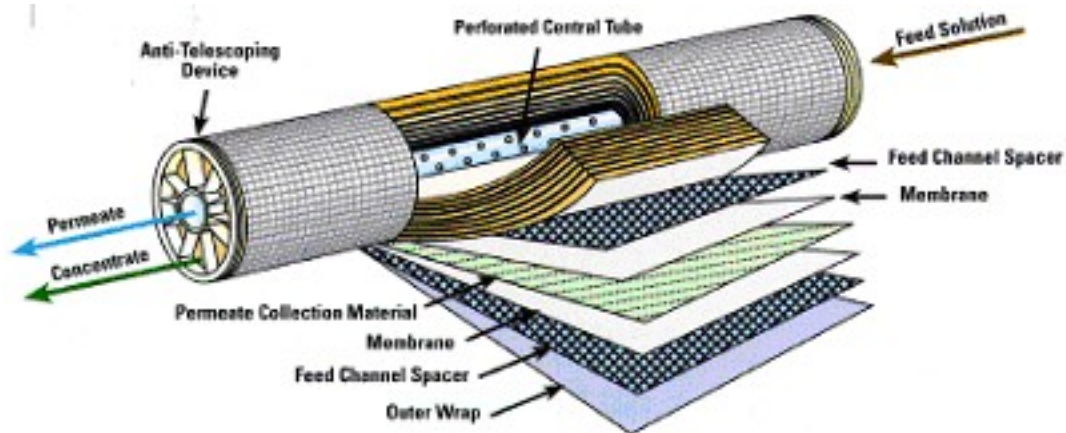


Abbildung 2.4: Spiralwickelmodul [13,17]

Die oben gezeigten Wickelmembranen befinden sich in einem Druckrohr. In Membrananlagen werden oft mehrere Wickelmembranen hintereinander in einem Druckrohr betrieben. Bei diesem Modultyp entsteht ein hoher Druckverlust auf der Permeatseite, bedingt durch den langen, spiralförmigen Permeatweg. Dies führt wiederum zu einer Verringerung der Triebkraft innerhalb einer Tasche. Ein weiterer Nachteil ist die konstante Anströmfläche, die bei hohen Permeatflüssen zu geringeren Geschwindigkeiten im Modul führt. Die geringeren Geschwindigkeiten führen zu einem größeren Einfluss der Konzentrationspolarisation, der das Trennergebnis verschlechtert.

2.1.1.2 Grubengas

Im Saarland existiert ein seit Mitte des vergangenen Jahrhunderts bestehendes Grubengasverbundnetz mit einer Länge von etwa 110 km. Die Zusammensetzung des saarländischen Grubengases, welches praktisch schwefel- und halogenfrei vorliegt, schwankt für die sechs enthaltenen Hauptkomponenten im Wesentlichen zwischen den in folgender Tabelle dargestellten Werten:

25 - 90 Vol-% CH ₄	0,1 - 10Vol-% O ₂	3 - 55 Vol-% N ₂
2 - 8 Vol-% CO ₂	0,3 - 1Vol-% C _x H _x	2 - 300 ppm CO

Tabelle 2.1: Grubengaszusammensetzung gemäß Sicherheitsdatenblatt der Evonik New Energies [3]

Eine effektive Nutzung des Grubengases wird u. a. durch den diskontinuierlichen Anfall, die zeitlich stark variierende Qualität sowie die schwankende Nachfrage der angeschlossenen Nutzer erschwert. Neben Anlagen der Evonik New Energies werden auch Kunden (Stahlindustrie, Gipswerk und weitere) sowie mehrere Grubengasmotorenanlagen und eine Gasturbine mit einer Gesamtleistung von etwa 50 MW_{el} versorgt.

Insgesamt erreicht die Evonik New Energies GmbH mit ihren Grubengasaktivitäten einen Verwertungsgrad von weit über 90 % des anfallenden und verwendbaren Grubengases. Derzeit werden im Saarland jährlich etwa 285 Millionen Normkubikmeter nutzbares Grubengas, bezogen auf einen Methangehalt von 50 %, abgesaugt und im Grubengasverbundnetz zur Verfügung gestellt.

Signifikante Merkmale des saarländischen Grubengases sind die Schwankungsbreite der Methankonzentration, deren Änderungsgeschwindigkeit sowie die schwankenden Fördermengen.

Verursacht werden diese Schwankungen durch die Förderung des Grubengases aus vielen, verschiedenen Absauganlagen. Diese unterscheiden sich dadurch, dass sie Grubengas aus stillgelegten Bergwerken aber auch aus aktiven Bergwerken absaugen. Folgende Abbildung zeigt das Grubengasnetz inklusive aller Einspeisepunkte und Verbraucher. Dabei beträgt die Ausdehnung des Verbundnetzes in Längsrichtung (Warndt – Bexbach) etwa 40 km.

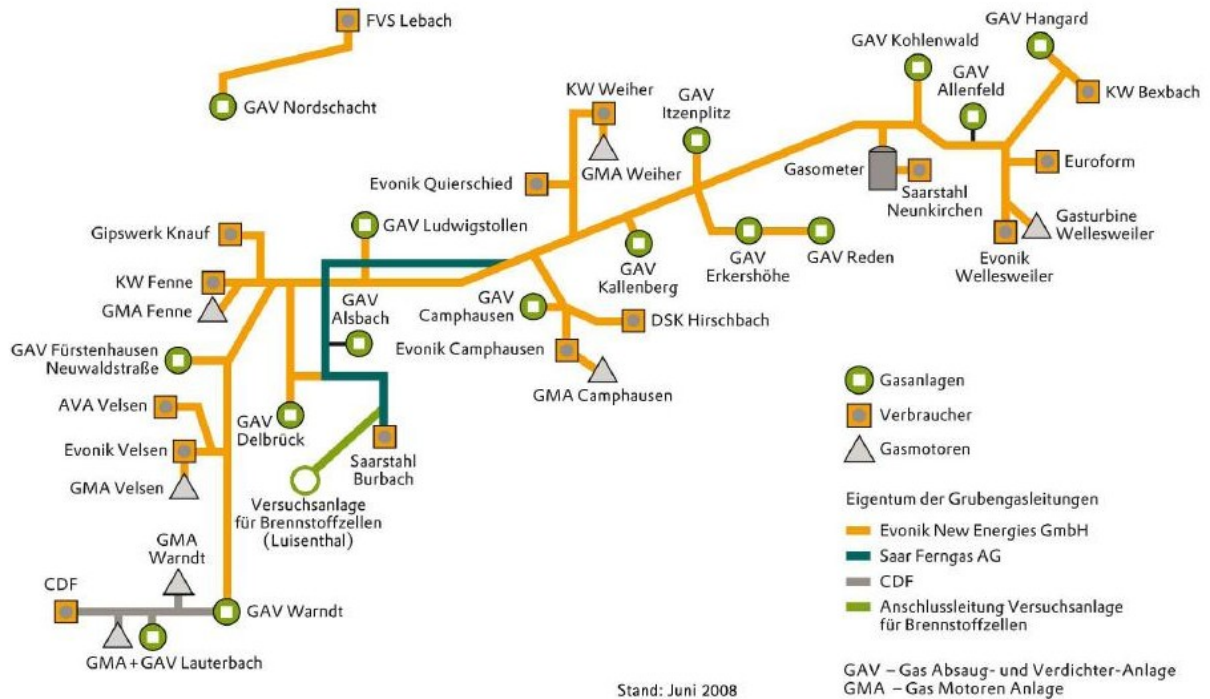


Abbildung 2.5: Schema Grubengasverbundnetz Saarland [6]

Die für das Saarland geltenden Richtlinien besagen, dass der Sauerstoffanteil kleiner als 6 Vol.-% sein muss, damit die Förderung im gesamten Methankonzentrations-Bereich stattfinden darf. Bei Sauerstoffkonzentrationen über 6 Vol.-% darf nur bei Methangehalten über 25 Vol.-% verdichtet werden. Eine Saugung ist schon bei Methangehalten größer 22 Vol.-% möglich [18].

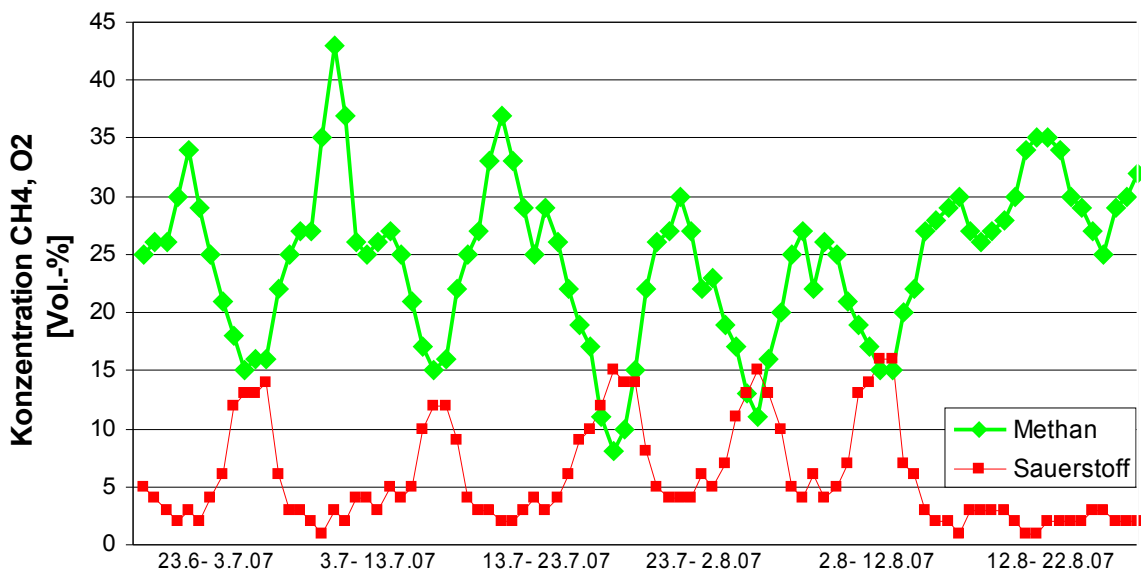


Abbildung 2.6: Konzentrationsmessungen am Schacht Alsbach

Die Methananteile im Grubengasbetrieb betragen hier zwischen 43 Vol.-% und 22,5 Vol.-%. Statistisch befinden sich die am häufigsten auftretenden

Konzentrationen im Bereich zwischen 22,5 Vol.-% und 32 Vol.-% CH_4 . Ein Unterschreiten des CH_4 - Anteils von 22,5 Vol.-% führt zur Abschaltung der Anlage.

Kleinere Änderungen der Methankonzentration des Grubengases werden durch wetterbedingte Luftdruckschwankungen verursacht. Ein niedriger Luftdruck fördert die Ausgasung.

2.1.1.3 Messtechnik

Konzentration

Sämtliche zur Verfügung stehenden Konzentrationsmessgeräte (Prozessgaschromatograph, Labor-GC, WLD-Sensoren, IR- Sensoren) wurden mittels üblicher Verfahren kalibriert.

Infrarot (IR) Messsensoren

Zur Messung der Konzentrationen im Permeat wurden unter anderem IR – Messgeräte (Abbildung 2.7) verwendet. Diese wurden mit Hilfe von definierten Gasmischungen auf ihr Detektionsvermögen für CH_4 in Abhängigkeit unterschiedlicher CO_2 und CH_4 Konzentrationen kalibriert.

Der Einfluss von CO_2 – Beimischungen hatte einen nichtlinearen Einfluss auf die CH_4 Messung, welcher sich nur durch hohen Aufwand beheben ließ. Das IR-Messgerät wurde zur Überprüfung weiterer Konzentrationsmessgeräte benötigt.



Abbildung 2.7: IR Messgerät

Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD)

Alternativ wurden zur Bestimmung der Gaszusammensetzung Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (Abbildung 2.18) verwendet. Die WLD´s wurden, wie auch die IR – Messsensoren mit Hilfe definierter Gasmischungen auf ihr Detektionsvermögen in Abhängigkeit verschiedener CO_2 bzw. CH_4 Konzentrationen kalibriert.

Mit dem WLD wurden Feed-, Permeat- und Retentatkonzentrationen in den Versuchsanlagen bestimmt.



Abbildung 2.8: WLD Messgerät

Gaschromatograph

Der Gaschromatograph wurde für die Berechnungen der Ausbeuten und der realen Selektivitäten unterstützend und versuchsbegleitend in Anspruch genommen.

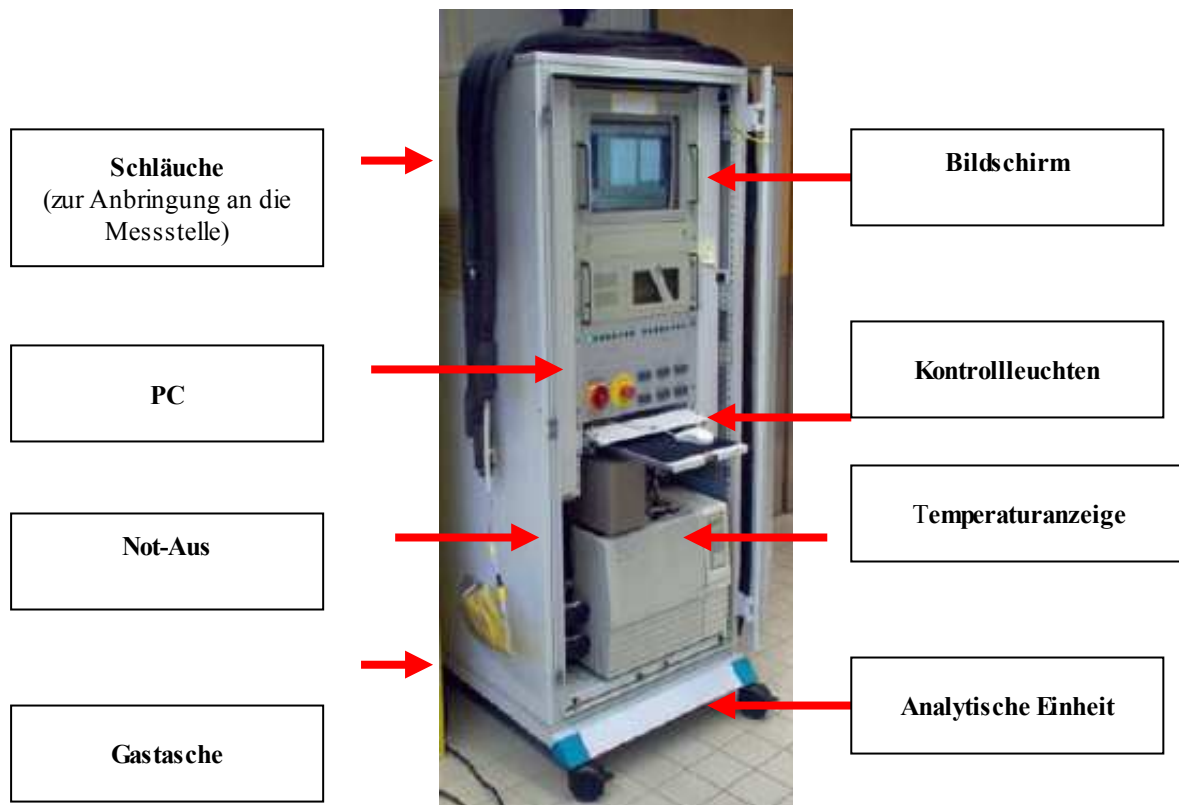


Abbildung 2.9: Prozessgaschromatograph

Volumenstrom

Es wurden verschiedene Volumenstrommessvorrichtungen (Turbinzähler, Schwebekörper, Rotameter, Differenzdruck) verwendet. Wegen unterschiedlich starkem Einfluss von Dichte und Viskosität der zu messenden Gasmische (Feed, Retentat oder Permeat) ergaben sich Abweichungen zu den werkseitig eingestellten Kalibrierdaten. Die Geräte wurden auf einer gesonderten Meßstrecke kalibriert.

Druckmessung

Zur Druckmessung wurden analoge Manometer, Prandtl-Staurohre, und piezoelektrische Druckaufnehmer verwendet.

Temperatur

Zur Messung der Temperatur wurden ausschließlich Widerstandssensoren PT100 verwendet.

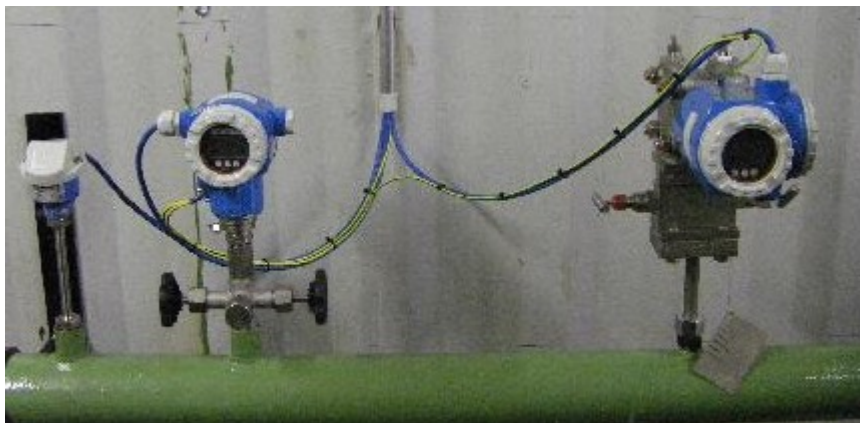


Abbildung 2.10: Messgeräte (T,V,P)

2.1.1.4 Sicherheitstechnik

Zum Auffinden von Leckagen wurden im Bereich des jeweiligen Versuchsstandes zahlreiche Sensoren zur Methandetektion installiert. Bei Überschreitungen sicherheitsrelevanter Konzentrationen schließt automatisch ein Sicherheitsventil in der Grubengasfeedleitung und der Betrieb der Versuchsanlage kommt zum Erliegen. Darüberhinaus werden sicherheitsrelevante Daten von der Leitwarte der Evonik New Energies aus überwacht.

2.1.1.5 Bergrechtliche Genehmigung

Zur Durchführung von Untersuchungen mit realem Grubengas auf dem ehemaligen Grubengelände Alsbachschaft müssen die bergrechtlichen Vorschriften beachtet werden, und die entsprechende Genehmigungen eingeholt werden.

Zur Erkennung von Leckagen wurden zahlreiche Sensoren zur Detektion von CO und CH₄ in der Raumluft im Bereich der Versuchseinrichtungen installiert. Eventuelle Grenzwertverletzungen, sowie Ausfall der gesamten Überwachungseinrichtung mussten automatisch an die ständig besetzte Leitwarte gemeldet werden.

Zusätzlich wurde ein Explosionsschutzdokument gemäß §6 Betriebssicherheitsverordnung (BetrSichV) für den Prüfstand erstellt, vom TÜV geprüft und freigegeben. Nach Einreichung der genannten Unterlagen wurde durch das Bergamt der Sonderbetriebsplan genehmigt.

2.1.2 Experimenteller Teil

2.1.2.1 Membranentwicklung

Materialauswahl

Die Auswahl geeigneter Materialien für die Herstellung von Membranen zur Aufbereitung von Grubengas beschränkte sich auf Polymere zur Fertigung von Dünnschicht-Kompositmembranen mit dichten Trennschichten, die als Lösungs-Diffusions-Membranen fungieren.

Wie auch schon im Grundlagenteil beschrieben, sind Lösungs-Diffusions-Membranen gut geeignet für die Gasseparation und im Prinzip die einzige kommerziell verwendete Membranform für derartige industrielle Anwendungen. Der Transport der einzelnen Gase durch die Membran ist proportional deren Diffusion (D) und Löslichkeit (S) in dem Membranpolymer sowie umgekehrt proportional der Trennschichtdicke.

Die Diffusion und Löslichkeit der Gase in Polymeren sind werkstoffspezifische Eigenschaften. Das Produkt aus Diffusion und Löslichkeit wird vielfach als polymerspezifischer Wert der Permeabilität für die einzelnen Gase in der Einheit „Barrer“ in der Literatur angegeben.

1 Barrer = $1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ mit STP: 0° C, 101325 Pa

Es ergeben sich dabei handliche Zahlen, wobei eine Umrechnung in SI-Einheiten über den Zusammenhang $[\text{Barrer}] = 1,333 \cdot 10^{17} \cdot [\text{m}^3 \text{N} \cdot \text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})]$ erfolgt.

Eine technische Membran wird also vorzugsweise aus einem Polymer hergestellt, das eine hohe Selektivität aufzeigt und das in besonders geringen Schichtstärken gefertigt werden kann, um gleichzeitig auch hohe Permeanzen zu erzielen. Es ist allgemein festzustellen, dass die Diffusion mit steigender Molekülgröße abnimmt. Dieses Verhalten ist bei glasartigen Polymeren mit ihrem dichteren, kristallineren Aufbau stärker ausgeprägt als bei gummiartigen Polymeren, deren Struktur lockerer und amorph ist. In gummiartigen Polymeren sind die Diffusionen wesentlich größer und für die einzelnen Komponenten weniger unterschiedlich als in glasartigen Polymeren. Für beide Polymerarten gilt, dass sich ein Molekül umso besser in dem Polymer löst, je größer es ist bzw. umso leichter es kondensiert. Man kann sagen, dass in glasartigen Polymeren ein diffusionskontrollierter Transport vorherrscht,

wohingegen in gummiartigen Polymeren ein lösungskontrollierter Transport dominiert.

Für die Aufbereitung von Grubengas wären Membranen wünschenswert, die Stickstoff schneller permeieren lassen als Methan und CH₄ auf der Hochdruckseite der Membran anreichern würden. Derartige Lösungs-Diffusions-Membranen sind aus der Literatur bekannt und bestehen aus glasartigen Polymeren. Relativ hohe Selektivitäten zeigen Polyimidmembranen auf, wobei auch deren Selektivitäten einen Wert von 3 nur geringfügig überschreiten. J.Y. Park untersuchte den Einfluss der Struktur glasartiger Polymere auf deren Gaspermeationseigenschaften auf der Datenbasis von 105 unterschiedlichen untersuchten Polymeren - insbesondere Polyimiden. Die höchste Selektivität zeigte ein Polyimid mit dem Kürzel 6FDA-6FmDA, das ursprünglich von M.R. Coleman in der Arbeitsgruppe von W.J. Koros an der Universität Austin/Texas untersucht wurde. Dieses Polymer zeigte eine Selektivität von Stickstoff über Methan von 3,26 bei einer Stickstoffpermeabilität von lediglich 0,261 Barrer. Die Struktur dieses Polyimids ist der nachfolgenden Abbildung zu entnehmen. [11]

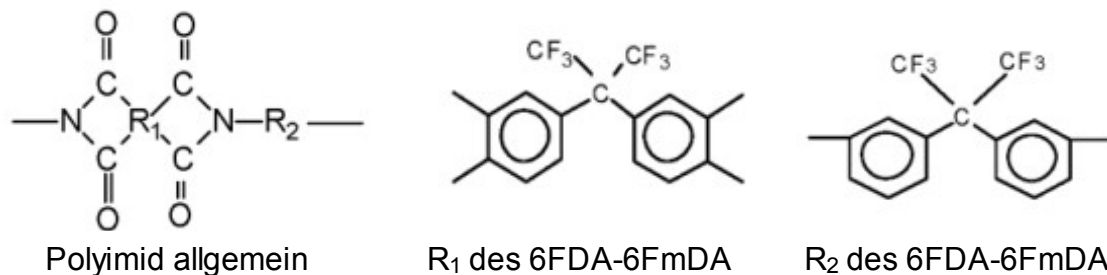


Abbildung 2.11: Struktur des 6FDA-6FmDA-Polyimid

Die Entwicklung von Membranen aus Polyimiden erscheint auf Basis dieser Daten aufgrund der sehr geringen Permeabilitäten nicht aussichtsreich. Selbst wenn man auf höher permeable Polyimide mit Selektivitäten von lediglich ca. 2 zurückgreifen würde, so sind immer noch keine wirtschaftlich nutzbaren Membranen herstellbar, da die Permeabilität nicht höher als 5 Barrer ausfallen würde. Vor dem Hintergrund, dass die Permeabilität von Methan in Polydimethylsiloxan (PDMS) in der Größenordnung von ca. 1000 Barrer liegt, wobei die Selektivität ebenfalls mit über 3 anzunehmen ist – allerdings mit bevorzugter Permeation von Methan gegenüber Stickstoff - ist die Herstellung einer Polyimidmembran, die mit einer siloxanbasierten Membran konkurrieren könnte, nicht vorstellbar.

Der Gastransport durch das gummiartige PDMS ist dominiert durch die Löslichkeit der unterschiedlichen Gase und Dämpfe in der Polymermatrix. In der nachfolgenden Grafik ist zu erkennen, dass z.B. die geringere Diffusion der größeren organischen Komponenten durch deren vielfach höhere Löslichkeit in dem Polymer überkompensiert wird und zu einer bevorzugten Permeation der organischen Komponenten führt. Die Löslichkeit im PDMS ist umso größer je besser die Komponente kondensiert werden kann und steigt ebenfalls mit fallender Temperatur an, so dass es nicht verwundert, dass die Selektivitäten einer siloxanbasierten Membran zu niedrigeren Temperaturen hin ansteigen.

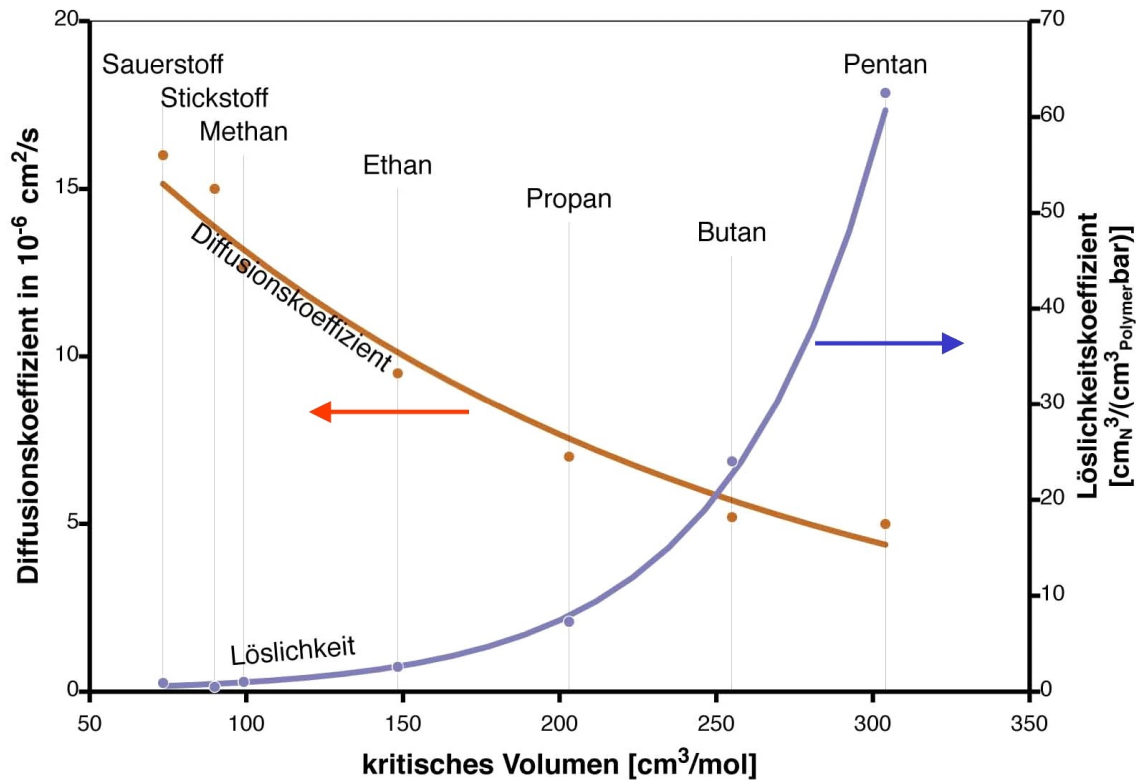


Abbildung 2.12: Diffusions- u. Löslichkeitskoeffizienten unterschiedlicher Gase in PDMS bei 30°C

Eine noch bessere Selektivität zwischen organischen Komponenten und Luft kann mit dem Polymer Polyoktylmethylsiloxan (POMS) erzielt werden, bei dem ein Teil der Methylgruppen an der Siloxankette durch Oktyleinheiten ersetzt ist, was zu einer noch besseren Löslichkeit organischer Komponenten führt. Dieses Polymer hat eine etwa 5-fach kleinere Permeabilität für Stickstoff als PDMS. In der nachfolgenden Grafik sind die unterschiedlichen Selektivitäten gegenüber Stickstoff für diese beiden Polymere dargestellt [12]. Die mit diesen beiden Siloxanpolymeren zu erzielenden Selektivitäten zwischen den beiden Hauptkomponenten des Grubengases Methan und Stickstoff liegen bei etwa 3,3 für PDMS und etwas höher bei 3,5 für POMS. Diese beiden Polymere wurden für die Entwicklung geeigneter Membranen zur Aufbereitung von Grubengas ausgewählt.

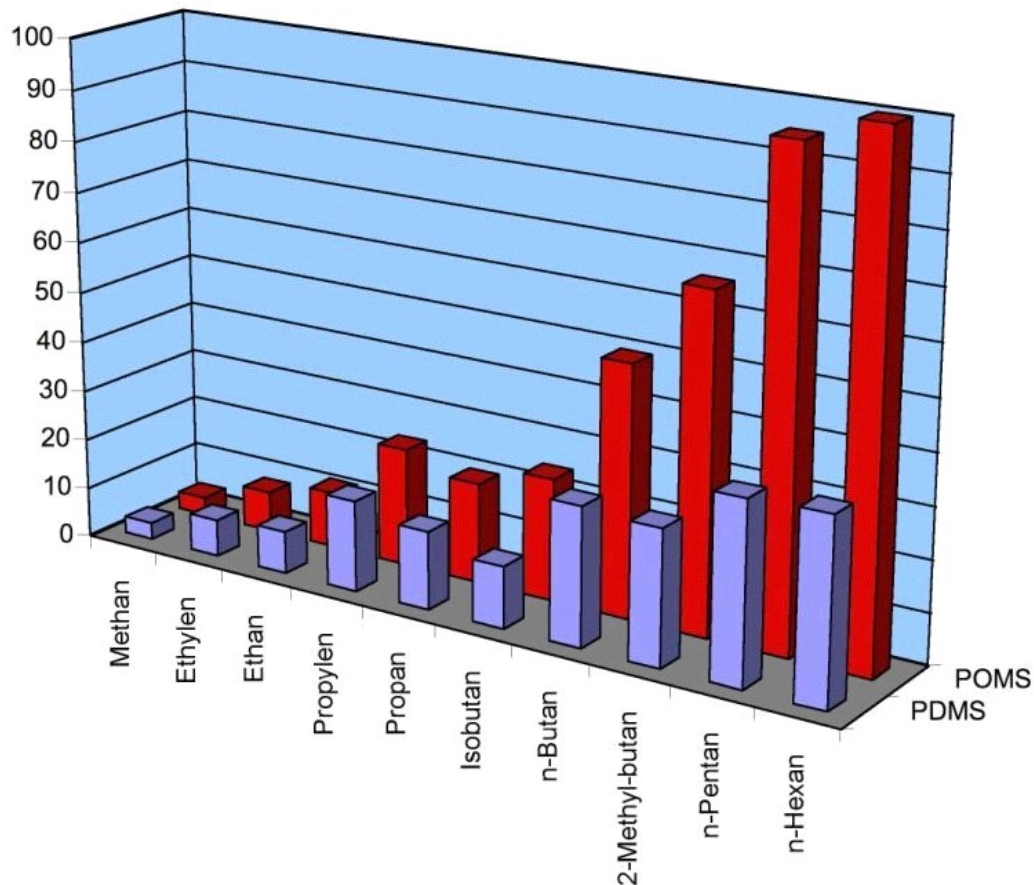


Abbildung 2.13: Selektivität gegenüber Stickstoff von PDMS und POMS

2.1.2.2 Membranherstellung

Die Arbeiten zur Entwicklung einer geeigneten Membran zur Grubengasaufbereitung konzentrierten sich im Wesentlichen auf die Herstellung besonders dünner Beschichtungen aus den genannten Siloxanpolymeren auf qualifizierten porösen Trägermembranen. Da die gewählten Polymere keine Herstellung als integralasymmetrische, nur aus Polysiloxanen bestehende Struktur aufgrund ihrer geringen Festigkeit zulassen, kam nur die Produktion s.g. Dünnschichtkompositmembranen in Frage, um die für eine hohe Durchlässigkeit notwendigen geringen Schichtstärken stabil herstellen zu können. Da POMS eine höhere Selektivität als PDMS aufweist und damit zunächst das bessere Potenzial für die Trennung von Methan und Stickstoff hatte, wurden verbesserte Beschichtungsmethoden untersucht, die eine Herstellung von Membranen ermöglicht, die ähnliche Flussleistungen wie PDMS-Membranen aufweisen. Zugaben von ausgewählten Vernetzern ermöglichten besonders dünne Beschichtungen, die sogar durch eine leichte Erhöhung des Oktylgehaltes der fertig vernetzten Trennschicht für einige Kohlenwasserstoffe höhere Selektivitäten aufzeigten als die Standard-POMS-Membran. [14]

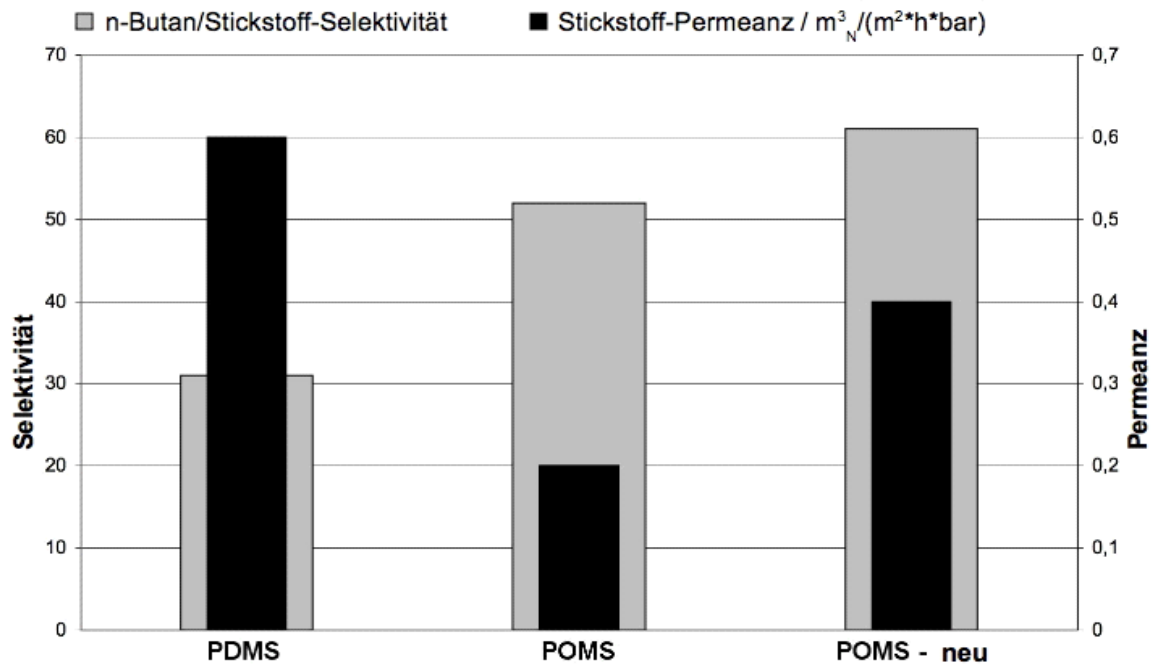


Abbildung 2.14: n-Butan/Stickstoff-Selektivitäten von PDMS und POMS-Membranen

Mit der neu entwickelten Beschichtungsrezeptur für die POMS-Trennschicht wurden weitere Versuche auf ausgewählten Polyacrylnitril-Trägermembranen durchgeführt, die eine Porengröße an der Oberfläche von ca. 23 nm aufweisen. Diese auf einem Polyestervlies gefertigte poröse Trägermembran wurde in einem Zweirollenbeschichtungsverfahren mit der POMS-Polymerlösung beschichtet, die anschließend in einem Trocknungssofen vernetzt wurde.

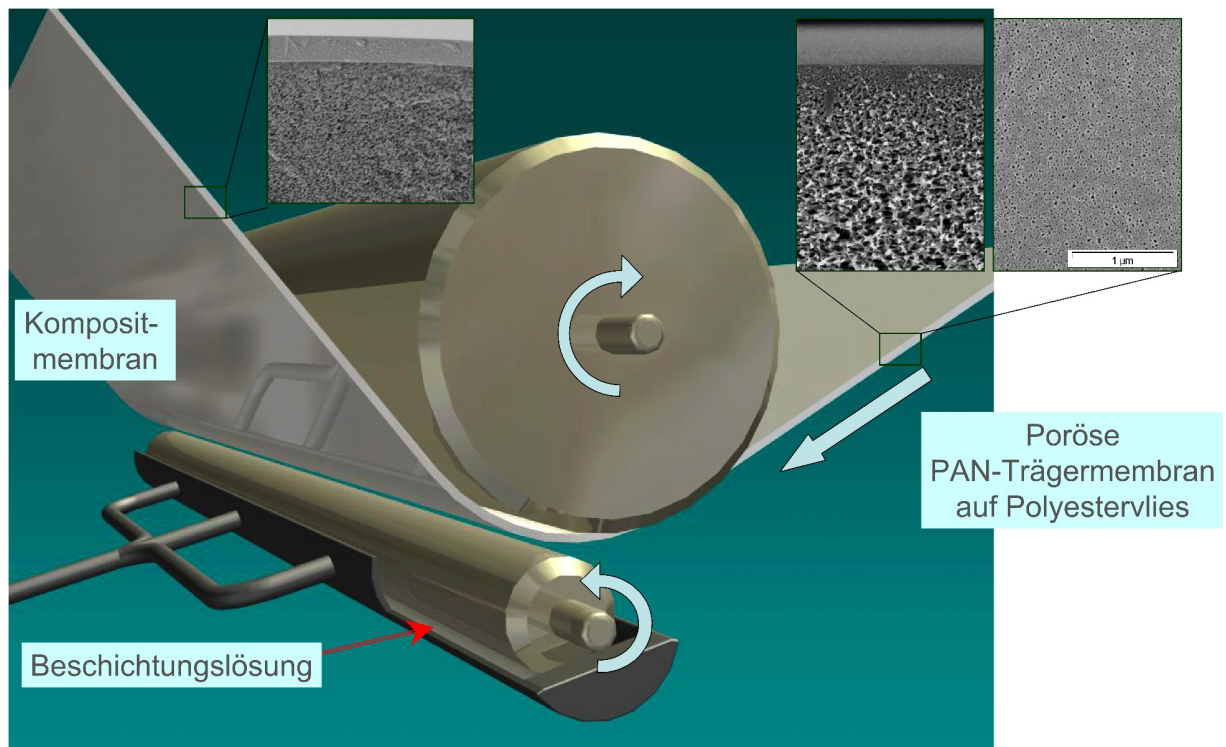


Abbildung 2.15: Zweirollenbeschichtung poröser Trägermembranen

Es gelang, die Schichtstärke weiterhin zu reduzieren, so dass eine größere Charge POMS-Membranen mit der Rollnummer 06/035 mit einer Stickstoffpermeanz von ca. $0,7 \text{ m}^3_{\text{N}}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ produziert werden konnte. Aus dieser Membran wurden zwei GKSS GS-Taschenmodule gefertigt. Eines besaß eine Membranfläche von ca. 20 m^2 und wurde für Versuche im GKSS-Container in einem niedrigen Feeddruckbereich mit permeatseitigem Vakuum von ca. 100 mbar(abs.) genutzt. Die Qualität der gefertigten Membrantaschen war sehr gleichmäßig mit einer geringen Schwankungsbreite für die Stickstoffpermeanz von lediglich 5%. Das komplette Modul wurde ebenfalls getestet und zeigte die im nachfolgenden Auszug des Testdatenblattes aufgezeigten Permeanzen für Stickstoff und Sauerstoff, die mit Druckluft als Testmedium ermittelt wurden.

Datum: 4.4.2006		Modul: Grubengas POMS		Membranfläche: 19,992 [m ²]		
	Druck abs [bar]	Volumenstrom [m ³ N/h]	O ₂ Konzentration [%]	Permeanz [m ³ N/m ² h bar]		
				O ₂	N ₂	α
Feed	2,9	39,00	20,80	1,567	0,696	2,25
Retentat	2,9	13,97	14,44			
Permeat	1,344	25,03	24,35			

Abbildung 2.16: Auszug Testdatenblatt des POMS-GS-Moduls

Die Trennergebnisse dieses Moduls mit realem Grubengas konnten sehr gut mit der bei GKSS vorhandenen Simulationssoftware vorausberechnet werden, wobei als Datenbasis temperatur.- und druckabhängige Permeanzen, die im Rahmen einer Diplomarbeit [10] ermittelt wurden, zugrunde lagen. Das Berechnungsmodell berücksichtigt ebenfalls den Druckverlust im Modul, sowie Stoffübergangswiderstände in der Konzentrationsgrenzschicht, Realgasverhalten und Joule-Thomson-Effekt. Als Eingabe Daten dienten lediglich das Feedgas mit seiner Zusammensetzung, Volumenstrom, Druck- und Temperaturwerten sowie die Membranmodulparameter wie Fläche, Permeanzen und interner Aufbau. In den nachfolgenden beiden Diagrammen ist die ermittelte Permeatkonzentration für die Gase Methan und Kohlendioxid dargestellt. Die Versuche 1 bis 10 sind mit einem Feedgas gemacht worden, das ca. 30% Methan und 8% CO₂ enthielt. Bei den weiteren Versuchen enthielt das Grubengas etwa 26% CH₄ sowie ca. 6,2% CO₂. Den Diagrammen ist zu entnehmen, dass die Simulation und die Messdaten eine gute Übereinstimmung zeigen. Die Kurvenverläufe sind insbesondere bedingt durch die unterschiedlichen Feedvolumenströme, die dem Modul zugeführt wurden. Je höher der Feedvolumenstrom ist, desto höher fällt auch die Permeatkonzentration aus. Bei sehr niedrigen Volumenströmen fällt die Abweichung zwischen Simulation und Messung etwas größer aus, was durch eine Überschätzung des Stofftransportwiderstandes bei geringen Feedgasgeschwindigkeiten bedingt sein kann.

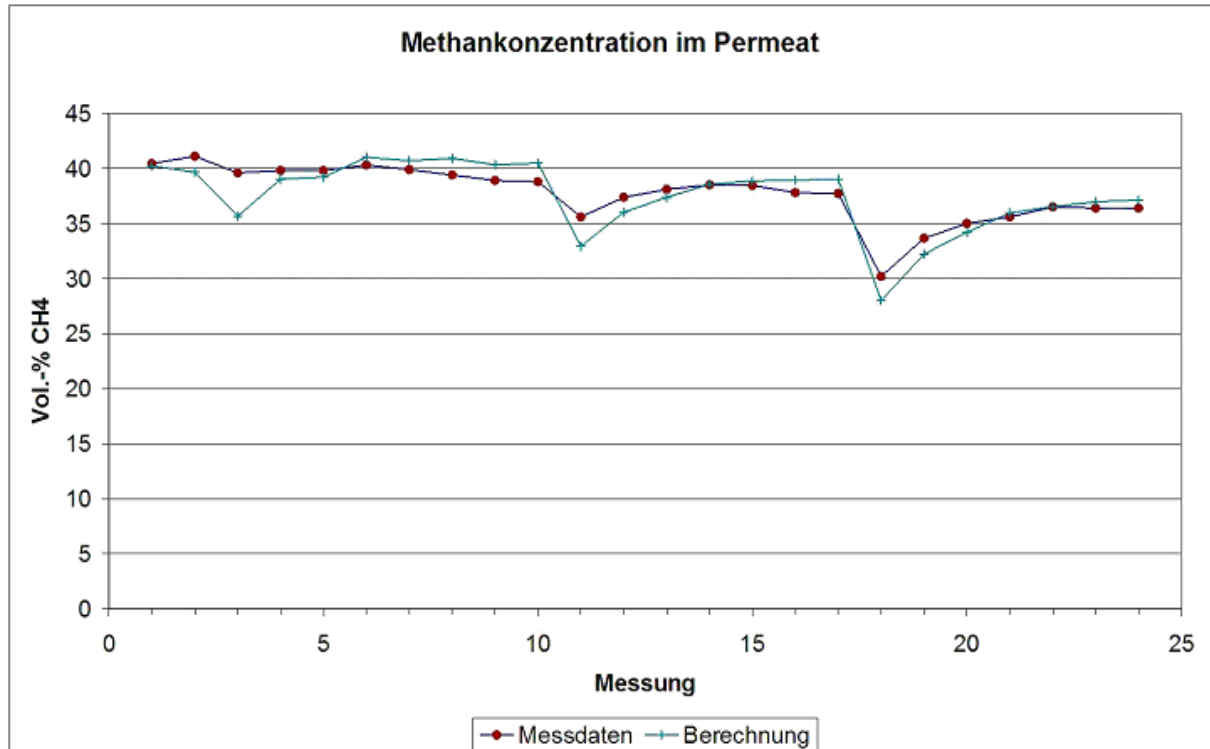


Abbildung 2.17: Methankonzentration im Permeat beim Test des POMS-GS-Moduls mit Grubengas

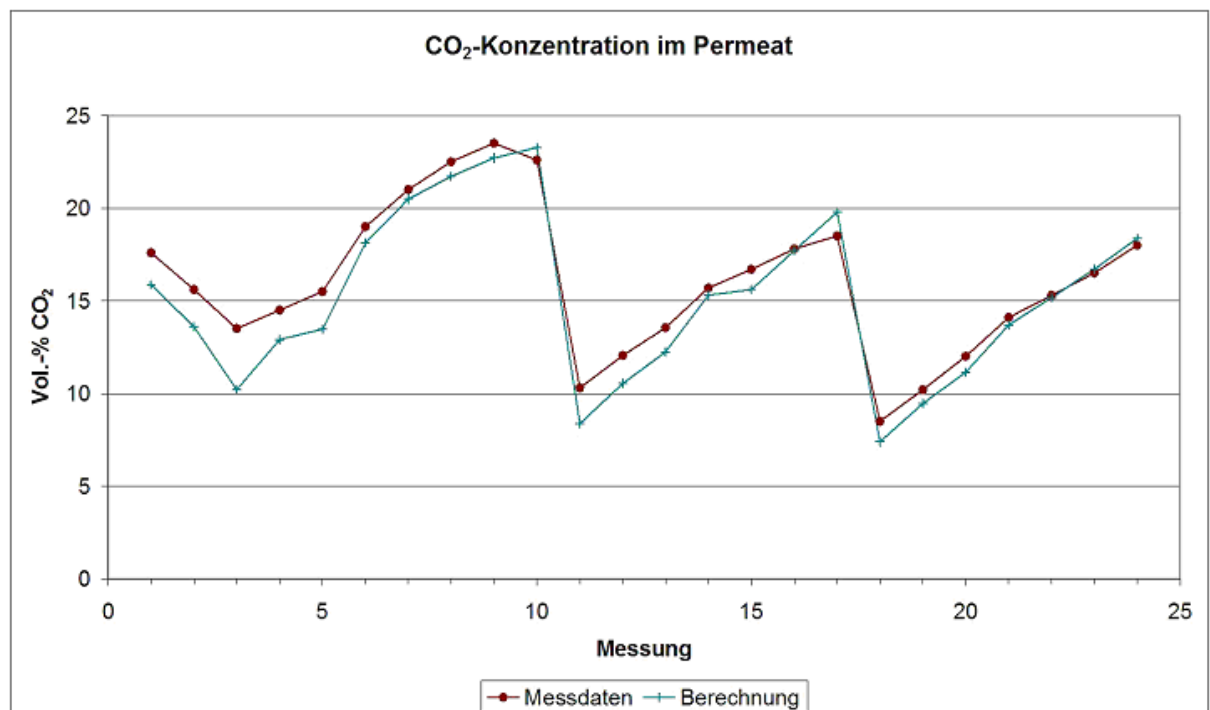


Abbildung 2.18: CO₂-Konzentration im Permeat beim Test des POMS-GS-Moduls mit Grubengas

Wie zu erwarten erfolgt eine relativ deutlich stärkere Anreicherung des CO₂ im Vergleich zum Methan, da Kohlendioxid rund dreimal schneller als Methan permeiert. Aus der gleichen Membrancharge wurde ebenfalls ein Spiralwickelmodul gefertigt. Dieses zeigte im Vergleich zu den Taschenmodulen aber nur etwa 75% der erzielten Selektivitäten. Dieser Abfall in der Trennleistung mag durch Fehlstellen im Spiralwickелеlement selbst als auch durch ungenügende Abdichtung des Wickeleinsatzes in den Druckbehälter bedingt sein.

Das Wickelelement selbst war bei GKSS mit Luft als Testmedium geprüft worden und zeigte eine Selektivität von 1,76 zwischen Sauerstoff und Stickstoff, was deutlich geringer ist als die erwarteten 2,25. Beide Permeanzen fielen geringer aus als beim GS-Modul, was an einer ungenauen Berechnung der Membranfläche aufgrund geschätzter Klebenahtabmessungen liegen kann aber auch durch permeatseitige Druckverluste im Wickelelement erfolgt sein mag.

Ein weiteres GS-Modul aus einer anderen Charge dieses Materials mit einer Membranfläche von 11,5 m² wurde in der s.g. Vorstufe mit feedseitigem Überdruck und einem Permeatdruck, der nahe dem Umgebungsdruck lag, getestet.

Neben den Membranen auf POMS-Basis wurden zu Vergleichszwecken PDMS-Membranen hergestellt und für Messungen mit Grubengas benutzt. Dies war zum einen ein Taschenmodul ausgestattet mit einer Membran mit selektiver PDMS-Trennschicht auf einer Trägermembran aus Polyetherimid zum anderen ein PDMS-Spiralwickelmodul mit PAN-Trägermembran. Die PEI-PDMS-Membran ist eine Membran, die von GKSS für die Benzindampfabtrennung entwickelt wurde. Das Modul wurde mit Taschen mit Drainagering für eine besonders druckverlustarme Permeatabfuhr ausgestattet und hatte Feedkanalhöhen von 2,5 mm zwischen den einzelnen Taschen. Das PEI-PDMS-Modul mit 9 m² Membranfläche zeigte eine Stickstoffpermeanz von 1,1 m³_N/(m²*h*bar) bei einer O₂/N₂-Selektivität von 2 auf. Das Spiralwickелеlement konnte auch hier nicht die erwartete Selektivität vorweisen – diese lag lediglich bei 1,7. Die Versuche mit der PEI-PDMS-Membran zeigten im Vergleich zur POMS-Membran keine schlechteren Trennergebnisse. Der Selektivitätsunterschied von POMS gegenüber PDMS kommt wesentlich deutlicher erst bei der Abtrennung von Kohlenwasserstoffen mit höherem Molekulargewicht zum Tragen. Auch der geringe Transportwiderstand der besonders dünnen POMS-Beschichtung lässt andere Widerstände wie z.B. den der porösen Stützstruktur und den Stoffübergangswiderstand in der feedseitigen laminaren Grenzschicht deutlicher zum Tragen kommen. Dies kann im Betrieb eine Verringerung der Gesamtselektivität zur Folge haben.

Da PDMS höhere Permeabilitäten aufweist als POMS, können mit diesem Material bei gleicher Schichtstärke deutlich höhere Permeanzen erzielt werden. Die Wirtschaftlichkeit der Grubengasaufbereitung hängt im Wesentlichen von den Membran.- und Modulkosten ab. Um die notwendigen Membranflächen für eine entsprechende Grubengasaufbereitung zu minimieren war die Erhöhung der Durchlässigkeit der PDMS-Membran gefordert.

GKSS fertigte eine besonders dünne PDMS-Membran auf PAN-Stützstruktur und stellte ein Taschenmodul mit ca. 5 m² Membranfläche für Tests zur Verfügung. Für die Anfertigung der Module für die Pilotanlage wurden dünne PDMS-Membranen mit den Chargennummern 08/047 und 08/057 mit einer Gesamtfläche von ca. 315 m² bereitgestellt. Diese Membranen wiesen eine mittlere Stickstoffpermeanz von 2,1 m³_N/(m²*h*bar) bei einer O₂/N₂-Selektivität von ebenfalls 2,1 auf. Aus der

Stickstoffpermeanz lassen sich PDMS-Schichtdicken von rund 300 nm errechnen, die sich auch rechts in der nachfolgenden Querschnittsaufnahme zeigen. Die Schichtdicken der getesteten POMS-Membranen lagen sogar noch bei weniger als der Hälfte dieses Wertes.

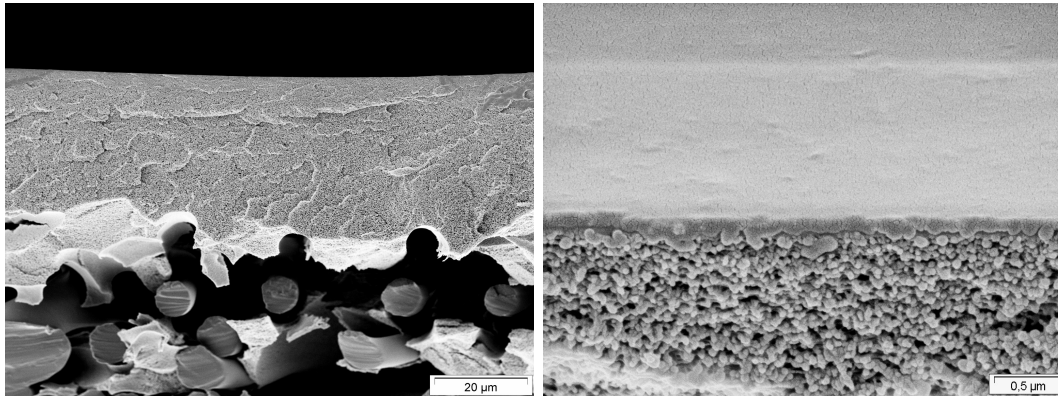


Abbildung 2.19: REM-Aufnahmen von Querschnitten der PAN-PDMS-Membran

In der nachfolgenden Tabelle sind zusammenfassend die Kenndaten der im Rahmen des Projektes von GKSS angefertigten Testmodule dargestellt.

Membrantyp	Modultyp	Fläche m ²	N ₂ -Permeanz m ³ /(m ² ·h·bar)	O ₂ /N ₂ -Selektivität -	interner Modulaufbau (Anordnung der Membrantaschen)
PAN / POMS	Taschenmodul	19,992	0,70	2,25	[32,30,28,27,26,25]
PAN / POMS	Taschenmodul	11,543	0,55	2,32	[25,25,24,23]
PAN / POMS	Spiralwickelmodul	3,25	0,60	1,76	SW
PAN / PDMS	Spiralwickelmodul	3,51	0,81	1,68	SW
PEI / PDMS	Taschenmodul	9,196	1,16	2,00	[6,6,6,5,5,5,5,5,4,4,4,4,4,4,3,3,3]
PAN / PDMS	Taschenmodul	4,998	1,80	2,00	[8,8,7,7,6,6]

Abbildung 2.20: Kenndaten der GKSS-Testmodule

2.1.2.3 Verfahrenstechnik, Vorgehensweise

Die Arbeiten zu den verfahrenstechnischen Fragestellungen wurden in mehreren aufeinander folgenden Schritten vollzogen.

In ersten Voruntersuchungen wurde die Staub- und Aerosolbelastung im Grubengas bestimmt. Basierend auf der VDI 2066 Blatt 1 bzw. für die niedrigen Konzentrationsbereiche gemäß EN 13284-1 wurde mit einem manuellen gravimetrischen Referenzmessverfahren (Ströhlein) die Beladung in den vorgesehenen Leitungsträngen bestimmt. Die vorgefundenen Beladungen des Gases mit Partikeln waren kleiner als 1 mg/m³. In einer weiteren Untersuchung wurde die Aerosolbelastung von Grubengas vor den Trocknungseinrichtungen (Kältetrockner) untersucht, die ermittelten Beladungen betragen ebenfalls weniger als 1 mg/m³. Nach den Voruntersuchungen zur Staub und Aerosolbelastung war damit zu rechnen, dass im Betrieb der Membranstufen keine Probleme mit Stäuben und Aerosolen auftreten sollten.

Danach wurden Voruntersuchungen im Labor mit Hilfe synthetischer Gasgemische durchgeführt. Diese dienten zur Bestätigung der Einsatzfähigkeit und der Verifizierung der Leistungsmerkmale verschiedener Membranmaterialien.

Im Anschluss an diese Voruntersuchungen wurden die ausgewählten Membranen unter realen Bedingungen erstmals an der Grubengasanlage Alsbachschaft verwendet. Zu diesem Zwecke wurde der Laboraufbau am Standort an einer speziellen Probenahmestelle installiert.

Nach erfolgreicher Bestätigung der mit der Laboranlage gewonnenen Erkenntnisse wurde, unter realen Bedingungen, ein Versuchscontainer an der Grubengasanlage installiert, in dem sich Membrananlagen unterschiedlicher Größe im Technikums- bzw. Pilotmaßstab befanden.

Nach ausgiebiger Erprobung der verschiedenen Materialien in Labor- und Pilotmaßstab, konnte dann eine Demonstrationsanlage konzipiert und errichtet werden. Diese wurde dann im Dauerbetrieb getestet

2.1.2.3.1 Labormaßstab Voruntersuchungen und Aufbau des Versuchstandes

Laboruntersuchungen an Hohlfasern

Zunächst wurden Untersuchungen zum Trennvermögen von Membranen an einer Laboranlage, unter der Verwendung von synthetischen Gasgemischen bzw. Reingasen, durchgeführt. Untersuchungsobjekt waren verschiedene Membranelemente zur Gastrennung in Form von Hohlfasermodulen, welche von unterschiedlichen Herstellern stammten.



Abbildung 2.21: GKSS-Testmodule - Hohlfasern

Bestimmung von Trennfaktoren

Zur Abschätzung der real (zu Projektbeginn) maximal erreichbaren Trennfaktoren für die Gase Stickstoff und Methan wurde der in der folgenden Abbildung dargestellte Versuchsaufbau verwendet.

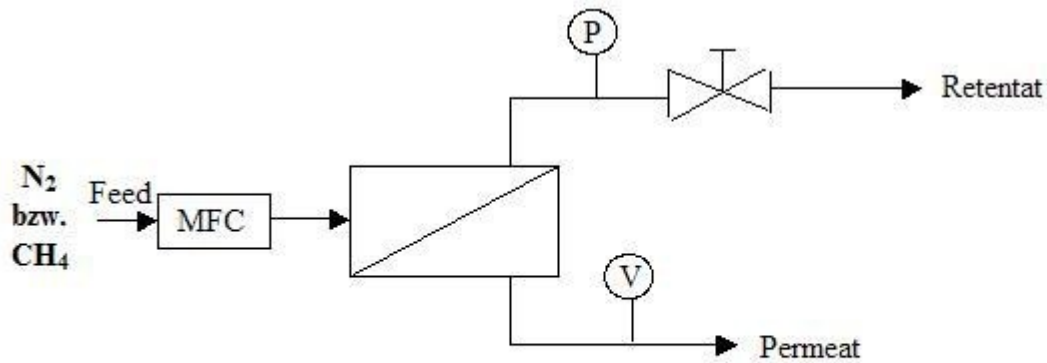


Abbildung 2.22: Schema: Laboraufbau

Jeweils für die Reingase Stickstoff und Methan wurden bei verschiedenen Druckstufen, (Drosselung auf der Retentatseite (1 bis 5 bar)), der permeierende Volumenstrom über die Membran gemessen.

Das Verhältnis der gemessenen Volumenströme der Reingase im Permeat, bei gleicher Druckdifferenz zwischen Retentat und Permeat, ergab den Trennfaktor für das vermessene Modul.

Anreicherungsversuche mit Methan-Stickstoff-Gemischen

Zur Bestimmung der Aufkonzentrierung wurden mit Hilfe einer weiteren Laboranlage Versuche mit definierten Mischungen aus Methan und Stickstoff durchgeführt. Die Versuchsanordnung ist in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt.

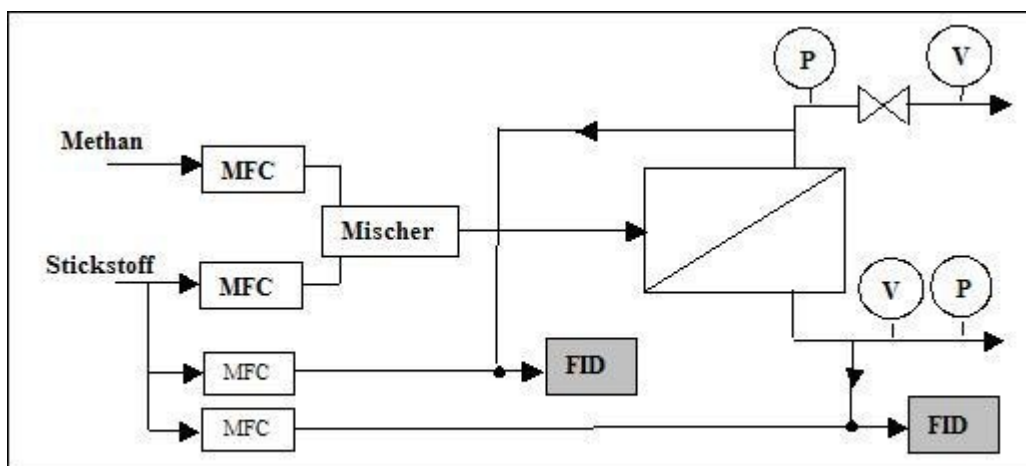


Abbildung 2.23: Versuchsstand für synthetisches Grubengas

Das modulare System ermöglichte die Hintereinanderschaltung mehrerer Module, so dass neben den Untersuchungen mit einem Modul auch 2 gleiche Module in Reihe geschaltet werden konnten.

Ergebnisse der Laborversuche

Die Bestimmung des Trennfaktors (vergl. Abschnitt 2.1.1.) für Methan/Stickstoff für ein ausgewähltes Modul (Modul 02), ergab folgendes Ergebnis

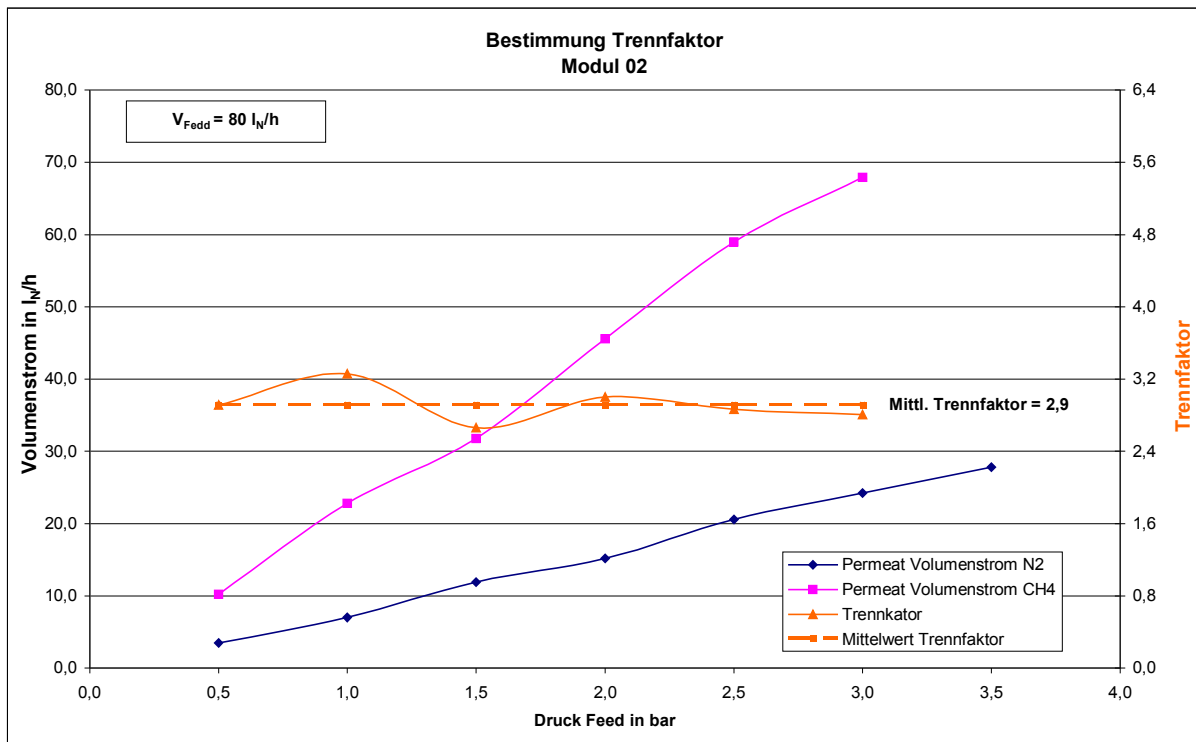


Abbildung 2.24: Trennfaktor Modul 02

Der Trennfaktor für das betrachtete Modul beträgt durchschnittlich 2,9.

Methan-Anreicherungs-Versuche, Laborversuche

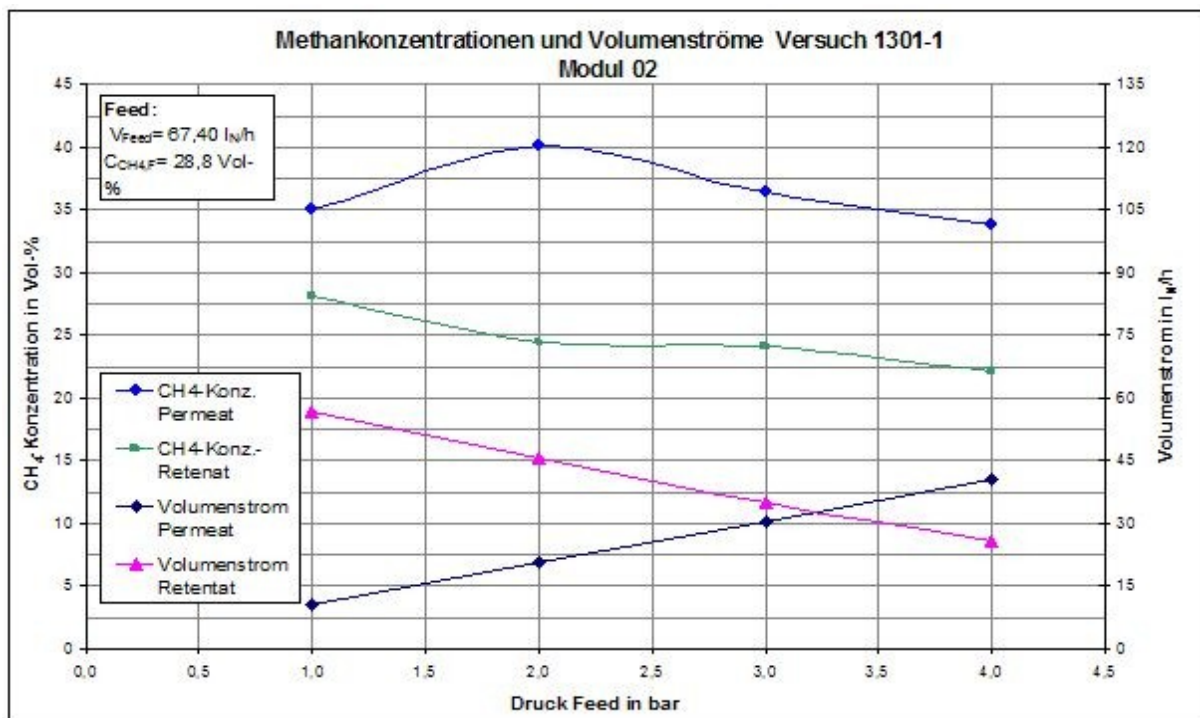


Abbildung 2.25: Versuch 1301-1, Volumenströme und CH₄-Konzentrationen

Mit der Versuchsanlage (siehe Abb. 2.23) wurden die verschiedenen Volumenströme und CH_4 -Konzentrationen in Stickstoff hergestellt und der Membran zugeführt. In nachfolgender Abbildung 2.26 sind der Konzentrationsverlauf und die Volumenströme im Permeat und Retentat, in Abhängigkeit des Druckes im Retentat, dargestellt.

Die blaue Linie kennzeichnet die CH_4 -Konzentration im Permeat (die grüne Linie im Retentat) in Abhängigkeit vom Druck auf der Retentatseite.

Des Weiteren sind in dem Diagramm die Volumenströme im Permeat sowie im Retentat dargestellt. Der Permeat-Volumenstrom nimmt bei steigender Druckdifferenz linear zu. Durch die Veränderung des Feed-Volumenstroms, lässt sich die Ausbeute beeinflussen. In Abbildung 2.26 sind die Ausbeute und die CH_4 -Konzentration in Abhängigkeit vom Druck auf der Retentatseite dargestellt.

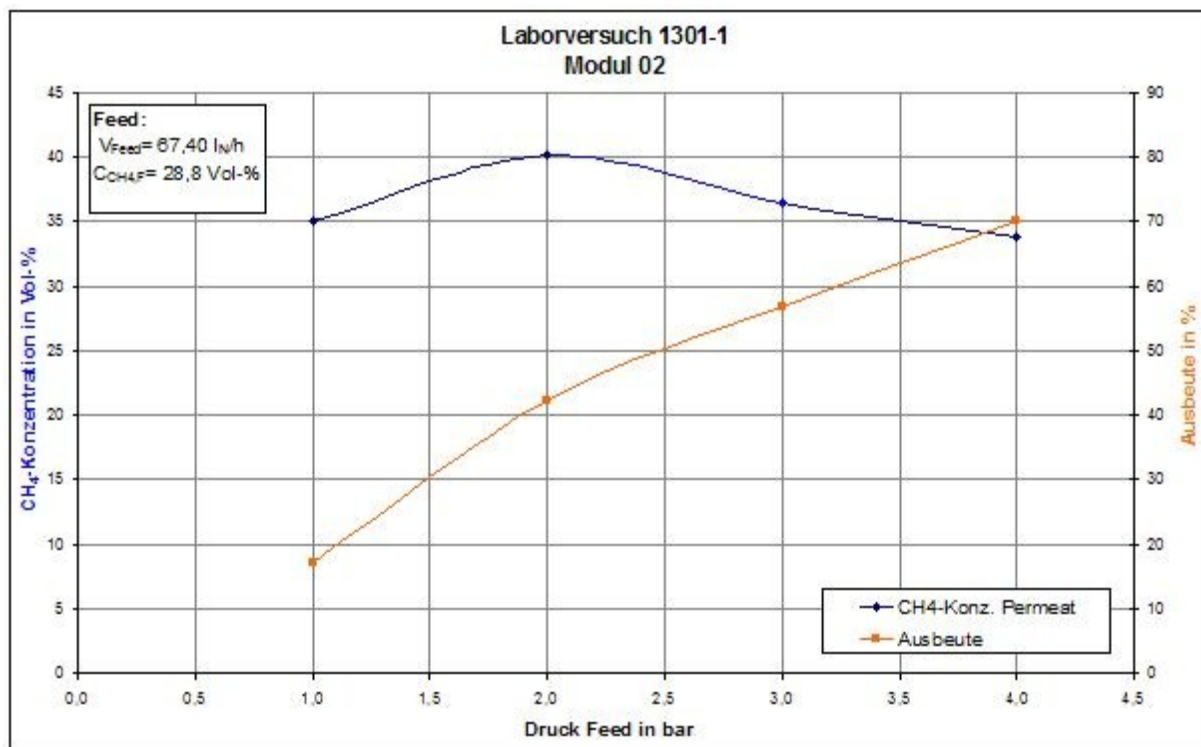


Abbildung 2.26: Ausbeute u. Permeatkonzentration als Funktion des Feeddruckes

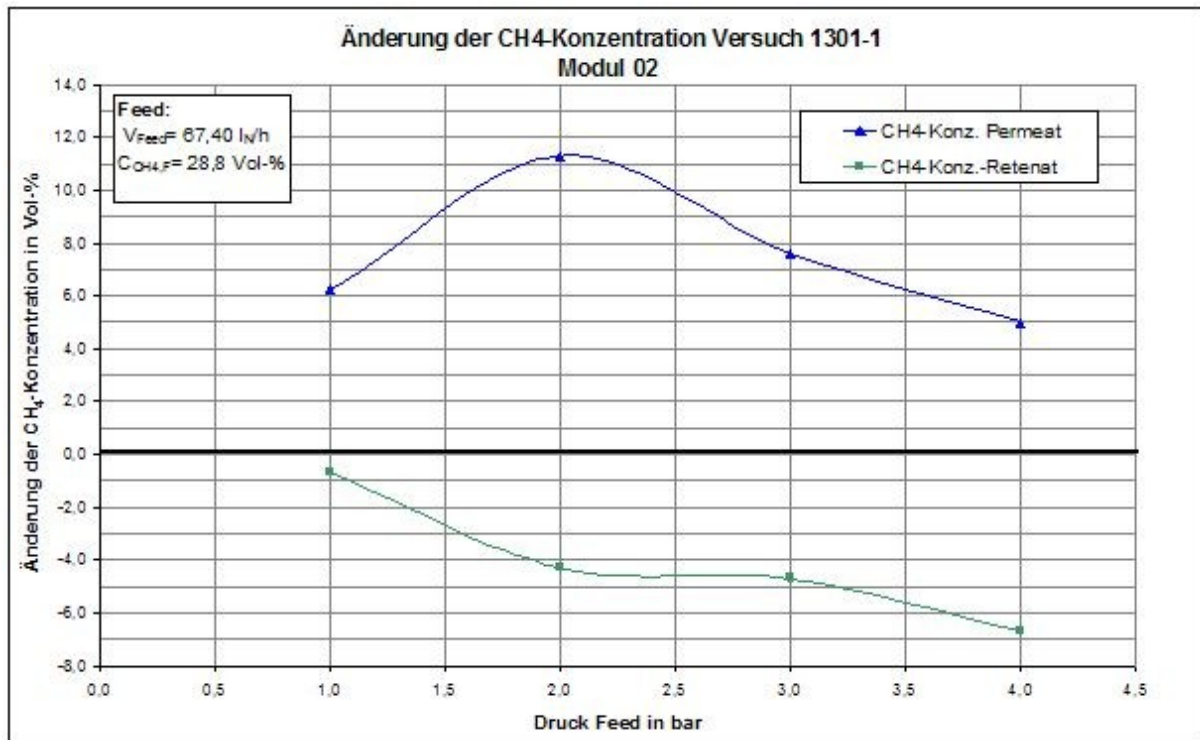


Abbildung 2.27: Änderungen der CH₄-Konzentrationen

In Abbildung 2.27 ist die Differenz zwischen der CH₄-Konzentration im Feed und Permeat (Anreicherung) bzw. Retenat, in Abhängigkeit vom Druck, dargestellt.

Die Entscheidung für die optimale Verfahrenstechnik ist in Abhängigkeit von Druck, Konzentration, Volumenstrom und Membraneometrie zu treffen. Die Wirtschaftlichkeit wird neben anderem maßgeblich von der benötigten Membranfläche beeinflusst.

2.1.2.3.1.1 Bereitstellung und Aufbau des Versuchsfeldes

Zur Durchführung der geplanten Untersuchungen bzw. Feldtests wurden am Standort der Grubengasabsaug- und Verdichteranlage Alsbachsacht die erforderlichen Leitungsstränge zur Versorgung der Versuchsanordnung installiert und vom Maschinenhaus aus zu dem bereitstehenden Versuchscontainer geführt. Die Ausrüstung mehrerer Versuchscontainer musste entsprechend den sicherheitstechnischen Bestimmungen für die Gasgewinnung ausgeführt und abgenommen werden.

Auf Basis der geplanten Versuchsabläufe wurde in Abstimmung mit den verantwortlichen Sicherheitsorganen die verschiedenen Verfahrensvarianten bestimmt und die zu erwartenden Betriebszustände einer Sicherheitsanalyse unterzogen. Außerdem wurden für sämtliche Anlagenteile Betriebsanweisungen, Bedienungsanleitungen und Explosionsschutzdokumente erstellt.

Nach Aufbau der Anlagentechnik und Erstellung aller erforderlicher Dokumentationen erfolgte die sicherheitstechnische Abnahme durch den TÜV und es erging die Genehmigung des Sonderbetriebsplanes durch das Bergamt.

2.1.2.3.1.2 Übergang Labormaßstab auf Technikumsmaßstab

Laboraufbauten für Flach- und Hohlfasermodule

Zur Bestimmung der zu erwartenden Aufkonzentrierung von Methan in realem Grubengas, wurden die Laboranlagen am Alsbachschacht installiert und die weiteren Untersuchungen mit Grubengas durchgeführt. Zur Verwendung kamen Hohlfasermembranmodule (Feed bis zu $3 \text{ m}_N^3/\text{h}$, Membranfläche bis zu 1 m^2), sie wurden mit Grubengas (ca.: 30 % CH_4) beaufschlagt und unter verschiedenen Transmembrandrücken (1-4 bar) getestet. Primär sollten hiermit die mit synthetischem Gasmisch erhaltenen Ergebnisse bestätigt werden. Außerdem sollte die Permeabilität von CO_2 und N_2 unter spezifischen Projektbedingungen für verschiedene, kommerziell erhältliche Membranen untersucht werden. Hiermit sollte der Einfluss einer Copermeation von CO_2 im großtechnischen Maßstab untersucht werden, um potenzielle verfahrenstechnische Auswirkungen abzuschätzen.

Ergebnisse der Laborversuche

Die Versuche im Labormaßstab, mit variierenden Volumenströmen (60 – 180 l_N/h) ergaben durchweg positive Ergebnisse. Es wurden Methanaufkonzentrierungen von bis zu 10 % erreicht, bei einer möglichen Ausbeute von bis zu 80 %.

Es wurde eine ganze Reihe von Membranen getestet. Die Permeabilitäten, sowie die Selektivitäten der Membranen der verschiedenen kommerziellen Hersteller, erwiesen sich als sehr ähnlich. Die Kenndaten der noch in Entwicklung befindlichen Membranen liessen ein großes Potenzial hinsichtlich der Vorabtrennung von CO_2 vermuten.

Die Tests mit Grubengas im Labormaßstab ergaben somit ähnliche Ergebnisse wie mit synthetischen Mischungen und wurden positiv bewertet.

2.1.2.3.2 Technikumsmaßstab

Im weiteren Verlauf des Projekts wurden verschiedene ein- und zweistufige Verfahrensvarianten geprüft und bewertet. Für die aussichtsreichsten wurden verschiedene Membranmodule ausgelegt. Es kamen methanselektive GKSS – GS Taschenmodule zum Einsatz, die am GKSS – Forschungszentrum getestet worden waren. Anschließend wurden diese in einen gesonderten GKSS – Versuchscontainer eingebaut. Darüberhinaus wurde ebenfalls auf Basis der GKSS – GS Taschenmodule eine Vorstufe konzipiert, welche für eine zweistufige Verfahrensvariante geeignet war.

Bei sämtlichen Versuchen wurde besonderes Augenmerk auf die Methanausbeute und die maximal erreichbaren Anreicherungsfaktoren von Methan gelegt. Diese wurden in Abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit des Feedstroms und der nutzbaren transmembranen Druckdifferenzen untersucht.

Weiterhin wurde die Menge des parallel permeierenden Kohlendioxidstroms gemessen und dessen Einfluss auf den Methanstrom durch die Membran bestimmt.

Die nachfolgende Abbildung 2.28 zeigt die Verschaltung der beiden Versuchscontainer und die darauf folgende Abbildung 2.29 die Einbindung in die Grubengasabsauganlage.

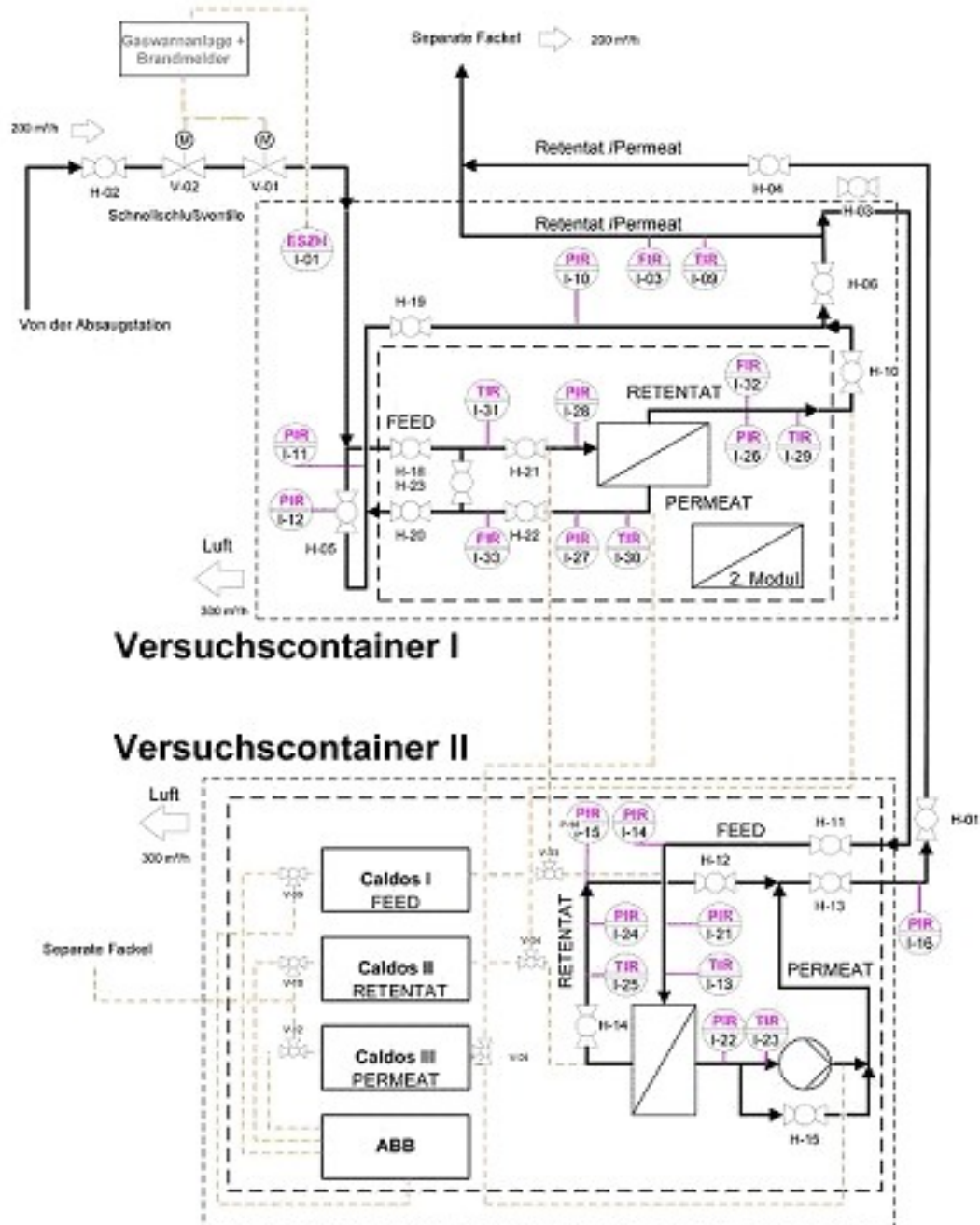


Abbildung 2.28: Prinzipieller Aufbau der Technikumsanlage

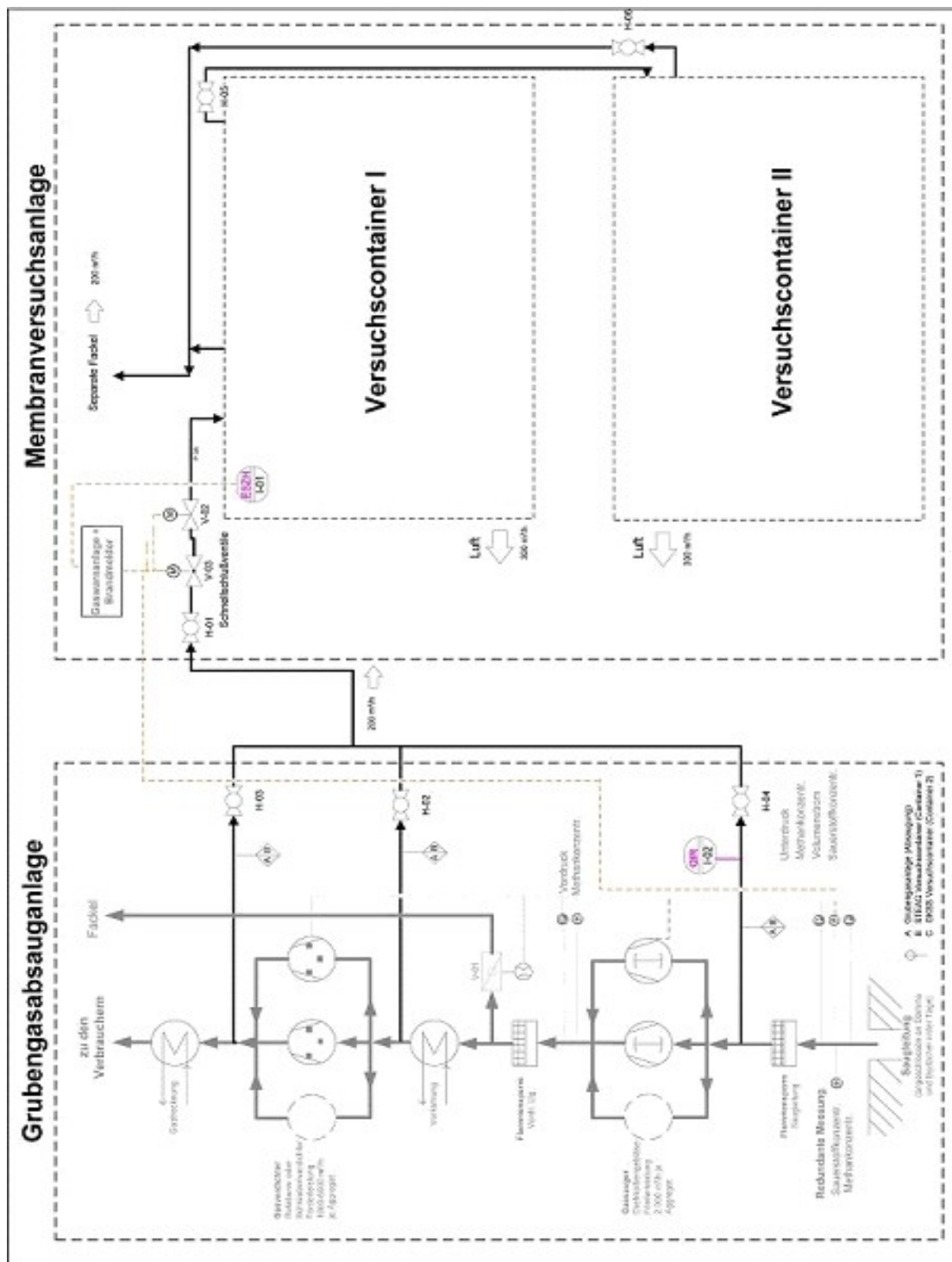


Abbildung 2.29: Implementierung der Anlage in die Gasanlage

Um verschiedene Modul- und Membrantypen zu untersuchen, hatte die GKSS Taschenmodule und Wickelmodule mit verschiedenen Membranen zur Verfügung gestellt. Dies waren im einzelnen:

- Taschenmodule mit PDMS- Membranwerkstoff (Polydimethylsiloxan), 5 m² Membranfläche, Permeabilität: 1,7-1,8 m³/m²hbar (N₂/O₂)

- Taschenmodule mit PDMS/PEI- Membranwerkstoff (Polydimethylsiloxan-Polyetherimid), 10 m² Membranfläche, Permeabilität: 1,1 m³/m²hbar (N₂/O₂) und
- Spiralwickelmodule mit PDMS- Membranwerkstoff (Polydimethylsiloxan), 3,5 m² Membranfläche
- Spiralwickelmodule mit POMS- Membranwerkstoff (Polyocthylmethylsiloxan), 3,25 m² Membranfläche

Die Versuche mit den Spiralwickelmodulen zeigten auf, dass konstruktive Schwachstellen zum Vermischen von verschiedenen Teilströmen (Retentat und Permeat) geführt hatten. Dies bewirkte einen nicht hinnehmbaren Ausbeuteverlust.

Im Folgenden finden somit nur noch die Untersuchungen der beiden Taschenmodule mit verschiedenen Membranwerkstoffen ihren Niederschlag. Für die Untersuchungen wurde die in Abb. 2.28 und Abb. 2.34 gezeigte Vorstufe verwendet.

Somit wurde ein schnell arbeitendes Membranmodul mit geringerer Membranarbeitsfläche, einem Modul mit geringerer Permeabilität aber entscheidend größerer Membranfläche gegenübergestellt.

Für die Versuche wurden der Rohgasvolumenstrom und der transmembrane Druck bei möglichst konstantem Rohgasmethangehalt variiert.

Versuchsreihe: schnelle Membran (PDMS) bei 24,5 Vol.-% CH₄ im Feed

Feedvolumenstrom	28,66	29,40	29,81	19,73	19,87	18,58
Trans-Mem-Druck	993,00	2039,00	3034,00	947,00	2140,00	3237,00
Cpermeat_CH ₄	31,80	32,60	31,30	31,30	30,10	24,90
Ausbeute	25,15	55,90	78,59	35,48	78,23	95,00
CH ₄ -Aufkonz	7,30	8,10	6,80	6,80	5,60	0,40

Feedvolumenstrom	40,75	39,46	39,17	60,05	60,05	61,92
Trans-Mem-Druck	1095,00	1989,00	2982,00	1040,00	1984,00	3026,00
Cpermeat_CH ₄	32,70	33,60	33,20	33,00	34,40	34,70
Ausbeute	21,70	43,49	63,88	14,49	29,97	42,31
CH ₄ -Aufkonz	8,20	9,10	8,70	8,50	9,90	10,20

Tabelle 2.2: Messwerte mit PDMS Taschenmodul bei CH₄ =24,5% und 5 m² Membranfläche

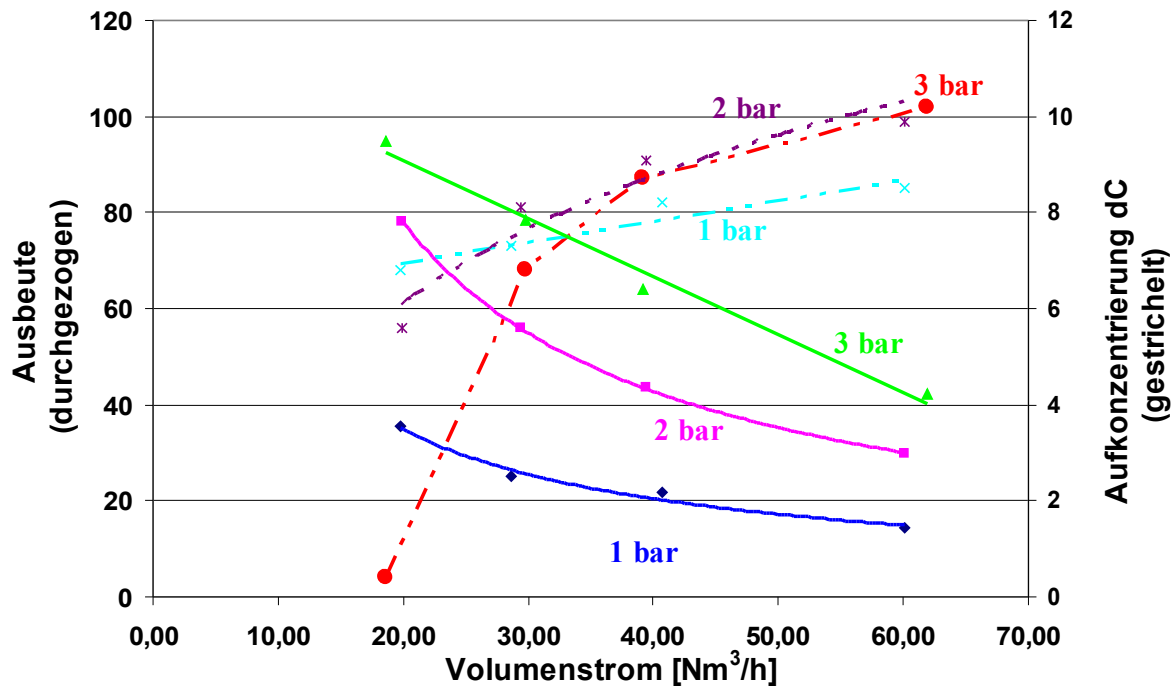


Abbildung 2.30: Ausbeute und Aufkonzentrierung mit PDMS Taschenmodul bei $\text{CH}_4 = 24,5\%$, Membranfläche = 5 m^2

Versuchsreihe: schnelle Membran (PDMS) bei 28 Vol.-% CH_4 im Feed

Feedvolumenstrom	23,00	24,50	27,50	27,36	61,50	37,60	61,50	61,20
Trans-Mem-Druck	1045,00	1837,00	2978,00	4022,00	1235,00	2179,00	3117,00	4060,00
Cpermeat_ CH_4	35,80	36,00	33,80	30,20	37,60	38,30	38,40	38,00
Ausbeute	36,84	62,60	86,35	98,57	16,32	36,80	47,93	63,09
CH_4 -Aufkonz.	7,20	7,60	5,50	2,00	9,40	10,10	10,30	9,90

Feedvolumenstrom	10,66	13,40	17,14	44,50	44,00	43,80	47,23
Trans-Mem-Druck	1005,00	1938,00	2932,00	1139,00	2082,00	3025,00	1040,00
Cpermeat_ CH_4	33,00	29,60	28,10	36,90	37,70	37,20	36,70
Ausbeute	64,85	97,21	97,81	22,62	43,46	62,77	71,26
CH_4 -Aufkonz.	4,80	1,50	0,00	8,80	9,60	9,20	8,60

Tabelle 2.3: Messwerte mit PDMS Taschenmodul bei $\text{CH}_4 = 28,0\%$ und 5 m^2 Membranfläche

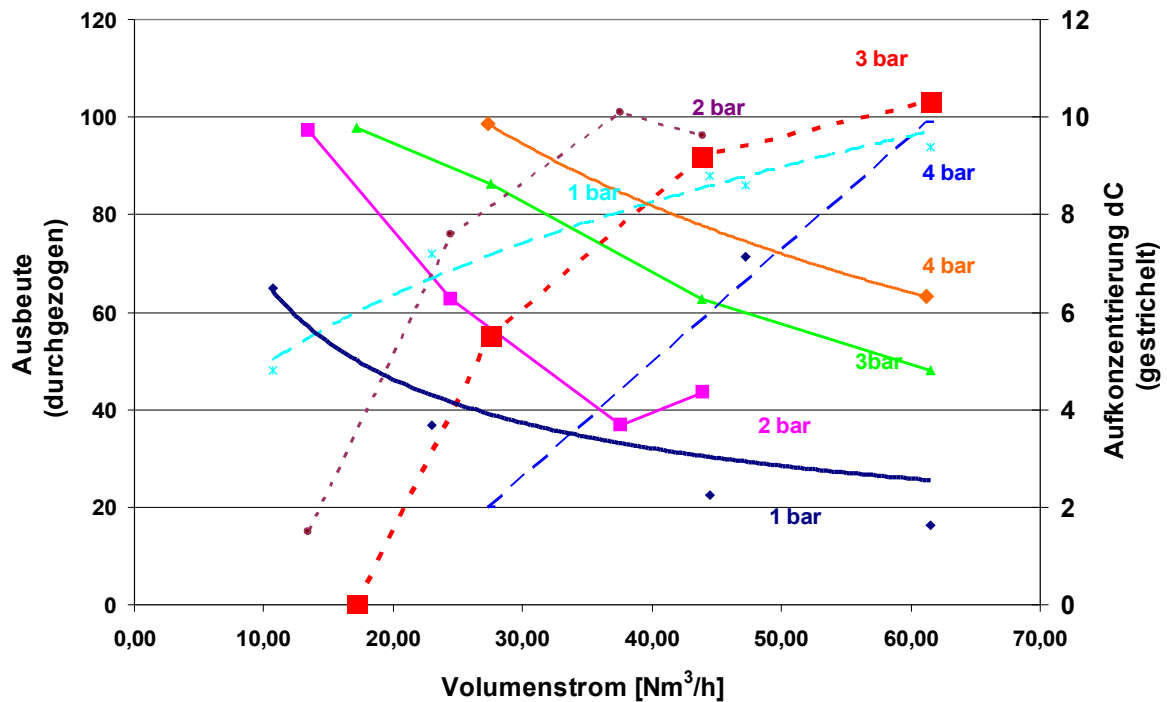


Abbildung 2.31: Ausbeute und Aufkonzentrierung mit PDMS Taschenmodul bei $\text{CH}_4 = 28,0\%$ und Membranfläche = 5 m^2

Versuchsreihe: langsame Membran (PDMS/PEI) bei 24,5 Vol.-% CH_4 im Feed

Feedvolumenstrom	35,28	34,70	34,70	23,30	20,60	21,17
Trans-Mem-Druck	1043,00	2037,00	3130,00	3034,00	1096,00	1940,00
Cpermeat CH_4	31,60	32,20	30,70	26,80	30,90	29,80
Ausbeute	24,52	55,88	82,73	96,67	44,14	81,26
CH_4 -Aufkonz.	7,60	8,20	6,80	2,70	6,80	5,70

Feedvolumenstrom	40,60	39,60	37,60	69,50	68,90
Trans-Mem-Druck	1037,00	1985,00	2880,00	1182,00	2029,00
Cpermeat CH_4	32,10	33,00	32,10	33,20	34,20
Ausbeute	23,07	48,40	73,25	19,58	31,93
CH_4 -Aufkonz.	7,90	8,80	7,90	8,90	9,90

Tabelle 2.4: Messwerte mit PDMS/PEI Taschenmodul bei $\text{CH}_4 = 24,5\%$ und 10 m^2 Membranfläche

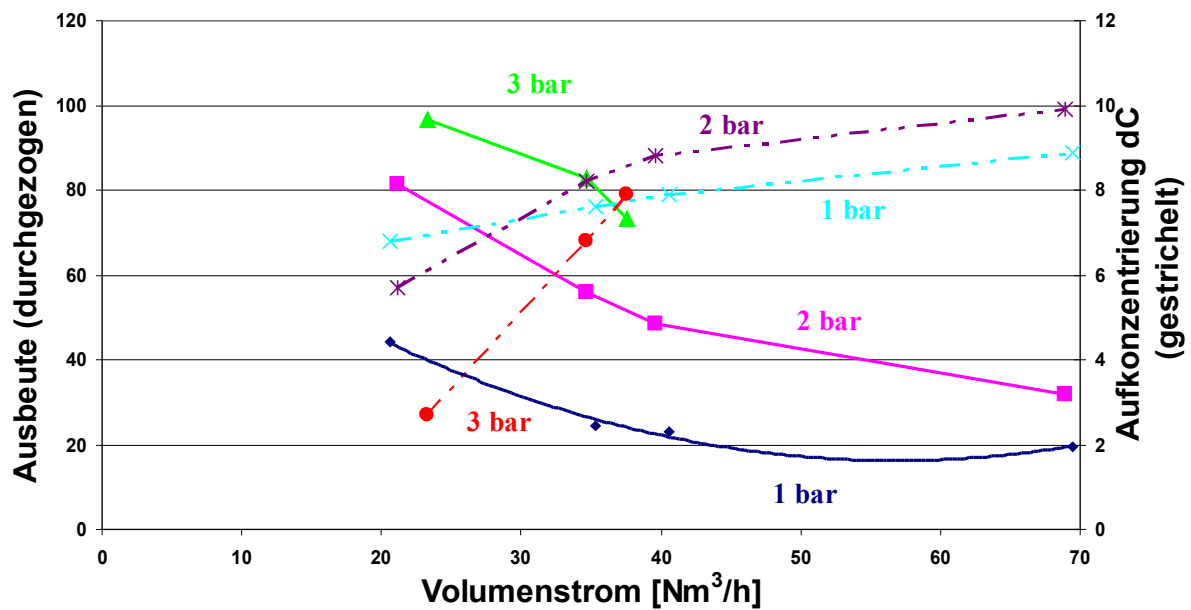


Abbildung 2.32: Ausbeute und Aufkonzentrierung mit PDMS/PEI Taschenmodul bei $\text{CH}_4 = 24,5\%$ und Membranfläche = 10 m^2

Versuchsreihe: langsame Membran (PDMS/PEI) bei 28 Vol.-% CH_4 im Feed

Feedvolumenstrom	20,50	21,20	23,33	23,00	61,06	60,00
Trans-Mem-Druck	1040,00	2036,00	2927,00	3923,00	958,00	2077,00
Cpermeat CH_4	33,70	32,20	30,00	27,00	35,70	36,90
Ausbeute	43,64	84,51	95,43	97,20	15,88	41,90
CH_4 -Aufkonz	6,90	5,40	3,10	0,10	8,70	9,90

Feedvolumenstrom	60,60	45,22	48,80	44,40	40,75
Trans-Mem-Druck	2916,00	3666,00	2969,00	2177,00	1034,00
Cpermeat CH_4	36,90	34,40	36,00	36,20	35,10
Ausbeute	53,50	79,37	65,84	53,67	26,59
CH_4 -Aufkonz	9,90	7,40	9,00	9,20	8,00

Tabelle 2.5: Messwerte mit PDMS/PEI Taschenmodul bei $\text{CH}_4 = 28,0\%$ und 10 m^2 Membranfläche

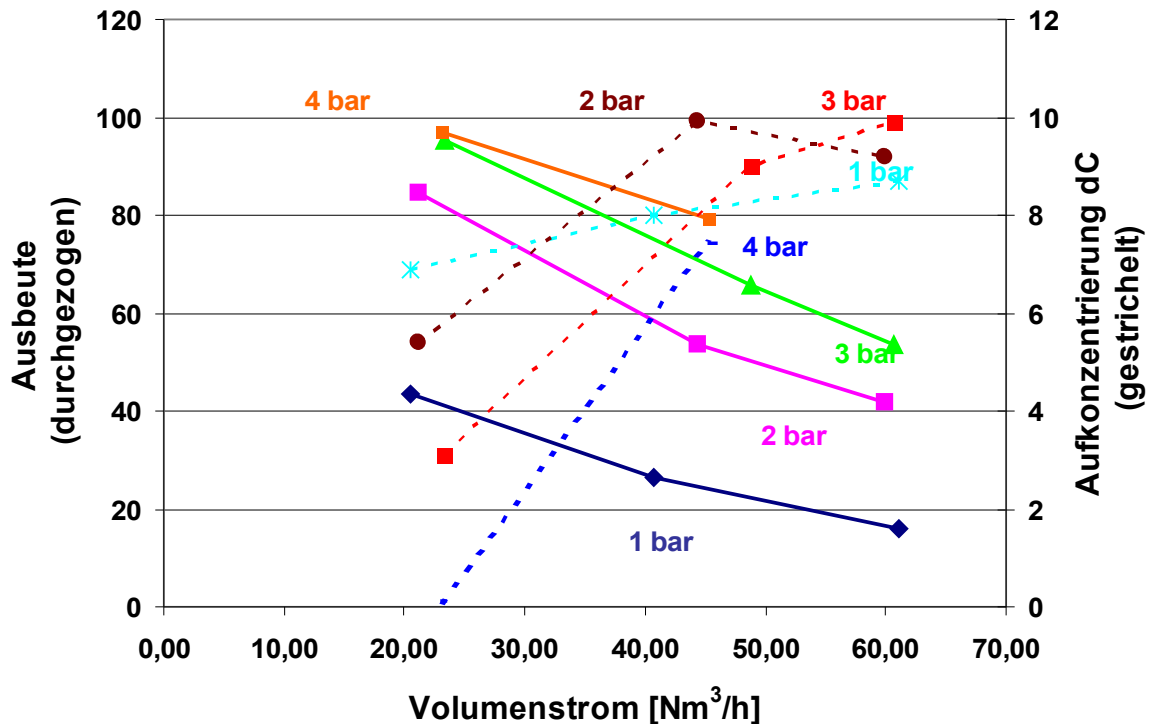


Abbildung 2.33: Ausbeute und Aufkonzentrierung mit PDMS/PEI Taschenmodul bei $\text{CH}_4 = 28,0\%$ und Membranfläche = 10 m^2

Prinzipiell lässt sich festhalten, dass die Ausbeute sowie die Methananreicherung dC mit steigendem Druckgefälle (transmembraner Druck) zunimmt. Gleichzeitig werden bei steigenden Volumenströmen niedrigere Ausbeuten verzeichnet.

Die Methanaufkonzentrierung weist ein gegensätzliches Verhalten auf. Mit zunehmenden Feedvolumenströmen ist eine höhere Anreicherung festzustellen, da die Triebkraft für die Permeation mit höherem Volumenstrom zunimmt.

Die Ergebnisse zeigen keine grundsätzlichen Unterschiede der Module auf. Aus diesem Grund erfolgte für die Demonstrationsanlage eine Auswahl der Module nach Kosten.

Bei annähernd gleichem Verhalten für Aufkonzentrierung und Ausbeute transportierte der schnelle Membrantyp eine fast doppelt so hohe Stoffmenge pro Zeit. Die gemessene Permeanz für CH_4 unter den gegebenen und untersuchten Bedingungen (p, T) liegt bei diesen Membranen im Mittel bei $2,506 \text{ Nm}^3/(\text{m}^2\text{hbar})$ bei einer CH_4/N_2 Selektivität von 2,81.

Die gemessene Selektivität besitzt bei den PEI/PDMS Membranen im Bezug auf CH_4/N_2 einen Wert von 2,81.

Betrieb mit Vorstufe



Abbildung 2.34: Vorstufe

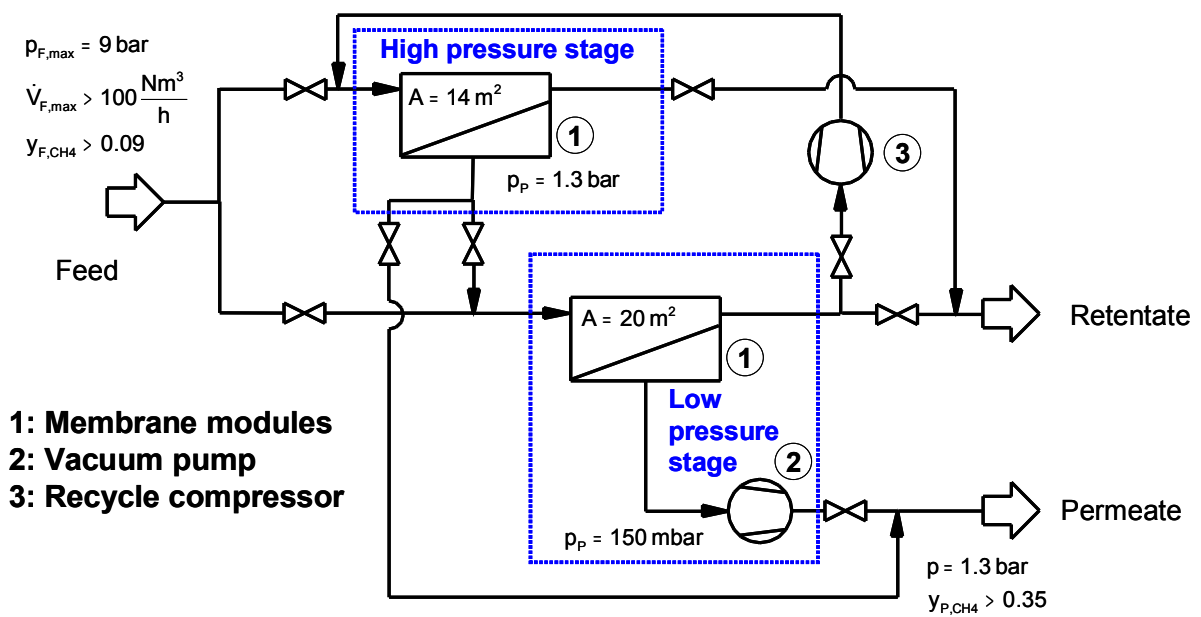


Abbildung 2.35: Verschaltung

Nach den Versuchen zur Auswahl der Membrantypen wurde die Vorstufe mit Taschenmodulen in Betrieb genommen. Es wurden Versuche mit der Vorstufe bei förder- und abnahmebedingten Eingangsdrücken von bis zu 5 bar (transmembrane Drücke bis zu 4,5 bar), sowie die Kombination von Vorstufe und atmosphärischer Stufe (GKSS Container) durchgeführt.



Abbildung 2.36: Niederdruckstufe

Durchführung

Es wurden weiterhin Messreihen im Niederdruckbereich (Transmembrandruck ~ 1 bar) unter Einsatz von Taschenmodulen durchgeführt. Unter Nutzung der vor allem interessanten Konzentrationsbereiche von 25-27% sowie von 28-30% Methangehalt (barometer- und förderabhängig) auf der Rohgasseite im realen Grubengasbetrieb, wurden die geplanten Funktionsbereiche des Verfahrens (a. Förderung trotz Unterschreitung CH_{4min} , b) Aufkonzentrierung auf CH_{4max}) ausführlich untersucht.

Ergebnisse

Beim Betrieb des Membranverfahrens (unter Verwendung von Taschenmodulen, POMS) im Konzentrationsbereich unterhalb der derzeit bergrechtlich autorisierten Fördergrenzenkonzentrationen sind im reinen Vakuumbetrieb Methan-Aufkonzentrierungen von 4-7 %, mit Ausbeuten von 70 bis über 90 % erreichbar. Bei Betrieb des Verfahrens im zweiten Anwendungsbereich (Förderung und Verdichtung des Grubengases möglich, Verwendung aber nur eingeschränkt, wenn $CH_4 < 32\%$), so sind Aufkonzentrierungen von 8 – 12% möglich, bei realisierbaren Ausbeuten von ebenfalls über 80%. Die Co-Permeation von CO_2 wird durch hohe Strömungsgeschwindigkeiten auf der Rohgasseite der Membran begünstigt.

Fazit

Die Taschenmodule mit POMS- Membranen reichern das Grubengas im Permeat bis zu 12 Vol.-% an. Im Folgenden ist ein erster Vergleich mit PDMS- Membranen angedacht (siehe Überdruck).

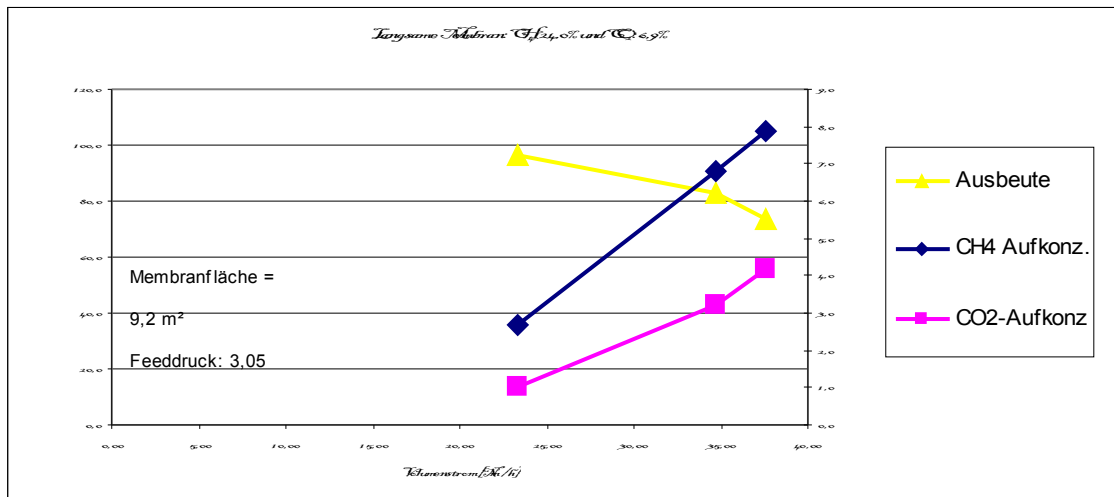


Abbildung 2.37: Langsame Membran

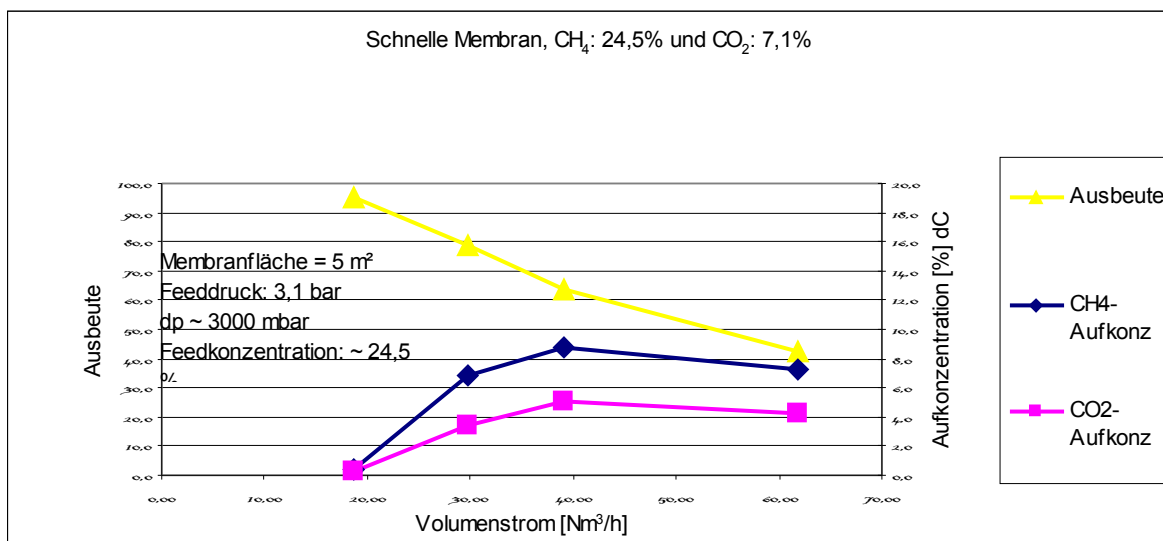


Abbildung 2.38: Schnelle Membran

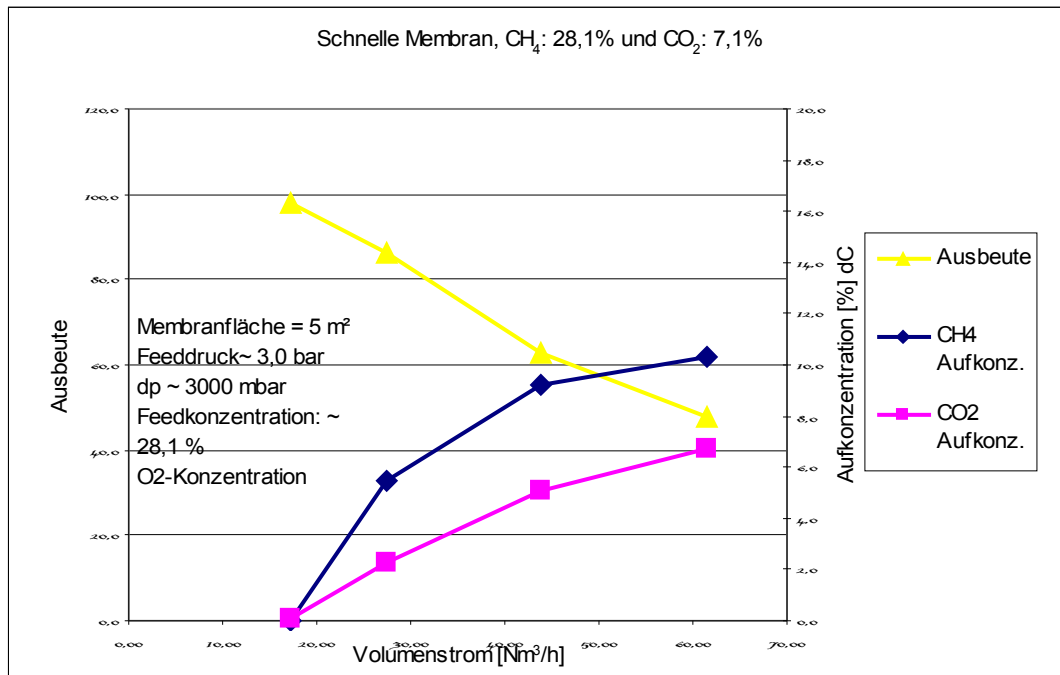


Abbildung 2.39: Schnelle Membran

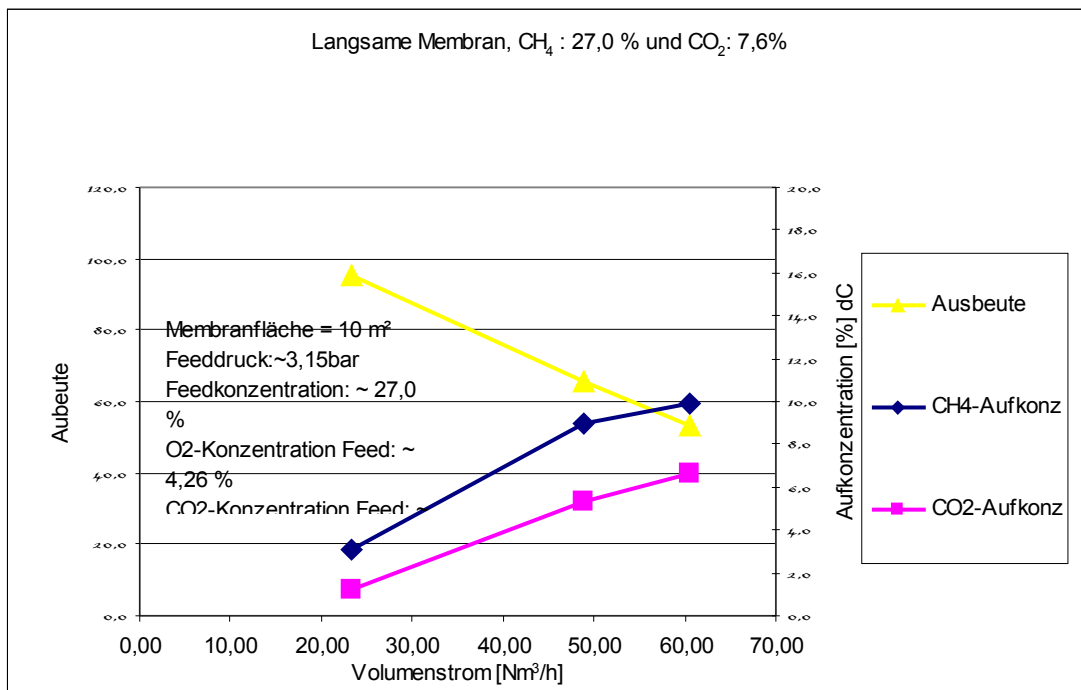


Abbildung 2.40: Schnelle Membran

2.1.2.3.3 Demonstrationsanlage

Es ergaben sich unterschiedliche Szenarien hinsichtlich der Zielsetzung für den Einsatz des Membrantrennprozesses. Im Hinblick auf eine erweiterte Nutzung von Grubengasen mit geringer Methankonzentration wurden drei verschiedene Prozesskonzepte für den Einsatz einer membranbasierten Aufkonzentrierungsstufe ausgearbeitet.

Prozesskonzept 1 - Anhebung des Methananteils im Verdichtereintritt

Ausgehend von dem Fall einer Gaszusammensetzung, in dem eine direkte Verdichtung des Grubengases zunächst nicht zulässig ist (Methan 22 – 25 vol-%, Sauerstoff > 6 vol-%), kann der Einsatz eines Membrantrennprozesses die Phasen der Förderung und entsprechenden Nutzung des Grubengases erweitern. Abb. 2.41 zeigt ein entsprechendes Prozesskonzept. Wird ein Teilstrom des verdichteten Gases über eine Membranstufe geführt, lässt sich über die Rückführung des angereicherten Permeats eine Anhebung der Methankonzentration am Verdichtereintritt erzielen. Damit lässt sich bei entsprechender verfügbarer Verdichterkapazität die Förderung und Nutzung zumindest eines Teils des ursprünglichen anfallenden Grubengases mit kritischer Konzentration ermöglichen. Mit diesem Konzept lassen sich für den in der Abbildung 2.41 angegebenen Fall über 80 % des im ursprünglichen Grubengas mit einer Konzentration von 22 vol-% enthaltenen Methans gewinnen.

Prozesskonzept 2 - Anhebung des Methananteils im Produktgas, einstufiger Prozess

In diesem zweiten Prozesskonzept soll die Membranstufe zur moderaten Anhebung der Methankonzentration im Produktgas zur Verwendung als Brenngas für einen Gasmotor oder eine Brennstoffzelle eingesetzt werden. Ziel ist die Anhebung des Methananteils auf > 32 vol%. Für diesen Anwendungsfall wird eine Prozessschaltung gemäß Abb. 2.42 vorgeschlagen. Ein Teilstrom des bei nahezu atmosphärischem Druck vorliegenden Grubengases wird verdichtet und durch die Membranstufe konditioniert. Das angereicherte Permeat wird dann dem Grubengas zugemischt. Für eine gegebenen Verdichter-Saugleistung und konstanter angestrebter Reinheit ergibt sich bei einer solchen Verschaltung die tatsächliche Anlagenkapazität und Produktgasleistung dann in Abhängigkeit von der Eintrittskonzentration des Grubengases. Für den in der Abbildung 2.42 angegebenen Fall mit einer Eintrittskonzentration von 26,5 vol-% resultiert die erzielbare Ausbeute an Methan bei ca. 80 %.

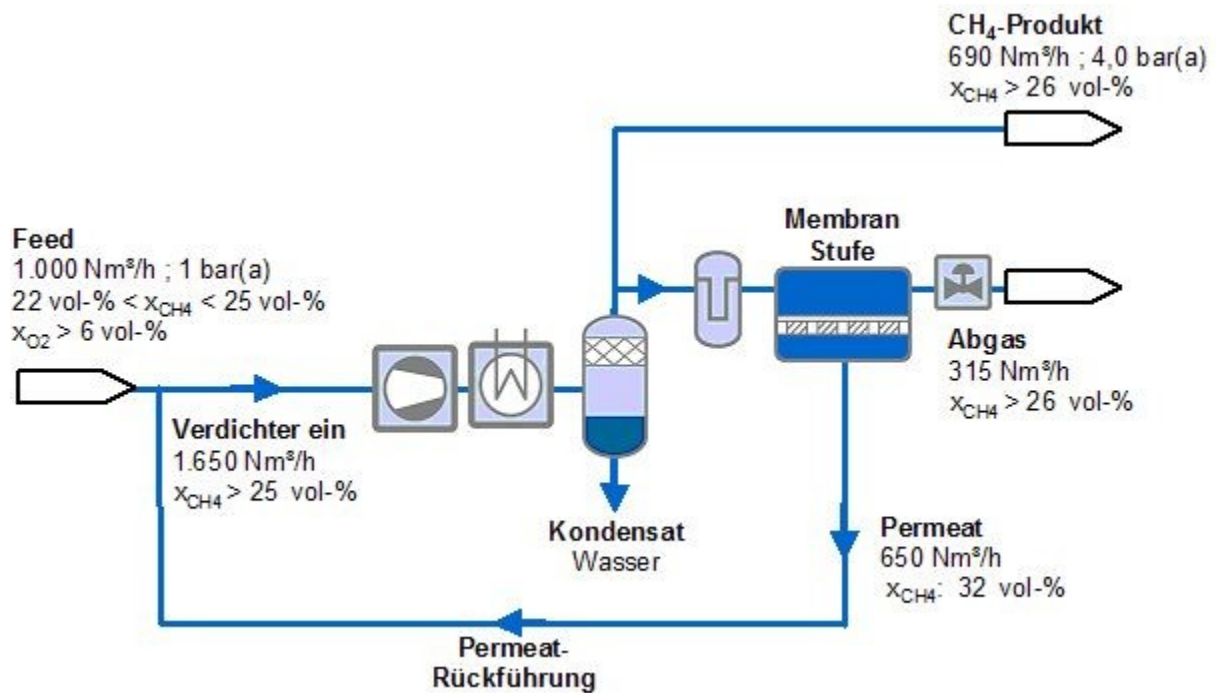


Abbildung 2.41: Prozesskonzept 1, Anhebung des Methananteils im Verdichtereintritt

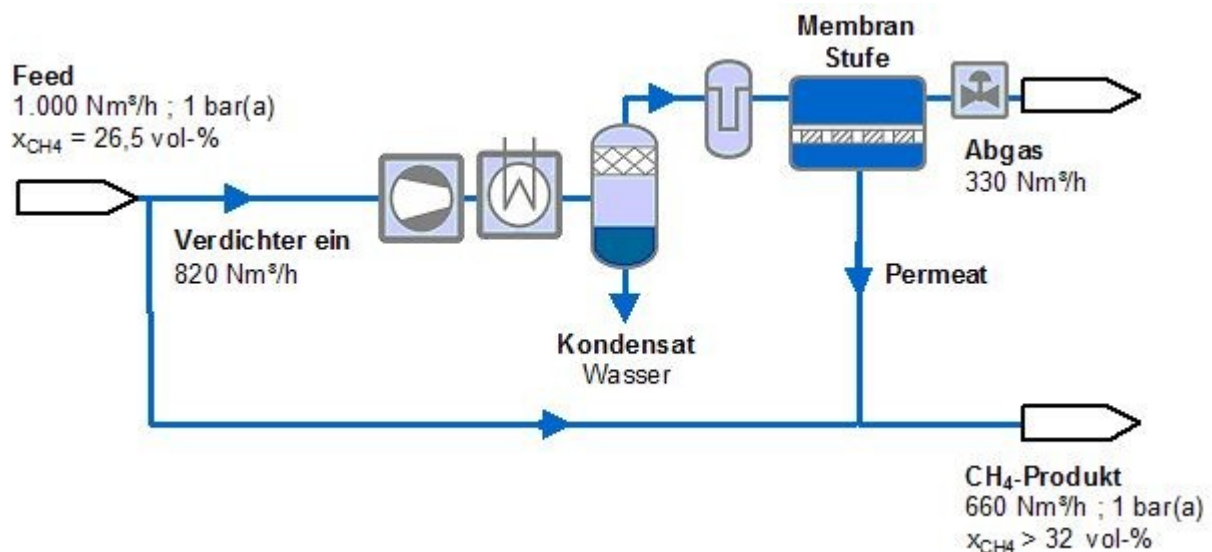


Abbildung 2.42: Prozesskonzept 2, Anhebung des Methananteils im Produktgas, einstufiger Prozess

Prozesskonzept 3 - Anhebung des Methananteils im Produktgas, zweistufiger Prozess

Sind die Anforderungen an die Konzentrationserhöhung des Methans im Produktgas und die erzielbare Methanausbeute höher, ist dieses mit einem einstufigen Verfahren nicht mehr realisierbar. In einem solchen Fall ist ein zweistufiges Prozesskonzept gemäß Abb. 2.43 erforderlich. Das Permeat der ersten Stufe bildet das gewünschte angereicherte Produktgas. Das Permeat der zweiten Stufe wird saugseitig vor den

Verdichter zurückgeführt und dem Eintrittsgas zugemischt. Für den gezeigten Beispielfall lässt sich mit diesem Konzept bei einer Eintrittskonzentration von 28 vol-% im Grubengas und einer geforderten Produktreinheit von > 35 vol-%, d. h. einer Anreicherung um 7 vol-%, eine Ausbeute von > 85 % Methan erzielen. Dieses Konzept bildet die Grundlage für die spätere Entwicklung optimierter Anlagenkonzepte.

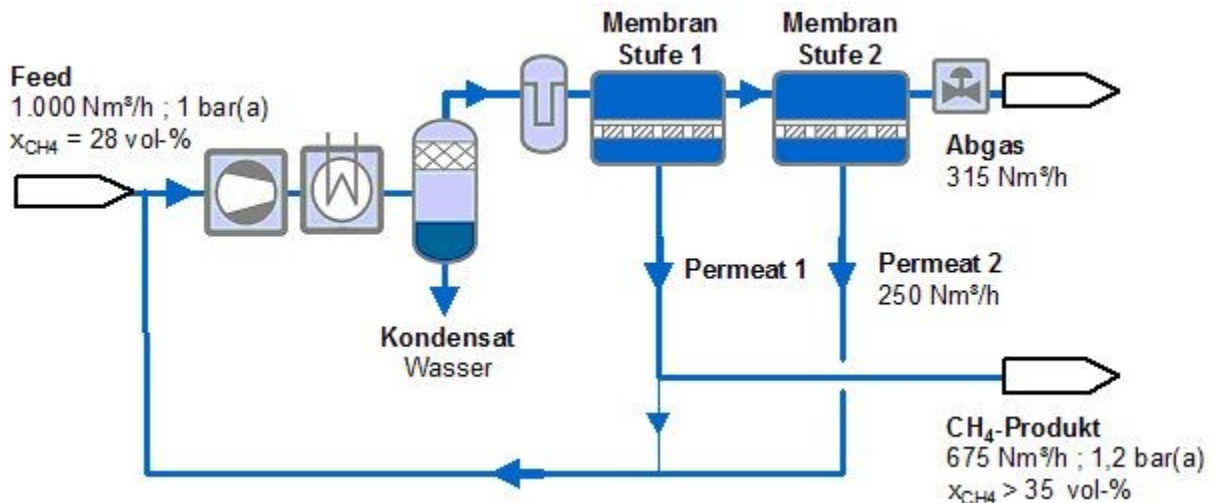


Abbildung 2.43: Prozesskonzept 3, Anhebung des Methananteils im Produktgas, zweistufiger Prozess

2.1.2.3.3.1 Entwicklung, Konzeptionierung der Membrantrennstufe für die Demonstrationsanlage

Um die für die möglichen Anwendungsfälle im konkreten Einsatz im Gaswirtschaftsbetrieb am vorgesehenen Standort anfallende Grubengasmenge direkt und möglichst vollständig zu behandeln, ist bereits eine relativ große Membranfläche bereitzustellen.

Zum Zeitpunkt der erforderlichen Entscheidung hinsichtlich des Konzeptes der Demonstrationsanlage lagen nun umfangreiche Ergebnisse und Erfahrungen zum Einsatz von Taschenmodulen aus den ersten Feldtests vor. Außerdem bestand für ein die entwickelten Anlagenkonzepte auf der Basis von Taschenmodulen die Möglichkeit, unter Verwendung von verfügbaren Anlagen- und Ausrüstungsteilen, eine Modulstufe für eine große Anzahl von Membranmodulen bereitzustellen.

Basierend auf den Ergebnissen und den Betriebserfahrungen wurde ein abschließendes Prozesskonzept für die Einbindung der Test-/Demonstrationsanlage in den Gaswirtschaftsbetrieb ausgearbeitet. Ziel war die Bereitstellung eines möglichst flexiblen Anlagenkonzeptes, um den Einsatz der Membrantechnik im Feld für einen weiten Parameterbereich untersuchen zu können. Die Testanlage bestand daher aus 2 unabhängigen Modulstufen mit jeweils 5 Modul-Installationsplätzen. In der vorgesehenen Anordnung konnten die Modulstufen einzeln, parallel oder in

Reihenschaltung betrieben werden. Diese Anordnung ermöglichte den Einsatz für alle drei näher betrachteten Prozesskonzepte.

Nach den erfolgreichen Technikumsversuchen erfolgte der Aufbau der Demonstrationsanlage. Die für eine $1000 \text{ m}_N^3/\text{h}$ ausgelegte Demonstrationsanlage wurde so konzipiert und geplant, dass sie für die Unterbringung im vorhandenen Versuchscontainer geeignet war. Ein besonders wichtiger Aspekt stellt die Einbindung der Demonstrationsanlage in bereits vorhandene Anlagentechnik dar. Somit konnte die Anlage ohne aufwändige Änderungen in das bestehende Mess-, Schaltungssystem integriert werden. Neben den vor Ort stattfindenden Ergänzungen in der Rohrleitungsführung, wurden Sicherheitsstrategien entwickelt, welche in die Großanlagen bzgl. des stetigen Betriebsablaufs der Grubengasabsaugung integriert wurden.



Abbildung 2.44: Grubengasanlage Alsbach



Abbildung 2.45: Membrananlage – Demonstrationsanlage

Aufgrund der komplexen Darstellung des RI- Fließbildes wird ein vereinfachtes Grundfließbild der Anlage in der Abbildung 2.46 dargestellt.

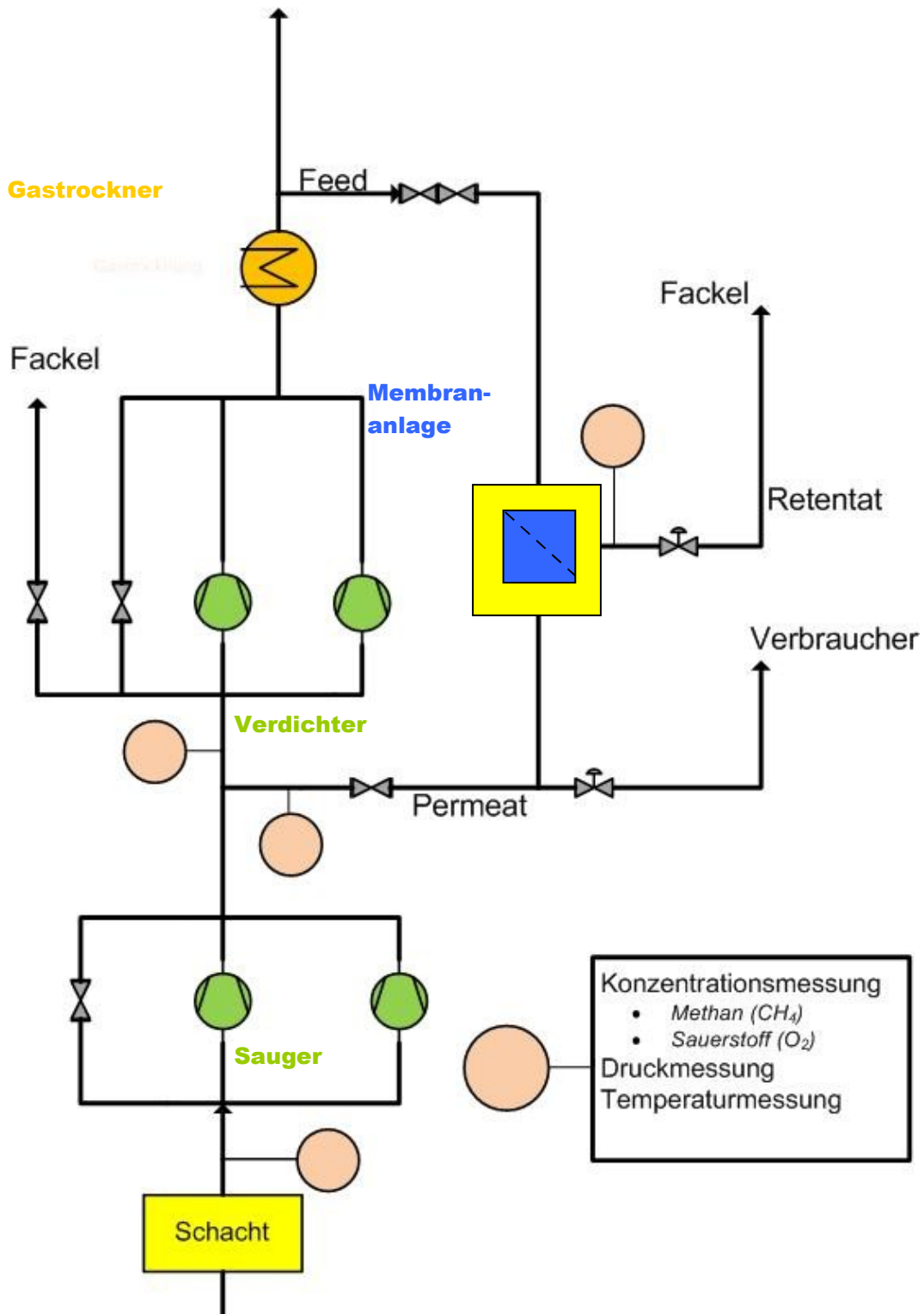


Abbildung 2.46: Vereinfachtes Schema der Anlage Alsbachschacht [16]

Die Methan- (CH_4) und Sauerstoffüberwachung (O_2) direkt am Schacht sind zwingend erforderlich für die Überwachung der Abschalt-Kriterien der Gasförderung. Weitere Messstellen für den Aufbereitungsprozess sind der Abbildung 2.28 zu entnehmen.

Die Grubengasabzweigung für die Demonstrationsanlage erfolgt auf der Druckseite des Verdichters nach der Gastrocknung.

Mit der Demonstrationsanlage lassen sich drei verschiedene Verfahrensweisen realisieren:

Betrieb der ersten Membranstufe (nur eine Membranstufe im Einsatz)

Paralleler Betrieb der ersten und zweiten Membranstufe

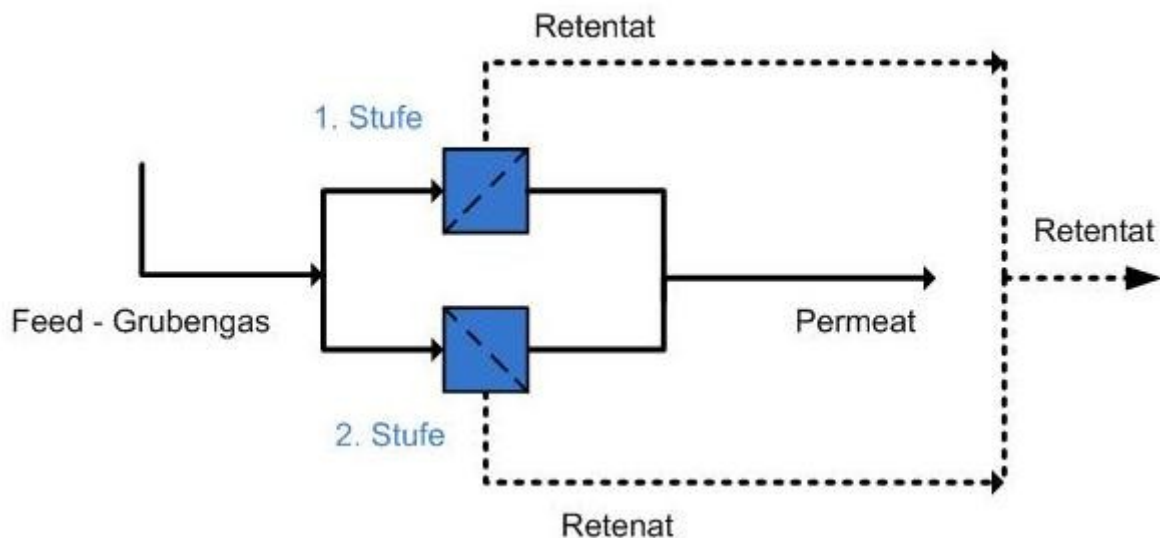


Abbildung 2.47: Paralleler Betrieb

Serieller Betrieb der ersten und zweiten Membranstufe, dabei erfolgt eine Behandlung des in der ersten Stufe entstandenen Retentats.

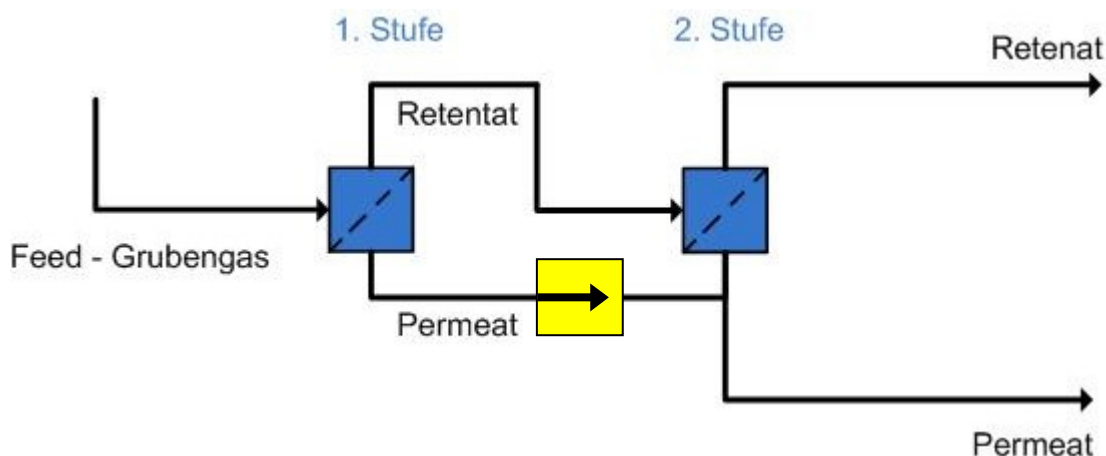


Abbildung 2.48: Serieller Betrieb

Zusätzlich bestand die Möglichkeit, ein Wickelmodul in die Anlage zu installieren. Der Grubengasstrom tritt über einen Gasfilter, zur Abscheidung von Partikeln und Aerosolen $> 1\mu\text{m}$, in die Demonstrationsanlage ein.

Anschließend erfolgt die Durchströmung der ersten Druckstufe mit vier parallel angeordneten Taschenmodulen und einer Membranfläche von ca. 50 m^2 .

Über Kugelhähne konnte die zweite Membranstufe mit drei parallel angeordneten Taschenmodule und einer Fläche von ca. 60 m² zugeschaltet werden. Der Retentatstrom wurde über die Fackel abgeleitet. Der Permeatstrom konnte ebenfalls über die Fackel abgeleitet werden; der Regelfall war jedoch die Rückspeisung vor die Verdichter in das Grubengasnetz.

Nach der Inbetriebnahme der Demonstrationsanlage wurden verschiedene Betriebszustände getestet. Anschließend ging die Anlage in den Dauerbetrieb. Probleme bereiteten die Durchflussmessungen. Fehlersuche und Beseitigung führten zu unplanmäßigen Stillständen der Demonstrationsanlage.

Die Demonstrationsanlage befand sich üblicherweise im Parallelbetrieb und wurde mit Feedvolumenströmen von 500 bis maximal 1000 Nm³/h betrieben.

Mit Hilfe des Retentatventils, welches über die SPS-Steuerung geregelt wurde, erfolgte die gewünschte Einstellung der Permeat- und Retentatströme. Der Eintrittsdruck des Grubengases in die Demonstrationsanlage betrug in dieser ersten Versuchsreihe 4 bar.

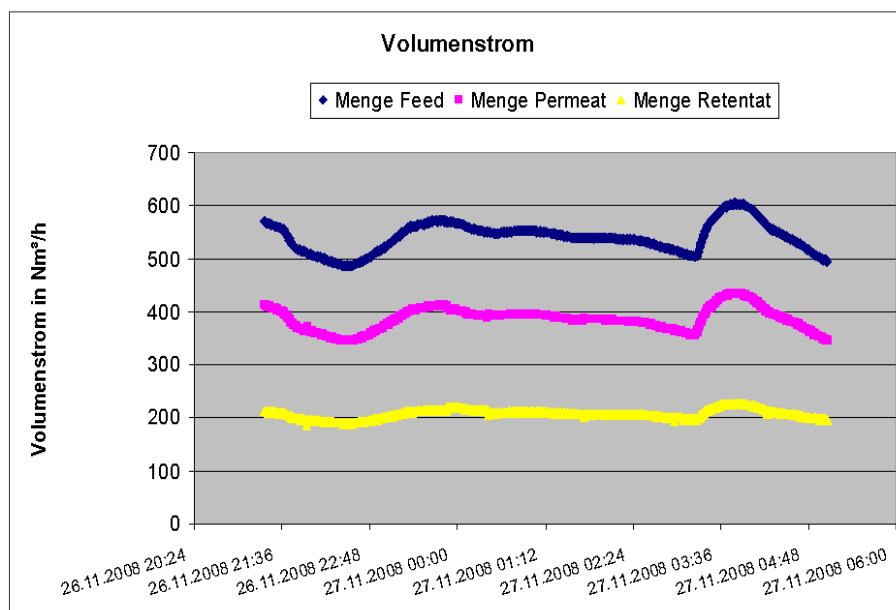


Abbildung 2.49: gemessene Volumenströme

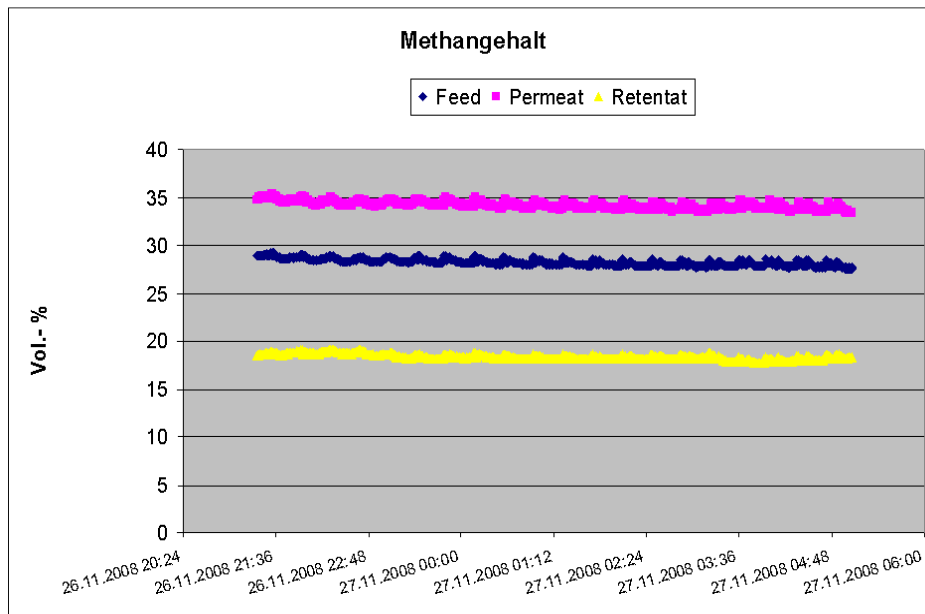


Abbildung 2.50: gemessene Methangehalte

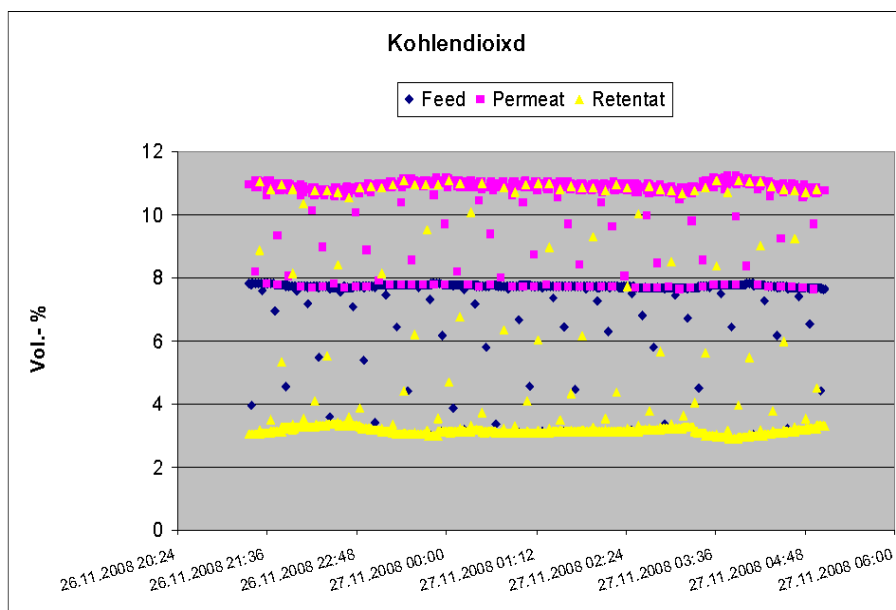
Abbildung 2.51: gemessene CO₂- Gehalte

Tabelle 2.6 zeigt die CH₄-Konzentrationen nach der Rückvermischung des Permeatstroms mit dem aus dem Schacht abgesaugten Grubengasstrom.

Schachtabsaugung				
CH₄ [Vol.-%]	23,3	23,3	23,3	23
O₂ [Vol.-%]	4	4	4	4
Feedvolumenstrom	1000	1000	1000	1000
CH₄ [Vol.-%]	23,9	23,9	25,4	28,3
O₂ [Vol.-%]				
Permeatvolumenstrom	/	/	/	/

CH₄ [Vol.-%]	24,5	24,9	28,3	31,2
O₂ [Vol.-%]	5,1	5	5,1	5,3
Retentatvolumenstrom	/	/	/	/
CH₄ [Vol.-%]	/	10,8	14,5	20,5
O₂ [Vol.-%]				

Tabelle 2.6: Ergebnisse Konzentrationsmessungen bei niedrigen Methangehalten im Grubengas (Volumenstrommessung fehlerhaft)

In weiteren Messreihen fand eine Reduzierung des Feedvolumenstroms statt. Die Eingangsdrücke betragen zwischen 1,5 und 2,6 bar. Somit liess sich eine erste Aussage über die CH₄-Anreicherung bei schwächeren Drücken und kleineren Volumenströmen feststellen.

Schachtabsaugung				
CH₄ [Vol.-%]	23,3	23,3	23,3	23,3
O₂ [Vol.-%]	4	4	4	4
Feedvolumenstrom	700	700	700	700
CH₄ [Vol.-%]	23,6	23,4	23,8	23,9
O₂ [Vol.-%]				
Druck	1,5 bar	2 bar	2,5 bar	2,6 bar
Permeatvolumenstrom	/	/	/	/
CH₄ [Vol.-%]	24,4	25,1	26,5	27,4
O₂ [Vol.-%]	4,7	4,85	5	5,1
Retentatvolumenstrom	/	/	/	/
CH₄ [Vol.-%]	/	12,7	16	18,7
O₂ [Vol.-%]				
Ventilöffnung				
Retentat	0%	21%	25%	30%

Tabelle 2.7: Messergebnisse der zweiten Messung

Dauerbetrieb

Im Anschluss an die ersten Performancetests wurde soweit möglich ein Dauerbetrieb gefahren. Etwa 1800 Betriebsstunden davon wurden messtechnisch erfasst. Für den Dauerbetrieb wurden folgende vom Volumenstrom unabhängige Kennzahlen definiert:

Anreicherungsfaktor E_i :

$$E_i = \frac{\varphi_{\text{Komponente } i, \text{ Permeat}} [\text{Vol.} - \%]}{\varphi_{\text{Komponente } j, \text{ Feed}} [\text{Vol.} - \%]} \quad (2.5)$$

Rückhaltekoeffizient R_i :

$$R_i = \frac{\varphi_{\text{Komponente } i, \text{ Retentat}} [\text{Vol.} - \%]}{\varphi_{\text{Komponente } i, \text{ Feed}} [\text{Vol.} - \%]} \quad (2.6)$$

In den nachfolgenden Diagrammen werden Zusammensetzungen und Kennzahlen für den Zeitraum zwischen Oktober 2008 und Mai 2009 für den Betrieb der Demonstrationsanlage am Alsbachschaft dargestellt.

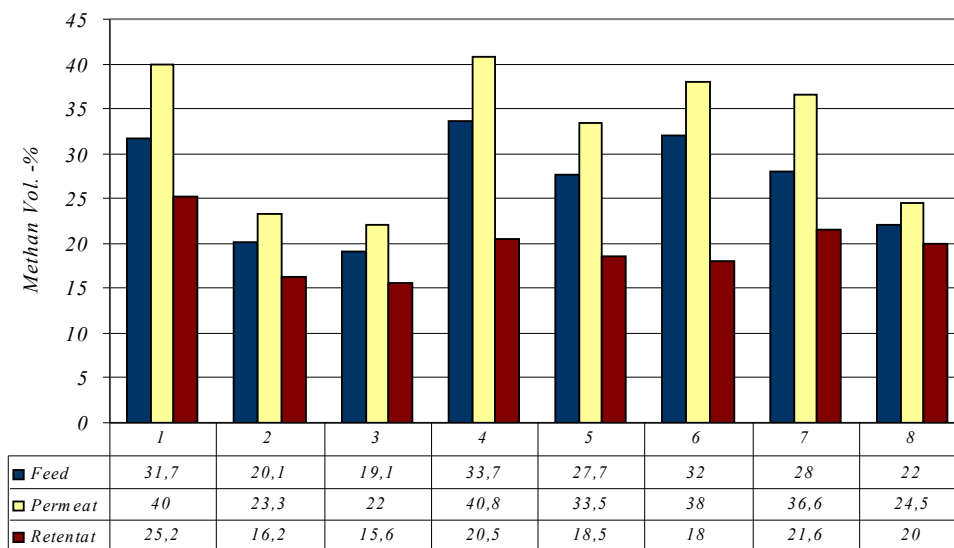


Abbildung 2.52: Gaszusammensetzung verschiedener Gasströme der Membrananlage

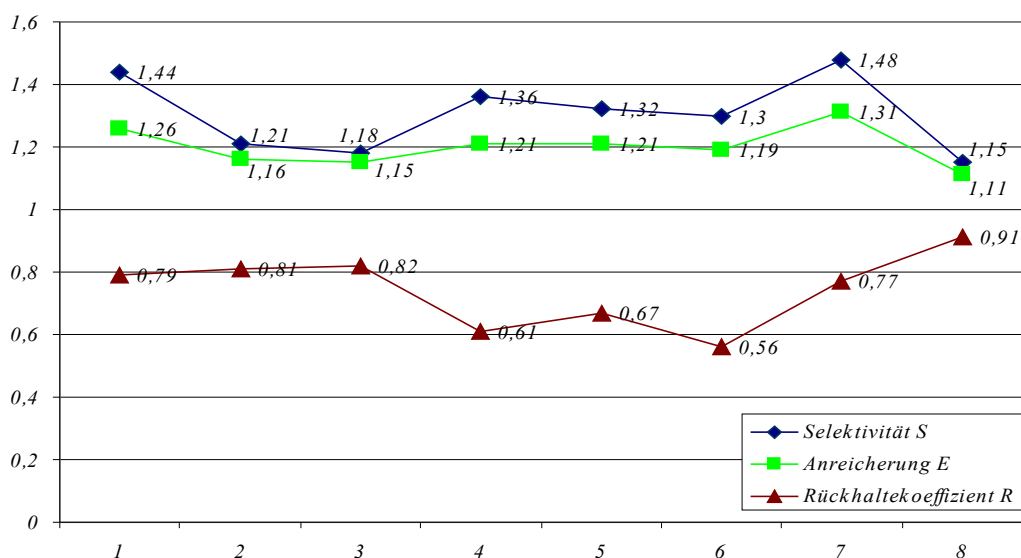


Abbildung 2.53: Vergleiche Kennwerte Membrananlage

Die Zusammensetzungen der einzelnen Gasströme wie auch die bestimmten Kennzahlen zeigen, dass das Trennvermögen der einzelnen Membranmodule über den gesamten Verlauf des Dauerbetriebs erhalten blieb.

Andere Betrachtungen, mit Bezug auf den Volumenstrom, zeigten jedoch, dass der Stofftransport innerhalb des Betriebszeitraums kontinuierlich abnahm. Es wurde ein Rückgang von ca. 90 % des ursprünglichen Transportvermögens festgestellt.

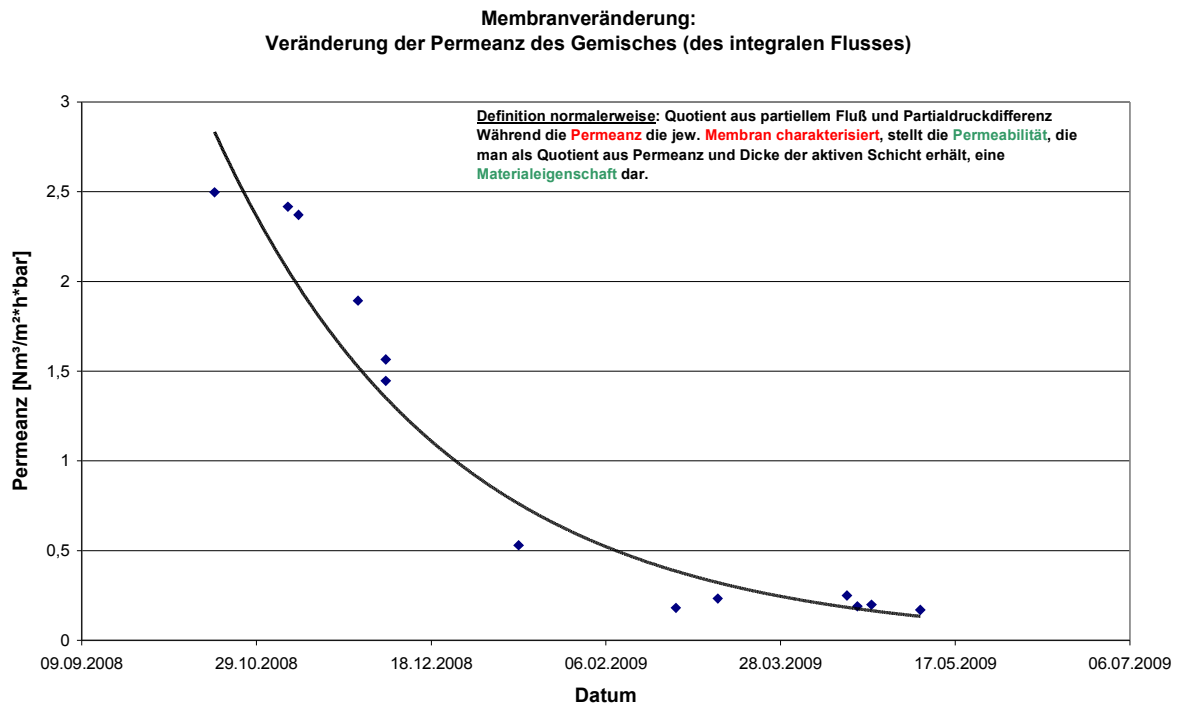


Abbildung 2.54: Permeanzverlauf

Nach der Registrierung der deutlichen Abnahme des Trennvermögens und somit auch der Arbeitsfähigkeit der Membrananlage wurde ein Modul ausgebaut und dem Hersteller zur Analyse übersandt. Erste Untersuchungen zeigten zwar eine deutliche Verfärbung der Membrantaschen, es konnte aber keine Anzeichen von oberflächiger Verschmutzung festgestellt werden. Die nachträgliche Vermessung der Membrantaschen mit Hilfe von Luft (Referenzwert) bestätigte den Rückgang des Gasflusses um 90 %. Im Zuge der Untersuchungen wurde bei der GKSS eine entnommene Membrantasche mit Isooktan extrahiert. Die Permeabilität der gereinigten Tasche übertraf sogar die Permeabilität der Tasche im Originalzustand, was jedoch auf die verbleibende Quellung durch das Lösemittel zurückzuführen ist. Eine anschließende FTIR – Analyse des verbliebenen Extrakts konnte als Synthetiköl identifiziert werden. Anschließend wurde ein komplettes Modul mittels Isooktan gereinigt und die damit die prinzipielle Machbarkeit der Reinigung nachgewiesen.

2.1.3 Vorausberechnung-Simulationen

2.1.3.1 Simulationstools

Die Modulauslegungen und Prozesssimulationen der Pilotanlage wurden im GKSS Forschungszentrum durchgeführt. Zur Auslegung der GKSS Taschenmodule wurden speziell entwickelte Berechnungsroutinen in Microsoft Excel verwendet. Die Prozessberechnungen wurden ebenfalls mit Routinen in Microsoft Excel durchgeführt, sowie mit eigenentwickelten Simulationsmodellen, die mit dem Programm Aspen Custom Modeler der Aspen Engineering Suite programmiert wurden.

Die Simulationsmodelle beschreiben die Trennung des Gasgemisches abhängig von der stoffspezifischen Trenneigenschaft der eingesetzten Membran. Zudem berücksichtigen die Modelle Druckverluste, Realgasverhalten, Einfluss von sich bildenden Konzentrationsgrenzschichten an der Membranoberfläche, sowie Temperatureinflüsse wie die Abkühlung des Gases aufgrund der Entspannung beim Übertritt in den Permeatraum. Zur Beschreibung des Trennverhaltens im Modul entlang der Verfahrensstrecke wird im Modell die Membranfläche fein diskretisiert. Die so gebildeten, in Reihe geschalteten Bilanzräume werden – jeder für sich – als ideal durchmischt betrachtet. Für jeden Bilanzraum werden die Betriebsparameter wie Druck, Stoffstrom, Zusammensetzung, Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur etc. bestimmt, um so Grenzschichtbildung an der Membranoberfläche und Permeation zu berechnen. Für den Permeatstrom durch die Trägerstruktur der Membran in den Permeatraum des Moduls wird ein freier Abfluss angenommen, da beispielsweise Druckverluste innerhalb dieser Unterstruktur der Membran hier keine nennenswerte Rolle spielen. Die Permeatströme aller Bilanzräume können daher aufsummiert als ein Permeatstrom angegeben werden. [15]

2.1.3.2 Modulauslegung

Für den Pilotteststand wurden vier GS-Taschenmodule ausgelegt. Die Anordnung der Membrantasche im Modul wurde dabei so gewählt, dass die Module nicht in erster Linie für einen bestimmten Betriebspunkt hin optimiert sind, sondern, dass sie sich für einen breiten Bereich hinsichtlich Feeddruck, Methan-/CO₂-Anteil und Feedmengenstrom eignen.

2.1.3.3 Prozesssimulation

2.1.3.3.1 Taschenmodule

An der Pilotanlage wurden Messreihen an einem Modul mit 20 m² installierter Membranfläche (POMS) durchgeführt, das feedseitig bei Umgebungsdruck mit permeatseitig angelegtem Vakuum betrieben wurde. Ein zweites Modul mit 11 m² installierter Membranfläche (POMS) wurde bei feedseitig bis zu 6 bar absolut und permeatseitigem Umgebungsdruck eingesetzt.

Die Messergebnisse wurden mit der Simulationssoftware gegengerechnet, um die Messungen hinsichtlich der Qualität und der Beständigkeit des Trennvermögens der

Membran zu bewerten. In Abbildung 2.55 ist dieser Vergleich dargestellt. Die Messergebnisse am 20 m² Modul konnten durch die Simulation gut wiedergegeben werden. Einzig wird der Einfluss der Konzentrationsgrenzschichtbildung für geringe Überströmungsgeschwindigkeiten zu stark abgeschätzt, da hier die Messung eine höhere Methananreicherung lieferte an angenommen. Bei der Analyse der Messungen am 11 m² Modul mit feedseitigem Überdruck ließen sich die Ergebnisse im Rahmen einer gewissen Schwankungsbreite recht gut durch die Berechnungen abbilden (Abbildung 2.56).

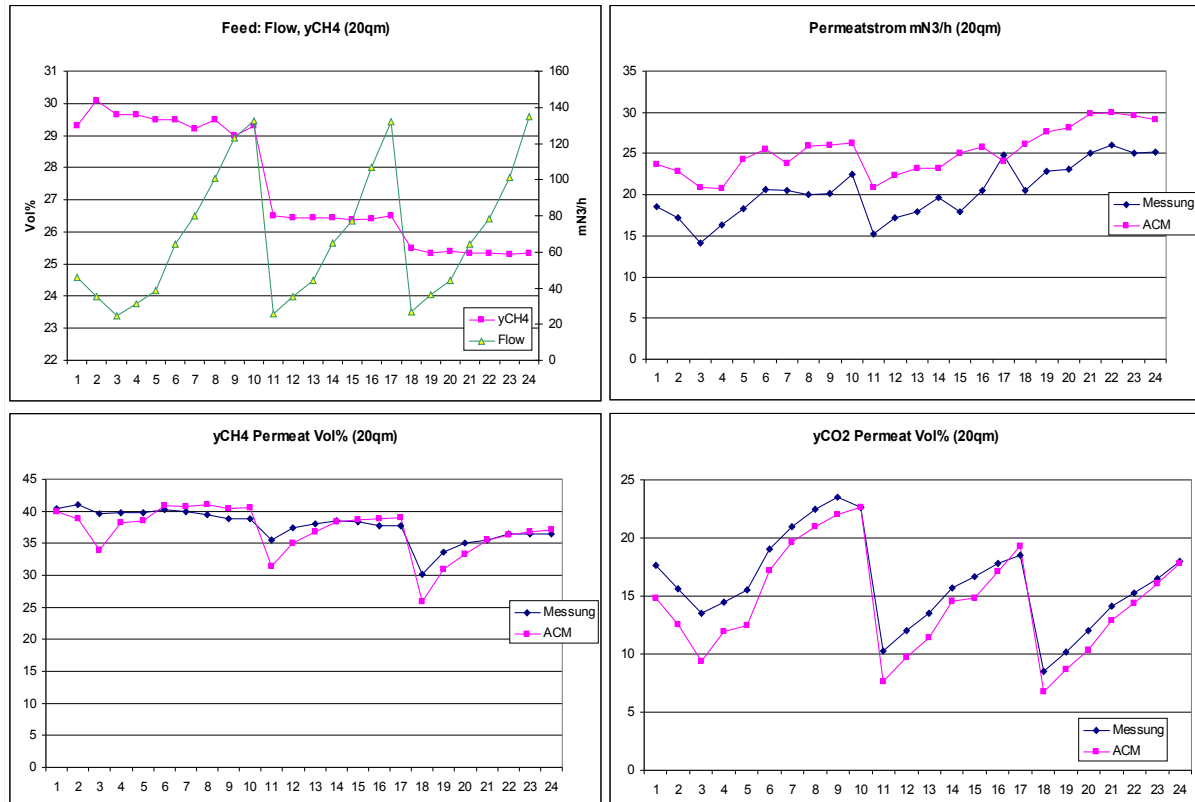
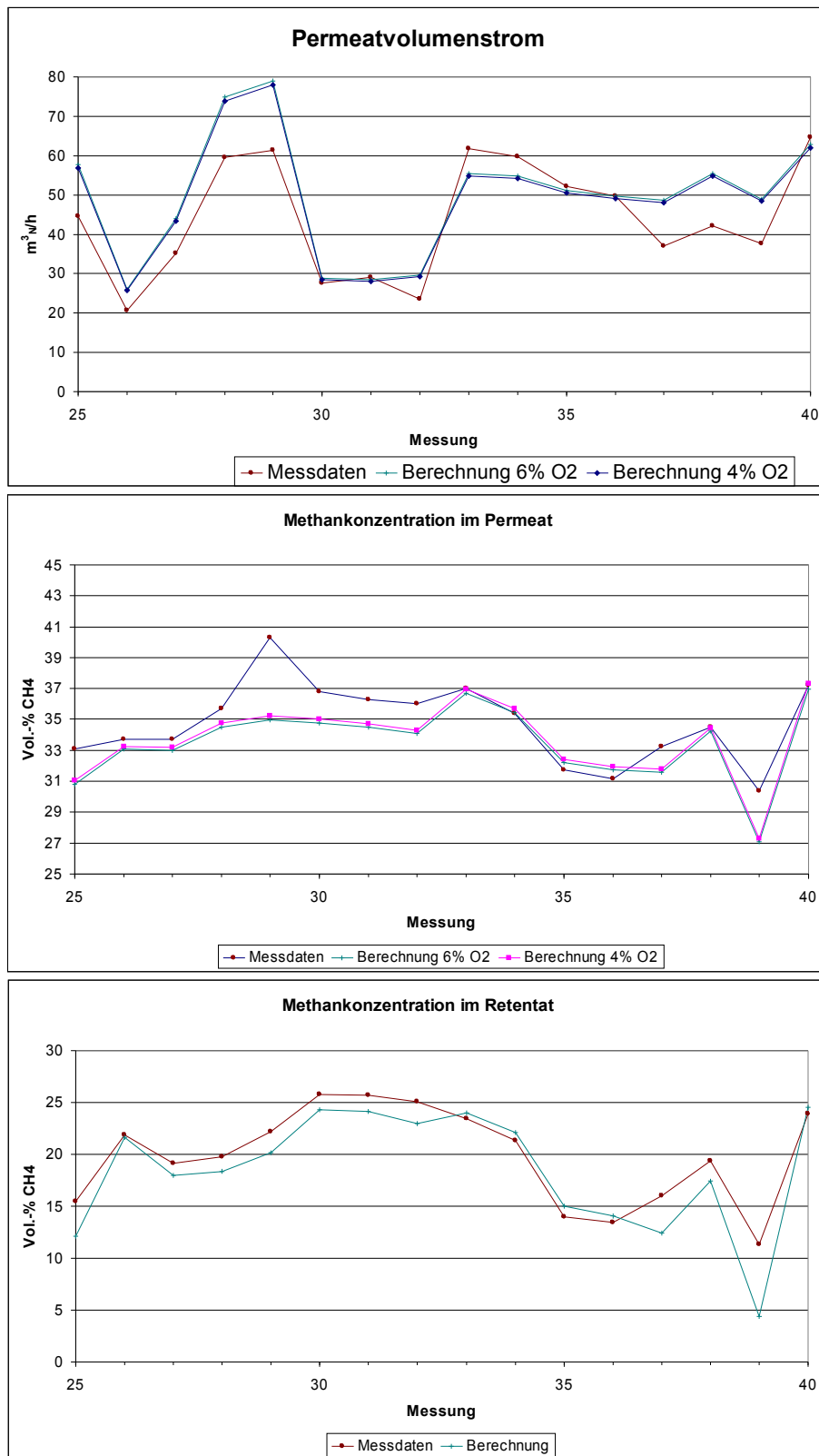


Abbildung 2.55: Gegenüberstellung d. Mess- und Simulationsergebnisse 20 m² Modul im Vakuumbetrieb

Abbildung 2.56: Versuchsauswertung am 11 m² Modul im Überdruckbetrieb

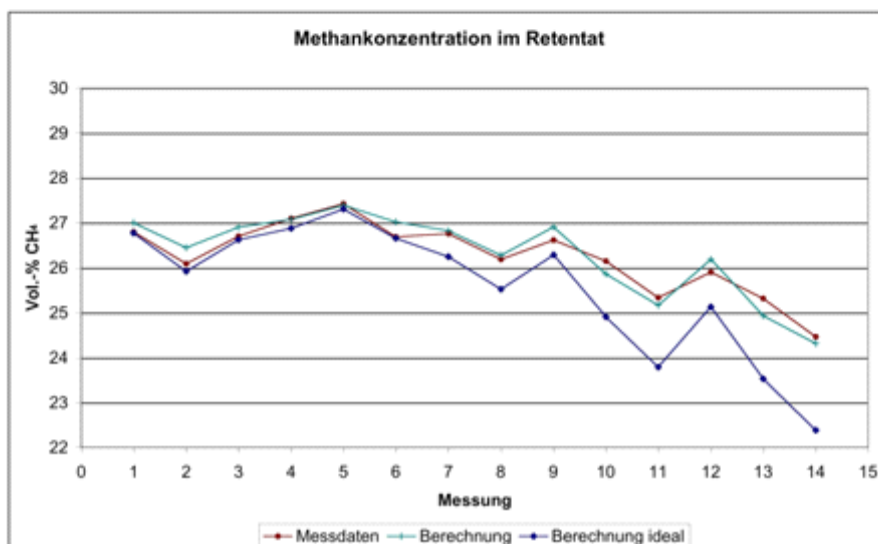
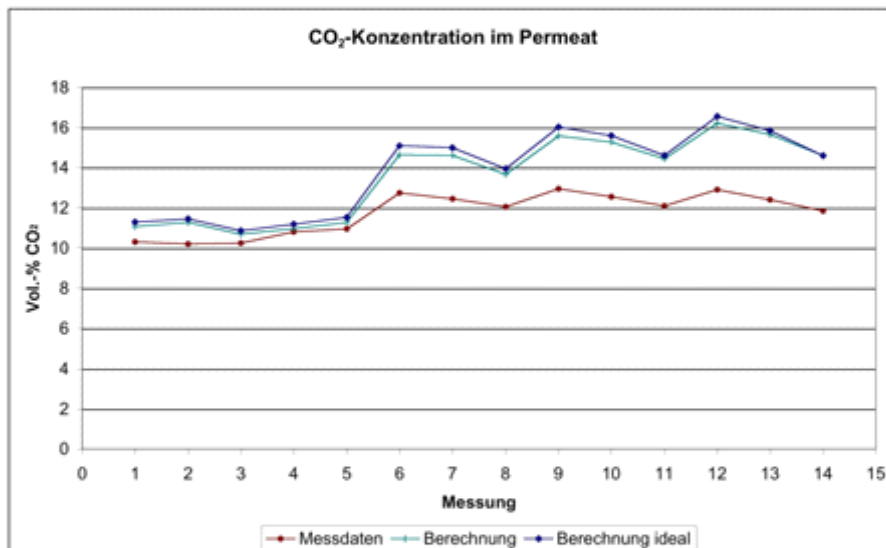
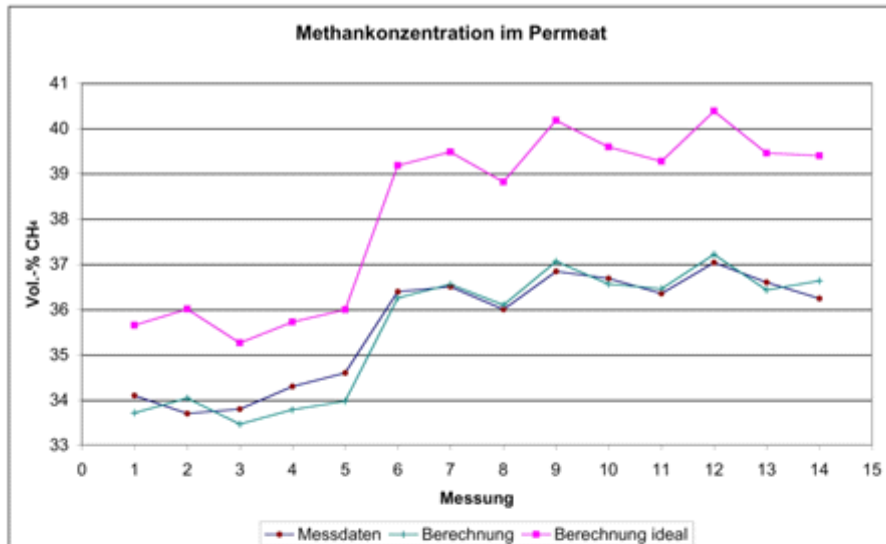
2.1.3.3.2 Auswertung der Versuche mit dem PDMS-Spiralwickelmodul

Zum Vergleich der Messergebnisse der Versuche mit dem PDMS-Spiralwickelmodul mit den theoretisch zu erwartenden Werten, wurden die Messwerte für das Feedgas (Mengenstrom, Zusammensetzung, Druck, Temperatur) in die Simulation übernommen. Es wurde eine Sauerstoffkonzentration im Feedgas von 4 Vol.-% angenommen – Stickstoff wurde zu 100% ergänzt. Die Permeabilitäten der Membran wurden entsprechend der Messergebnisse bei GKSS für den PDMS-Spiralwickel angenommen und der Wert für Stickstoff mit $0,76 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ entsprechend festgelegt. Ansonsten wurden die üblichen Parameter für PDMS bezüglich Selektivität sowie Druck- und Temperaturabhängigkeit der Permeabilitäten in dem Rechenprogramm nicht verändert. Die so simulierten Trennergebnisse sind in den Diagrammen als „Berechnung ideal“ bezeichnet. Eine weitere Simulation erfolgte mit einer zusätzlichen Anpassung hinsichtlich der reduzierten Selektivität des eingesetzten Spiralwickelelements, wobei die Permeabilitäten der Gase O_2 , CH_4 und CO_2 mit einem Faktor 0,75 multipliziert wurden. Der Test bei GKSS hatte eine Selektivität zwischen O_2 und N_2 von lediglich ca. 1,7 ergeben – man hätte etwa 2,25 erwartet. Die Berechnungen wurden mit einem Programm durchgeführt, das üblicherweise für Taschenmodule benutzt wird. Die Strömungsführung im Modul wurde für die Berechnung des Spiralwickels entsprechend angepasst, so dass insbesondere gute Übereinstimmung beim berechneten Druckverlust im Modul erzielt wurde und keine Querschnittsverengung zum Retentat hin erfolgte.

Der Vergleich der Messungen mit den Berechnungen ergibt eine gute Übereinstimmung trotz der relativ simplen Anpassung der Permeabilitäten – Abweichungen sieht man hier lediglich bei dem relativ hochpermeablen CO_2 , wo diese Anpassung wohl etwas zu schlicht ist, jedoch nicht zu völlig falschen Ergebnissen führt.

In Abbildung 2.57 sind die Ergebnisse in einigen Diagrammen gegenübergestellt.

In dem Diagramm für den Permeatvolumenstrom ist zusätzlich noch die Abweichung des transmembranen Druckes in mbar dargestellt, die sich evtl. durch die Simulation des Druckverlustes im Modul und den sich daraus ergebenden Retentatdruck ergibt – im Vergleich zu den gemessenen Drücken für Feed und Retentat (und dem sich daraus bildenden Mittelwert). Die Selektivität zwischen Methan und Stickstoff ergibt sich für das eingesetzte Spiralwickelmodul zu knapp 2,5. Hieraus ergeben sich dann natürlich bei gleicher Ausbeute geringere Anreicherungen im Permeat für das Methan als bei der üblich zu erwartenden Selektivität von um 3,2 (siehe „Berechnungen ideal“). Bei den geringen Ausbeuten, wie sie jetzt bei dem Test durch die kleine Membranfläche bedingt nur möglich waren, sind aber trotzdem noch gewisse Methananreicherungen zu erzielen. Bei höheren Ausbeuten würden diese deutlich sinken.



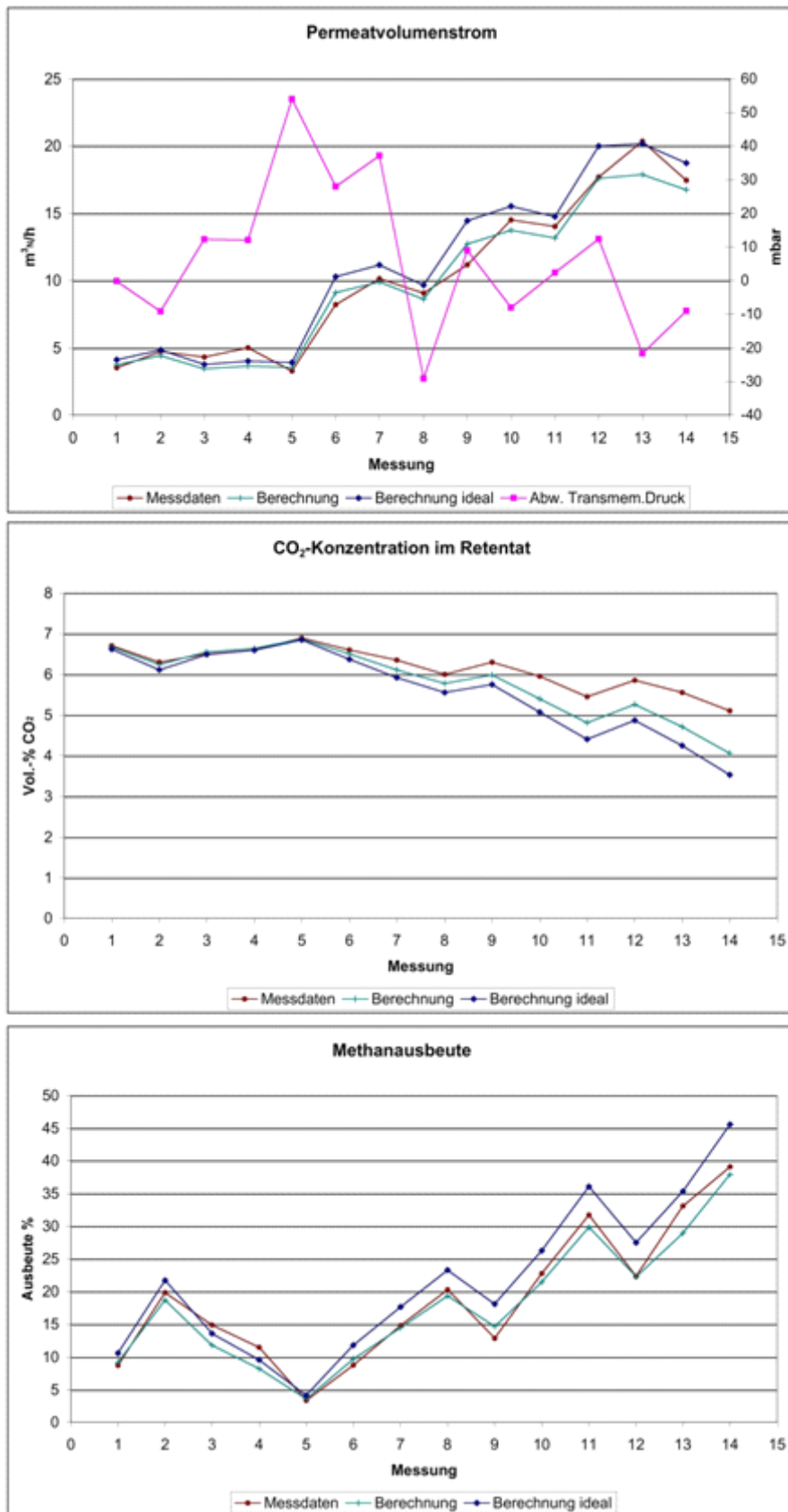


Abbildung 2.57: Auswertung d. Messergebnisse am PDMS-Spiralwickel

2.1.4 Zusammenfassung

Die Evonik New Energies GmbH, vormals STEAG Saar Energie AG, (SE) führte gemeinsam mit ihren Partnern Borsig GmbH, GKSS - Forschungszentrum Geesthacht GmbH (GKSS) und der Ingenieurgesellschaft mbH OTS (Optimierung technischer Systeme, ehemals upt) in den vergangenen rund 55 Monaten das Forschungsvorhaben „Aufbereitung von Grubengas mit niedrigen Methangehalten zur Nutzung in Hochtemperaturbrennstoffzellen“ durch.

Das Vorhaben hat gezeigt, dass das Schwach- bzw. Grubengas mit seiner wechselnden Zusammensetzung (am Standort Alsbach zwischen 15 und 45 Vol. -% CH₄) für einen kontinuierlichen Einsatz in einer Hochtemperaturbrennstoffzelle aufbereitet werden kann. Neben den positiven Ergebnissen im Bereich der Gastrennung mit anschließender Aufkonzentrierung wurden auch Schwachstellen im Bereich der Vorbehandlung des Grubengases bzw. des Filtereinsatzes festgestellt.

Das im Zuge des Projektes entwickelte Verfahren kann ein neues, im Vergleich zu alternativen Trennverfahren, energiearmes Verfahren zur Auftrennung von Mehrkomponenten - Gasen darstellen. Durch den Einsatz der Technik in kleinen Labormaßstäben bis hin zur Demonstrationsanlage im Industriemaßstab, konnte eine gute, weitumfassende Erfahrung im Handling der Membrantechnologie unter den verschiedensten Bedingungen erlangt werden. Die Erkenntnisse führten zu einem Know How Gewinn aller beteiligten Projektpartner und erlauben einen effizienteren Einsatz der Technik für marktreife Produkte im Bereich der Membrantechnologie, der Anlagen- bzw. Modulkonzeption bei Anwendungen im Gebiet der Trennung von niederkalorischen Gasen und nicht zuletzt im Anwendungsbereich Brennstoffzelle (SOFC).

Voruntersuchungen im Labor

Beginnend mit Voruntersuchungen im Labor, konnten spezifische Eigenschaften des Gases ermittelt werden. Basierend auf der VDI 2066 Blatt 1 bzw. der EN 13284-1 wurden mögliche Belastungen des Gases durch Stäube bzw. Aerosole bestimmt. Die gemessenen Beladungen waren kleiner als 1 mg/m³. Anschließend folgten erste Laborversuche (basierend auf Hohlfasermodulechnik) zur Bestimmung der zu erwartenden Aufkonzentrierung von Methan in Grubengas. Die Versuche wurden mit Hilfe synthetischer Gasmischungen durchgeführt, welche der Zusammensetzung realen Grubengases nachempfunden war.

Parallel zu den Voruntersuchungen im Labor wurde von der GKSS an der Simulation des Prozesses gearbeitet. Die Simulation konnte mit einer von der GKSS für diese Anwendung optimierten Software durchgeführt werden. Die Software dient zum einen zur Vorausberechnung unterschiedlicher Verfahrensvarianten wie auch zu deren Optimierung.

Labormaßstab und Kalibrierung der Messeinrichtungen

Nach erfolgreichen Tests im Labor wurde eine erste Versuchsanordnung (ausgerüstet mit Hohlfasermodule) am Alsbachscht installiert. Parallel hierzu wurde die Kalibrierung und Implementierung der Messeinrichtungen (WLD-Sensoren, IR-Sensoren, Prozeß-Gaschromatographen, Labor-Gaschromatographen) durchgeführt, wie auch weiterhin an der Verbesserung der Membranmodulkonzipierung gearbeitet. Die GKSS konnte für nachfolgende Versuche optimierte Taschenmodule (20 m²) bereitstellen. Anhand der durchgeführten Tests wurde Erfahrung im Bereich Membranhandling und Membraneigenschaften gewonnen. Besonders die Teilkomponente Kohlendioxid bedurfte genauer Betrachtung. Wie erwartet fand neben dem gewünschten Methantransport durch die Membran eine Kopermeation von Kohlendioixd statt. Auch im Bereich der Messtechnik hat das CO₂ Einfluss. Kohlendioxid hat einen nicht linearen Einfluss auf die Methanmessung; dies konnte jedoch auf Basis der gewonnen Erfahrungswerte mit einem erhöhten Messaufwand korrigiert werden. Die Kalibrierung der Messgeräte wurde mittels üblicher Verfahren kalibriert. Es wurde mit Hilfe eines Ringversuches und standardisierter Kalibrierverfahren die einzelnen Messungenauigkeiten bestimmt und anschließend behoben.

Die Tests fanden in dem für diesen Zweck errichteten Versuchscontainer am Alsbachscht statt. Der Versuchscontainer bediente alle bergamtliche bzw. sicherheitstechnischen Voraussetzungen und wurde entgegen erster Planung starr verrohrt. Neben synthetischen, genau definierten Gasmischungen kam nun auch reales Grubengas zu Einsatz.

Im Labormaßstab wurden die Eigenschaften der Membranmaterialien unter definierten Belastungen erprobt. Neben Festigkeit, Struktur und Dicke der permeablen Schichten wurden auch Zeitverhalten und Beständigkeit im Bezug auf chemische und mechanische Belastungen durch Begleitstoffe des Grubengases untersucht. Des Weiteren wurde anhand der Tests im Labormaßstab auf notwendige Vorbehandlungen geschlossen, welche auf Grund von auftretenden Stäuben, Verdichterölen und anfallendem Kondensat unerlässlich sind. Der Ansatz bestand darin, auf Basis tolerabler Druckverluste und Verschmutzungen, eine kostenoptimierte Vorbehandlung zu definieren. Wie sich später zeigen sollte, war diese für die Standortspezifischen Anforderungen nicht ausreichend und muss in zukünftigen Anwendungen optimiert werden und auf die jeweiligen standortspezifische Anforderungen genau angepasst sein.

Nach Einsatz erster kleiner Testmodule im Labormaßstab und der Erkenntnis, dass sowohl das Verfahren, wie auch die eingesetzte Technik erfolgsversprechend ist, wurde die Größe der Anlage wie auch die Menge an eingesetztem Gas sukzessive vergrößert. Beginnend mit der schon erwähnten Anlage im Labormaßstab (für 3 mN³/h) über eine Anlage im Technikumsmaßstab (je nach verwendeter Membran bzw. Modulanzordnung bis zu 150 mN³/h) wurde abschließend eine Pilot- bzw. Demonstrationsanlage im Industriemaßstab am stillgelegten Alsbachscht

installiert. Die Demonstrationsanlage konnte ca. 7 Monate fast kontinuierlich betrieben werden.

Technikumsmaßstab

Die nachfolgende Anlage im Technikumsmaßstab diente zum Einen zur Überprüfung der gewonnenen Erkenntnisse aus den zuvor getätigten Versuchen im Labormaßstab und zum anderen zur Definierung der zu verwendeten Membranmodule und nicht zuletzt zum Bestimmen der bestmöglichen Mess- und Überwachungsvorrichtungen und damit einhergehend der Regelungstechnik. Die Versuche wurden nun ausschließlich mit realem Grubengas durchgeführt.

Wie auch schon bei den Versuchen im Labormaßstab wurden die Versuche unter Anwendung variierender Parameter und Modularten getestet. Es kamen zwei verschiedene Modultypen zum Einsatz:

- Taschenmodul: Es wurden verschiedene Versuche mit sowohl variierenden Feedmengen (90 bis 150 mN³/h) wie auch verschiedenen Betriebsdrücken (von 1 bis 5 bar → 4,5 bar Transmembrandruck) untersucht.
- Spiralwickelmodul (3,5 m²): Es wurden verschiedene Versuche mit sowohl variierenden Feedmengen (bis zu 90 mN³/h) wie auch mit verschiedenen Betriebsdrücken (bis zu 5 bar) untersucht.

Anhand der Versuche mit unterschiedlichen Membranmodulen fiel aufgrund der erlangten Ergebnisse im Bezug auf die Zielparameter; die Wahl auf die Taschenmodule. Als Zielparameter wurde vor allem die Abhängigkeit der Methanausbeuten und der maximal erreichbaren Anreicherungsfaktoren von Methan in Abhängigkeit vom Mengenstrom des Feedgases, sowie der nutzbaren transmembranen Druckdifferenzen untersucht. Die Taschenmodule konnten als einzige Modulvariante an die zuvor theoretisch ermittelten Ergebnisse anknüpfen. Die zu Beginn eingesetzten Hohlfaser- und Spiralwickelmodule blieben, aufgrund nicht optimierter konstruktiver Gegebenheiten hinter den Erwartungen bzw. theoretischen Ergebnissen zurück.

Die Kombination aus Taschenmodulbauweise mit GS High Flux PDMS Membranmaterial, erwies sich im Bezug auf mechanische Beständigkeit und Stofftransporteigenschaften im Vergleich zu Spiralwickelmodul und GS PEI/PDMS Membran als die überlegene Variante. Es konnte eine Permeanz von 2,506 mN³/h bei einer Selektivität von 2,81 festgestellt werden. Des Weiteren muss erwähnt werden, dass die GS High Flux PDMS einen fast doppelt so hohe Transmembranstofftransport gewährleistet, wie vergleichsweise die GS PEI/PDMS Membran bei annähernd gleichem Verhalten für Aufkonzentrierung und Ausbeute.

Während der fortlaufenden Versuche im Technikumsmaßstab wurde weiter an der Optimierung und Fertigstellung der Demonstrationsanlage gearbeitet. Die Demonstrationsanlage besitzt seit der Fertigstellung eine Kapazität von 1000 m³/h Feed, welche mit Hilfe von sieben Taschenmodulen getrennt werden. Die Taschenmodule, die aufgrund der Ergebnisse in den zuvor getätigten Versuchen (Technikumsmaßstab) ausgewählt wurden, sind auf vier Module à 12,4 m² und drei Modulen à 20 m² aufgeteilt. Die insgesamt 110,4 m² sind auf zwei getrennten Membranstufen verteilt. Aufgrund der Aufteilung lassen sich verschiedene Betriebsweisen, wie Rückführung und Parallel- oder Serienbetrieb verwirklichen und somit eine höhere Flexibilität der Anlage realisieren.

Demonstrationsanlage

Die Demonstrationsanlage wurde wie schon zuvor die Anlage im Technikumsmaßstab in einem extra zu diesem Zwecke errichteten Container installiert. Nach erfolgreicher Installation, Überprüfungen der Dichtigkeit und Implementierung der Mess- und Regeltechnik, wurde die Anlage von TÜV/Bergamt begutachtet und abgenommen. Aufgrund fehlender unmittelbarer, dezentraler Verwertungsmöglichkeiten am Alsbachschacht, wird das aufbereitete Grubengas in das ca. 110 km lange Grubengasnetz, welches von Evonik betrieben wird, eingespeist und so zu verschiedenen Abnehmern (z.B. Stahlindustrie oder Unternehmensinterne Kraftwerke) transportiert und dort energetisch verwertet. Die Anlage wurde, abgesehen von Abschaltungen bedingt durch Netzerfordernisse, im Dauerbetrieb gefahren.

Für die Untersuchungen galten folgende Zielparameter:

- Sammeln von Betriebserfahrung zur Einregelung der Anlage (Zusammenspiel Förderdruck und verarbeitbare Volumenströme).
- Plausibilitätskontrolle der Messtechnik (Datenformate, Lesesequenzen, Aufzeichnungsraten).
- Abhängigkeit der Methanausbeuten und der maximal erreichbaren Anreicherungsfaktoren von Methan in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit des Feedstroms, sowie der nutzbaren transmembranen Druckdifferenzen.
- Durch möglichst kontinuierliche Betriebsweise sollen Aussagen zur Zeitstandfestigkeit des Membranmaterials unter realen Förderbedingungen getroffen werden können.

Nach erfolgreicher Inbetriebnahme und ersten Phasen im Dauerbetrieb wurde zum einen die installierte Messtechnik modifiziert und zum anderen die Volumenstrommessung neu kalibriert. Auf Grund verschiedener Gasdichten in den einzelnen Gasströmen (Feed, Permeat und Retentat), war die Volumenstrommessung fehlerhaft. Es mussten die Messgeräte neu parametrieren werden.

In den ersten Monaten des Dauerbetriebes, konnte die Membrananlage die gewünschten Ergebnisse liefern. Abhängig vom Förderdruck und Fördermenge konnte Methananreicherungen von 11 % bis 23 % erreicht werden.

Nach ca. 1800 Betriebsstunden zwischen dem 10.09.2008 und dem 22.05.2009, wurde eine zuvor nicht beobachtete kontinuierliche Abnahme des Stofftransportvermögens (für sämtliche Stoffe) der installierten Membran auf ca. 10 % des ursprünglichen Ausgangswertes, entdeckt. Zur Überprüfung der Abnahme wurde ein Membranmodul entfernt und geöffnet. Die ersten Beobachtungen zeigten zwar keine deutlichen oberflächlichen Verschmutzungen, jedoch eine Verfärbung der Membran. Nach Dokumentation und Rückversand an den Hersteller konnte durch Nachmessung der Membrantaschen und Probenahme festgestellt werden, dass synthetisches Verdichteröl Bis(2-Ethylhexyl) Phthalat die Membranstruktur belegt hat. Verschiedene Versuche ergaben, dass das Öl sich, im Gegensatz zur thermischen Regeneration (bis 150°C) recht elegant und kostengünstig spülen (Extraktion) lässt. Die Spülung kann ohne Ausbau der Membrantaschen aus dem Modul erfolgen und hat lediglich kleine Veränderungen der Trenneigenschaften zu Folge. So liegt der erzielbare Wert für die Sauerstoff - Permeanz im Bereich des Ausgangswertes (+5%), wobei die Selektivität der Membran nicht mehr ganz an die Ausgangswert von 2,1 heranreicht.

Die Verunreinigung der Membranen verhinderte zwar eine längere Dauerbetriebsphase, ermöglichte jedoch allen Beteiligten einen Know How Gewinn im Bereich der Membranreinigung bzw. Vorbehandlung zur Vermeidung solcher Zwischenfälle. Es musste festgehalten werden, dass sich die Vorbehandlung des Gases als essentieller Verfahrensschritt herausgestellt hat und dieser auf den spezifischen Anwendungsfall (-ort bzw. -gas) angepasst und optimiert werden muss.

Anhand des Pilotbetriebes konnte eine Verbesserung des Know How im Bereich des Gashandling wie auch der Membrantechnologie erlangt werden. Aufgrund eines defekten Messsensor waren erste Bilanzierung schwierig, nicht desto trotz konnten über längere Zeiträume das in der Konzentration stark schwankende Grubengas kontinuierlich angereichert werden. Abhängig von verschiedenen Parametern, wie Druck und Temperatur konnte eine ausreichend Anreicherung bei veränderten Gasmengen erreicht werden. Je nach Ausgangswert des Methangehalts kann unter Berücksichtigung der Zielvorgabe, die Höhe der Aufkonzentrierung, der Fluss durch die Membran variiert bzw. optimiert werden. Das heißt ist nur eine geringe Aufkonzentrierung um beispielsweise 2 Vol. -% notwendig, um eine Zielkonzentration zu erreichen, die beispielsweise eine dezentrale Verwertung ermöglicht, kann dies mit einem vergleichsweise hohen Volumenstrom durch die Membran geschehen; wird jedoch eine hohe Aufkonzentrierung von beispielsweise 10 – 15 Vol. -% gefordert, kann dies nur mit einer Verringerung des Volumenstroms oder sogar mit der Rückführung eines aufkonzentrierten Gasstroms einhergehen. In beiden Fällen, auch im Falle der Rückführung erweist sich das Verfahren als Erfolg, da energetisch nicht nutzbares Gas nun „überall“ dezentral verwendet werden kann.

Das Projekt, welches dem Förderbereich Energieforschung und Energietechnologien zuzuordnen ist, kann seinen Ambitionen in Bezug optimierte Energiewandlung bzw. Primärenergieeinsparung erfüllen. Das untersuchte Verfahren konnte anhand der langen Versuch- bzw. Pilotbetriebszeit das Verfahren so optimiert werden, dass es für

den gewünschten Einsatz in Verbindung mit Hochtemperaturbrennstoffzellen geeignet ist. Das Ziel, eine kontinuierliche Bereitstellung von Grubengas mit einem Methangehalt größer 30 Vol.-%, konnte, unter Anpassung verschiedener Parameter, realisiert werden. Es ist nun möglich, sowohl verschiedene klassische dezentrale Verwertungsmöglichkeiten wie beispielsweise Blockheizkraftwerke mit dem Membrantrennverfahren optimiert zu nutzen, als auch „neue“ dezentrale Technologien wie Hochtemperatur-brennstoffzellen mit Hilfe der entwickelten Technik zu betreiben. Erwähnt werden muss jedoch, dass neben dem technologischen Erfolg und der Bestätigung des Verfahrens, sich ein wirtschaftlicher Einsatz nur bedingt als sinnvoll erweist. Die bisherigen Betrachtungen geben eine rein technische Sichtweise wieder. Ökonomisch bewertet muss festgehalten werden, dass die Aufbereitungstechnologie insbesondere aufgrund der hohen Membrankosten nur in ausgewählten Anwendungsfällen wirtschaftlich vertretbar ist.

Die im Projekt entwickelte und optimierte Technologie bzw. Anlage kann in Zukunft für verschiedene Anwendungen verwendet werden. Nach Einhaltung ökonomischer Rahmenbedingungen, welche das Einsatzgebiet bis jetzt noch stark eingrenzen, kann die Technik in vielen Anwendungen bei denen niederkalorische Gase anfallen, die zur energetischen Nutzung aufbereitet werden müssen, verwendet werden. Neben dem „klassischen“ Ziel der energetischen Verwertung oder Optimierung der Verwertung, kann das Membrantrennverfahren auch aus sicherheitstechnischen Aspekten genutzt werden. So können als mögliche Einsatzorte beispielsweise natürliche Methanaustritte genannt werden. Bei solchen Anwendungen können verschiedene nützliche Aspekte vereint werden. Neben der aus sicherheitstechnischen Gründen gesetzlich vorgeschriebenen Entsorgung des Gases kann nun mit Hilfe der hier erprobten Anlagentechnik das austretende Schwachgas energetisch genutzt werden. Neben der Reduzierung explosionsfähiger Gemische in der Umgebung des Gasaustritts kann die sinnvolle Verwertung auch mit geeigneter Technik direkt vor Ort geschehen.

Die entwickelte Anlagentechnik soll nun in einem nicht geförderten Projekt verwendet und weiterentwickelt werden. Anhand des Know How Gewinns im Bereich Grubengasaufbereitung, -handling und Membrantechnik konnte sowohl das Verfahren wie auch der Membranwerkstoff optimiert werden. Das entwickelte Verfahren wird nun mit leichten Modifizierungen zur Behandlung von Biogas genutzt. Statt wie beim hier beschriebenen Grubengasprojekt das Permeat als aufbereiteter Stoffstrom zu nutzen, wird nun mit Hilfe eines neuen Membranmaterials der Retentatstrom verwendet. Das bedeutet, dass das neue Membranmaterial im Gegensatz zu dem zuvor genutzten Material nicht mehr vorzugsweise für Methan permeabel ist, sondern ganz im Gegenteil diese Komponente vorzugsweise zurückhält. Dies hat den Vorteil, dass das Gas, welches einer Verwertung zugeführt wird, bereits einen höheren Betriebsdruck besitzt. Dieser erhöhte Betriebsdruck erweitert das Einsatzgebiet des Gases noch weiter und optimiert so eine dezentrale Verwertung.

Das Projekt „Aufbereitung von Grubengas mit niedrigen Methangehalten zur Nutzung in Hochtemperaturbrennstoffzellen“ konnte unter Berücksichtigung der im Laufe des Projektes beantragten Änderungen, innerhalb des genehmigten Kosten- und Zeitplans durchgeführt und beendet werden.

Mit Hilfe der Durchführung des Projektes und den Ergebnissen der verschiedenen Tests im Bereich der Grubengastrennung und Gasaufkonzentrierung, erlangten die Projektpartner das Know How zur Einrichtung, dem Bau und dem Betrieb von HTFC-BHKW auf Basis von Grubengas.

2.1.5 Referenzen

- [1] Interessenverband Grubengas: Markt- Kostenentwicklung der Stromerzeugung aus Grubengas, Mai 2002
- [2] OECD/IEA: Global methane and the coal industry, Paris 1994
- [3] A. Dengel: Pilotbetrieb einer SOFC-Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit Grubengas, Vortrag am 05.07.2004 im Rahmen der Einweihung des Innovationszentrums der SaarEnergie.
- [4] L. Blum, A. Dengel, H. Dörr, B. Groß L.G.J. de Haart, K. Kimmerle und M. Wolf: Pilotbetrieb einer SOFC mit Grubengas, Proceedings 10th. Symposium REGWA, Stralsund (Germany), 2003, pp. 6-10.
- [5] Andreas Dengel, Bodo Groß, Klaus Kimmerle: Regionale Schwachgasnetze, BWK 57 (2005), Nr. 1/2 S57-60
- [6] Abschlussbericht des Verbundprojekts „Pilotbetrieb einer HTFC mit Grubengas“ (Förderkennzeichen 0326883)
- [7] R. Rautenbach, Membranverfahren, Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1997
- [8] Thomas Melin, Robert Rautenbach, Membranverfahrenstechnik, Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, 2., vollständige bearbeitete und wesentlich erweiterte Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2004
- [9] Thomas Melin, Robert Rautenbach, Membranverfahren, Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, 3., aktualisierte und erweiterte Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007
- [10] Henrik Serk, Untersuchung eines Membranmodulsystems für die Anreicherung von Methan aus Grubengas, Diplomarbeit (Fachhochschule Lübeck) 2005
- [11] J.Y. Park, D.R. Paul, Correlation and prediction of gas permeability in glassy polymer membrane materials via a modified free volume based group contribution method, J. Membr. Sci. 125 (1997) 23
- [12] K. Ohlrogge, K. Stuerken, "Membranes: Separation of Organic Vapors from Gas Streams" in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, 2006

- [13] Bernhard Diel, Anreicherung deutscher Weine mittels Umkehrosmose. Vergleich zur konventionellen Saccharoseanreicherung unter analytischen sensorischen und ökonomischen Gesichtspunkten, Dissertation, Justus-Liebig Universität Gießen 2000, Fachbereich 09 "Agrarwissenschaften, Ökotoxikologie und Umweltmanagement
- [14] Wind, J.; Brinkmann, T.; Scholles, C.; Scheel, H.: Separation of higher hydrocarbons from gas streams by means of membranes. In: Proceedings of SACEC 2006, South African Chemical Engineering Congress. Durban (ZA), 20.-22.09.2006, 2006. EE S 15. (ISBN: 1-86840-617-2)
- [15] K. Ohlrogge, K. Ebert (Hrsg.), Membranen - Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen, 1. Auflage, 2006, Wiley-VCH, Weinheim
- [16] Evonik New Energies GmbH, Anlagenschema Alsbachsacht (Januar 2008)
- [17] Technische Universität Dresden, Forst-, Geo- und Hydrowissenschaften, Institut für Siedlungs- und Industrierwasserwirtschaft, Professur Industrierwasserwirtschaft, Vorlesung Industrierwasserwirtschaft 1, Membranverfahren (23.05.2008)
- [18] DEKRA EXAM GmbH, Fachstelle für Explosionsschutz-, Bergbau-Versuchsstrecke, Gutachterliche Stellungnahme, 16.07.2007

2.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Das Projekt „Aufbereitung von Grubengas mit niedrigen Methangehalten zur Nutzung in Hochtemperaturbrennstoffzellen“ konnte in dem finanziellen Rahmen getätigt werden, der zu Beginn des Vorhabens (01.08.2005) festgelegt bzw. kalkuliert wurde.

Im Laufe des Vorhabens wurden Mittel in Abstimmung mit PTJ umgeschichtet; die Gesamtsumme blieb identisch (Änderungsbescheide). Hauptgrund der Umverteilung einzelner Mittel, war die zweimalige Verlängerung der Projektlaufzeit, welche insbesondere wegen einer verlängerten Erprobung des Dauerbetriebes erfolgen musste.

Die Position 0847 „vorhabensspezifische Abschreibungen“ wurde zugunsten der Positionen 0813 „Material“ und 0850 „sonstige unmittelbare Vorhabenskosten“ mit Änderungsbescheid vom 09.12.2007 aufgelöst.

Durch weitere Änderungsbescheide wurden Mittel aus den Positionen 0813 „Material“, 0838 „Reisekosten“ und 0850 „sonstige unmittelbare Vorhabenskosten“ umgewidmet. Mit den freiwerdenden Mitteln konnte die Position 0837 „Personalkosten“, welche am kostenintensivsten durch die Projektverlängerungen beeinflusst wurde, den Erfordernissen angepasst werden. Die Ist-Kosten liegen nunmehr innerhalb des normalen, dafür vorgegebenen Rahmens (innerhalb der Bandbreite von 20 % des Plankostenansatzes der einzelnen Positionen und hatten keine Erhöhung bzw. Reduzierung des gesamten Fördervolumens zur Folge.

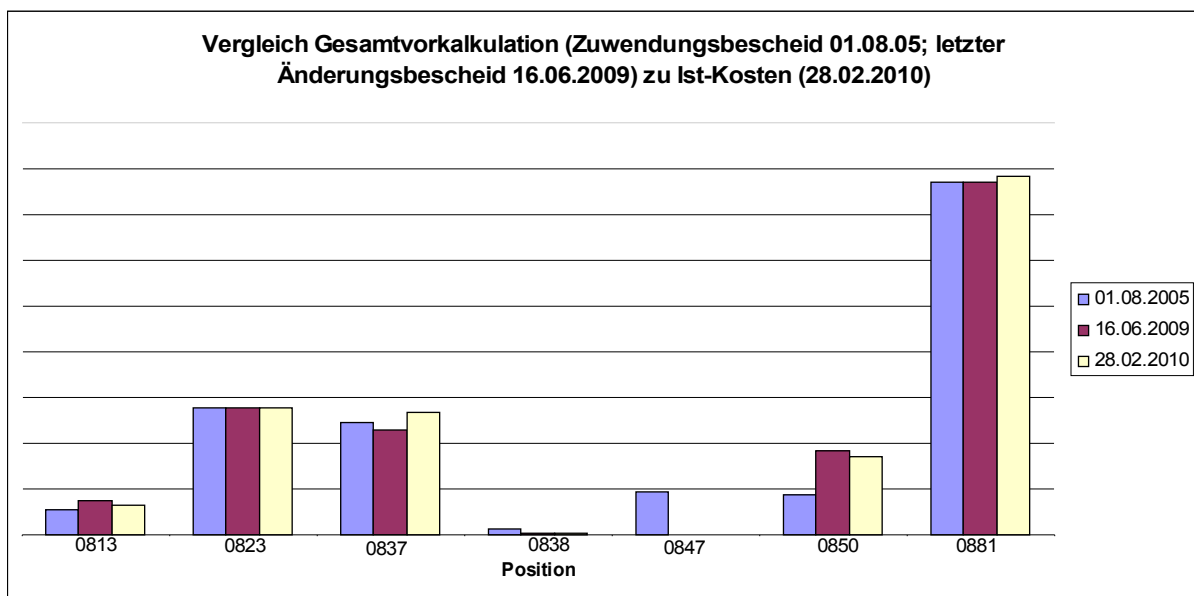


Abbildung 2.58: Soll-Ist-Vergleich der Positionen gemäß Zuwendungsbescheiden

2.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Um HTFC-Brennstoffzellen (oder alternative dezentrale Energiewandler) effizient mit Grubengas betreiben zu können, muss der Methananteil im Grubengas bei 30 Vol.% oder mehr liegen. Im lebendigen wie auch im stillgelegten Bergbau kann aber der Methangehalt auch häufiger unter 30 % abfallen. Temporäre, starke Schwankungen der Methangehalte sind wahrscheinlich und lassen eine HTFC-BHKW-Nutzung nur stark einschränkt, gegebenenfalls unwirtschaftlich werden lassen.

Ziel des Vorhabens „Aufbereitung von Grubengas mit niedrigen Methangehalten zur Nutzung in Hochtemperaturbrennstoffzellen“ ist deshalb die Bereitstellung einer geeigneten Anlagentechnik, die es ermöglicht, hohe Brenngasqualitäten aus Grubengas zu generieren, so dass HTFC-Blockheizkraftwerke mit möglichst hoher Verfügbarkeit betrieben werden können.

Nach erfolgreichem Projektverlauf, verbunden mit Image- und Know-how-Gewinn der Partner, konnte nun ein Scale-up erfolgen, um entsprechende Anlagen für die weitergehende energetische Nutzung von Grubengas und eventuell anderer Schwachgase zu bauen.

Da die Membrantechnik grundsätzlich die Möglichkeit bietet, Gasgemische in ihre Komponenten aufzutrennen, sollte mittels der Modifikation vorausgewählter Membranwerkstoffe, der Optimierung von Membranmodulen, und der geeigneten verfahrenstechnischen Verschaltung dieser Module ein Verfahren geschaffen werden, welches einen katalytisch zu optimierenden Vorreformer mit der benötigten Eduktqualität so versorgt, dass die nachgeschaltete HTFC-Zelle grundsätzlich betrieben werden kann und mit höchstmöglichem Auslastungs- und Effizienzgrad arbeitet.

Zu diesem Zweck wurden Membranwerkstoffentwicklung, Modulentwicklung und Verfahrensentwicklung optimal aufeinander abgestimmt und vorangetrieben.

2.4 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere Verwendbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Mit Beendigung des FuE Vorhabens erlangten die beteiligten Projektpartner, wie im Verwertungsplan beschrieben, einen Know How Gewinn im Bereich der Gastrennung bzw. –aufbereitung im Allgemeinen und insbesondere auf dem Gebiet des Grubengashandlings.

Das Unternehmen Evonik New Energies GmbH (ehemals Saar Energie AG) erlangte durch Beendigung des Projektes einen Know How Gewinn im Bereich der Membrananwendung. Mit Hilfe der Durchführung des Projektes und den Ergebnissen der verschiedenen Tests im Bereich der Grubengastrennung und Gasaufkonzentrierung, erlangte das Unternehmen das Know How zur Einrichtung, dem Bau und dem Betrieb von HTFC-BHKW auf Basis von in seiner Zusammensetzung schwankendem Grubengas.

Die OTS – GmbH (ehemals upt) erwarb mit dem Vorhaben einen wesentlichen Zuwachs an Know-how auf dem Gebiet der meßtechnischen Beurteilung und Simulation von Gastrennverfahren. Auf der Grundlage der erzielten Ergebnisse sind neue Vorhaben der angewandten Forschung zur Weiterentwicklung und Modifizierung der entwickelten Verfahren initiiert worden. Neben größerem und optimiertem Einsatz in der Brennstoffzellentechnologie kann der Anwendungsbereich auch auf andere (niederkalorische) Gase erweitert werden.

GKSS erwarb mit dem Vorhaben einen wesentlichen Zuwachs an Know-how auf dem Gebiet der Werkstoffentwicklung und Applikation von silikonartigen Beschichtungsmaterialien. Auch hier sind die Ergebnisse in neue Forschungsvorhaben eingeflossen, deren Anwendungsgebiete auf weitere Gase, wie z.B. Deponie- und Biogas erweitert werden kann.

Der Partner Borsig aus der Apparatebauindustrie beabsichtigt ebenfalls das vorhandene Know-How aktiv beim Bau von Membrantrennanlagen einzusetzen und hat die Technologie auf dem Bereich der Biogasaufbereitung adaptiert.

Folgende vermarktungsfähige Produkte konnten im Zuge des Projektes von den Partnern, optimiert bzw. eingeführt werden:

- Optimierte Trennschichten und Unterstrukturen für die Herstellung von besonders methanselektiver Compositmembranen unter Berücksichtigung der Besonderheiten bei (Gruben-) Gasanwendungen.
- Optimierte Modultechnologie für die Verwendung Membrantechnik im Gaswirtschaftsbetrieb
- Messverfahren zur Beurteilung des Verfahrensoptimums bei der Bereitstellung von Brenngasen für HTFC-BHKW-Technologie.

2.5 Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordene Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Dem Zuwendungsempfänger sind keine Informationen zu Fortschritten auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen bekannt geworden.

2.6 Erfolgte Veröffentlichungen des Ergebnisses

A. Dengel, W. Clemens, T. Brinkmann, C. Scholles, J. Wind, T. Wolff: Aufkonzentrierung von Methan in Grubengas mittels Membrantechnik, Posterpräsentation am 04.10.2006 im Rahmen des Innovationsforums Biomasse der Steag Saar Energie AG

T. Brinkmann, C. Scholles, J. Wind, T. Wolff, A. Dengel, W. Clemens: Processing of coal mine gas with low methane concentrations for use in high temperature fuel cells. Posterbeitrag zum 11. Aachener Membran Kolloquium 28. und 29. März 2007.

T. Brinkmann, W. Clemens, A. Dengel, L. G. J. de Haart, B. Hoting: „Aufbereitung von Schwachgasen zum Einsatz in Brennstoffzellen“, Tagungsband zum 14. Symposium REGWA, 8. – 10. November 2007 in Stralsund. ISBN 3-9809953-6-4

T. Brinkmann, C. Scholles, J. Wind, T. Wolff, A. Dengel, W. Clemens: Processing of coal mine gas with low methane concentrations for use in high – temperature fuel cells. Desalination 224 (2008) 7 - 11.

T. Brinkmann, W. Clemens, A. Dengel, B. Hoting: „Grubengasaufbereitung mittels Membrantechnik“, Tagungsband zum 15. Symposium REGWA, 6. – 8. November 2008 in Stralsund, ISBN 3-9809953-8-0.

T. Brinkmann, C. Scholles, J. Wind, T. Wolff, A. Dengel, W. Clemens, B. Hoting: “Processing of coal mine gas for use in high temperature fuel cells”, Projektinformationsflyer, Achema Messe, 11. – 15. Mai 2009 in Frankfurt

R. Berwanger, T. Brinkmann, W. Clemens, A. Dengel, B. Hoting: „Aufbereitung von Grubengas mittels Membrananlage am Alsbachscht“, Tagungsband zum 16. Symposium REGWA, 5. – 7. November 2009 in Stralsund, ISBN 978-3-9813334-0-4

Abbildungsverzeichnis

<u>ABBILDUNG 1.1: METHANGEHALTE IM SYNTHETISCHEN GRUBENGAS</u>	6
<u>ABBILDUNG 1.2: TEILREFORMIERTES GRUBENGAS</u>	7
<u>ABBILDUNG 1.3: STROM/SPANNUNGS- UND STROM/LEISTUNGS-KURVEN</u>	8
<u>ABBILDUNG 1.4: LEISTUNGSKURVEN BZGL. DES METHANANTEILS</u>	8
<u>ABBILDUNG 1.5: LEISTUNGSDICHTEN</u>	9
<u>ABBILDUNG 1.6: ZEITPLAN IM FÖRDERANTRAG</u>	11
<u>ABBILDUNG 1.7: ZEITPLAN DES TATSÄCHLICHEN ABLAUFES</u>	11
<u>ABBILDUNG 1.8: PROJEKTPLAN UNTERTEILT IN EINZELNE TEILBEREICHE</u>	12
<u>ABBILDUNG 2.1: FUNKTIONSWEISE DER MEMBRAN [10]</u>	14
<u>ABBILDUNG 2.2: AUFBAU EINES GS- TASCHENMODULS [9]</u>	17
<u>ABBILDUNG 2.3: AUFBAU EINER MEMBRANTASCHE [9]</u>	18
<u>ABBILDUNG 2.4: SPIRALWICKELMODUL [13,17]</u>	19
<u>ABBILDUNG 2.5: SCHEMA GRUBENGASVERBUNDNETZ SAARLAND [6]</u>	21
<u>ABBILDUNG 2.6: KONZENTRATIONSMESSUNGEN AM SCHACHT ALSBACH</u>	21
<u>ABBILDUNG 2.7: IR MESSGERÄT</u>	22
<u>ABBILDUNG 2.8: WLD MESSGERÄT</u>	23
<u>ABBILDUNG 2.9: PROZESSGASCHROMATOGRAPH</u>	23
<u>ABBILDUNG 2.10: MESSGERÄTE (T,V,P)</u>	24
<u>ABBILDUNG 2.11: STRUKTUR DES 6FDA-6FMDA-POLYIMID</u>	26
<u>ABBILDUNG 2.12: DIFFUSIONS- U. LÖSLICHKEITSKOEFFIZIENTEN UNTERSCHIEDLICHER GASE IN PDMS BEI 30°C</u>	27
<u>ABBILDUNG 2.13: SELEKTIVITÄT GEGENÜBER STICKSTOFF VON PDMS UND POMS</u>	28
<u>ABBILDUNG 2.14: N-BUTAN/STICKSTOFF-SELEKTIVITÄTEN VON PDMS UND POMS-MEMBRANEN</u>	29
<u>ABBILDUNG 2.15: ZWEIROLLENBESCHICHTUNG PORÖSER TRÄGERMEMBRANEN</u>	29
<u>ABBILDUNG 2.16: AUSZUG TESTDATENBLATT DES POMS-GS-MODULS</u>	30
<u>ABBILDUNG 2.17: METHANKONZENTRATION IM PERMEAT BEIM TEST DES POMS-GS-MODULS MIT GRUBENGAS</u>	31
<u>ABBILDUNG 2.18: CO₂-KONZENTRATION IM PERMEAT BEIM TEST DES POMS-GS-MODULS MIT GRUBENGAS</u>	31
<u>ABBILDUNG 2.19: REM-AUFNAHMEN VON QUERSCHNITTEN DER PAN-PDMS-MEMBRAN</u>	33

<u>ABBILDUNG 2.20: KENNDATEN DER GKSS-TESTMODULE</u>	33
<u>ABBILDUNG 2.21: GKSS-TESTMODULE - HOHLFASERN</u>	34
<u>ABBILDUNG 2.22: SCHEMA: LABORAUFBAU</u>	35
<u>ABBILDUNG 2.23: VERSUCHSSTAND FÜR SYNTHETISCHES GRUBENGAS</u>	35
<u>ABBILDUNG 2.24: TRENNFAKTOR MODUL 02</u>	36
<u>ABBILDUNG 2.25: VERSUCH 1301-1, VOLUMENSTRÖME UND CH₄-KONZENTRATIONEN</u>	36
<u>ABBILDUNG 2.26: AUSBEUTE U. PERMEATKONZENTRATION ALS FUNKTION DES FEEDDRUCKES</u>	37
<u>ABBILDUNG 2.27: ÄNDERUNGEN DER CH₄-KONZENTRATIONEN</u>	38
<u>ABBILDUNG 2.28: PRINZIPIELLER AUFBAU DER TECHNIKUMSANLAGE</u>	40
<u>ABBILDUNG 2.29: IMPLEMENTIERUNG DER ANLAGE IN DIE GASANLAGE</u>	41
<u>ABBILDUNG 2.30: AUSBEUTE UND AUFKONZENTRIERUNG MIT PDMS TASCHENMODUL BEI CH₄ =24,5%, MEMBRANFLÄCHE = 5 M²</u>	43
<u>ABBILDUNG 2.31: AUSBEUTE UND AUFKONZENTRIERUNG MIT PDMS TASCHENMODUL BEI CH₄ =28,0% UND MEMBRANFLÄCHE = 5 M²</u>	44
.....	45
<u>ABBILDUNG 2.32: AUSBEUTE UND AUFKONZENTRIERUNG MIT PDMS/PEI TASCHENMODUL BEI CH₄ =24,5% UND MEMBRANFLÄCHE = 10 M²</u>	45
<u>ABBILDUNG 2.33: AUSBEUTE UND AUFKONZENTRIERUNG MIT PDMS/PEI TASCHENMODUL BEI CH₄ =28,0% UND MEMBRANFLÄCHE = 10 M²</u>	46
<u>ABBILDUNG 2.34: VORSTUFE</u>	47
<u>ABBILDUNG 2.35: VERSCHALTUNG</u>	47
<u>ABBILDUNG 2.36: NIEDERDRUCKSTUFE</u>	48
<u>ABBILDUNG 2.37: LANGSAME MEMBRAN</u>	49
<u>ABBILDUNG 2.38: SCHNELLE MEMBRAN</u>	49
<u>ABBILDUNG 2.39: SCHNELLE MEMBRAN</u>	50
<u>ABBILDUNG 2.40: SCHNELLE MEMBRAN</u>	50
<u>ABBILDUNG 2.41: PROZESSKONZEPT 1, ANHEBUNG DES METHANANTEILS IM VERDICHTEREINTRITT</u>	52
<u>ABBILDUNG 2.42: PROZESSKONZEPT 2, ANHEBUNG DES METHANANTEILS IM PRODUKTGAS, EINSTUFIGER PROZESS</u>	52
<u>ABBILDUNG 2.43: PROZESSKONZEPT 3, ANHEBUNG DES METHANANTEILS IM PRODUKTGAS, ZWEISTUFIGER PROZESS</u>	53
<u>ABBILDUNG 2.44: GRUBENGASANLAGE ALSBACH</u>	54

<u>ABBILDUNG 2.45: MEMBRANANLAGE – DEMONSTRATIONSANLAG</u>	54
<u>ABBILDUNG 2.46: VEREINFACHTES SCHEMA DER ANLAGE ALSBACHSCHACHT [16]</u>	55
<u>ABBILDUNG 2.47: PARALLELER BETRIEB</u>	56
<u>ABBILDUNG 2.48: SERIELLER BETRIEB</u>	56
<u>ABBILDUNG 2.49: GEMESSENE VOLUMENSTRÖME</u>	57
<u>ABBILDUNG 2.50: GEMESSENE METHANGEHALTE</u>	58
<u>ABBILDUNG 2.51: GEMESSENE CO₂- GEHALTE</u>	58
<u>ABBILDUNG 2.52: GASZUSAMMENSETZUNG VERSCHIEDENER GASSTRÖME DER MEMBRANANLAGE</u>	60
<u>ABBILDUNG 2.53: VERGLEICHE KENNWERTE MEMBRANANLAGE</u>	60
<u>ABBILDUNG 2.54: PERMEANZVERLAUF</u>	61
<u>ABBILDUNG 2.55: GEGENÜBERSTELLUNG D. MESS- UND SIMULATIONSERGEBNISSE 20 M² MODUL IM VAKUUMBETRIEB</u>	63
<u>ABBILDUNG 2.56: VERSUCHSAUSWERTUNG AM 11 M² MODUL IM ÜBERDRUCKBETRIEB</u>	64
<u>ABBILDUNG 2.57: AUSWERTUNG D. MESSERGEBNISSE AM PDMS-SPIRALWICKEL</u>	67
<u>ABBILDUNG 2.58: SOLL-IST-VERGLEICH DER POSITIONEN GEMÄSS ZUWENDUNGSBESCHEIDEN</u>	77

Tabellenverzeichnis

<u>TABELLE 2.1: GRUBENGASZUSAMMENSETZUNG GEMÄSS SICHERHEITSDATENBLATT DER EVONIK NEW ENERGIES [3]</u>	20
<u>TABELLE 2.2: MESSWERTE MIT PDMS TASCHENMODUL BEI CH₄ =24,5% UND 5 M² MEMBRANFLÄCHE</u>	42
<u>TABELLE 2.3: MESSWERTE MIT PDMS TASCHENMODUL BEI CH₄ =28,0% UND 5 M² MEMBRANFLÄCHE</u>	43
<u>TABELLE 2.4: MESSWERTE MIT PDMS/PEI TASCHENMODUL BEI CH₄ =24,5% UND 10 M² MEMBRANFLÄCHE</u>	44
<u>TABELLE 2.5: MESSWERTE MIT PDMS/PEI TASCHENMODUL BEI CH₄ =28,0% UND 10 M² MEMBRANFLÄCHE</u>	45
<u>TABELLE 2.6: ERGEBNISSE KONZENTRATIONSMESSUNGEN BEI NIEDRIGEN METHANGEHALTEN IM GRUBENGAS (VOLUMENSTROMMESSUNG FEHLERHAFT)</u>	59
<u>TABELLE 2.7: MESSERGEBNISSE DER ZWEITEN MESSUNG</u>	59

Formelverzeichnis

PERMEABILITÄT	(2.1)	15
SELEKTIVITÄT	(2.2)	15
DRUCKVERHÄLTNIS	(2.3)	15
AUSBEUTE	(2.4)	16
ANREICHERUNGSFAKTOR	(2.5)	59
RÜCKHALTEKOEFFIZIENT	(2.6)	60