

Schlussbericht zu

FKZ 2200 4707

"Effiziente Aufbereitung von Biogas mit Hilfe der Membrantechnik und einem kombinierten Verfahren"

eingereicht von:

Dipl. Wirt.-Ing.(FH) Sylvie Becker, B. Eng. Daniel Feind, B. Eng. Thomas Franzen, B. Eng. Björn Burger, Wladislaw Oehlerking, Prof. Dr.-Ing. Percy Kampeis Umwelt-Campus Birkenfeld, FH Trier Fachbereich Umweltplanung / Umwelttechnik Postfach 1380 55761 Birkenfeld eingereicht bei: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. Dr. Petra Schüsseler Hofplatz 1 18276 Gülzow eingereicht am: 27.05.2011

Kurzfassung

Im Rahmen des Forschungsprojekts wurden Versuche zur Reinigung von Biogas zur Einspeisung ins Erdgasnetz unternommen. Diese wurden an einer Biogasaufbereitungsanlage am Umwelt-Campus Birkenfeld durchgeführt, die die Reinigungsverfahren "Druckwasserwäsche" und "Membrantrenntechnik" (Gaspermeation) miteinander vereint. Ziel war es, mit Experimenten herauszufinden, ob durch das kombinierte Verfahren die Wirtschaftlichkeit der Gasreinigung soweit erhöht werden kann, dass die Technik der Biogasaufbereitung auch für kleinere Biogasanlagen interessant wird. Im Rahmen des Forschungsprojekts wurde dazu eine bestehende Technikumsanlage zur Druckwasserwäsche um die Membranmodule ergänzt. Leider hat nur ein Hersteller Membranmodule geliefert, so dass eine Untersuchung verschiedener Membranmodule nicht möglich war (siehe hierzu insbesondere Abschnitt I Präambel).

In den durchgeführten Versuchen zur Aufreinigung des Biogases wurden die Reinigungsleistungen der Membrantrenntechnik und der Druckwasserwäsche mit einem kombinierten Verfahren aus beiden Methoden verglichen. Bei den jeweiligen Verfahren wurden die Versuchsparameter so eingestellt, dass z. B. bei der Druckwasserwäsche die Abhängigkeiten des Aufreinigungserfolgs vom Waschwasservolumenstrom, der Temperatur des Waschwassers und der Druckstufe in der Absorptionskolonne ermittelt werden konnten. Die die bestätigen, dass Technikumsanlage im Betriebsmodus gewonnenen Daten "Druckwasserwäsche" die bekannten Abhängigkeiten zeigte. Niedrige Temperatur, hohe Waschwasservolumenströme und hoher Druck in der Absorptionskolonne führen zu besseren Aufbereitungsergebnissen.

Bei der Gaspermeation wurde insbesondere untersucht, bei welchem Retentatdruck und bei welcher Transmembran-Druckdifferenz (TMP) die besten Aufreinigungsergebnisse erzielt werden können. Es zeichnet sich eine deutliche Tendenz ab, wonach bei konstantem TMP mit niedrigen Retentatdrücken bessere Methan-Konzentrationen im aufbereiteten Biogas erzielt werden können. Bei konstantem Retentatdruck liefern hohe TMP die besseren CH₄-Werte. Jedoch ist ein großer TMP immer mit einem großen Permeatvolumenstrom, d. h. einem hohen Verlust von Methan über das Permeat, verbunden, was die Wirtschaftlichkeit stark in Frage stellt. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass die Technikumsanlage im Betriebsmodus "Membrantrenntechnik" nicht die theoretisch zu erwartenden Ergebnisse liefern konnte. Der Grund hierfür ist nach Angabe des Herstellers, dass der *Feed*-Volumenstrom für das

verwendete Membranmodul in der Technikumsanlage zu gering ist (vgl. I Präambel). Somit konnte keine zufriedenstellende Betriebsweise für die Gaspermeation ermittelt werden.

Das kombinierte Verfahren sollte insbesondere hinsichtlich seiner Energieeinsparmöglichkeiten, wie beispielsweise die Senkung des Drucks in der Absorptionskolonne, die Verringerung der Pumpenleistung und der Betrieb ohne Kühlung untersucht werden. Ziel war je die Untersuchung, ob durch das kombinierte Verfahren die Wirtschaftlichkeit der Gasreinigung erhöht werden kann. Aufgrund der oben genannten Tatsache, dass dem Umwelt-Campus Birkenfeld ausschließlich von einer Firma ein Membranmodul verkauft wurde, das leider für höhere Feedvolumenströme ausgelegt ist, können mit den durchgeführten Versuchsreihen zum kombinierten Verfahren keine absoluten Daten zur Wirtschaftlichkeit generiert werden.

Allerdings konnten Trends erkannt werden, die es erlauben, das Potential des kombinierten Verfahrens durchaus als hoch einzustufen. Insbesondere konnte gezeigt werden, dass der Druckwasserwäsche nachgeschaltete Membranmodule das Biogas recht effektiv trocknen können. Dabei können die Membranmodule mit dem Druck der Druckwasserwäsche ohne eine weitere Zwischenkomprimierung betrieben werden. Auf eine separate Trocknungseinheit nach der Druckwasserwäsche kann dann verzichtet werden. Ersetzt man eine Trocknungsanlage durch eine Membrananlage mit gleichen Investitionskosten, so ist es möglich, neben der gewünschten Biogastrocknung auch eine Verbesserung des Biogases zu erreichen. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass für eine gleiche Biogasreinheit im kombinierten Verfahren – wie bereits bemerkt ohne zusätzliche Investitionskosten – der Energieeinsatz in der Druckwasserwäsche, z. B. in Form der Pumpenleistung des Waschwasservolumenstroms, gesenkt werden kann.

Leider wird das Forschungsvorhaben nicht weiter gefördert, so dass die oben genannten positiven Trends nicht weiter verifiziert und quantifiziert werden können.

Inhaltsverzeichnis

I.	Pr	äambel	. 1
II.	Aı	ufgabenstellung	. 3
III.	St	and der Technik	. 5
III.1	Bi	ogas	. 5
III.1	.1	Zusammensetzung des natürlichen Biogases	. 5
III.1	.2	Synthetische Mischung des Biogases für das Forschungsprojekt	. 6
III.2	Bi	ogasaufbereitung	. 8
III.2	2.1	Biogasaufbereitung mittels Druckwasserwäsche	10
III.2	2.2	Biogasaufbereitung mittels Membrantrenntechnik	12
IV.	Be	eschreibung der Technikumsanlage	17
IV.1	1.1	Druckwasserwäsche	20
IV.1	1.2	Membrantrennung	22
IV.1	1.3	Kombiniertes Verfahren	24
IV.1	1.4	Sicherheitstechnik	24
V.	Er	zielte Ergebnisse	25
V.1	W	issenschaftlich-technisches Ergebnis des kombinierten Verfahrens	25
V.1.	.1	Einfluss des Retentatdrucks p_M und der Druckdifferenz Δp	26
V.1.	.2	Energieeinsparung durch Druckabsenkung	29
V.1.	.3	Energieeinsparung durch Verminderung des Waschwasservolumenstroms	35
V.1.	.4	Energieeinsparung durch den Betrieb ohne Kühlung	46
V.1.	.5	Ergebnisdiskussion des kombinierten Verfahrens	49
V.1.	.6	Kombiniertes Verfahren mit zwei Membranmodulen	51
V.2	W	issenschaftlich-technisches Ergebnis der Biogasreinigung mitte	els
Drucky	was	serwäsche	53
V.2.	.1	Einfluss der Waschwassertemperatur	53
V.2.	.2	Einfluss des Waschwasservolumenstroms	56

V.2.3	3 Einfluss des Absorptionsdrucks 59
V.3	Wissenschaftlich-technisches Ergebnis der Aufbereitung mittels
Membr	antrenntechnik
V.3 .1	Gaspermeation mit einem Membranmodul63
V.3.2	2 Berechnung der Permeabilitäten und der Trennfaktoren
V.3.3	Gaspermeation mit zwei Membranmodulen
V.4	Vergleich des Wassergehaltes im Produktstrom der verschiedenen
Reinigu	ingsmethoden77
V.4 .1	Taupunktbestimmung bei der Druckwasserwäsche
V.4.2	2 Taupunktbestimmung bei der Membrantrenntechnik
V.4.3	3 Taupunktbestimmung beim kombinierten Verfahren 80
V.4.4	Vergleich der erreichten Taupunkte
VI.	Verwertung
VI.1	Technische Erfolgsaussichten nach Ende des Vorhabens
VI.2	Wirtschaftliche Erfolgsaussichten
VI.3	Investitonskostenvergleich zwischen den Membranmodulen und einer
Adsorp	tionstrocknung
VII.	Quellenverzeichnis
VIII.	Anhang A 1

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Verfahrensschema zur Biogasaufbereitung mit DWW [11]10
Abbildung 2: Darstellung der Membrantrennung mit R = 1 [19] 14
Abbildung 3: Darstellung der Membrantrennung mit R < 1 [nach[19]]15
Abbildung 4: Funktionsprinzip Gaspermeation [nach [18]]16
Abbildung 5: Fließbild Biogasaufbereitungsanlage [43]18
Abbildung 6: Strukturformel von Polyethersulfon [40]22
Abbildung 7: Versuch 6.1: Kombiniertes Verfahren, DWW 10 barg, Retentatdruck 3 barg und
Druckdifferenzen
Abbildung 8: Versuch 6.2: Kombiniertes Verfahren, DWW 10 barg, Retentatdruck 4 barg 27
Abbildung 9: Versuch 6.3: Kombiniertes Verfahren, DWW 10 barg, Retentatdruck 2 barg und
1,5 bar _g und Druckdifferenzen
Abbildung 10: Versuch 6.1-6.3: Permeatvolumenstrom in Abhängigkeit von Retentatdruck
und Druckdifferenzen
Abbildung 11: Versuch 7.1: Kombiniertes Verfahren, Druckstufen und Druckdifferenzen,
Retentatdruck 1,5 barg
Abbildung 12: Versuch 7.2: Kombiniertes Verfahren, Druckstufen und Druckdifferenzen,
Retentatdruck 3 barg
Abbildung 13: Versuch 7.1 und 7.2: Vergleich der CH ₄ -Konzentrationen
Abbildung 14: Versuch 7.1 und 7.2: Vergleich der Permeatvolumenströme
Abbildung 15: Vergleich Methanwerte des kombinierten Verfahrens und der
Druckwasserwäsche
Abbildung 16: Versuch 8.1: Kolbenhubstufen bei 10 barg und 7 barg, Retentatdruck 1,5 barg 36
Abbildung 17: Versuch 8.2: Kolbenhubstufen bei 10 barg und 7 barg, Retentatdruck 3 barg37
Abbildung 18: Versuch 8.1: Methan- und Kohlendioxidkonzentrationen in Abhängigkeit des
Kolbenhubs
Abbildung 19: Versuch 8.1: Methan- und Kohlendioxidkonzentrationen in Abhängigkeit des
Kolbenhubs
Abbildung 20: Versuch 8.2: Methan- und Kohlendioxidkonzentrationen in Abhängigkeit des
Kolbenhubs
Abbildung 21: Versuch 8.2: Methan- und Kohlendioxidkonzentrationen in Abhängigkeit des
Kolbenhubs
Abbildung 22: Versuch 8.1 und 8.2: Vergleich der Permeatvolumenströme

Abbildung 23: Versuch 8.1 und 8.2: Vergleich der Permeatvolumenströme
Abbildung 24: Vergleich des kombinierten Verfahrens mit der Druckwasserwäsche bei
verschiedenen Drücken und Kolbenhüben
Abbildung 25: Vergleich der Methanwerte des kombinierten Verfahrens und der
Druckwasserwäsche
Abbildung 26: Versuch 9.1: 10 barg in der Absorptionskolonne, Retentatdruck 1,5 barg und 3
bar _g , ohne Kühlung
Abbildung 27: Vergleich der Reinigungsergebnisse ohne Kühlung und mit Kühlung
Abbildung 28: Vergleich der Permeatvolumenströme ohne Kühlung und mit Kühlung 48
Abbildung 29: Versuch 10.1: Kombiniertes Verfahren, zwei Membranmodulen, DWW 10
bar _g , Retentatdruck 3 bar _g
Abbildung 30: Vergleich der Reinigungsergebnisse mit einem und zwei Membranmodulen,
Retentatdruck 3 bar _g
Abbildung 31: Versuch 1.1: Druckwasserwäsche bei 10 barg, 62 % Kolbenhub, mit Kühlung
15 °C
Abbildung 32: Versuch 1.4: Druckwasserwäsche bei 10 barg, 62 % Kolbenhub, ohne Kühlung
23 °C bis 25 °C
Abbildung 33: Analyse der Auswirkung der Waschwassertemperatur auf das
Reinigungsergebnis
Abbildung 34: Versuch 2.1: Druckwasserwäsche bei 10 barg, mit Kühlung, Hubstufen 20 % -
95%
Abbildung 35: Versuch 2.1: Analyse der Auswirkung des Waschwasservolumenstroms auf
das Reinigungsergebnis
Abbildung 36: Übersicht der Analyse der Auswirkung des Waschwasservolumenstroms auf
das Reinigungsergebnis
Abbildung 37: Versuch 3.1: Druckwasserwäsche mit Kühlung, 85 % Kolbenhub, Druckstufen
10 bar _g bis 2 bar _g
Abbildung 38: Versuch 3.1: Ergebnis der Abhängigkeit der Reinigung vom Druck in der
Absorptionskolonne
Abbildung 39: Übersicht der Analyse der Auswirkung des Drucks auf das Reinigungsergebnis
Abbildung 40: Versuch 4.1: Gaspermeation, Druckdifferenzen und Druckstufen 3 barg und 2
bar _g

Abbildung 41: Versuche 4.1-4.3: Gaspermeation bei verschiedenen Druckstufen und
Druckdifferenzen
Abbildung 42: Ergebnisse der Versuche 4.1-4.3 bei einer Druckdifferenz von 1,5 bar
Abbildung 43: Versuch 4.1-4.3: Permeatvolumenstrom und Methankonzentration in
Abhängigkeit von Druckstufen und Druckdifferenzen
Abbildung 44: Permeabilitäten für CH ₄ bei verschiedenen Druckstufen und Druckdifferenzen
Abbildung 45: Permeabilitäten für CO ₂ bei verschiedenen Druckstufen und Druckdifferenzen
Abbildung 46: Trennfaktor bei verschiedenen Druckstufen und Druckdifferenzen
Abbildung 47: Versuch 5.1: Gaspermeation mit zwei Membranmodule, Druckstufen und
Druckdifferenzen
Abbildung 48: Versuch 5.1: Abhängigkeit des Permeatvolumenstroms von der Druckdifferenz
Abbildung 49: Versuch 5.1: Permeatvolumenstrom und CH_4 -Konzentration bei 3 bar _g und 2
bar _g
Abbildung 50: Versuch 3.1: Ergebnis der Taupunktmessung bei verschiedenen Druckstufen 2
barg bis 10 barg
Abbildung 51: Ergebnis der Taupunktmessung bei verschiedenen Druckstufen und
Druckdifferenzen
Abbildung 52: Vergleich Taupunkte bei 1,5 barg und 3 barg Retentatdruck

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammensetzung Biogas [nach[3]]	5
Tabelle 2: Umrechnung des Kolbenhubs in den Volumenstrom	
Tabelle3: Übersicht über die Investkosten	

Abkürzungsverzeichnis

Großbuchstaben

А	_	Fläche	[m ²]
В	_	Behälter	
Ds	_	Diffusionskoeffizient	$[m^2 \cdot s^{-1}]$
DR	_	Druckregler	
DVGW	_	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.	
DWW	_	Druckwasserwäsche	
EEG	_	Erneuerbaren-Energien-Gesetz	
H _c	_	Henry-Koeffizient	[mol·m ⁻³ ·Pa ⁻¹]
J	_	Fluss/Flux	$[m^3 \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}]$
MV	_	Motorstellventil	
Р	_	Permeabilität	$[m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}]$
Р	_	Pumpe, Kompressor	
R	_	Rückhaltevermögen/Rückhalt	[-]
S	_	Selektivität	[-]
Т	_	Temperatur	[K]
TMP	_	Transmembrandruck(differenz)	[Pa]
V	_	Volumen	[m ³]
Ϋ́	_	Volumenstrom	$[m^3 \cdot s^{-1}]$

Kleinbuchstaben

c _i	_	Konzentration des Gases in der Membranphase	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$
d	_	Durchmesser	[m]
р	_	Druck	[Pa]
$p_{\rm F}$	_	Partialdruck auf der Feed-Seite	[Pa]
p _P	_	Partialdruck auf der Permeatseite	[Pa]
X	_	Konzentration im Feed	[mol·m ⁻³]
у	_	Konzentration im Produkt (Retentat oder Permeat)	[mol·m ⁻³]
Griechi	sche	Buchstaben	
α	_	Idealer Trennfaktor	[-]
Δ	_	Differenz	
ε	_	Porosität	[-]
π	_	Kreiszahl	
Indizes			
g	_	gauge (Überdruck)	
ges	_	gesamt	
i,j	_	Komponenten eines Gemischs	
М	_	Membran	
Р	_	Permeat	
Poren	_	Poren	
trans	_	transmembran	

I. Präambel

Bei der Konzipierung des Forschungsprojekts wurden mögliche Membranmodul-Lieferanten auf Messen im Vorfeld nach der Möglichkeit eines Membrankaufs befragt. Hier signalisierten einige Hersteller, dass man Membranen bei Ihnen kaufen könnte. Nach Start des Forschungsvorhabens wurden diese Hersteller dann erneut mit Hinweis auf das nun laufende Forschungsprojekt per Telefon, E-Mail, Internet und persönlich auf verschiedenen Messen angesprochen. Leider war nun nurmehr ein Hersteller¹ bereit, dem Umwelt-Campus Birkenfeld Membranmodule zu verkaufen: Zum Teil gibt es scheinbar keine passenden Membranmodule im Produktsortiment; viele der Anfragen blieben aber trotz nachhaken schlicht unbeantwortet.

Wir müssen daher schlussfolgern, dass einige Membran- bzw. Membranmodul-Hersteller nicht an unabhängigen Forschungen und an unabhängigen Messergebnissen interessiert sind. Dies konnten und können wir nur bedauern, da so der Einsatz der Gaspermeation in der Biogasaufbereitung in dem konzeptionierten kombinierten Verfahren zumindest verzögert, wenn nicht gar verhindert wird.

Leider ist das kleinste Membranmodul der Firma noch zu groß für die Technikumsanlage am Umwelt-Campus Birkenfeld. Mangels anderer Alternativen wurden mit diesem Modul die Biogasreinigungsversuche durchgeführt. Aufgrund des zu geringen *Feed*volumenstroms wurden Ergebnisse erzielt, die nicht den Erwartungen entsprachen und zum Teil nicht richtig interpretiert werden können. Die in diesem Bericht dargelegten Ergebnisse sollen jedoch in keiner Weise zur Diskreditierung der Membranmodule des Herstellers oder des Konzerns im Allgemeinen führen. Vielmehr möchte sich der Umwelt-Campus Birkenfeld bei der Firma für die Lieferung der Module und das gezeigte Interesse an dem Forschungsprojekt ausdrücklich bedanken.

¹ Zur Veröffentlichung des vorliegenden Berichtes wurde mit der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. im Schreiben vom 29.08.2011 festgelegt, dass die Veröffentlichung unter Anonymisierung der Herstellerfirma erfolgt.

Als Reaktion auf den Hinweis vom Umwelt-Campus Birkenfeld, dass die erzielten Messergebnisse zu einer schlechten Bewertung der Membrantrenntechnik gegenüber der Druckwasserwäsche führen (müssen), hat der Modul Hersteller schriftlich Stellung genommen. Diese Stellungnahme möchten wir daher an dieser Stelle widergeben, damit der Leser die im folgenden Text beschriebenen Versuchsergebnisse richtig einordnen kann:

"One of the most important factor is the appropriate gas flow and their feed gas volume is much lower than we assumed. The typical flow rate of "module" [Typ von Verfasser unkenntlich gemacht] is 5Nm3/hr (5000NL/hr), but the actual flow rate is only 1/10 (500NL/hr). In very rough explanation, if the feed gas pressure is the same, the permeated gas volume of CH4 is basically the same (not depended on the feed flow rate)."

II. Aufgabenstellung

Im Zuge der Suche nach alternativen Energiequellen erlangt Biogas eine steigende Bedeutung als Ersatz für das fossile Erdgas. Jedoch kann das aus organischen Abfällen produzierte Biogas nicht ohne Weiteres als Energieträger in das vorhandene Erdgasnetz eingespeist werden. Die Rahmenbedingungen des Arbeitsblatts G 260 des DVGW müssen eingehalten werden: Das Gas muss vor der Einspeisung ins Erdgasnetz bestimmte brenntechnische Kenndaten erfüllen. Dazu ist eine Aufkonzentrierung des Methangehaltes notwendig, da das Biogas ohne Aufbereitung nur einen Methangehalt von ca. 60 % und somit einen zu geringen Wobbe-Index besitzt. Zum Erreichen der DBGW-Vorgaben müssen die sauren Gaskomponenten, insbesondere CO₂ und H₂S, aus dem Gas entfernt werden. Die Entfernung der Störkomponenten sowie die Aufkonzentrierung des Methangehaltes können mittels verschiedener Verfahren bewerkstelligt werden. Die am häufigsten zur Anwendung gebrachten Verfahren sind dabei die Druckwasserwäsche und die Aminwäsche. Weitere technische Verfahren zur Biogasaufbereitung sind die trockene Adsorption an Aktivkohle und der Einsatz der Membrantrenntechnik [1].

Alle Verfahren unterliegen dem sog. *Economy-of-scale*, d. h. ein Verfahren wird umso wirtschaftlicher, je größer die Anlage ist. Dies liegt daran, dass die Investitionskosten unterproportional mit der Anlagengröße steigen. Für die Biogasreinigung bedeutet dies, dass Anlagen erst bei einer best. Mindestmenge an aufzubereitendem Biogas, d. h. einer Mindestgröße der vorgeschalteten Biogasanlage gebaut werden, da nur so z. Z. die Wirtschaftlichkeit sicher gestellt werden kann. Dies verhindert derzeit den Einsatz der Biogasaufbereitung bei vielen bestehenden Anlagen, obwohl das energiepolitisch eine mehr als gewünschte Alternative zur Versorgungssituation in Europa wäre.

Bei Membranverfahren wird das *Economy-of-Scale* i. d. R. durch die notwendige Peripherie (Gaskompression, Rohrleitungen, etc.) bedingt. Bei den Membranmodulen fällt das *Economy-of-scale* deutlich geringer aus, da der spezifische Anlagendurchsatz durch ein *Up-numbering* statt mit einem *Up-scaling* erreicht wird. Wenn man diese Aussage umkehrt und kleine Biogasvolumenströme betrachtet, könnte dies bedeuten, dass die Membrantrenntechnik auch bereits bei kleinen Biogasvolumenströmen wirtschaftlich ist, wenn die Kompressionsstufe nicht benötigt wird.

Idee dieses Forschungsprojekts war es, die Druckwasserwäsche mit der Membrantrenntechnik in einer Anlage zu einem Kombinationsverfahren zu vereinen. Durch die bereits bei der Druckwasserwäsche vorhandene Gaskompression kann auf eine Kompressionsstufe vor den Membranmodulen u. U. verzichtet werden.

Erfolgt nach der Druckwasserwäsche eine weitere Aufbereitungsstufe durch die Gaspermeation, dann muss die geforderte Gasqualität in der Druckwasserwäsche selbst nicht erreicht werden. Dies bedeutet, dass dann in der Druckwasserwäsche die Betriebsparameter (Druckstufe in der Absorption, Waschwasservolumenstrom, Temperatur des Waschwassers) so gewählt werden können, dass sowohl Energie (Pumpleistung, Kühlleistung) als auch Investitionskosten (Pumpengröße) eingespart werden können. Umgekehrt kann die Gaskompression vor der Membrananlage eingespart werden, wenn die Gaspermeation mit dem Druck der Absorptionskolonne betrieben wird. Da die Membrananlage ihrerseits bereits teilweise aufbereitetes Biogas zugeführt wird, sind dort ebenfalls Einsparungen bei Energie und Investitionskosten (erforderliche Membranfläche) möglich. Zudem kann mit der Membran auch eine Trocknung des Biogases erfolgen, so dass eine Biogastrocknung, wie sie i. d. R. hinter einer Druckwasserwäsche notwendig ist, eingespart werden könnte.

Diese Forschungsarbeit hatte zum Ziel das oben beschriebene Kombinationsverfahren mit der Druckwasserwäsche einerseits und der Membrantrenntechnik andererseits zu vergleichen, um die Frage zu beantworten, ob das Kombinationsverfahren für kleine Biogasvolumenströme Vorteile besitzt und damit wirtschaftlich eingesetzt werden könnte.

III. Stand der Technik

Nach einer kurzen Einleitung zum Thema Biogas wird im Folgenden zunächst die Druckwasserwäsche als Stand der Technik beschrieben. Anschließend wird ein Überblick über die Membrantrenntechnik gegeben und das Prinzip der Gaspermeation genauer beschrieben.

III.1 Biogas

Biogas ist das Produkt aus der Vergärung organischer Stoffe. Das Gas wird meist in Blockheizkraftwerken (BHKW) zur Strom- und Wärmegewinnung genutzt. Es kann aber auch, nach entsprechender Behandlung, ins Erdgasnetz eingespeist werden und stellt somit eine Alternative zum Erdgas dar. Bei der Verbrennung im BHKW bleibt ein Teil des Energieinhalts des Biogases als Abwärme ungenutzt. Die Nutzung von Biogas als Austauschgas für Erdgas ermöglicht eine effizientere Nutzung der darin enthaltenen Energie.

III.1.1 Zusammensetzung des natürlichen Biogases

Die Zusammensetzung von natürlichem Biogas kann, wie in Tabelle 1 zu erkennen ist, stark variieren.

Komponente	Vol. %
Methan	40 - 75
Kohlendioxid	25 - 55
Wasserdampf	0 - 10
Stickstoff	0 - 5
Sauerstoff	0 - 2
Wasserstoff	0 - 1
Ammoniak	0 - 1
Schwefelwasserstoff	0 - 1

Tabelle 1: Zusammensetzung Biogas [nach[3]]

Das Ziel der Biogasproduktion ist es, ein Gas mit möglichst hohem Methangehalt zu erhalten. Nur Methan ist als Energieträger der eigentliche Wertstoff im Biogas. Die restlichen Komponenten wirken sich negativ auf die Qualität des Gases aus [2]. Zum Beispiel fördern die Bestandteile Kohlendioxid, Wasserdampf und Schwefelwasserstoff die Korrosion von Rohrleitungen und Apparaturen. Des Weiteren hat der CO₂-Anteil eine Verminderung des Brennwertes, sowie eine Verschlechterung des Zündverhaltens zur Folge. Um eine Vergiftung von Katalysatoren zu verhindern, müssen außerdem alle Schwefelverbindung aus dem Gemisch entfernt werden [4]. Auch bilden sich bei der Verbrennung schwefelhaltiger Gase und gesundheitsschädliche Verbindungen wie SO₂ [4]. Da das Schwefeldioxid sehr leicht über die Atemwege aufgenommen wird, führt dies direkt zu einer Reizung der Schleimhäute [5].

III.1.2 Synthetische Mischung des Biogases für das Forschungsprojekt

Damit die Aufbereitung des Biogases in einer Technikumsanlage beurteilt werden kann, muss die Ausgangskonzentration der Gase im Rohgas bekannt sein. Daher stehen prinzipiell zwei mögliche Vorgehensweisen zur Verfügung: Es kann zum einen mit natürlichem Biogas gearbeitet werden, in dem sämtliche Komponenten, vor allem alle Spurengase, enthalten sind. Dieses "Realgas" muss vor der Aufbereitung dann hinsichtlich der genauen Zusammensetzung analysiert werden. Zum anderen ist die Mischung eines "synthetischen Biogases" aus den Hauptbestandteilen Methan und Kohlendioxid möglich. Hier können optional Spurengase beigemischt werden, um ein reales Biogas zu simulieren.

III.1.2.1 Natürliches Biogas als Prozessgas zur Aufbereitung

Weder am Umwelt-Campus Birkenfeld selbst noch in seinem direkten Umfeld existiert eine Biogasanlage, aus der der Technikumsanlage "Realgas" hätte zugeführt werden können. Vor Projektbeginn hatte sich ein Kooperationspartner bereit erklärt, das für die Technikumsanlage benötigte "Realgas" in Gasflaschen per LKW kostenfei zu liefern. Leider hat der Kooperationspartner dieses Angebot nach Inbetriebnahme der Technikumsanlage zurück gezogen, so dass für die Versuche im Forschungsprojekt kein "natürliches Biogas" zur Verfügung stand. Somit konnte die Technikumsanlage nicht, wie vorgesehen, mit Biogas betrieben werden. Testreihen unter "realen Bedingungen", insbesondere im direkten Vergleich mit "synthetischem Biogas" konnten daher nicht durchgeführt werden.

III.1.2.2 "Synthetisches Biogas" als Prozessgas zur Aufbereitung

Das Prozessgas für die Versuchsreihen musste aus den oben genannten Gründen synthetisch erzeugt werden. Das "synthetische Biogas" wurde aus den Komponenten Methan (CH₄) und Kohlendioxid (CO₂) in einem Verhältnis (CH₄ : CO₂) von 60 : 40 gemischt. Dieses Verhältnis gibt im Mittel die Zusammensetzung der Hauptkomponenten im natürlichen Biogas nach Tabelle 1 wider. Zur Erzeugung des Gasgemischs wurden je eine CH₄- und eine CO₂-Gasflasche mit Massenfluss-Reglern versehen, die ein Einstellen des Gasflusses der Komponenten und damit eine definierte und zeitlich konstante Gaszusammensetzung ermöglichen. So konnte sichergestellt werden, dass 60 Prozent des totalen Durchflusses, der in der Technikumsanlage benötigt wird, aus Methan und 40 Prozent aus Kohlendioxid besteht. Die Gasflaschen wurden beide standardmäßig auf einen Ausgangsdruck von 11 barg eingestellt, um auch bei hohen Druckstufen in der Absorptionskolonne (bis zu 10 barg) einen Durchfluss durch die Technikumsanlage zu gewährleisten. Auf eine Verdichterstufe vor der Absorptionskolonne konnte damit verzichtet werden.

Überlegungen, dem verwendeten synthetischen Biogas Spurengase, wie etwa H₂S, gezielt zuzufügen wurden aus folgenden Gründen verworfen: Zum einen erzeugt die Bestellung von Gasmischungen mit H₂S unverhältnismäßig hohe Verbrauchsmittel- (es fallen dann Preise für Kalibriergase an) und Investitionskosten (alle Armaturen müssen korrosionsfest z. B. aus Edelstahl bestehen) an. Zum anderen ist H₂S kein verfahrenstechnisches Problem, da die H₂S-Löslichkeit in Wasser und die H₂S-Permeabilität der Membran höher sind als die von CO₂. Gelingt es, die geforderten CO₂-Konzentrationen entweder in der Druckwasserwäsche und / oder in den Membranmodulen zu erreichen, so kann geschlussfolgert werden, dass dann auch die H₂S-Konzentration im geforderten Bereich liegen wird. Diese Annahme wird gestützt aus den Betriebsparametern der z. Z. bereits betriebenen Druckwasserwäschen.

Die einzige Auswirkung einer H₂S-Beimischung wäre ein stetig sinkender pH-Wert im Waschwasser. Dieses Phänomen wird in der Technik durch eine Zufuhr von frischem Waschwassers bei gleichzeitiger Ausschleusung eines Waschwasser-Abfallstroms aus der Druckwasserwäsche bei den bestehenden Anlagen beherrscht. Daher müssen Untersuchungen zum Einfluß des pH-Werts auf die Reinigungsleistung nicht unabdingbar in das hier beschriebene Forschungspojekt einbezogen werden. Somit wurde bei der Bereitstellung von synthetischem Biogas für die Versuchsreihen auf die Beimischung von Nebenkomponenten generell verzichtet.

III.2 Biogasaufbereitung

Betrachtet man die variable Zusammensetzung des Biogases (siehe Tabelle 1) mit den teilweise negativen Auswirkungen der einzelnen Bestandteile, so erkennt man schnell die Notwendigkeit der Behandlung des Gases vor seinem Einsatz als Austauschgas für Erdgas im Erdgasnetz. Aus diesem Grund sind die Voraussetzungen für eine Einspeisung in das deutsche Erdgasnetz in den DVGW-Arbeitsblättern G260 und G262 festgelegt. Weitere Daten, Vorschriften und Emissionsgrenzen sind in der, am 1. Januar 2009 in Kraft getretene, Novelle des EEG (Erneuerbaren-Energien-Gesetz) nachzulesen [15].

Die Aufbereitung des Biogases kann in verschiedene Abschnitte unterteilt werden, in denen jeweils bestimmte Störkomponenten entfernt oder Eigenschaften des Gases verändert werden. Das Ziel dieser Behandlungsschritte ist die Herstellung eines Gases ("Biomethan"), welches in das vorhandene Erdgasnetz eingespeist und somit als Substituent für den fossilen Energieträger Erdgas herangezogen werden kann. Um Biogas zu Biomethan aufzubereiten, ist die Abtrennung von Kohlendioxid, Wasserdampf und schädlichen oder unerwünschten Spurengase (insbesondere Schwefelwasserstoff) unabdingbar. Weiterhin muss eine Odorierung (Zufügen von Geruchsstoffen) und eventuell eine Druckerhöhung vor dem Einspeisen erfolgen. Ziel der Aufbereitung ist zum einen die Entferung korrosiver Gasbestandteile und zum anderen die Erhöhung des Wobbe-Index des Gases. Die Erhöhung des Wobbe-Index ist deshalb erforderlich, damit die angeschlossenen Verbraucher ein Gas erhaltern, das gleiche brenntechnische Eigenschaften besitzt wie das Erdgas. Nur so können Schäden und Unfälle bei den angeschlossenen Verbrauchern sicher vermieden werden.

Auch bei der Nutzung des "Biomethans" als Autogas müssen eine Aufbereitung und insbesondere eine Entfernung der sauren Gasbestandteile erfolgen, um Korrosionsschäden in den Rohrleitungen und bei den betankten Fahrzeugen zu verhindern.

Die Entfernung von Wasserdampf kann dabei mittels einer Temperaturabsenkung und einem Kondensatabscheider bewerkstelligt werden. Sie ist notwendig, um Korrosion in Rohrleitungen und Apparaturen zu verhindern [14]. Häufig wird das Biogas schon an der Biogasanlage durch im Erdreich verlegte Rohre abgekühlt, um Wasserdampf zu entfernen.

Zur Eliminierung von H₂S aus dem Rohbiogas werden verschiedene Verfahren herangezogen, die auf biologischen, physikalischen und chemischen Vorgängen beruhen. Bei der biologischen Entschwefelung kommen Bakterien des Stammes *Sulfobacter oxydans* zum Einsatz. Unter aeroben Bedingungen setzen diese den Schwefelwasserstoff zu elementarem Schwefel um. Dieser Vorgang findet meist schon im Fermenter der Biogasanlage statt, kann aber auch, um die negativen Auswirkungen des Sauerstoffs auf den Fermentationsprozess zu minimieren, außerhalb ablaufen [14].

Die Bildung von Schwefelwasserstoff im Biogas kann im Fermenter chemisch verhindert werden, in dem Schwefel-bindende Chemikalien (wie z. B. Eisensalze) in das Fermentersubstrat eingemischt werden. Der Schwefelwasserstoff wird nach der chemischen Reaktion, z. B. zu schwerlöslichem FeS, zusammen mit dem Gärrest aus der Biogasanlage ausgetragen und gelangt nicht in den Gasweg der Anlage. Als weitere Option der chemischen Behandlung gilt die chemische Gaswäsche. Sie setzt den Einsatz von schwefelbindenden Chemikalien als Absorptionsmittel voraus. Das bei der sogenannten Aminwäsche entstehende Biogas hat Erdgasqualität [16].

Das Prinzip der physikalischen Schwefelabtrennung beruht entweder auf der Löslichkeit und Fähigkeit zur Bindung der verschiedenen Bestandteile des Gases in einer flüssigen Phase (Druckwasserwäsche) oder auf der Adsorption der verschiedenen Bestandteile des Gases an einer festen Phase (Druckwechsel-Adsorption, Aktivkohle-Filter) [16].

Ein ebenfalls physikalisches Verfahren zur Schwefelwasserstoffabtrennung ist die Gaspermeation. Diese beruht auf der unterschiedlichen Permeabilität der verschiedenen Bestandteile des Roh-Biogases durch eine (i. d. R. porenlose Lösungs-Diffusions-)Membran.

Vor der Einspeisung des Biogases in das vorhandene Erdgasnetz ist eine CO₂-Abtrennung unvermeidlich, da ansonsten die vorgegebenen Richtwerte für den Wobbe-Index und damit verknüpft die Methankonzentration, die bei über 95 % liegt, nicht erreicht werden können. Um das Rohbiogas mit einem Methananteil von nur 40 – 75 % auf den geforderten Wert zu bringen, kommen hauptsächlich die Verfahren der Druckwechseladsorption oder Druckwasserwäsche zum Einsatz [4]. Hier ist alternativ ebenfalls eine Abtrennung durch eine Membran möglich.

Die Druckwechseladsorption beruht auf der Verwendung von Molekularsieben auf Kohlenstoffbasis, an die Kohlendioxid und weitere Spurengase bei einem bestimmten Druck adsorbieren. Methan kann die i. d. R. als Festbettadsorber ausgebildete Trennstufe ohne Adsorption passieren. Wird der Adsorber vom Druck entlastet, erfolgt die Desorption des CO₂ und der Adsorber wird regeneriert. Die im Rahmen dieses Forschungsprojektes verwendeten Verfahren Druckwasserwäsche und Membrantrennung werden in den folgenden Abschnitten III.2.1 und III.2.2 näher beschrieben.

Eine weitere Behandlung, die das Biogas durchlaufen muss, ist die Odorierung. Das gereinigte Biogas ist geruchlos und somit bei einer Leckage nicht zu bemerken. Aus diesem Grund müssen dem Gas Geruchsstoffe, wie beispielsweise Mercaptane oder Tetrahydrothiophen, beigemischt werden. Bei einem Austritt des odorierten Gases wird dann der typische "Gasgeruch" wahrgenommen [17].

III.2.1 Biogasaufbereitung mittels Druckwasserwäsche

Die Biogasaufbereitung durch die Druckwasserwäsche ist das derzeit in der Praxis überwiegend angewandte Verfahren zur Aufbereitung von Biogas und stellt damit den Stand der Technik dar. Die Druckwasserwäsche bedingt keine besondere Qualität des Rohbiogases; daher sind keine zusätzlichen Reinigungsstufen zur Entfernung von bestimmten Nebenkomponenten vor der Druckwasserwäsche notwendig. Es kann jedoch ein Filter, wie z. B. ein Kiesbett, vorgelagert werden, um eventuelle Verschmutzungen (angelagerte Schwebstoffe oder Wassertröpfchen) grob aus dem Gas abzutrennen. In Abbildung 1 ist das Verfahrensschema einer solchen Anlage dargestellt.



Abbildung 1: Verfahrensschema zur Biogasaufbereitung mit DWW [11]

Die Druckwasserwäsche ist ein physikalisches Verfahren zur Abtrennung von Kohlendioxid aus Rohbiogas. Durch die Abtrennung des CO_2 wird der Methananteil im Produktgas aufkonzentriert und somit Biomethan erzeugt. Gleichzeitig werden auch vorhandene Spurengase – sowohl saure, wie H₂S, als auch basische Komponenten – aus dem Rohbiogas entfernt. Der physikalische Effekt beruht auf der höheren Löslichkeit von Kohlendioxid und den Spurengasen bei einem bestimmten Druck im Vergleich zur Löslichkeit des Methans.

Das Rohbiogas wird dabei (u. U. nach einer Grobreinigung z. B. durch einen Kiesfilter) bis auf ca. 9 bar_g verdichtet. Das verdichtete Gas wird anschließend in eine Absorptionskolonne geleitet und durchströmt diese von unten nach oben. Im Gegenstrom zu dem Gas rieselt Wasser als Waschflüssigkeit von oben nach unten über Füllkörper oder "strukturierte Packungen" durch die Kolonne. Die Füllkörper oder die strukturierten Packungen aus dünnen Drahtgeflechten dienen der feinen Verteilung des Waschwassers und erzeugen somit eine große Stoffaustauschoberfläche zwischen Waschwasser und Gas. Dadurch wird der Stoffübergang von Kohlendioxid vom Gas in das Waschwasser beschleunigt.

Bei diesem Waschvorgang lösen sich insbesondere die beiden sauren Bestandteile CO₂ und H₂S des Biogases im Wasser und werden ausgewaschen. Nach der Reinigung durch die Druckwasserwäsche erfüllt das Biomethan hinsichtlich Wobbe-Index, Methankonzentration und Konzentration an Schwefelwasserstoff i. d. R. bereits die Anforderungen gemäß DVGW. Eventuell ist die Erhöhung des Brennwerts mittels Zumischung von z. B. Propangas notwendig. Die Odorierung muss ebenso der Druckwasserwäsche nachgeschaltet werden. Allerdings bringt die Druckwasserwäsche Wasserdampf in das System ein, so dass zur Erfüllung der DVGW-Anforderungen bzgl. des Wasseranteils, eine Trocknung notwendig wird.

Das Waschwasser wird nach der Absorptionskolonne in eine Desorptionskolonne geleitet. Diese Kolonne wird von unten nach oben mit Luft durchströmt, das beladene Waschwasser rieselt auch hier über Füllkörper oder strukturierte Packungen nach unten. Bei dem hier herrschenden, wesentlich geringerem Druck von ≤ 1 bar_g desorbiert das CO₂ und gelangt aus dem Waschwasser in die Gasphase und verläßt mit dieser die Aufbereitungsanlage. Nach Durchlaufen der Desorptionskolonne kann das Waschwasser zurück zur Absorptionskolonne gepumpt werden, um dort erneut Biogas zu reinigen; das Waschwasser wird so im Kreislauf geführt. Um die Anreicherung von H₂S bzw. dessen Oxidationsprodukte schwefelige Säure bzw. Schwefelsäure im Waschwasser zu verhindern, muss in bestimmten Intervallen ein Teil des Waschwassers entnommen und durch frisches Waschwasser ersetzt werden. Ein wichtiger Vorteil der Druckwasserwäsche ist, dass das Waschwasser gleichzeitig mit den wasserlöslichen Gasen auch Stäube aus dem Biogas entfernt [45]. Nachteil der Druckwasserwäsche ist jedoch der hohe Waschwasserumlauf zur Erreichung der geforderten Gasreinheit.

III.2.2 Biogasaufbereitung mittels Membrantrenntechnik

Mit ihren spezifischen Eigenschaften haben Membrane für das Leben auf der Erde eine sehr große Bedeutung: Sie kommen sowohl in menschlichen, tierischen als auch in pflanzlichen Zellen vor. Dank ihrer selektiven Permeabilität, also dem Durchlassen einer Komponente bei gleichzeitigem Zurückhalten einer anderen, ist ein geregelter Stoffaustausch möglich [19].

Mit der Übertragung dieser Eigenschaften auf die Technik lassen sich viele Anwendungsgebiete, wie zum Beispiel die Rückgewinnung von Wertstoffen, die Wasseraufbereitung und Trinkwassergewinnung, für die Membrantechnologie erschließen. Auch zur Gastrennung beziehungsweise Gasreinigung lassen sich Membranverfahren verwenden [20].

Zunächst werden im Folgenden einige Begriffe definiert, die zum Verständnis von Membranverfahren zur Trennung von Gasgemischen nötig sind.

Die Selektivität $S_{i/j}$ hat eine sehr große Bedeutung bei der wirtschaftlichen Betrachtung von Membranen. Eine hohe Selektivität bedeutet, dass bei einem binären Stoffgemisch eine Komponente gut durch die Membran hindurch kommt, die andere gleichzeitig aber ebenso gut zurückgehalten wird. Die Definition der Selektivität einer Membran beinhaltet demnach das Verhältnis zwischen den Konzentrationen (bzw. Molenbrüchen oder Partialdrücken) der beiden Komponenten nach der Membran (y_i, y_j) mit den Werten des *Feed*-Gemischs (x_i, x_j). Die Messung der Werte nach der Membran kann entweder im Permeat oder im Retentat erfolgen, je nachdem in welchem Strom das gewünschte Produkt zu finden ist (siehe Gleichung 1) [19].

$$S_{i/j} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j}$$
(Gleichung 1)

Der Fluss J_P oder auch Flux genannt, ist das Verhältnis des Volumenstroms des Permeats V_P zu der Oberfläche der Membran A_M (siehe Gleichung 2) [21].

$$J_P = \frac{\dot{V}_P}{A_M} \tag{Gleichung 2}$$

Multipliziert man den Divisor der Gleichung 2 mit der Transmembran-Druckdifferenz (TMP) Δp_{trans} , erhält man die Formel für die sogenannte Permeabilität (siehe Gleichung 3) [21].

$$P = \frac{\dot{V}_P}{A_M \cdot \Delta p_{trans}}$$
(Gleichung 3)

Mit der Gleichung 3 lässt sich somit ein Zahlenwert für die Durchlässigkeit einer Komponente durch die Membran berechnen. Um ein Maß für die Leistungsfähigkeit von Membranen zu erhalten, teilt man die Permeabilitäten der beiden Einzelgase durcheinander und erhält so den Trennfaktor α (siehe Gleichung 4) [19].

$$\alpha = \frac{P_i}{P_j} \tag{Gleichung 4}$$

Bei der Betrachtung des Trennverhaltens von Membranen kann man zwei Fälle unterscheiden: Der erste Fall ist die Trennung mit einem Rückhaltekoeffizient R von 100 % und der zweite Fall mit einem Rückhaltekoeffizient R kleiner 100 %.

III.2.2.1 Trennverhalten bei einem Rückhaltekoeffizient von 100 %

Das Trennverhalten bei einem Rückhaltekoeffizient von 100 % (siehe Abbildung 2) wird im Folgenden anhand eines Beispiels verdeutlicht. Zur Vereinfachung wird von einem binären Gasgemisch ausgegangen, welches in das Membranmodul als *Feed* einströmt. Die Komponente K₁ (graue Punkte) und die Komponente K₂ (weiße Punkte) werden durch die Membran voneinander getrennt. Dies geschieht durch die unterschiedlichen Permeabilitäten der beiden Stoffe. K₁ wird von der Membran zu 100 % zurückgehalten, wohingegen K₂ diese einfach passieren kann. Wie jedoch in der Abbildung 2 gut zu erkennen ist, ist eine vollständige Auftrennung der beiden Komponenten nicht möglich, da sich noch Reste von K₂ im Retentat befinden.



Modul: geschlossene Einheit in der Membranen angeordnet sind.

Abbildung 2: Darstellung der Membrantrennung mit R = 1 [19]

III.2.2.2 Trennverhalten bei einem Rückhaltekoeffizient von kleiner 100 %

Der zweite Fall mit einem Rückhaltekoeffizient kleiner 100 % wird anhand des selben Stoffgemischs als Beispiel erläutert. Demnach wird ein binäres Gasgemisch aufgrund der unterschiedlichen Permeabilitäten durch eine Membran getrennt. Die besser permeierende Komponente (weiße Punkte) kann die Membran vollständig passieren, wohingegen der schlechter permeierende Bestandteil des Gasgemischs (graue Punkte) größtenteils zurück gehalten wird. Jedoch ist in Abbildung 3 zu erkennen, dass, anders als im ersten Fall, die grau markierte Komponente K₁ nun ebenfalls die Membran durchdringen können, da der Rückhaltekoeffizient kleiner 100 % ist. Stellt diese Komponente den Wertstoff dar, geht demnach ein Teil davon ins Permeat verloren. Ein Beispiel für diesen Fall liegt bei der Aufbereitung von Biogas vor. Hier ist die Permeabilität von Methan zwar geringer als diejenige von Kohlendioxid, allerdings liegt der Rückhaltekoeffizient von Methan unter 100 %, was bedeutet, dass Methan zum Teil durch die Membran permeiert und es daher zu einem Methanverlust über das Permeat kommt. Dies wird im Folgenden noch näher beschrieben.



Abbildung 3: Darstellung der Membrantrennung mit R < 1 [nach[19]]

Das Verfahren der Gaspermeation, auch Trennwanddiffusion genannt, wird im Folgenden ausführlich beschrieben, da dieses Verfahren bei der Biogasaufbereitung verwendet wird. Im Jahre 1980 wurde das Verfahren der Gaspermeation von der Firma Permea/Monsanto erstmals kommerziell genutzt. Mittels einer beschichteten Polysulfon-Membran wurde H₂ aus *Purge*-Gasen, die bei der Ammoniak- und Oxo-Synthese anfallen, zurückgehalten [32]. In den folgenden Jahren wurde die Verwendung von Membranen zur Gastrennung in verschiedenen Bereichen, wie zum Beispiel bei der N₂-Anreicherung und der Abtrennung von CO₂ aus Erdgas weiterentwickelt und kommerziell nutzbar gemacht [19]. Die Möglichkeit der Erschließung von neuen Anwendungsbereichen für die Gastrennung mittels Membranen resultiert in einem starken Anstieg der Prognose des Marktvolumens für das Jahr 2010, welche sich auf ca. 340 Mio. US-Dollar beläuft. Das bedeutet, dass eine Verdopplung des Marktvolumens innerhalb einer Zeitspanne von 10 Jahren stattgefunden hat (ca. 155 Mio. US-Dollar im Jahr 2000) [33]. Dieser enorme Zuwachs spiegelt das große Potential und die Bedeutung der Gastrennung mittels Membranen für die Industrie wider.

Gründe für diese Entwicklung findet man im Vergleich der Gaspermeation mit dem, für diese Trennaufgaben, ursprünglich verwendeten Verfahren. Dazu gehören die Gastrennung mittels:

- Absorption (chemische oder physikalische Wäsche),
- Adsorption (z.B. mit Kieselgel, Aktivkohle oder Molekularsieben),
- "Rektifikation bei tiefen Temperaturen".

Stellt man an Reinheit und Menge gemäßigte Anforderungen, so ergeben sich einige Vorteile für die Membrantrennverfahren, wie zum Beispiel einen einfachen, platzsparenden und anpassungsfähigen Anlagenaufbau. Die kompakte Bauweise geht meist einher mit einem geringeren Energiebedarf und niedrigeren Investitionskosten [19]. Auch ist, dank des einfachen Aufbaus, nur ein geringes Maß an kostenintensiver Mess- und Regelungstechnik vonnöten.

Für die Gaspermeation werden vorwiegend dichte (= porenlose) Lösungs-Diffusions-Membrane verwendet. Poröse Membrane sind für die Gastrennung i. d. R. nicht geeignet, da sie bislang keine ausreichend große Selektivitäten bieten. Somit ist ein wirtschaftlicher Betrieb nicht möglich, da selbst zum Erreichen von geringen Aufkonzentrierungen viele Reinigungsstufen notwendig sind. Dennoch findet die poröse Membran vereinzelt Einsatz bei der Gaspermeation, wenn kein anderes Verfahren die Trennaufgabe übernehmen kann. Als Beispiel hierfür kann die Anreicherung von gasförmigem Uran aufgeführt werden [19].

Bei der Gaspermeation mittels Lösungs-Diffusions-Membranen strömt das unter Druck stehende *Feed*-Gemisch an einer dichten Membran vorbei. Auf der Permeatseite der Membran herrscht ein geringerer Druck (p_2) als auf der Retentatseite (p_1) (vgl. Abbildung 4). Die Trennung der Komponenten erfolgt nach dem Lösungs-Diffusions-Prinzip. Komponenten mit guter Löslichkeit und / oder mit hohen Diffussionskoeffizienten in der Membran permeiren schneller durch diese hindurch. Die Kinetik des Stofftransports ist somit für die Trennwirkung verantwortlich.



Abbildung 4: Funktionsprinzip Gaspermeation [nach [18]]

IV. Beschreibung der Technikumsanlage

In diesem Kapitel wird die im Rahmen des Forschungsprojekts aufgebaute Technikumsanlage zur Biogasaufbereitung beschrieben und die einzelnen Teile der Anlage dargestellt. Die Technikumsanlage besteht prinzipiell aus zwei verschiedenen Teilanlagen. Diese sind zum einen eine Druckwasserwäsche (DWW) und zum zweiten eine Membrananlage mit 2 Membranmodulen. Die Verschaltung innerhalb der Anlage ermöglicht es dabei, sowohl die DWW als auch die Membrantrennung separat zu betreiben. Darüber hinaus ist auch die kombinierte Verschaltung (Membrantrennung nach der Druckwasserwäsche) beider Reinigungsmethoden möglich. Die beiden Membranmodule können zudem in Reihe geschaltet oder einzeln verwendet werden. Die Technikumsanlage setzt sich aus den folgenden Hauptkomponenten zusammen (vgl. Abbildung 5):

- Absorptionskolonne der Druckwasserwäsche K1
- Druckbehälter B1 als Sumpf der Absorptionskolonne
- Pumpe P1 für den Waschwasserkreislauf
- Vorratsbehälter B3 für das Waschwasser
- Desorptionskolonne der Druckwasserwäsche K2
- Kompressor P3 für den Betrieb der Desorptionskolonne
- Motorstellventile MV1 MV2
- Membranmodule (Gaspermeation) M1 M2
- Druckregler DR1 DR3
- Massenflussregler FC1 FC2
- Flash-Behälter B2
- Kompressor P2 als optionaler Kreisgaskompressor

Die Pumpe P1 fördert das Waschwasser der Druckwasserwäsche. Mittels der Einstellmöglichkeit des Kolbenhubs und der Pumpfrequenz ist eine Veränderung des Volumenstroms möglich. Der Pumpe nachgeschaltet ist ein Pulsationsdämpfer, damit der Waschwasserstrom die Absorptionskolonne möglichst gleichmäßig durchströmt. Der Kompressor P3 ist für die Erzeugung des Gasstroms (d. h. Luftstrom) in der Desorptionskolonne zuständig. Unter der Absorptionskolonne befindet sich ein Druckbehälter B1, der das Waschwasser nach der Absorption auffängt und unter demselben Druck steht wie die Absorptionskolonne. Diesem am Auslassflansch nachgeschaltet ist das Motorstellventil MV1.



Abbildung 5: Fließbild Biogasaufbereitungsanlage [43]

Die Stellung des Motorstellventils wird abhängig vom Füllstand im Behälter B1 geregelt, so dass der Füllstand im Behälter B1 unabhängig vom Waschwasservolumenstrom konstant gehalten wird. Das Waschwasser gelangt nach dem Motorstellventil MV1 zur Desorptionskolonne und von dort in den 20 L Vorratsbehälter B3, wo es gegebenenfalls gekühlt werden kann (vgl. Abbildung 5) [42].

Für die Versuche wird das in Abschnitt III.1.2.2 erläuterte "synthetische Biogas" verwendet. Die Einspeisung des Rohgases erfolgt aus Gasflaschen und wird durch zwei Flow-Controller auf insgesamt 540 L/h geregelt. Um einen konstanten *Feed*-Druck von ca. 11 bar_g zu halten, ist jede Flasche mit einem Druckminderer ausgerüstet. Zur Einstellung des Drucks in der Absorptionskolonne wird ein Proportional-Überströmventil als Druckregelventil DR1 verwendet. Durch dieses Ventil kann jederzeit der Druck in der Absorptionskolonne auf einen gewünschten Wert eingestellt und gehalten werden. Für die Druckeinstellung während der Gaspermeation sind zwei weitere Druckregler DR2 und DR3 notwendig, die der Membran einmal auf der Retentat- und einmal auf der Permeatseite nachgeschaltet sind (siehe Abbildung 5) [42].

Zur Gasanalyse ist ein sogenannter "Biogasanalysator", der die Zusammensetzung des Gases nach der Reinigung hinsichtlich der Gaskomponenten CH₄, CO₂, H₂S und O₂ mit einer Messgenauigkeit von ± 2 % messen kann, und ein Gaskalorimeter zur Bestimmung des Heizwertes bzw. des Wobbe-Index angeschlossen. Die Daten des Gasanalysegeräts werden mit Hilfe des Hyperterminals des angeschlossenen Computers gespeichert. Die Messergebnisse des Gaskalorimeters werden nach dem Versuch mit einem USB-Stick direkt aus dem Gerät ausgelesen. Um die Feuchtigkeit nach der Reinigung des Gases vergleichen zu können, ist ein Hygrometer mit einer Messgenauigkeit von ± 2 °C zur Bestimmung des Taupunktes, angeschlossen. Zusätzlich kann bei der Gaspermeation der Permeatvolumenstrom mittels eines Gaszählers mit einer Messgenauigkeit von ± 1 % bestimmt werden. Der Retentatvolumenstrom wird durch Subtraktion des Permeatvolumenstroms vom *Feed*-Volumenstrom berechnet.

Weiterhin wird an verschiedenen Stellen der Anlage die Temperatur erfasst. Dazu gehören die Temperatur des Waschwassers im Vorlagebehälter B3, am Kopf der Absorptionskolonne und im Behälter B1. Alle Temperaturen werden im angeschlossenen Computer gespeichert.

IV.1.1 Druckwasserwäsche

Der generelle Aufbau der Technikumsanlage unterscheidet sich von dem in Abschnitt III.2.1 aufgeführten allgemeinen Anlagenaufbau nicht wesentlich. In der Technikumsanlage wird das synthetische Biogas durch Mischung aus zwei Gasflaschen in die Anlage geführt. Beide Gasflaschen werden während den Versuchen wie oben bereits beschrieben, auf einen Druck von 11 bar_g eingestellt, um einen ständigen, konstanten Fluss durch die Anlage zu gewährleisten. Das von den beiden Massenfluss-Reglern gemischte synthetische Biogas strömt im unteren Bereich in die Kolonne ein und durch die Kolonne nach oben. Dort befindet sich das Druckhalte- bzw. -regelventil DR1 der Firma Swagelok. Dieses öffnet sich proportional zum anstehenden Druck, wenn der eingestellte Öffnungsdruck erreicht wird. Dadurch wird ein ständiger Arbeitsdruck p_{DWW} in der Kolonne garantiert. Oben an der Kolonne wird der aufbereitete Gasstrom zur weiteren Verwendung entweder in die Membrantrennung oder zum Kalorimeter bzw. zum Biogasanalysator geleitet.

Das Waschwasser wird mittels einer Membrankolbenpumpe der Firma ProMinent aus dem Glas-Vorratsbehälter B2 in die Absorptionskolonne gepumpt. Es rieselt dann im Gegenstrom zum Gas vom Kopf der Absorptionskolonne in den Sumpf. Als Einbauten befinden sich in der Absorptionskolonne strukturierte Packungen der Firma Sulzer (Laborpackung DX). In der Absorptionskolonne erfolgt der Stoffdurchgang des Kohlendioxids durch die Phasengrenzfläche ins Waschwasser. Das beladene Waschwasser wird anschließend im unter der Kolonne angebrachten Behälter B1 gesammelt. Der Füllstand wird dort über einen Füllstandsmesser ermittelt, dessen Messsignal zur Regelung des Motorstellventils MV1 der Firma Schubert & Salzer dient. Durch diese Regelung wird der Füllstand im Behälter B1 konstant gehalten, und es kann kein Gas die Absorptionskolonne über den Sumpf der Kolonne verlassen. Außerdem wird so der Rückfluss des Waschwassers durch die Desorptionskolonne in den Glasbehälter B3 geregelt, sodass die Füllstände in beiden Behältern während den Versuchen auf einem stabilen Betriebsniveau gehalten werden und immer ausreichend frisches Waschwasser in die Absorptionskolonne gepumpt werden kann.

Durch den herrschenden Überdruck in der Absorptionskolonne und im Behälter B1 wird das Waschwasser mit dem gelösten Kohlendioxid in die Desorptionskolonne gedrückt. Dort wird das beladene Waschwasser auf Umgebungsdruck entspannt. Die Desorptionskolonne enthält ebenfalls strukturierte Packungen der Firma Sulzer (Laborpackung DX), durch die das Waschwasser hindurch rieselt. Dabei desorbiert das Kohlendioxid aus dem Waschwasser und wird zusammen mit der zugeführten Umgebungsluft mittels einer kleinen Vakuumpumpe aus der Anlage ausgetragen. Das Waschwasser läuft vom unteren Ende der Desorption im freien Gefälle in den Glasbehälter B3 zurück und kann erneut in die Absorptionskolonne eingespeist werden.

Die Wiederverwendung des Waschwassers, kann es zu dessen Versauerung führen, die eine weitere Absorption des CO₂ verschlechtern würde. Das Waschwasser muss demnach in regelmäßigen Abständen erneuert werden, um die vollständige Funktionstüchtigkeit der Technikumsanlage und die Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse zu gewährleisten. Dieselbe Verfahrensweise wird auch bei den großtechnischen Anlagen eingesetzt.

Zur Druckwasserwäsche der Technikumsanlage gehört zusätzlich eine sogenannte *Flash*-Stufe (Behälter B2). Diese kann zwischen Behälter B1 und Desorptionskolonne geschaltet werden. Zu dieser Stufe gehört ein weiteres Motorstellventil MV2 der Firma Schubert & Salzer, das – über die gleiche Regelung wie beim MV1 – den Füllstand im Behälter B2 konstant hält. Beide Ventile regeln den Waschwasserfluss so, dass in allen drei Behältern B1, B2 und B3 jeweils eine konstante Menge Wasser während dem Prozessbetrieb enthalten ist.

Die Flash-Stufe kann von einem weiteren Proportional-Überströmventil DR2 von Swagelok auf einem Druck von 2 barg gehalten werden. Bei diesem Druck desorbiert der geringe Anteil Methan, der in der Absorptionskolonne zusammen mit dem Kohlendioxid im Waschwasser absorbiert wurde. Das Kohlendioxid verbleibt jedoch zum größten Teil im Waschwasser und gelangt erst dann zur Desorptionskolonne. Durch den Einsatz des Flash-Behälters sollte ein möglicherweise in der Technikumsanlage auftretender Methanschlupf über die Desorptionskolonne verringert werden. Dazu muss die Gasphase des Flash-Behälters B2 mittels des Kreisgaskompressors P2 wieder auf den Druck der Absorption gebracht werden, um erneut der Absorptionskolonne zugeführt werden zu können. Solche Flash-Stufen sind bei technischen Druckwasserwäschen i. d. R. eingebaut. Bei dem konzeptionierten Kombinationsverfahren soll zur Reduzierung der Investitionskosten auf die Flash-Stufe und den Kreisgaskompressor verzichtet werden. Hinter den Membranmodulen ist wegen der nicht 100 % igen Rückhaltung des Methans durch die Membran immer mit einem Methan-haltigen Permeat zu rechnen. So erscheint es nicht sinnvoll, bei dem Anlagenteil Druckwasserwäsche Investitions- und Energiekosten einzusetzen, wenn aus der Kombinationsanlage sowieso ein Methan-haltiges Abgas einer weiteren Verwertung – z. B. in einem Schwachgasbrenner zur Wärmeproduktion – zugeführt werden muss.

IV.1.2 Membrantrennung

Die Membrananlage besteht aus zwei Hohlfasermodulen vom Typ [Typ von Verfasser gelöscht] Beide Module können wie bereits oben beschrieben entweder einzeln oder zusammen betrieben werden. Dabei sind grundsätzlich drei Verfahrensweisen möglich: Die erste sieht dabei nur die Verwendung eines der beiden Membranmodule vor. Darüber hinaus können zwei unterschiedliche Verfahrensausführungen mit zwei Modulen realisiert werden. Bei der ersten werden beide Membranmodule parallel mit dem Rohgas beaufschlagt. Die zweite Verschaltung sieht die erneute Aufbereitung des Permeatvolumenstroms der Membran 1 in der Membran 2 vor (Reihenschaltung).

Die Hohlfasern bestehen aus dem Werkstoff Polyethersulfon (PESU) (vgl. Abbildung 6). Dieser Hochleistungskunststoff zeichnet sich durch eine hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber Laugen und Säuren aus, weshalb der Einsatz in einem großen pH-Bereich möglich ist [40]. Ein weiterer Vorteil des Polyethersulfons ist die hohe Stabilität bei Temperaturen von -50 °C bis zu 180 °C. Nachteile dieses Werkstoffs sind die Gefahr der Spannungsrissbildung und die hohe Kerbempfindlichkeit [41].



Abbildung 6: Strukturformel von Polyethersulfon [40]

Hier muss nochmals darauf hingewiesen werden, dass der Gasvolumenstrom der Testanlage eigentlich zu gering für die verwendeten Membranmodule ist. Allerdings stand – wie bereits in der Präambel erläutert – kein anderes Modul für die Versuche zur Verfügung. Für die folgenden Berechnungen wird die Membranfläche mit 70 m² angenommen, da diesbezüglich keine Informationen von dem Modul Hersteller erhalten werden konnten.

Da die Membrantrennung auch unabhängig von der Druckwasserwäsche betrieben werden kann, kann das synthetische Biogas durch eine zweite Leitung in der Technikumsanlage direkt vor das erste Membranmodul geleitet werden. Die Gasflaschen sind wie bei der DWW ebenfalls auf einen Druck von 11 bar_g eingestellt, um ein Durchströmen der Module zu ermöglichen. Die Massenflussregler regeln die Volumenströme wie in Abschnitt III.1.2.2 beschrieben. Beide Membranmodule sind an den Retentat- und Permeatausgängen mit Proportional-Überströmventilen der Firma Swagelok ausgestattet. Dadurch lassen sich in den Membranmodulen verschiede Druckstufen im Retentat und verschiedene Transmembran-Druckdifferenzen TMP (Δp_{trans}) einstellen. Zudem sind auf der Retetant- und Permeatseite beider Membrane zusätzliche digitale Druckaufnehmer installiert, um die an den Überströmventilen eingestellten Drücke auf zwei Nachkommastellen genau abgelesen und damit eingestellen zu können. Dies gewährleistet eine bessere Reproduzierbarkeit der Messergebnisse.

Der Permeatvolumenstrom beider Membrane wird in der Abgasleitung zusammengefasst. Darüber hinaus ist es möglich, den Permeatvolumenstrom (Kohlendioxid) mit Hilfe eines Trommelgaszählers zu erfassen. Auch eine Anschlussmöglichkeit an den Biogasanalysator ist vorgesehen, um die genaue Zusammensetzung des Permeats ermitteln zu können. Die Retentatvolumenströme (Methan-reiches Gas) beider Membrane werden ebenfalls in einer Leitung zusammengefasst und dem Biogasanalysator zur Messung der Zusammensetzung, sowie dem Kalorimeter zur Bestimmung des Heizwertes und des Wobbe-Indexes zugeführt.

Es war zunächst auch die Parallelschaltung beider Membrane vorgesehen. Da sich bei den Versuchen mit einer Membran aber bereits zeigte, dass die Trennleistung – aufgrund des für das Modul zu kleinen Volumenstroms – nicht im gewünschten Wertebereich liegt, wurde auf Versuchsreihen mit der Parallel-Schaltung verzichtet. Eine Parallelschaltung hätte nämlich die Halbierung des sowieso schon zu kleinen Gasvolumenstroms durch die Module zur Folge, was die Trennleistung weiter verschlechtert hätte. Stattdessen wurde eine Verschaltung gewählt bei der der Permeatvolumenstrom der ersten Membran als *Feed* der zweiten Membran benutzt wird (Reihenschaltung). Dadurch soll eine Verbesserung der Trennleistung der Anlage erreicht werden, indem der sonst mit dem Abgas verlorene Methananteil durch die zweite Membran zurück gehalten und dem Produktgas zugeführt werden kann. Der Methanschlupf der Anlage soll so vermindert werden.

IV.1.3 Kombiniertes Verfahren

Beim kombinierten Verfahren wird das in der DWW aufbereitete Gas statt zum Gasanalysator direkt in das Membranmodul geleitet. Eine geeignete Verfahrensführung leitet mittels Kugelhähnen das Gas aus der Absorptionskolonne direkt in die *Feed*-Leitung der Membrantrennung. Auch bei dem kombinierten Verfahren wird der Druck an den Gasflaschen, wie bei den anderen Aufbereitungsmethoden, auf je 11 bar_g eingestellt.

Durch die Kombination der Druckwasserwäsche mit der Membranaufbereitung kommt es hier zu einem entscheidenden Vorteil: Wenn die Membranmodule nach der Druckwasserwäsche im Prozess eingesetzt werden, kann evtl. eine zusätzliche Trocknungsstufe vermieden werden. Die Investitionen für die Membrananlage können so teilweise von den eingesparten Kosten für die Trocknungseinheit getragen werden.

IV.1.4 Sicherheitstechnik

Da die Technikumsanlage eine unter Druck stehende Anlage darstellt, in der ein brennbares Gas vorhanden ist, wurde zusammen mit dem TÜV Rheinland Industrie Service GmbH eine "Gefährdungsbeurteilung nach Betriebssicherheitsverordnung über die Möglichkeit der Entstehung gefährlicher explosionsfähiger Atmosphäre" durchgeführt. Im Rahmen dieser Gefährdungsbeurteilung wurden Arbeitsanweisungen (in Form von Check-Listen) für das An-Abfahren aller möglichen Betriebsweisen erstellt. Das Ergebnis und der Gefährdungsbeurteilung lautete bei Einhaltung der Arbeitsanweisungen: "Die Bildung von gefährlichen explosionsfähiger Atmosphäre ist nicht zu erwarten."

V. Erzielte Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die während dem Projekt erlangten Ergebnisse der durchgeführten Biogasreinigungsversuche dargestellt und erläutert. Dabei erfolgt zuerst die Beschreibung des kombinierten Verfahrens, da dieses im besonderen Interesse des Forschungsprojekts lag. Im Anschluss werden dann die Ergebnisse aus den Versuchsreihen dargestellt, bei denen die Technikumsanlage entweder in der Betriebsweise Druckwasserwäsche oder in der Betriebsweise Membrantrenntechnik betrieben wurde. Diese Ergebnisse sind zum Vergleich mit den Versuchen zum kombinierten Verfahren und zur abschließenden Beurteilung notwendig.

V.1 Wissenschaftlich-technisches Ergebnis des kombinierten Verfahrens

Für das kombinierte Verfahren der Biogasaufbereitungsanlage durchläuft das Rohgas sowohl die Druckwasserwäsche als auch das Membranmodul. Somit ergibt sich eine Vielzahl von unterschiedlichen Einstellmöglichkeiten. Deshalb wurde auf die Ergebnisse der in den Abschnitten V.2 und V.3 beschriebenen Betriebsweisen der Technikumsanlage zurückgegriffen, die zeitlich vor den Versuchen zum kombinierten Verfahren durchgeführt wurden. So konnte eine Vorauswahl der zu untersuchenden Parameter getroffen werden, um die Anzahl der Technikumversuche in einem durchführbaren Rahmen zu halten. Daraus resultiert auch die gewählte Versuchsnummerierung. Durch die Versuchsergebnisse der Druckwasserwäsche (s. Abschnitt V.2) wird der Druck in der Absorptionskolonne auf 10 barg festgelegt und der Pumpenhub auf 85 % bei maximaler Pumpendrehzahl eingestellt, wodurch ein Waschwasservolumenstrom von 118 L/h erreicht wird. Die Kühlung des Waschwassers erfolgte auf eine Temperatur von 15 °C. Diese vordefinierten Parameter der Druckwasserwäsche stellen somit die Standardeinstellungen dar. Betrachtet man die Vorversuche mit den Membranmodulen (s. Abschnitt V.3), so konnte im Vorfeld keine optimale Einstellung für die beiden Parameter Retentatdruck p_M und Transmenbran-Druckdifferenz Δp definiert werden, so dass einige Versuchsreihen unter Variation beider Parameter durchgeführt wurden.

Nach Abschluss der Versuche mit der Standardeinstellung der Druckwasserwäsche wurden dann Versuchsreihen durchgeführt, bei denen die Parameter der Druckwasserwäsche verändert wurden. Ziel dabei war es – wie bereits in Abschnitt II Aufgabenstellung dargestellt – die Druckwasserwäsche bei Einstellungen zu betreiben, die Energie einsparen, also mit geringerem Waschwasservolumenstrom, geringerem Druck in der Absorptionskolonne oder
höherer Temperatur des Waschwassers. Die daraus resultierende schlechtere Trennleistung der DWW sollte durch die nachgeschaltete Membrantrennung ausgeglichen werden. Die Membran soll dabei gleichzeitig zur Trocknung des gereinigten Biogases aus der Druckwasserwäsche genutzt werden. Auf eine Verschaltung der Anlage, bei der das Rohgas zuerst durch die Membranmodule und erst danach durch die DWW geleitet wird, wurde verzichtet, da hierbei eine Gastrocknung nach der Absorptionskolonne zusätzlich notwendig ist, was die Wirtschaftlichkeit verschlechtert.

V.1.1 Einfluss des Retentatdrucks p_M und der Druckdifferenz Δp

Die ersten Versuche des kombinierten Verfahrens zeigen eine Abhängigkeit des Reinigungserfolges von den unterschiedlichen Drücken und Druckdifferenzen der Membran. Der Druck in der Absorptionskolonne wird hierbei konstant auf 10 bar_g gehalten. Aus den Ergebnissen der Druckwasserwäsche wird eine CH₄-Konzentration von ungefähr 94 % angenommen (s. Abschnitt V.2). Durch Vorreinigung mit Hilfe der Druckwasserwäsche ergibt sich eine mögliche Verbesserung der Trennleistung der Membran aufgrund der veränderten Gaszusammensetzung beim Eintritt in die Membran. Die gemessenen Permeatvolumenströme sind wesentlich kleiner, als die bei der Gaspermeation (siehe Abschnitt V.3). Der Grund hierfür ist der verminderte *Feed*-Gasstrom in das Membranmodul, da durch die Reinigung mittels DWW ein großer Teil des Kohlendioxids bereits entfernt wird. Ein Teil des Methans geht aber über das Permeat verloren.

Aus den Versuchen geht hervor, dass ein höherer Retentatdruck eine ebenfalls höhere Transmembran-Druckdifferenz (TMP) benötigt, um denselben Methananteil im Retentat zu erreichen. Dies ist aus den Verlaufsdiagrammen der Versuche 6.1 bis 6.3 (siehe Abbildung 7 bis Abbildung 9) ersichtlich und bestätigt die Ergebnisse der Einzelversuche der Gaspermeation.



Abbildung 7: Versuch 6.1: Kombiniertes Verfahren, DWW 10 bar_g, Retentatdruck 3 bar_g und Druckdifferenzen



Abbildung 8: Versuch 6.2: Kombiniertes Verfahren, DWW 10 bar_g, Retentatdruck 4 bar_g



Abbildung 9: Versuch 6.3: Kombiniertes Verfahren, DWW 10 bar_g, Retentatdruck 2 bar_g und 1,5 bar_g und Druckdifferenzen

Beim Vergleich der Versuche 6.1 und 6.2 ist die gleiche CH₄-Konzentration nur durch einen erhöhten TMP-Wert zu erreichen. Im Rückschluss bedeutet dies einen vermehrten Permeatvolumenstrom (siehe Abbildung 10). Bei einem Retentatdruck von 4 bar_g und einer Druckdifferenz von 1,2 bar wird ein Methananteil von 95,9 % bei 180 L/h Permeatvolumenstrom erreicht. Der gleiche Methananteil wird bei einem Druck von 3 bar_g und einer Differenz von 0,9 bar gemessen. Hier gehen lediglich 120 L/h über das Permeat verloren. Dies bedeutet, dass der Verluststrom um ein Drittel vermindert wird. Dieses Ergebnis wird durch die Messwerte des Versuchs 6.3 bestätigt, bei dem die Druckstufen 2 bar_g und 1,5 bar_g mit einer Druckdifferenz von 0,9 bar durchgeführt werden. Es ergeben sich hier sehr ähnliche Methananteile zwischen 95,6 % und 95,2 % sowie Permeatvolumenströme von 126 L/h bis 132 L/h. Bei einer Druckdifferenz von 0,1 bar werden bei beiden Druckstufen Methananteile von 94,0 % gemessen. Die Verlustströme betragen bei einem Retentatdruck von 1,5 bar_g 21 L/h und bei 2 bar_g nur 12 L/h.



Abbildung 10: Versuch 6.1-6.3: Permeatvolumenstrom in Abhängigkeit von Retentatdruck und Druckdifferenzen

V.1.2 Energieeinsparung durch Druckabsenkung

Eine mögliche Energieeinsparmethode ist die Verminderung der Kompressorleistung. Um dies zu untersuchen, wurde der Druck in der Absorptionskolonne variiert. Hierzu werden vier Druckstufen p_{DWW} zwischen 10 bar_g und 3 bar_g bei unterschiedlichen Membraneinstellungen gewählt. Der Retentatdruck p_M der Membran wird im Bereich 1,5 bar_g und 3 bar_g gehalten, da sich hierbei die besten Reinigungswerte erzielen lassen (siehe Abschnitt V.3.1). Zusätzlich wird die TMP bei jeder Druckstufe variiert. Dazu werden vier verschiedene TMP von 1,5 bar, 1,0 bar, 0,5 bar und 0,1 bar eingestellt.

Das Verlaufsdiagramm des Versuchs 7.1 (siehe Abbildung 11) zeigt, dass das Reinigungsergebnis maßgeblich von der Druckdifferenz zwischen Retentat- und Permeatseite abhängt.



Abbildung 11: Versuch 7.1: Kombiniertes Verfahren, Druckstufen und Druckdifferenzen, Retentatdruck 1,5 barg

Für diesen Versuch wird der Retentatdruck p_M auf 1,5 barg gehalten. Bei Absorptionsdrücken von $p_{DWW} = 10$ barg bis $p_{DWW} = 7$ barg in der Absorptionskolonne sind die verschiedenen Differenzdrücke ansatzweise zu erkennen. Deutlicher können die vier TMP-Stufen bei den niedrigeren Absorptionsdrücken bei $p_{DWW} = 5$ barg und $p_{DWW} = 3$ barg beobachtet werden. Auffällig ist, dass nur ein geringer Unterschied des Methananteils bei den beiden Differenzdrücken TMP = 0,5 bar und TMP = 0,1 bar zu erkennen ist. Dies ist damit zu erklären, dass bei TMP = 0,5 bar schon kaum mehr eine Verbesserung der Reinigung durch die Membran erzielt werden kann. Bei einer Druckdifferenz von TMP = 0,1 bar hat die gemessenen Methananteile im Bereich der Resultate der Versuche in der Betriebsweise Druckwasserwäsche liegen.

Der Versuch 7.2 (siehe Abbildung 12) wird in gleicher Weise, wie Versuch 7.1 durchgeführt, jedoch wird der Retentatdruck konstant $p_M = 3 \text{ bar}_g$ eingestellt. Betrachtet man das Verlaufsdiagramm, so ist ein ähnlicher Verlauf erkennbar. Die verschiedenen Druckdifferenzen sind bei hohen Drücken in der Absorptionskolonne schlechter zu erkennen. Die vierte Stufe der TMP-Einstellung (Absenkung des TMP von 0,5 bar auf 0,1 bar) ist hier jedoch auch bei niedrigeren Drücken kaum zu beobachten.



Abbildung 12: Versuch 7.2: Kombiniertes Verfahren, Druckstufen und Druckdifferenzen, Retentatdruck 3 bar_g

Beim Vergleich der beiden Versuche wird ein deutlicher Unterschied ersichtlich (siehe Abbildung 13). Beim Versuch 7.1 steigt der Methananteil bei jeder neuen Einstellung der Druckstufen wieder auf den Ausgangswert an, der bei ungefähr 98 % liegt, wenn die Transmembran-Druckdifferenz von TMP = 0,1 bar wieder auf TMP = 1,5 bar angehoben wird. Beim Versuch 7.2 sinkt der Methananteil hingegen mit dem sinkenden Absorptionsdruck p_{DWW} stetig ab. Die Methangehalte, die bei der kleinsten Druckdifferenz gemessen werden, sind jedoch bei beiden Versuchen annähernd gleich.



Abbildung 13: Versuch 7.1 und 7.2: Vergleich der CH₄-Konzentrationen

Die Reinigungsergebnisse der Versuche 7.1 und 7.2 sind ohne Berücksichtigung der anfallenden Permeatvolumenströme nicht aussagekräftig. Aus diesem Grund ist eine Gegenüberstellung der gemessenen Volumenströme bei einem Retentatdruck von $p_M = 1,5$ bar_g und $p_M = 3$ bar_g notwendig (siehe Abbildung 14). Betrachtet man die Ergebnisse der beiden Versuche über alle Druckstufen und Druckdifferenzen, so ist zu erkennen, dass mit zunehmendem Druck in der Absorptionskolonne p_{DWW} der Permeatvolumenstrom leicht abnimmt. Der Grund hierfür ist, dass bei zunehmendem Absorptionsdruck p_{DWW} weniger CO₂ im teilgereinigten Biomethan vorhanden ist, das dem Membranmodul zugeführt wird. Entsprechend sinkt damit die Menge an CO₂, die durch die Membran permeieren kann und somit auch der Permeatvolumenstrom.

Diese Tendenz ist beim Versuch 7.2 mit einem Retentatdruck von $p_M = 3 \text{ bar}_g$ deutlicher ausgeprägt, als beim Versuch 7.1. Hier steigen die Messwerte entweder leicht an oder bleiben auf einem relativ konstanten Niveau. Zum Beispiel betragen die Permeatvolumenströme 195 L/h bzw. 198 L/h bei einem Druck in der Absorptionskolonne von $p_{DWW} = 3 \text{ bar}_g$ und $p_{DWW} = 10 \text{ bar}_g$ sowie einer Druckdifferenz TMP = 1,0 bar.

Beim Vergleich der beiden Versuche ist deutlich zu erkennen, dass bei einem Retentatdruck von $p_M = 1.5$ bar_g ein wesentlich größerer Permeatstrom anfällt, als bei $p_M = 3$ bar_g. So werden bei $p_{DWW} = 10$ bar_g in der Absorptionskolonne und einer Druckdifferenz TMP = 1,5 bar für den Permeatvolumenstrom 270 L/h bei einem Retentatdruck von $p_M = 1.5$ bar_g und 186 L/h bei $p_M = 3$ bar_g gemessen. Betrachtet man zusätzlich noch die erreichten Methananteile für diese beiden Fälle, so bedeutet das einen Unterschied im Permeatvolumenstrom von 84 L/h bei einer Methangehalt-Differenz von 2 %. Der Betrieb mit einem Retentatdruck von $p_M = 3$ bar_g zeigt damit geringfügig schlechtere Reinigungsergebnisse im Vergleich zu einem Retentatdruck von $p_M = 1.5$ bar_g, aber einen deutlich kleineren Permeatverlust-Volumenstrom. Da mit dem Permeat auch immer ein Anteil des Methans verloren geht, heißt das, dass die Methanverluste bei einem Retentatdruck $p_M = 3$ bar_g bei gleichem TMP geringer ausfallen. Zu beachten ist hierbei allerdings, dass die ermittelten Werte der Methan- und Kohlendioxidkonzentrationen zum größten Teil im Bereich der Messgenauigkeit des Analysengeräts liegen, was die Interpretation erschwert.



Abbildung 14: Versuch 7.1 und 7.2: Vergleich der Permeatvolumenströme

Um eine Aussage treffen zu können, ob die Methode zur Energieeinsparung über eine Reduktion des Absorptionsdrucks sinnvoll ist, müssen die Ergebnisse mit denen der Betriebsweise Druckwasserwäsche verglichen werden (siehe Abbildung 15). Beim kombinierten Verfahren mit einem Retentatdruck von $p_M = 3 \text{ bar}_g$ und kleinen TMP-Werten werden kaum bessere Methananteile erzielt als bei der Druckwasserwäsche alleine.



Abbildung 15: Vergleich Methanwerte des kombinierten Verfahrens und der Druckwasserwäsche

Höhere Methananteile können im kombinierten Verfahren nur erreicht werden, wenn größere TMP-Werte gewählt werden. Mit diesen steigt aber der Permeatvolumenstrom stark an, was einen größeren Verlust von Methan über die Permeatseite der Membran bedeutet. Durch diesen Methanverlust wird die Fahrweise im Vergleich zur reinen Druckwasserwäsche wieder unwirtschaftlicher. Zwar werden bei einem Retentatdruck von $p_M = 1,5$ barg bessere Werte als bei $p_M = 3$ barg erzielt, jedoch ist hier der Permeatvolumenstrom noch größer. Gleichzeitig ist hieraus zu erkennen, dass es nicht sinnvoll ist, den Retentatdruck p_M in der Membran deutlich über 3 barg anzuheben, da man bei höheren Retentatdrücken ebenfalls höhere TMP-Werte braucht, um die gleichen Reinigungsergebnisse zu erzielen. Höhere Druckdifferenzen sind jedoch mit einem höheren Permeatvolumenstrom verbunden, wodurch die Fahrweise deutlich unwirtschaftlicher wird. Daher wird in allen folgenden Versuchen der Retentatdruck nur zwischen $p_M = 3,0$ barg und 1,5 barg variiert und nicht weiter erhöht.

Abschließend Kombination kann gesagt werden, dass durch die der beiden Reinigungsverfahren mit den zur Verfügung stehenden Membranmodulen nur geringfügig bessere Reinigungsergebnisse bei vermindertem Energieaufwand erzielt werden können. Jedoch macht der hohe Verlust, der durch die Membrantrennung anfällt, den Betrieb unwirtschaftlich. Zu beachten ist, dass durch die vorgeschaltete Druckwasserwäsche der Feed-Volumenstrom noch weiter abgesenkt wurde, so dass man das Membranmodul bei noch ungünstigeren Bedingungen betreiben musste. Es darf erwartet werden, dass deutlich bessere Ergebnisse mit dem kombinierten Verfahren zu erreichen sind, wenn ein Membranmodul zur Verfügung steht, das auf den Feed-Volumenstrom angepasst ist. Durch die Verkleinerung der Membranfläche im Modul würde der Permeatvolumenstrom und damit der Verlust von Methan über die Permeat-Seite der Membran verringert.

V.1.3 Energieeinsparung durch Verminderung des Waschwasservolumenstroms

Die Verminderung der Pumpenleistung ist ein weiterer Parameter, um den Energieverbrauch der Druckwasserwäsche zu senken. In den Versuchen 8.1 und 8.2 wird der Kolbenhub in sechs Stufen von 95 % über 85 %, 62 %, 40 % und 30 % auf 20 % herabgesetzt. Während jeder Kolbenhub-Stufe wird die transmembrane Druckdifferenz auf TMP = 1,5 bar und TMP = 1,0 bar eingestellt. Zusätzlich wird dieser Versuch bei verschiedenen Druckstufen in der Absorptionskolonne von $p_{DWW} = 10$ barg, 7,0 barg, 5,0 barg und 3,0 barg durchgeführt. Bei Versuch 8.1 beträgt der Retentatdruck $p_M = 1,5$ barg und bei Versuch 8.2 wird der Druck konstant auf $p_M = 3$ barg gehalten.

Die Kolbenhübe 30 % und 20 % sind bei den Druckstufen $p_{DWW} = 10 \text{ bar}_g \text{ und } 7,0 \text{ bar}_g \text{ nicht}$ möglich, da dann der Volumenstrom des Waschwassers so gering ist, dass das Waschwasser durch den in der Absorptionskolonne herrschenden Druck fast vollständig in den Glasbehälter B3 gedrückt wird. Grund hierfür ist, dass die Regelung über das Motorstellventil auch bei einer zusätzlichen manuellen Drosselung über einen Kugelhahn nicht funktionsfähig war. Eine Drosselung des Volumenstroms ist nachteilig, da hier der Waschwasserkreislauf fast zum Erliegen kommt und die Funktion der Absorptionskolonne nicht mehr gewährleistet ist. Die entsprechenden Versuche wurden nach wenigen Minuten aufgrund der geringen Waschwassermenge (0,5 L) in Behälter B1 abgebrochen, um einen Gasdurchbruch in die Desorption und somit eine Gefährdung für das Personal zu vermeiden. Der Verlauf der Konzentrationen des Versuchs 8.1 (siehe Abbildung 16) lässt deutlich die beiden TMP-Stufen bei jeder Kolbenhubeinstellung erkennen.



Abbildung 16: Versuch 8.1: Kolbenhubstufen bei 10 bar_g und 7 bar_g, Retentatdruck 1,5 bar_g

Bei einer Druckdifferenz TMP = 1,5 bar wird bei jeder Konfiguration der gleiche, maximale Methananteil von ungefähr 98 % erreicht. Desweiteren kann aus dem Diagramm abgelesen werden, dass mit abnehmendem Waschwasservolumenstrom der Unterschied des erreichbaren Methananteils bei beiden Druckdifferenzen zunimmt. So beträgt der Abstand zwischen den Methananteilen bei TMP = 1,5 bar und TMP = 1,0 bar circa 2 %, gemessen bei einem Absorptionsdruck von $p_{DWW} = 10$ bar_g und einem Kolbenhub von 95 %. Wohingegen bei 40 % des maximalen Kolbenhubs ein Unterschied von bis zu 8 % gemessen wird. Nach der Verringerung des Drucks in der Absorptionskolonne auf $p_{DWW} = 7$, $0bar_g$ ist eine Verstärkung dieser Tendenz zu beobachten.

Die Abbildung 17 zeigt den Verlauf des Versuchs 8.2, bei dem der Retentatdruck $p_M = 3 \text{ bar}_g$ beträgt. Im Allgemeinen verlaufen die Konzentrationskurven ähnlich, wie beim zuvor beschrieben Versuch 8.1, jedoch werden nicht ganz so hohe Werte erreicht. Der maximal gemessene Methananteil beträgt ungefähr 97 %. Dieser Wert wird aber nur bei großen

Kolbenhubeinstellungen von 85 % bzw. 95 %, einem Absorptionsdruck von $p_{DWW} = 10 \text{ bar}_g$ und einer Druckdifferenz TMP = 1,5 bar erreicht.



Abbildung 17: Versuch 8.2: Kolbenhubstufen bei 10 bar_g und 7 bar_g, Retentatdruck 3 bar_g

Bei niedrigeren Kolbenhub-Stufen und höherer transmembraner Druckdifferenz werden wesentlich schlechtere Methankonzentrationen gemessen. So sind nur noch rund 93 % CH₄ im gereinigten Biogas bei einem Kolbenhub von 40 % enthalten. Die Messwerte bei einem TMP = 1,0 bar zeigen eine größere Abhängigkeit vom Waschwasservolumenstrom auf. Bei $p_{DWW} = 10$ bar_g in der Absorptionskolonne beträgt die Differenz zwischen den besten und schlechtesten Methananteilen 10 % bei $p_{DWW} = 7$ bar_g sogar 13 %. In Abbildung 18 sind die gemessenen Methan- und Kohlendioxidkonzentrationen des Versuchs 8.1 dargestellt. Zwischen den Werten, die bei einem Absorptionsdruck $p_{DWW} = 7$ bar_g und $p_{DWW} = 10$ bar_g und einem Retentatdruck von $p_M = 1,5$ bar_g bei den verschiedenen Kolbenhubeinstellungen erreicht werden, ist kaum ein Unterschied zu erkennen. Es kann aber gesagt werden, dass bei der Druckdifferenz TMP = 1,0 bar und $p_{DWW} = 7$ bar_g der Methananteil marginal schlechter ist. Bei einem Kolbenhub von 62 % lässt sich die größte Differenz messen. Hier betragen die Methananteile 92,1 % und 94,7 %. Somit ergibt sich ein Unterschied von 2,6 % Methananteil im aufbereiteten Biogas.



Abbildung 18: Versuch 8.1: Methan- und Kohlendioxidkonzentrationen in Abhängigkeit des Kolbenhubs

Für die beiden kleineren Druckstufen $p_{DWW} = 5,0$ bar_g und $p_{DWW} = 3,0$ bar_g wurden die Kolbenhübe ebenfalls variiert. Hier wurde auf die Einstellung des Kolbenhubs auf 95 % verzichtet, da die vorherigen Versuche zeigten, dass bei einer Erhöhung des Kolbenhubs von 85 % auf 95 % keine signifikante Erhöhung des Methananteils erreicht werden kann. Bei den Versuchen mit geringeren Absorptionsdruckstufen zeigt sich zunächst, dass die Unterschiede im Methananteil bei den verschiedenen TMP-Werten hier wesentlich größer ausfallen als die bei den größeren Absorptionsdrücken $p_{DWW} = 7,0$ bar_g und $p_{DWW} = 10$ bar_g. Die Differenzen liegen hier in einem Bereich von 6,9 % Methananteil bei 85 % Kolbenhub und p_{DWW} = 5,0 bar_g sowie 14 % Methananteil bei 20 % Kolbenhub bei selben Absorptionsdruck (s. Abbildung 19). Wird ein Absorptionsdruck von $p_{DWW} = 3,0$ bar eingestellt, so fällt die Differenz der Methangehalte noch deutlicher aus (10,3 % bei Kolbenhub 85 %; 14,8 % bei Kolbenhub 20 %). Auffällig ist jedoch, dass unabhängig vom Absorptionsdruck sowie dem Kolbenhub, d. h. dem Waschwasservolumenstrom, mit einer geeigneten Einstellung der Membrantrennung $(p_{\rm M} = 1,5 \text{ bar}_{\rm g};$ TMP = 1,5 bar) fast dieselben, sehr guten Reinigungsergebnisse mit Methananteilen von ca. 98 % im "Biomethan" (d. h. dem Retentatstrom) erreicht werden können (siehe Abbildung 19).



Abbildung 19: Versuch 8.1: Methan- und Kohlendioxidkonzentrationen in Abhängigkeit des Kolbenhubs

Die Schwankungen aller Messergebisse liegen bei weniger als 1 % und damit innerhalb der Messgenauigkeit des Analysators. Es ist also möglich, mit dem kombinierten Verfahren deutlich bessere Ergebnisse zu erzielen als mit der Druckwasserwäsche alleine, und das selbst ungeachtet von der zu groß dimensionierten Membrane. Die Ergebnisse werden deshalb noch besser sein, wenn eine geeignete Modulgröße zur Verfügung steht.

Die Abbildung 20 zeigt die Konzentrationen der Gasbestandteile in Abhängigkeit der Kolbenhubeinstellung bei einem Retentatdruck $p_M = 3,0$ bar_g für die verschiedenen Absorptionsdruckstufen. Es ist zu erkennen, dass das Reinigungsergebnis stark von der Druckdifferenz zwischen Retentat- und Permeatseite abhängt, da merklich schlechtere Werte bei einer kleinen Druckdifferenz als bei einer Großen erreicht werden. Auch wird deutlich, dass mit zunehmendem Waschwasservolumenstrom die Aufbereitung verbessert wird. So beträgt der Methananteil 93,5 % bei einem Kolbenhub von 40 %, einem Absorptionsdruck $p_{DWW} = 10$ bar_g und bei einer transmembranen Druckdifferenz TMP = 1,5 bar. Nach Erhöhung des Waschwasservolumenstroms auf 132 L/h, entsprechend 95 % Kolbenhub, steigt der Methananteil auf 97,2 % an.



Abbildung 20: Versuch 8.2: Methan- und Kohlendioxidkonzentrationen in Abhängigkeit des Kolbenhubs

Auch bei den kleineren Absorptionsdruckstufen setzt sich dieses Ergebnis fort. Im Wesentlichen werden hier für das kombinierte Verfahren die Ergebnisse der Membrantrennung bestätigt. Ein hoher Retentatdruck p_M verringert das Aufbereitungsergebnis. Wie in Abbildung 21 zu erkennen ist, sinkt der Methangehalt im aufbereiteten Biogas mit abnehmendem Kolbenhub der Waschwasserpumpe. Dies ist bei beiden eingestellten Druckdifferenzen TMP = 1,5 bar und TMP = 1,0 bar der Fall. Bei TMP = 1,0 bar sinkt der Methananteil jedoch ungleich schneller. Zu vermerken ist auch, dass bei einem Retentatdruck von $p_M = 3,0$ barg die Reinigungsergebnisse nicht unabhängig vom Kolbenhub gleich gut bleiben, wie sie es bei einem Retentatdruck von $p_M = 1,5$ barg tun. Dies ist bei allen Druckstufen p_{DWW} in der Absorptionskolonne für den Retentatdruck von 3,0 barg der Fall. Die Unterschiede im Methananteil zwischen TMP = 1,5 bar und TMP = 1,0 bar fallen bei kleinen Waschwasservolumenströmen und kleiner Absorptionsdruckstufe geringer aus. Im Vergleich zu Versuch 8.1 lässt sich erkennen, dass das kombinierte Verfahren bessere Ergebnisse liefert, wenn der Retentatdruck möglichst klein und der TMP-Wert möglichst groß gewählt werden.



Abbildung 21: Versuch 8.2: Methan- und Kohlendioxidkonzentrationen in Abhängigkeit des Kolbenhubs

Aus Abbildung 21 lässt sich weiterhin ablesen, dass mit den Einstellungen dieses Versuchs bei einem Retentatdruck $p_M = 3,0$ bar_g nicht die beabsichtigte Energieeinsparung beim kombinierten Verfahren erreicht wird. Die Membran kann den Unterschied des Methananteils bei einem Absenken des Absorptionsdrucks in der Absorptionskolonne nicht mehr ganz ausgleichen. Die Methankonzentration liegt bei beiden hier eingestellten Absorptionsdruckstufen und TMP-Werten niedriger als bei der Druckwasserwäsche alleine. Hinzu kommt, dass durch die Membran ein Verlustvolumenstrom auf der Permeatseite verursacht wird.

Der Vergleich der Permeatvolumenströme der Versuche 8.1 und 8.2 (siehe Abbildung 22) zeigt, dass bei einem Retentatdruck $p_M = 1,5$ bar_g und $p_{DWW} = 7,0$ bar_g in der Absorptionskolonne der Verlustvolumenstrom bei allen Waschwasservolumenströmen größer ist. Der Verlust steigt jedoch beim Absorptionsdruck $p_{DWW} = 10$ bar_g und beim Retentatdruck $p_M = 3$ bar_g. Lediglich die Werte, die bei einer Kolbenhubeinstellung von 40 % und 62 %, einer Druckdifferenz von TMP = 1,0 bar und einem Retentatdruck von $p_M = 1,5$ bar_g

gemessen wurden, fallen aus diesem Muster heraus. Hierbei sind die Permeatvolumenströme größer, als bei einem Retentatdruck von $p_M = 3,0$ barg.



Abbildung 22: Versuch 8.1 und 8.2: Vergleich der Permeatvolumenströme

Dieselben Ergebnisse zeigen auch die Messungen des Permeatvolumenstroms der niedrigen Absorptionsdruckstufen $p_{DWW} = 5,0$ bar_g und $p_{DWW} = 3,0$ bar_g, wie in Abbildung 23 zu erkennen ist. Auch hier ist bei einem Absorptionsdruck von $p_{DWW} = 5$ bar_g der Verlustvolumenstrom bei einem TMP = 1,5 bar größer ist, als bei TMP = 1,0 bar. Dies gilt insbesondere für einen hohen Retentatdruck $p_M = 3,0$ bar_g. Bei geringeren Kolbenhüben dreht sich dieses Verhältnis in der Druckstufe $p_{DWW} = 5,0$ bar_g um: Bei 20 % Kolbenhub ist der Verlust-Volumenstrom bei niedrigerem p_M größer als bei höherem.

Beim höheren Adsorptionsdruck $p_{DWW} = 3,0$ bar_g ist der Verlustvolumenstrom bei $p_M = 1,5$ bar_g immer größer als bei $p_M = 3,0$ bar_g. Davon unabhängig gilt weiterhin, dass der Verlustvolumenstrom bei einem höheren TMP-Wert größer ist als bei einem Niedrigeren. Da aber bei diesen Einstellungen (niedriges p_M und hohes TMP) nach Abbildung 19 die besten Aufbereitungsergebnisse erzielt werden, ist der höhere Verlustvolumenstrom kontraproduktiv. Der Gewinn an Methananteil im Produktgas, d. h. Produktqualität des Biomethans, durch die



Membran wird durch den höheren Verlust, als Folge des Methanverlustes durch das Permeat, zunichte gemacht.

Abbildung 23: Versuch 8.1 und 8.2: Vergleich der Permeatvolumenströme

Abschließend kann gesagt werden, dass das kombinierte Verfahren mit den gewählten Betriebsparametern und den zur Verfügung stehenden Membranmodulen unwirtschaftlicher ist, als die Betriebsweise nur mit dem Membranmodul. Ursache ist hier der hohe Verlust an Methan über das Permeat. Auch hier führt die vorgeschaltete Druckwasserwäsche zu einer Verkleinerung des *Feed*-Volumenstroms. Es darf erwartet werden, dass deutlich bessere Ergebnisse mit dem kombinierten Verfahren zu erreichen sind, wenn ein Membranmodul zur Verfügung steht, das auf den *Feed*-Volumenstrom angepasst ist, da so der Permeatvolumenstrom und damit der Verlust von Methan über die Permeat-Seite verringert werden könnte.

Die Abbildung 24 vergleicht die Druckwasserwäsche mit $p_{DWW} = 10 \text{ bar}_g$, Kühlung des Waschwassers auf 15°C und einem Kolbenhub von 85 % mit den günstigsten Einstellungen des kombinierten Verfahrens. Dabei werden die Einstellungen der Druckwasserwäsche aus Abschnitt V.2 zugrundegelegt und zusätzlich an der nachgeschalteten Membran einen Retentatdruck $p_M = 1,5$ barg und eine transmembrane Druckdifferenz TMP = 1,5 bar 43

eingestellt. Dabei ist eindeutig festzustellen, dass die gemessenen Methananteile, die mit dem kombinierten Verfahren erzielt werden können, im Mittel grundsätzlich höher sind, als die der Druckwasserwäsche alleine (DWW: 94,6 % Methan; Kombiniertes Verfahren: 97,8 %).



Abbildung 24: Vergleich des kombinierten Verfahrens mit der Druckwasserwäsche bei verschiedenen Drücken und Kolbenhüben

Weiterhin werden die Einstellung der Druckwasserwäsche mit $p_{DWW} = 3,0 \text{ bar}_g$ und Kolbenhub 85 % mit dem kombinierten Verfahren (mit den oben genannten Membraneinstellungen) verglichen. Hier fällt zunächst auf, dass die erreichbaren Methananteile im Biomethan der Druckwasserwäsche wesentlich geringer sind, als bei höherem Absorptionsdruck ($p_{DWW} = 3$ bar: 79,8 % Methan). Der Methangehalt des kombinierten Verfahrens hingegen liegt bei gleichen Einstellungen der Druckwasserwäsche deutlich höher, bei 96,4 %.

Auch bei der Betriebsweise, bei der sowohl der Absorptionsdruck als auch der Kolbenhub der Druckwasserwäsche verringert wurde, sinkt der Methangehalt in der einzeln betriebenen Druckwasserwäsche auf 65,9 %. Beim kombinierten Verfahren wird demgegenüber ein Methangehalt von 97,6 % erreicht.

Abschließend müssen die gemessenen Methananteile im Retentat des kombinierten Verfahrens mit den Methananteilen verglichen werden, die in der Druckwasserwäsche erreicht werden. Die Abbildung 25 zeigt, dass im unteren Kolbenhubbereich deutlich höhere Methananteile mit dem kombinierten Verfahren erzielt werden können. Diese Tendenz ist bei der transmembranen Druckdifferenz TMP = 1,5 bar ausgeprägter, als bei TMP = 1,0 bar. Des Weiteren ist bei großen Waschwasservolumenströmen der Unterschied der gemessenen CH₄-Konzentrationen wesentlich geringer. Diesen Ergebnissen zur Folge wäre man mit dem kombinierte Verfahren und geringen Kolbenhubeinstellungen in der Lage, gute Reinigungsergebnisse zu erhalten. Jedoch muss beim Einsatz der Membran der Permeatvolumenstrom berücksichtigt werden. Da die Verlustvolumenstrommessung bei jeder Einstellung des Retentatdrucks hohe bis sehr hohe Werte liefert, ist die Wirtschaftlichkeit der Reinigung mit den zur Verfügung stehenden Membranmodulen nicht gegeben. Diese könnte aber mit einem auf den *Feed*-Volumenstrom abgestimmten Membranmodul sehr wahrscheinlich erreicht werden.



Abbildung 25: Vergleich der Methanwerte des kombinierten Verfahrens und der Druckwasserwäsche

V.1.4 Energieeinsparung durch den Betrieb ohne Kühlung

Eine weitere Möglichkeit, Energie bei der Aufreinigung einzusparen, ist der Betrieb der Druckwasserwäsche ohne Kühlung. Aus diesem Grund wird der Versuch 9.1 ohne Kühlung durchgeführt. Die Waschwassertemperatur hat einen Wert zwischen 23 °C und 25 °C, was der ungefähren Raumtemperatur entspricht. Anschließend wird der Versuch 9.1 mit den ermittelten Methan- und Kohlendioxidkonzentrationen, die bei den Versuchen 8.1 und 8.2 mit den entsprechenden Druckeinstellungen gemessen wurden, verglichen. Der Absorptionsdruck wird auf $p_{DWW} = 10$ barg eingestellt. Der Retentatdruck beträgt $p_M = 1,5$ barg und $p_M = 3,0$ barg und die Druckdifferenz wird jeweils von TMP = 1,5 bar auf TMP = 1,0 bar verändert.

In Abbildung 26 ist das Verlaufsdiagramm des Versuchs 9.1 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die CH₄-Konzentration bei einem hohen Retentatdruck etwas niedriger ist, als bei einem kleinen Druck. So wird ein Methananteil von 98,0 % bei einem Retentatdruck von $p_M = 1,5$ bar_g und 96,6 % bei $p_M = 3,0$ bar_g gemessen. Auch verschlechtert sich der Methananteil bei Verringerung der transmembranen Druckdifferenz. Stellt man bei einem Retentatdruck von $p_M = 1,5$ bar_g die Druckdifferenz von TMP = 1,5 bar auf TMP = 1,0 bar um, so nimmt der Methangehalt um 3,2 % ab.



Abbildung 26: Versuch 9.1: 10 bar_g in der Absorptionskolonne, Retentatdruck 1,5 bar_g und 3 bar_g, ohne Kühlung

Beim Vergleich der Konzentration der beiden Gasbestandteile fällt auf, dass kaum Unterschiede zu erkennen sind (siehe Abbildung 27). Bei beiden Waschwassertemperaturen werden ungefähr die gleichen Methan- und Kohlendioxidwerte gemessen. Die Abweichungen liegen alle im Bereich der Messgenauigkeit. So beträgt die größte gemessene Differenz der Methankonzentration 1,7 % bei einem Retentatdruck von $p_M = 3,0$ barg und einer Druckdifferenz von TMP = 1,5 bar.



Abbildung 27: Vergleich der Reinigungsergebnisse ohne Kühlung und mit Kühlung

Die Messung der Permeatvolumenströme zeigt ein ähnliches Bild, wie die Messung der Konzentrationen der Komponenten des Gasgemischs (siehe Abbildung 28). Eine klare Tendenz der Abhängigkeit des Reinigungsergebnisses von der Waschwassertemperatur lässt sich aus den ermittelten Daten nicht erkennen. Wie in Abbildung 27 dargestellt ist, liegen die Differenzen des Methangehaltes zwischen den Messungen mit und ohne Kühlung innerhalb des Messfehlers.



Abbildung 28: Vergleich der Permeatvolumenströme ohne Kühlung und mit Kühlung

Weiterhin werden bei einem Retentatdruck von $p_M = 1,5$ barg ohne Kühlung höhere Permeatvolumenströme gemessen als mit Kühlung. Bei einer transmembranen Druckdifferenz TMP = 1 bar und einer Temperatur von 23 - 25 °C beträgt der Verluststrom z. B. 162 L/h. Mit Kühlung auf 15 °C sinkt der Wert auf 141 L/h. Dieser Trend kann auch bei den anderen Retentatdrücken bzw. transmembranen Druckdifferenzen beobachtet werden. Bei einem Retentatdruck von $p_M = 3$ bar und einer transmembranen Druckdifferenz von TMP = 1,5 bar unterscheiden sich die Volumenströme nur um 6 L/h. Somit kann die Reinigungsanlage bei einer Temperatur von 23 bis 25 °C betrieben werden, ohne dass sich das Reinigungsergebnis drastisch verschlechtert.

Aus den Einzelversuchen (siehe Abschnitt V.2.1) ist bekannt, dass der Methananteil im Produktgas der Druckwasserwäsche bei einer Erhöhung der Waschwassertemperatur sinkt. Demnach kann beim kombinierten Verfahren die Membran das schlechtere Reinigungsergebnis der Druckwasserwäsche ausgleichen. Dennoch ist der Einsatz des Membranmoduls – wie bereits mehrfach angemerkt – mit einem hohen Permeatvolumenstrom verbunden, der die Betriebsweise mit den zur Verfügung stehenden Membranmodulen unwirtschaftlicher macht.

V.1.5 Ergebnisdiskussion des kombinierten Verfahrens

Die Ergebnisse der verschiedenen Versuche zu möglichen Energieeinsparpotentialen des kombinierten Verfahrens zeigen, dass diese Möglichkeiten sehr wohl eröffnet werden. Die Auswertung der Versuche zeigt dabei deutlich, dass die verwendete Membran stets in der Lage ist, die schlechteren Aufbereitungsergebnisse der Druckwasserwäsche, wenn diese bei weniger optimalen Einstellungen betrieben wird, auszugleichen. Meist ist es sogar so, dass beim kombinierten Verfahren höhere Methananteile im Biomethan erzielt werden können (siehe Abbildung 25).

Die durchgeführten Versuchsreihen zeigen deutlich, dass es ungeachtet des Verlustvolumenstroms prinzipiell möglich ist, mit dem kombinierten Verfahren gleich gute bzw. bessere Methananteile im Produktgas zu erreichen im Vergleich zu einer einzelnen Druckwasserwäsche. Die durchgeführten Arbeiten zeigen damit das Potential des kombinierten Verfahrens auf. Durch den Einsatz einer Membrananlage hinter einer Druckwasserwäsche kann diese mit weniger Energie betrieben werden.

Folgende Einsparpotentiale sind möglich, da die Anforderungen an den Methangehalt im Biomethan (Wobbe-Index) durch die nachgeschaltete Membrananlage sicher gestellt werden können:

- Reduktion des Absorptionsdrucks ⇒ Verringerung der notwendigen Kompressionsleistung
- Reduktion des Waschwasservolumenstroms ⇒ Verringerung der notwendigen Druckerhöhungsleistung der Pumpe
- Anhebung der Temperatur des Waschwassers ⇒ Verringerung der Kühlleistung

Mit der Reduktion der Energiekosten einher gehen gleichzeitig auch folgende Reduzierungen der Investitionskosten:

- Kleinerer Querschnitt der Rohrleitungen des Waschwasserkreislaufs
- "Schwächere" Waschwasserpumpe (geringerer Druck notwendig bei gleichzeitig geringerem Fluss)
- "Schwächerer" Gaskompressor (geringerer Druck notwendig)

Wenn man nun noch ins Kalkül zieht, dass die Membrananlage aus den eingesparten Investitionskosten für die nicht benötigte Trocknungsanlage finanziert werden kann, zeigt das kombinierte Verfahren einen klaren wirtschaftlichen Vorteil.

Zu bedenken dabei ist jedoch, dass durch den Einsatz der Membran im kombinierten Verfahren immer ein größerer Verlustvolumenstrom auftritt, der z.B. in einem Schwachgasbrenner zur Erzeugung von Wärmeleistung verwendet werden kann. Dieser Verlustvolumenstrom muss natürlich in eine wirtschaftliche Gesamtbetrachtung eingerechnet werden. Mit den zur Verfügung stehenden Membranmodulen fällt diese Betrachtung insgesamt negativ aus und braucht wegen der klaren Datenbasis hier nicht explizit dargestellt zu werden. Eine gesamtwirtschaftlich sinnvolle und belastbare Bewertung des kombinierten Verfahrens kann nur erfolgen, wenn Membranmodule zur Verfügung stehen, die für den Feed-Volumenstrom des Membranmoduls - also dem teilaufbereitetem Gasstrom aus dem Kopf der Absorptionskolonne - geeignet sind. Da diese während dem Forschungsprojekt nicht verfügbar waren, bleibt die Beantwortung dieser Frage nachfolgenden Forschungsarbeiten zum Thema vorbehalten.

V.1.6 Kombiniertes Verfahren mit zwei Membranmodulen

Bei den Versuchen zur reinen Membrantrennung mit zwei Modulen (siehe Abschnitt V.3.3) zeigte sich eine schlechte Leistung, bzw. eine deutliche Unwirtschaftlichkeit aufgrund der zu großen Verlustvolumenströme auf der Permeatseite. Der Einsatz zweier in Reihe geschalteter Module ist bei den gegebenen Umständen für nicht sinnvoll erachtet worden. Zur Bestätigung wurden Versuche mit dem kombinierten Verfahren durchgeführt, bei denen zwei Membranmodulen in Reihe geschaltet wurden.

Der Versuch 10.1 wird bei einem Absorptionsdruck von $p_{DWW} = 10 \text{ bar}_g$ und einem Retentatdruck $p_M = 3,0 \text{ bar}_g$ durchgeführt (siehe Abbildung 29).



Abbildung 29: Versuch 10.1: Kombiniertes Verfahren, zwei Membranmodulen, DWW 10 bar_g, Retentatdruck 3 bar_g

Mit diesen Einstellungen wird eine mittlere Methankonzentration von 94,7% bei einer Druckdifferenz von TMP = 0,1 bar und 96,5% bei TMP = 0,9 bar erreicht. Jedoch unterscheiden sich die Permeatvolumenströme stark. Bei einem TMP = 0,1 bar verlassen 37 L/h die Membranmodule auf der Permeatseite, wohingegen bei TMP = 0,9 bar 265 L/h gemessen werden.

Beim Vergleich der Ergebnisse des Betriebs mit einem Membranmodul (Versuch 6.1) stellt sich heraus, dass die erreichten Methangehalte fast identisch sind (s. Abbildung 30). Die geringen Unterschiede liegen im Bereich des Messfehlers.



Abbildung 30: Vergleich der Reinigungsergebnisse mit einem und zwei Membranmodulen, Retentatdruck 3 barg

Betrachtet man die Ergebnisse der Permeatvolumenstrommessung, so sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Bei der Betriebsweise mit einer Membran werden 12 L/h bei TMP = 0,1 bar gemessen, mit zwei Membranmodulen 37 L/h, also mehr als das Dreifache. Auch bei einem TMP = 0,9 bar sind die Volumenströme sehr verschieden. Mit einer Membraneinheit verlassen 120 L/h, mit zwei Modulen schon 265 L/h das Membranmodul auf der Permeatseite. Somit erzeugt bei den hier durchgeführten Versuchen ein Membranmodul weniger Verluste, als zwei Membranmodule bei der gleichen Trennleistung. Der Einsatz von zwei Membranmodulen ist also auch bei dem kombinierten Verfahren nicht empfehlenswert.

V.2 Wissenschaftlich-technisches Ergebnis der Biogasreinigung mittels Druckwasserwäsche

In diesem Abschnitt werden die während des Vorhabens durchgeführten Versuche zur Betriebsweise "Druckwasserwäsche" dargestellt und erläutert. Diese Versuche dienen – zusammen mit den Versuchsreihen in der Betriebsweise "Membrantrennung (s. Abschnitt V.3) – als Grundlage zur Interpretation des kombinierten Verfahrens.

Für die Versuche werden verschiedene Parameter, beispielsweise der Absorptionsdruck p_{DWW} , die Temperatur des Waschwassers und der Waschwasservolumenstrom verändert. Der Druck in der Absorptionskolonne bewegt sich im Bereich zwischen $p_{DWW} = 10$ bar_g und $p_{DWW} = 2$ bar_g. Die Waschwassertemperatur kann mittels einer externen Kühlung auf einen bestimmten Wert eingestellt werden. Weiterhin wird der Pumpenhub der Pumpe P2 und damit der Waschwasservolumenstrom variiert, um dessen Einfluss auf die Aufbereitung mittels Druckwasserwäsche ebenfalls zu untersuchen.

V.2.1 Einfluss der Waschwassertemperatur

Für die erste Versuchsreihe wird als einziger zu verändernder Parameter die Waschwassertemperatur festgelegt. Durch externe Kühlung des Vorratsbehälters B3 wird eine Temperatur von ungefähr 15 °C eingestellt. Ohne Kühlung und durch Beimischung von warmem Wasser kann die Temperatur auf 23 - 25 °C erhöht werden. Alle anderen Einflussgrößen werden konstant gehalten. Der Kolbenhub wird auf 62 % (entsprechend 86 L/h) und der Druck in der Absorptionskolonne auf p_{DWW} = 10 bar_g eingestellt.

Für die Auswertung des Temperatureinflusses auf das Reinigungsergebnis werden sechs Versuche betrachtet. Es handelt sich dabei jeweils um drei Versuche mit und ohne Kühlung. Die Diagramme des Versuchs 1.1 (siehe Abbildung 31) und des Versuchs 1.4 (Abbildung 32) zeigen stellvertretend für die Versuche dieser Versuchsanordnung (siehe Anhang Abbildungen A-1 bis A-4) eine deutliche Abhängigkeit des Reinigungserfolgs von der Temperatur des Waschwassers. Bei Versuch 1.1 werden mit Kühlung auf 15 °C ein Methananteil von 90,5 % und ein Kohlendioxidanteil von 6,9 % erreicht. Ohne Kühlung zeigen die Ergebnisse des Versuchs 1.4 einen Abfall des Methananteils auf 87,2 % und einen Anstieg des CO₂-Anteils auf 10,9 %.



Abbildung 31: Versuch 1.1: Druckwasserwäsche bei 10 bar_g, 62 % Kolbenhub, mit Kühlung 15 °C



Abbildung 32: Versuch 1.4: Druckwasserwäsche bei 10 bar_g, 62 % Kolbenhub, ohne Kühlung 23 °C bis 25 °C

Durch die Ergebnisse der Versuche 1.1 und 1.4 kann eine Differenz des Methangehalts von 3,3 % ermittelt werden. Dieser Wert liegt im Messfehler des Gasanalysegeräts von ± 2 %. Die weiteren Versuche zur Analyse des Temperatureinflusses auf das Reinigungsergebnis der Druckwasserwäsche bestätigen diese Ergebnisse (siehe Abbildung 33). Gemittelt und auf eine Nachkommastelle gerundet, ergeben sich für die Druckwasserwäsche mit Kühlung ein Methananteil von 90,8 % und ein CO₂-Anteil von 6,7 % im Biomethan. Für die Versuche bei einer Temperatur von 23 - 25 °C lassen sich im Durchschnitt Methangehalte von 86,9 % und Kohlendioxidanteile von 10,8 % berechnen.

Folglich verbessert sich die Reinigung des Gasgemisches und somit der Methananteil bei Absenkung der Waschwassertemperatur um durchschnittlich 3,9 %. Damit die Massenbilanz stimmt, müsste ein Abfall der Kohlendioxidkonzentration von ebenfalls 3,9 % auftreten. Der berechnete Wert liegt mit 3,1 % leicht darunter. Diese Abweichung ist auf den Messfehler des Biogasanalysators zurückzuführen.



Abbildung 33: Analyse der Auswirkung der Waschwassertemperatur auf das Reinigungsergebnis

Den Versuchsergebnissen zu Folge ist die Kühlung des Waschwassers sinnvoll, um die Löslichkeit des CO₂ im Waschwasser möglichst groß zu halten, damit eine gute Absorptionswirkung zu gewährleisten ist. Die folgenden Versuchsreihen werden daher mit Kühlung durchgeführt. Des Weiteren kann so einer Verfälschung der Messergebnisse durch mögliche Schwankungen der Raumtemperatur entgegen gewirkt werden.

V.2.2 Einfluss des Waschwasservolumenstroms

Diese Versuchsreihe zeigt den Trennerfolg in Abhängigkeit vom Waschwasservolumenstrom. Hierfür wird die Absorptionskolonne mit einem Druck von $p_{DWW} = 10$ bar_g beaufschlagt, das Waschwasser auf 15 °C gekühlt und der Pumpenhub je nach gewünschtem Volumenstrom auf unterschiedliche Werte eingestellt. Mit Hilfe des Datenblattes des Pumpenherstellers können die verschiedenen Einstellungen, die in Prozent zum maximalen Pumpenhub angegeben sind, auf den jeweiligen Volumenstrom umgerechnet werden (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2: Umrechnung des Kolbenhubs in den Volumenstrom

Kolbenhub [%]	20	30	40	50	62	75	85	95
Volumenstrom [L/h]	28	42	56	69	86	104	118	132

Für die Versuche werden acht verschiedene Einstellungen vorgenommen, wodurch der Kolbenhub über einen Bereich von 75 %, entsprechend 104 L/h, variiert wurde. In Abbildung 34 ist der Verlauf der CH₄- und CO₂-Konzentrationen des Versuchs 2.1 aufgezeigt. Es ist zu erkennen, dass mit der Verringerung des Waschwasservolumenstroms auch die Konzentration des Methans im gereinigten Biogas abfällt. Gleichzeitig ist der Anstieg des Kohlendioxidanteils zu erkennen. Jedoch muss angemerkt werden, dass die Versuchsanlage mit den Pumpeneinstellungen 30 % und 20 % (entsprechend 42 L/h und 28 L/h) nicht lange betrieben werden kann, da hierbei die Gefahr besteht, dass der Behälter B1 leer läuft und somit die Waschwasserpumpe kein Waschwasser mehr fördern kann. Um die Anlagensicherheit zu gewährleisten, wurde daher von weiteren Versuchen mit diesen Einstellungen abgesehen.



Abbildung 34: Versuch 2.1: Druckwasserwäsche bei 10 bar_g, mit Kühlung, Hubstufen 20 % – 95%

Bei der Betrachtung der Ergebnisse des Versuchs 2.1 (siehe Abbildung 35) ist über die gesamte Versuchsdauer der Methananteil von 67,2 % auf 95,5 % gestiegen. Das ergibt eine Verbesserung von 28,3 %. Parallel dazu fällt der CO2-Anteil von 31,5 % auf 2,2 % ab. Somit befinden sich 29,3 % weniger Kohlendioxid im Biomethan. Der Unterschied von 1,0 % zwischen der Erhöhung des Methanwertes und der Absenkung des Kohlendioxidwertes ist durch den Messfehler bedingt.

Auffällig ist, dass in dem Bereich der Kolbenhubeinstellungen von 20 % bis 50 % eine hohe Zunahme des Methangehaltes zwischen den einzelnen Einstellungen stattfindet. Hier ist der größte Sprung im Methananteil mit 9,1 % zwischen der Kolbenhubeinstellung 30 % und 40 % zu erkennen. Bei einer weiteren Erhöhung des Kolbenhubs fallen diese Sprünge immer kleiner aus, bis nur noch eine Verbesserung von 1,0 % Methananteil bei Erhöhung des Kolbenhubs von 85 % auf 95 % erfolgt.

Folglich bewirkt eine Erhöhung des Waschwasservolumenstroms bei kleinen und mittleren Volumenströmen von 28 L/h bis 86 L/h eine wesentlich größere Verbesserung der Reinigungswirkung der Absorptionskolonne, als im oberen Bereich ab 104 L/h.



Abbildung 35: Versuch 2.1: Analyse der Auswirkung des Waschwasservolumenstroms auf das Reinigungsergebnis

Die Ergebnisse des Versuchs 2.1 zeigen eine deutliche Tendenz, die von den weiteren Versuchen bestätigt wird. In Abbildung 36 sind die erreichten Methanwerte für die Versuche 2.1 bis 2.5 und 1.3 (siehe Anhang Abbildung A-4) bei den verschiedenen Kolbenhub-Einstellungen dargestellt. Die Verlaufsdiagramme zu den Versuchen 2.2 bis 2.5 sind im Anhang aufgeführt (siehe Anhang Abbildungen A-5 bis A-8). Die ermittelten Konzentrationen befinden sich alle im Bereich der Messgenauigkeit und stützen die Ergebnisse des Versuchs 2.1.



Abbildung 36: Übersicht der Analyse der Auswirkung des Waschwasservolumenstroms auf das Reinigungsergebnis²

V.2.3 Einfluss des Absorptionsdrucks

Für diese Versuchsreihe der Druckwasserwäsche werden mit der Versuchsanlage Druckstufen von $p_{DWW} = 10$ bar_g bis $p_{DWW} = 2,0$ bar_g durchgeführt. Es konnten so die Auswirkungen einer Druckveränderung auf die Absorption ermittelt werden.

Wie das Verlaufsdiagramm des Versuchs 3.1 (siehe Abbildung 37) zeigt, fällt der Methananteil mit fallendem Druck in der Absorptionskolonne ab und der Anteil von Kohlendioxid steigt an. Diese Tatsache ist auf die Druckabhängigkeit der Gaslöslichkeit zurückzuführen. Folglich kann sich bei einem hohen Druck mehr CO₂ lösen, als bei einem niedrigeren Druck.

² Übersichtshalber wird bei einigen Diagrammen auf die Beschriftung der Balken verzichtet.



Abbildung 37: Versuch 3.1: Druckwasserwäsche mit Kühlung, 85 % Kolbenhub, Druckstufen 10 bar_g bis 2 bar_g

Bei einem Absorptionsdruck von $p_{DWW} = 10 \text{ bar}_g$ wird ein durchschnittlicher Methananteil von 94,9 %, bei $p_{DWW} = 2 \text{ bar}_g$ von 73,9 % erreicht. Zwischen diesen Werten fällt die Methankonzentration stetig ab, wobei zu beachten ist, dass die Differenz, mit der der Methananteil absinkt bei hohen Drücken geringer ist, als bei kleinen Drücken. So fällt der Methananteil um 1,0 % bei einer Drucksenkung von $p_{DWW} = 9,0$ bar_g auf $p_{DWW} = 8,0$ bar_g. Vermindert man jedoch den Druck von $p_{DWW} = 4,0$ bar_g auf $p_{DWW} = 3,0$ bar_g, so sinkt der Mehangehalt um 4,5 % (siehe Abbildung 38).



Abbildung 38: Versuch 3.1: Ergebnis der Abhängigkeit der Reinigung vom Druck in der Absorptionskolonne

Die Tendenz, dass sich mit zunehmendem Druck in der Absorptionskolonne das Reinigungsergebnis verbessert, bestätigt sich bei der Betrachtung der weiteren Versuche 3.2 bis 3.5 (siehe Abbildung 39). Die Verlaufsdiagramme der Versuche 3.2 bis 3.5 befinden sich im Anhang (siehe Anhang Abbildung A-9 bis A-12).

Zu Versuch 3.5 muss angemerkt werden, dass es zu Störungen in der Desorptionskolonne aufgrund eines verstopften Ansaugfilters kam, woraus die teilweise schlechteren Ergebnisse im Vergleich zu den Versuchen 3.1 und 3.4 bei den Druckstufen von $p_{DWW} = 6,0$ bar_g bis $p_{DWW} = 4,0$ bar_g resultieren. Bei der Umstellung von $p_{DWW} = 4,0$ bar_g auf $p_{DWW} = 3,0$ bar_g wurde der Ansaugfilter ausgetauscht, woraufhin sich die Werte wieder in dem erwarteten Bereich befanden.


Abbildung 39: Übersicht der Analyse der Auswirkung des Drucks auf das Reinigungsergebnis

V.3 Wissenschaftlich-technisches Ergebnis der Aufbereitung mittels Membrantrenntechnik

In diesem Abschnitt werden die während des Vorhabens durchgeführten Versuche zur Betriebsweise "Membrantrennung" dargestellt und erläutert. Diese Versuche dienen – zusammen mit den Versuchsreihen in der Betriebsweise "Druckwasserwäsche (s. AbschnittV.2) – als Grundlage zur Interpretation des kombinierten Verfahrens.

Für die Gaspermeation strömt das von den *Flow Controllern* geregelte binäre Gasgemisch in das verwendete Membranmodul. Der *Feed*-Volumenstrom kann entweder durch ein Membranmodul oder durch zwei in Reihe geschaltete Module geleitet werden. Neben der Trennung des Gasgemisches findet die Trocknung des Gases statt. Veränderbare Parameter sind der Retentatdruck p_M, sowie die transmembrane Druckdifferenz TMP zwischen der Retentat- und Permeatseite. Durch die Druckregler an den Membranmodulen können diese Werte variiert werden.

Um eine aussagekräftige Bewertung der Gastrennung mit der verwendeten Membran treffen zu können, muss das Reinigungsergebnis stets im Verhältnis zum anfallenden Permeatvolumenstrom betrachtet werden. Ist dieser Volumenstrom zu groß, ist eine Reinigung trotz sehr guter Ergebnisse, also das Erreichen eines hohen Methananteil im Produktgas, nicht wirtschaftlich. Aus diesem Grund wird bei allen Versuchen der Verlustvolumenstrom gemessen.

V.3.1 Gaspermeation mit einem Membranmodul

Für die Analyse eines Membranmoduls werden Versuche mit sechs Druckstufen in einem Bereich von $p_M = 10$ bar_g bis $p_M = 1,5$ bar_g durchgeführt. Jede Druckstufe unterteilt sich nochmals in drei verschiedene transmembrane Druckdifferenzen. Im oberen Druckbereich, zwischen $p_M = 10$ bar_g und $p_M = 5,0$ bar_g, liegen die Druckdifferenzen bei TMP = 2,1 bar bis TMP = 1,0 bar. Im unteren Bereich, von $p_M = 3$ bar_g bis $p_M = 1,5$ bar_g, betragen die Druckunterschiede zwischen der Retentat- und Permeatseite TMP = 1,5 bar bis TMP = 0,5 bar. Diese Unterteilung ergibt sich aus der für die jeweilige Druckstufe maximal einstellbaren Druckdifferenz und aus der Differenz, bei der eine Aufbereitung kaum mehr messbar ist. Um belastbare Ergebnisse zu erhalten, wurden die Versuche jeweils dreimal durchgeführt und anschließend ein Mittelwert aus den Ergebnissen gebildet.

Wie aus dem Verlaufsdiagramm des Versuchs 4.1 (siehe Abbildung 40) ersichtlich ist, erreicht man ein gutes Reinigungsergebnis nur bei einer hohen Druckdifferenz. Nach Verringerung der Druckdifferenz fällt die Methankonzentration stark ab und die Kohlendioxidkonzentration erhöht sich. Diese Tendenz wird durch die Versuche 4.2 und 4.3 bestätigt (siehe Anhang Abbildungen A-13 und A-14).



Abbildung 40: Versuch 4.1: Gaspermeation, Druckdifferenzen und Druckstufen 3 bar_g und 2 bar_g

Betrachtet man die Abbildung 41, die alle Ergebnisse der Konzentrationsmessungen der Versuche 4.1 bis 4.3 zusammenfasst, so ist für jede Druckstufe ein identisches Muster zu erkennen. Bei kleinen Druckdifferenzen liegt das Reinigungsergebnis im Bereich von ungefähr 62 % bis 65 % Methangehalt. Dies bedeutet eine sehr schlechte Trennung, da der Unterschied zum *Feed*-Gemisch (mit 60 % Methan) nur 2 - 5 % beträgt. Mit Zunahme der Druckdifferenz zwischen Permeat- und Retentatseite steigt auch der Methananteil im Produktstrom an. Zum Beispiel steigt bei einem Druck von $p_M = 1,5$ barg und Erhöhung der Druckdifferenz von TMP = 0,5 bar auf TMP = 1,5 bar, der Methangehalt von 63,5 % auf 98,5 % an. Der CO₂-Anteil fällt parallel dazu von 35,1 % auf 0,1 % ab. Dass die Summe der Konzentrationen der beiden Gasbestandteile bei den unterschiedlichen Druckstufen nicht 100 % ergibt, ist auf den Messfehler des Analysegerätes von ± 2 % zurückzuführen.



Abbildung 41: Versuche 4.1-4.3: Gaspermeation bei verschiedenen Druckstufen und Druckdifferenzen

Die Tendenz, dass bei kleinen Differenzdrücken das Reinigungsergebnis schlechter ist, als bei großen Differenzen wird durch die Versuche 4.4 und 4.5 bestätigt (siehe Anhang Abbildungen A-15 und A-16).

Um eine bessere Vergleichsmöglichkeit zu erhalten und die Abhängigkeit des Reinigungserfolgs vom Druck zu analysieren, werden die Ergebnisse aller Retentat-Druckstufen bei einer Druckdifferenz von TMP = 1,5 bar nochmals gemeinsam betrachtet. In Abbildung 42 ist ersichtlich, dass bei einer konstanten Druckdifferenz mit zunehmendem Druck das Reinigungsergebnis schlechter wird. So sinkt der Methananteil von 98,5 % bei einem Druck von $p_M = 1,5$ barg auf 80,0 % bei $p_M = 5,0$ barg. Wird der Druck auf $p_M = 10$ barg weiter erhöht, fällt die Konzentration auf 68,9 % ab. Parallel zum Absinken des Methananteils im Gasgemisch steigt der Kohlendioxidanteil von 0,1 % bei $p_M = 1,5$ barg auf einen Maximalwert von 29,6 % bei $p_M = 10$ barg an.

Die mögliche Ursache für diese Tendenz ist der geringe Volumenstrom für das verwendete Membranmodul und damit für die gegebene Membranfläche. Da die *Flow Controller* die





Abbildung 42: Ergebnisse der Versuche 4.1-4.3 bei einer Druckdifferenz von 1,5 bar

Da die Leistung der Membran nicht ohne Berücksichtigung des Permeatvolumenstroms beurteilt werden kann, wird im Folgenden der Zusammenhang zwischen der Druckdifferenz und dem Permeatverluststrom aufgezeigt. Es werden die Versuche 4.1 bis 4.3 zur Analyse der Abhängigkeit des Permeatvolumenstroms von der Druckdifferenz verwendet. In Abbildung 43 ist das Verhältnis der erreichten Methananteile und dem auftretenden Permeatvolumenstrom bei den jeweiligen Drücken und Druckdifferenzen aufgezeigt. Zusätzlich ist der maximale Verlustvolumenstrom von 540 L/h eingetragen, der auftreten würde, wenn die gesamte *Feed*-Gasmenge das Membranmodul über die Permeatseite verlassen würde. Dieser Volumenstrom ist gleich dem *Feed*-Volumenstrom und setzt sich aus 216 L/h CO₂ und 324 L/h CH₄ zusammen. Wenn das Methan einen Rückhaltekoeffizienten von 100 % besitzen würde, so wäre der Permeatvolumenstrom maximal 216 L/h.



Abbildung 43: Versuch 4.1-4.3: Permeatvolumenstrom und Methankonzentration in Abhängigkeit von Druckstufen und Druckdifferenzen

Die Ergebnisse der Permeatvolumenstrom-Messungen zeigen einen deutlichen Anstieg des Volumenstroms bei großen Druckdifferenzen. Bei hohen Drücken und großen Druckdifferenzen ergeben die Messungen Permeatvolumenströme von bis zu 518 L/h. Der durch die *Flow Controller* eingestellte *Feed*-Volumenstrom von 540 L/h verlässt demnach bei großen Druckdifferenzen fast vollständig das Membranmodul durch die Permeatseite. Das bedeutet, dass nur 22 L/h als Wertstoff Biomethan das Membranmodul verlassen. Dieser Wertstoffstrom entspricht nur 4,07 % des *Feeds*. Demnach erscheint eine Betriebsweise mit großen TMP-Werten nicht als sinnvoll, da ein gutes Reinigungsergebnis von z. B. 94,7 % Methangehalt bei einem Retentatdruck von $p_M = 7,0$ barg und einer transmembranen Druckdifferenz von TMP = 2,1 bar einen Verlust von 95,92 % des Gesamtvolumenstroms zur Folge hat. Folglich stehen dann als Wertstoff gerade einmal 20,8 L/h zur Verfügung und der bedeutend größere Methananteil von 303,2 L/h geht mit dem Permeat als Verlust verloren.

Diesem Ergebnis zur Folge, muss die Druckdifferenz kleiner gewählt werden, um keine zu großen Verluste während der Reinigung zu erhalten. Jedoch ergibt sich beim Einsatz von einem kleinen TMP-Wert das bereits angesprochene Problem, dass dann die CH₄-

Konzentration im Produktstrom geringer ist, als für die Einspeisung in ein Erdgasnetz notwendig. Schon bei einem Retentatdruck von $p_M = 7,0$ bar_g und einem TMP = 1,0 bar werden nur noch 63,5 % Methan im Produktgas erreicht. Gleichzeitig permeieren noch 234 L/h Gas durch die Membran.

V.3.2 Berechnung der Permeabilitäten und der Trennfaktoren

Um ein weiteres Mittel zur objektiven Betrachtung der Membran zu erlangen, werden die Permeabilitäten für Methan und Kohlendioxid ermittelt und daraus der Trennfaktor berechnet. Um die Permeabilitäten (siehe Gleichung 5) bestimmen zu können, werden die Permeatvolumenströme der Einzelgase benötigt, die mittels Volumenstrommessung und der Zusammensetzung des Permeats ermittelt werden können. Des Weiteren fließt die angenommene Membranfläche von 70 m² (der Hersteller lieferte keine genaueren Daten) und die Druckdifferenz zwischen der Permeat- und der Retentatseite mit in die Berechnung ein.

$$J_P = \frac{\dot{V}_P}{A_M} \tag{Gleichung 5}$$

Für die Permeabilitäten von Methan zeigt Abbildung 44 – aufgrund der Messfehler – ein uneinheitliches Bild. Zum Teil scheinen die Permeabilitäten einen größeren Wert anzunehmen, je geringer der Retentatdruck p_M ist, was bedeuten würde, dass die Durchlässigkeit für CH₄ relativ zu CO₂ höher wird, je niedriger der Retentatdruck ist. Es ist keine bzw. nur eine geringe Abhängigkeit der Permeabilität von der transmembranen Druckdifferenz zu erkennen. Bei allen Druckstufen scheint die Permeabilität mit steigender transmembraner Druckdifferenz ein Maximum zu durchlaufen.



Abbildung 44: Permeabilitäten für CH₄ bei verschiedenen Druckstufen und Druckdifferenzen³

³ Auf eine graphische Darstellung der Messfehler wird verzichtet, da diese die Grafik noch unübersichtlicher machen.



Abbildung 45: Permeabilitäten für CO₂ bei verschiedenen Druckstufen und Druckdifferenzen⁴

⁴ Auf eine graphische Darstellung der Messfehler wird verzichtet, da diese die Grafik noch unübersichtlicher machen.

Im Diagramm der Permeabilitäten für CO_2 (siehe Abbildung 45) lassen sich deutliche Unterschiede in der Abhängigkeit der Permeabilität von der transmembranen Druckdifferenz und vom Retentatdruck erkennen. Die Permeabilität von Kohlendioxid fällt für alle TMP-Werte mit steigendem Retentatdruck mehr oder weniger stark ab. Für alle Retentatdrücke läuft die Permeabilität mit steigender transmembranen Druckdifferenz (TMP) durch ein Maximum. Die höchste Permeabilität für CO_2 liegt bei einer transmembranen Druckdifferenz von ca. TMP = 1,0 bar vor. Es erscheint deshalb sinnvoll eine Druckfdifferenz von TMP = 1,0 bar bis TMP = 1,5 bar zwischen Retentat und Permeat einzustellen.

Um den Trennfaktor für die verwendete Membran zu berechnen, wird die Gleichung 6 verwendet. Die Permeabilität der leichter permeierenden Komponente wird durch die Permeabilität des schwerer permeierenden Bestandteils geteilt. In diesem Fall wird demnach der Wert für die Durchlässigkeit des Kohlendioxids durch den Wert für das Methan dividiert.

$$\alpha = \frac{P_i}{P_j} \tag{Gleichung 6}$$

Aus den berechneten Werten erhält man ein Diagramm, in dem der Trennfaktor in Abhängigkeit der transmembranen Druckdifferenz für die verschiedenen Retentatdrücke dargestellt ist (siehe Abbildung 46). Aus dem Diagrammverlauf ist ersichtlich, dass mit zunehmender transmembraner Druckdifferenz der Trennfaktor zunächst bis zu einem Maximum ansteigt und dann wieder abfällt. Eine Ausnahme bildet hierbei der Kurvenverlauf der Versuchsreihe mit einem Retentatdruck von $p_M = 7,0$ barg, der jedoch als Ausreißer betrachtet werden kann. Der Trennfaktor sinkt anderseits bei konstanter transmembraner Druckdifferenz mit steigendem Retentatdruck ab. Hierbei sind die Kurvenverläufe bei hohen Retentatdrücken wesentlich flacher; bei hohen Retentatdrücken ist daher die Abhängigkeit des Trennfaktors vom Retentatdruck geringer als bei niedrigen Retentatdrücken.

Es ist deutlich zu erkennen, dass der Trennfaktor den besten Wert, der bei ungefähr 1,28 liegt, bei einem Retentatdruck von $p_M = 1,5$ bar_g und einer transmembranen Druckdifferenz von TMP = 1,0 bar erreicht.



Abbildung 46: Trennfaktor bei verschiedenen Druckstufen und Druckdifferenzen

V.3.3 Gaspermeation mit zwei Membranmodulen

Betrachtet man den Versuch 5.1 (siehe Abbildung 47), so ist zu erkennen, dass bei der Verwendung von zwei Membranmodulen der Reinigungsgrad ebenfalls vom Druckunterschied zwischen Retentat- und Permeatseite abhängt. Ein großer TMP-Wert hat bei allen Druckstufen eine offensichtliche Verbesserung der CH₄-Anreicherung zur Folge. So wird zum Beispiel bei einem Retentatdruck von $p_M = 4,0$ barg und einer Druckdifferenz von TMP = 1,0 bar eine CH₄-Konzentration von 86,9 % erreicht. Bei Verringerung des Differenzdrucks auf TMP = 0,5 bar verschlechtert sich der Methananteil auf 62,9 % und der CO₂-Anteil steigt auf rund 36 % an. Das entspricht nahezu der Zusammensetzung des Rohgases von 60 % Methan und 40 % Kohlendioxid. Auch ist ein Anstieg des erreichten Methananteils mit sinkendem Retentatdruck ersichtlich. Dieser Effekt, der ebenfalls bei der Gaspermeation mit einem Membranmodul aufgetreten ist, kann möglicherweise auf den zu kleinen Rohgasvolumenstrom – der umso geringer ist, je höher der Retentatdruck ist – zurückgeführt werden. Die Auswertung dieser Messergebnisse besagt demnach, dass die transmembrane Druckdifferenz auch bei der Nutzung von zwei Membranmodulen möglichst groß gehalten werden sollte, um ein gutes Reinigungsresultat zu erhalten.



Abbildung 47: Versuch 5.1: Gaspermeation mit zwei Membranmodulen, Druckstufen und Druckdifferenzen

Die Abbildung 48 zeigt die Abhängigkeit des Permeatvolumenstroms von der transmembranen Druckdifferenz. Bei TMP = 1,0 bar stellt sich ein Permeatvolumenstrom von 502 L/h bis 528 L/h ein. Im Vergleich zum *Feed*-Volumenstrom, der zur Orientierung als maximaler Verluststrom von 540 L/h eingezeichnet ist, bedeutet dies einen Verlust von 93,0 - 97,8 %. Bei einer Halbierung der Druckdifferenz auf TMP = 0,5 bar fällt der Permeatvolumenstrom ebenfalls um ungefähr die Hälfte ab. So beträgt bei dieser transmembranen Druckdifferenz der Verlustvolumenstrom 246 L/h bei $p_M = 3,0$ barg und 261 L/h bei $p_M = 5,0$ barg.



Abbildung 48: Versuch 5.1: Abhängigkeit des Permeatvolumenstroms von der Druckdifferenz

Demnach führt ein großer TMP-Wert zwar zu sehr guten Methananteilen im Biomethan (s. Abbildung 47) aber auch zu unerwünscht hohen Verlustvolumenströmen bei den zur Verfügung stehenden Membranmodulen. Die Abbildung 49 zeigt diesen Zusammenhang zwischen der transmembranen Druckdifferenz und dem Reinigungsergebnis am Beispiel der Druckstufen $p_M = 3,0$ barg und $p_M = 2,0$ barg des Versuchs 5.1. Hier ist zu sehen, dass gute Methanwerte, die bei großen TMP-Werten erreicht werden, immer mit einem hohen Verlustvolumenstrom gekoppelt sind. Bei einem Retentatdruck von $p_M = 2,0$ barg und einer transmembranen Druckdifferenz von TMP = 1,0 bar wird ein Methananteil von 90,5 %

gemessen. Hierbei gehen jedoch gleichzeitig 504 L/h Gas auf der Permeatseite verloren. Halbiert man die transmembrane Druckdifferenz auf TMP = 0,5 bar, so nimmt der Verlustvolumenstrom deutlich ab. Gleichzeitig nimmt aber auch der Methananteil auf 65,6 % ab, d. h., dass bei diesen Betriebsparametern die Membran kaum noch in der Lage ist, die *Feed*-Gasmischung zu trennen.



Abbildung 49: Versuch 5.1: Permeatvolumenstrom und CH₄-Konzentration bei 3 bar_g und 2 bar_g

Für die Betriebsweise mit zwei Membranmodulen kann generell gesagt werden, dass eine ausreichend gute Reinigung nur durch Inkaufnahme großer Verluste erreicht werden kann. Der Grund hierfür ist in den – für den gegebenen Rohgasstrom zu groß dimensionierten – Membranmodulen zu suchen.

Beim Vergleich der Ergebnisse der Betriebsweisen mit einem oder mit zwei Membranmodulen zeigt sich, dass der Betrieb der Technikumsanlage mit einem Membranmodul insgesamt bessere Werte liefert. Bei einem Retentatdruck von $p_M = 3,0$ bar_g und einer transmembranen Druckdifferenz von TMP = 1,0 bar ergibt sich ein Methananteil von 72,9 % für den Betrieb mit einem Membranmodul und von 84,2 % für den Betrieb mit zwei Membranmodulen. Der Vergleich der erreichten Methankonzentrationen spricht zwar für die Betriebsweise mit zwei Membranmodulen, jedoch muss das Verhältnis der anfallenden Permeatvolumenströme berücksichtigt werden. Bei einem Modul gehen 320 L/h auf der Permeatseite verloren, bei zwei Membranmodulen steigt dieser Verlust um 182 L/h auf 502 L/h an. Diese Menge ist größer als das zugeführte Kohlendioxid, so dass ein großer Anteil des Methans mit dem Permeat aus dem Membranmodul ausgetragen wird.

Betrachtet man nun den Methananteil, der bei einem Membranmodul maximal erreicht werden kann, so ergibt sich bei einer transmembranen Druckdifferenz von TMP = 1,5 bar ein Methananteil von 92,5 % bei einem Permeatvolumenstrom von 452 L/h. Dies bedeutet, dass der Permeatvolumenstrom mit zwei Modulen größer ist, gleichzeitig aber eine geringere Methananreicherung erreicht wird. Somit befindet sich beim Betrieb mit einem Membranmodul mehr Methan im Retentat.

V.4 Vergleich des Wassergehaltes im Produktstrom der verschiedenen Reinigungsmethoden

In diesem Kapitel wird der Wassergehalt des Biomethans nach den Aufbereitungverfahren Druckwasserwäsche, Membrantrennverfahren und kombiniertes Verfahren miteinander verglichen. Ziel ist es hier, herauszufinden, ob und in wieweit die verwendeten Membranen neben ihrer Eigenschaft als Aufbereitungsmodul auch als Trocknungseinheit im Prozess verwendet werden können. Um eine Aussage über den Feuchtgehalt treffen zu können, wird das aufbereitete Biogas einer Taupunktmessung unterzogen. Aus dieser lassen sich Rückschlüsse auf den im Gas enthaltenen Wasseranteil ziehen. Der Taupunkt – d. h. die Temperatur, bei dem die im Gas enthaltene Feuchtigkeit kondensieren würde – ist dabei proportional zum Wassergehalt. Je tiefer der Taupunkt eines Gasgemischs ist, desto trockener ist das Gas.

V.4.1 Taupunktbestimmung bei der Druckwasserwäsche

Für den bereits im Abschnitt V.2 (Biogasaufbereitung mittels Druckwasserwäsche) betrachtete Versuch 3.1, wurden neben der Messung der Gaskomponenten auch die Messwerte eines angeschlossenen Hygrometers aufgezeichnet. Diese Werte sollten später zum Vergleich mit der Gaspermeation und dem kombinierten Verfahren verwendet werden. Für jeden eingestellten Absorptionsdruck wurden mehrere Messungen des Taupunkts vorgenommen. Aus den erhaltenen Werten wurde jeweils der Mittelwert berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 50 dargestellt und zeigen, dass sich der Taupunkt bei den verschiedenen Druckstufen in der Absorptionskolonne ändert. Bei einem Druck von $p_{DWW} = 2,0$ barg beträgt der Taupunkt – 16,9 °C. Der Taupunkt sinkt mit zunehmenden Druck in der Absorptionskolonskolonne ändert. Bei einem Druck von $p_{DWW} = 2,0$ barg beträgt der Taupunkt – 16,9 °C. Der Taupunkt sinkt mit zunehmenden Druck in der Absorptionskolonne ändert. Bei einem Druck von $p_{DWW} = 2,0$ barg beträgt der Taupunkt – 16,9 °C. Der Taupunkt sinkt mit zunehmenden Druck in der Absorptionskolonne keiter ab, bis bei $p_{DWW} = 8,0$ barg ein Minimalwert von – 28,2 °C gemessen werden kann. Bei weiterer Druckerhöhung auf $p_{DWW} = 9,0$ barg und $p_{DWW} = 10$ barg bleibt der Taupunkt dann konstant und sinkt nicht weiter.



Abbildung 50: Versuch 3.1: Ergebnis der Taupunktmessung bei verschiedenen Druckstufen 2 barg bis 10 barg

Zur Interpretation der Messwerte muss Folgendes berücksichtigt werden: Das Gasvolumen, in dem das Gas mit dem Wasser in Kontakt gebracht wird, entspricht bei allen Absorptionsdrücken dem Volumen der Absorptionskolonne. In diesem Volumen stellt sich ein Phasengleichgewicht ein, d. h. die Wasserdampfmenge im Gas entspricht der Sättigungskonzentration. Die Menge an Wasserdampf in einem bestimmten Gasvolumen ist begrenzt, unabhängig vom vorherrschenden Druck [44]. Der Volumenstrom des Gases befördert also soviel Wasser mit sich aus der Absorptionskolonne, wie der Sättigung entspricht. Vor der Messung des Taupunkts erfolgt in der Technikumsanlage eine Entspannung des Gases auf 20 mbar womit das Gasvolumen umso stärker ansteigt, je höher der Druck in der Absorptionskolonne war. In einem nun größeren Volumen ist die Menge an Wasserdampf aber gleich geblieben, d. h. die Wasserdampfkonzentration ist dadurch abgesunken. Die Luftfeuchtigkeit eines zuvor höher komprimierten Gases verteilt sich bei der Entspannung auf ein größeres Volumen. Mit fallender Wasserdampfkonzentration fällt auch der Taupunkt ab. Dieser Effekt ist umso größer, je höher der Unterschied zwischen dem Druck in der Absorptionskolonne und dem Druck an der Stelle der Taupunktmessung ist. Hiermit kann der abfallende Taupunkt mit steigendem Absorptionsdruck in Abbildung 50 erklärt werden.

Im ersten Augenblick nicht erklärbar scheint die Tatsache, dass Taupunkte im Bereich von -17 °C bis -28 °C gemessen werden, obwohl das Gas in der Absorptionskolonne intensiven Kontakt mit dem Waschwasser hatte und eigentlich wassergesättigt sein sollte. Hierzu muss man bedenken, dass das synthetische Biogas durch eine Mischung von Methan und Kohlendioxid aus Druckflaschen hergestellt wurde. Die Gase in den Druckflaschen sind jedoch absolut trocken, sonst würden die Gasflaschen korrodieren. Dieses sehr trockene Gas hat in der Absorptionskolonne nur wenige Sekunden Zeit, ins thermodynamische Gleichgewicht mit der Wasserphase zu gelangen. Diese Zeit reicht offensichtlich nicht aus, das synthetische Biogas bis zur Einstellung des Sättigungsgleichgewichts mit Wasserdampf zu beladen. Deshalb tritt aus der Absorptionskolonne ein Gas aus, das trockener ist, als aus dem thermodynamischen Gleichgewicht zu erwarten wäre. Würde reales, mit Wasserdampf gesättigtes Biogas verwendet, so würden die zu messenden Taupunkte höher liegen als die hier dargestellten Messwerte.

Für einen Vergleich der Taupunkte zwischen den drei Aufbereitungsmethoden spielt die absolute Höhe des Taupunkts keine Rolle. Der absolute Wert wird dann relevant, wenn die Trocknungsleistung eines Membranmoduls berechnet werden soll, das für die *Feed*-Volumenströme tatsächlich geeignet ist.

V.4.2 Taupunktbestimmung bei der Membrantrenntechnik

Um den Taupunkt des mittels Gaspermeation gereinigten Gasgemisches zu ermitteln, wurden die Werte des Hygrometers bei verschiedenen Retentatdrücken und transmembranen Druckdifferenzen aufgezeichnet (siehe Abbildung 51). Die gemessen Taupunkte steigen bei den Druckstufen $p_M = 1,5$ barg und $p_M = 5,0$ barg bis $p_M = 10$ barg mit zunehmender transmembraner Druckdifferenz an. D.h. dass das Gas mehr Feuchtigkeit enthält, je höher der TMP-Wert ist. Beim Retentatdruck $p_M = 2,0$ barg durchläuft der Taupunkt ein Minimum mit steigendem, TMP-Wert. Beim Retentatdruck $p_M = 3,0$ barg bleibt der Taupunkt in etwa konstant. Eine in sich schlüssige Erklärung für diese Messergebnisse konnte bisher nicht gefunden werden.



Abbildung 51: Ergebnis der Taupunktmessung bei verschiedenen Druckstufen und Druckdifferenzen

Da das trockene, synthetische Biogas bei der Betriebsweise Membrantrenntechnik nicht mit Waschwasser in Kontakt gebracht wurde, entsprechen die hier dargestellten Taupunkte im Bereich von -30 °C bis -47 °C einem sehr trockenen Gas. Diese Werte können daher als Referenzwerte für das kombinierte Verfahren benutzt werden.

V.4.3 Taupunktbestimmung beim kombinierten Verfahren

Um zu ermitteln, ob die Membran im kombinierten Verfahren – zusätzlich zum Ausgleich der geringeren Trennleistung der Druckwasserwäsche – auch zur Trocknung des Biomethans für die Einspeisung ins Erdgasnetz eingesetzt werden kann, werden die Taupunkte auch beim kombinierten Verfahren ermittelt und mit den Werten der Druckwasserwäsche verglichen. Für die Messung der Taupunkte des kombinierten Verfahrens, wurde der Druck in der Absorptionskolonne zwischen $p_{DWW} = 3,0$ barg und $p_{DWW} = 10$ barg eingestellt. Die Taupunkte wurden dann bei verschiedenen transmembranen Druckdifferenzen und den Retentatdrücken von $p_M = 1,5$ barg und $p_M = 3,0$ barg bestimmt (siehe Abbildung 52).



Abbildung 52: Vergleich Taupunkte bei 1,5 barg und 3 barg Retentatdruck

Bei einem Retentatdruck von $p_M = 1,5$ barg ergeben sich Taupunkttemperaturen von -29,0 °C bis -46,6 °C. Die Messwerte zeigen das Maximum bei einem Absorptionsdruck von $p_{DWW} = 7,0$ barg und einer transmembranen Druckdifferenz von TMP = 0,1 bar. Die Taupunkte bei einem Retentatdruck von $p_M = 3$ barg liegen relativ konstant zwischen -31,7 °C und -34,0 °C. Hier ist demnach weder eine Abhängigkeit vom Absorptionsdruck noch von der transmembranen Druckdifferenz zu erkennen.

V.4.4 Vergleich der erreichten Taupunkte

Beim Vergleich der Taupunkte des kombinierten Verfahrens mit denjenigen aus den Versuchen mit der Druckwasserwäsche wird ersichtlich, dass die Membran tatsächlich – wie theoretisch aufgrund der relativen Permeabilitäten der Gasbestandteile zu erwarten war – zur Trocknung des Gases verwendet werden kann.

Die Abbildung 52 zeigt im Mittel deutlich tiefere Taupunkte für das kombinierte Verfahren als Abbildung 50 für die Druckwasserwäsche. Teilweise können bei einem Retentatdruck von $p_M = 1,5$ bar_g sogar die Werte erreicht werden, die in der Technikumsanlage mit der Betriebsweise Membrantrenntechnik, d. h. mit sehr trockenem Gasgemisch gemessen werden können (s. Abbildung 51). So liegt z. B. der Taupunkt für die Einstellungen $p_{DWW} = 10$ bar_g, $p_M = 1,5$ bar_g und TMP = 1,5 bar mit -37,5 °C deutlich unter dem Taupunkt der Druckwasserwäsche bei p_{DWW} 10 bar_g von -28,2 °C. Auch für die energetisch günstigere Betriebsweise mit den Einstellungen $p_{DWW} = 3$ bar_g, $p_M = 1,5$ bar_g und TMP = 1,5 bar liegt der Taupunkt des kombinierten Verfahrens mit -33 °C niedriger als der der Druckwasserwäsche bei der gleichen Druckeinstellung mit -20,2 °C.

VI. Verwertung

Im folgenden Kapitel sollen die verschiedenen Verwertungsmöglichkeiten dargestellt und diskutiert werden.

VI.1 Technische Erfolgsaussichten nach Ende des Vorhabens

Die Auswertung der Versuchsergebnisse zeigt, in welchen Wertebereichen der verschiedenen Parameter die optimale Fahrweise der Versuchsanlage zu finden sind. Betrachtet man ausschließlich die Druckwasserwäsche, so garantieren ein hoher Druck in der Absorptionskolonne, ein großer Waschwasservolumenstrom und eine Kühlung des Wassers die besten Reinigungserfolge.

Für die Gaspermeation kann keine eindeutige Aussage getroffen werden, da gute Reinigungsergebnisse immer mit einem sehr großen Verlust an Methan im Permeatvolumenstrom einher gehen und somit ein wirtschaftlicher Betrieb mit den zur Verfügung stehenden Membranmodulen nicht möglich ist. Jedoch kann man grundsätzlich festhalten, dass die Reinigungsergebnisse der Membran bei niedrigen Retentatdrücken und gleichzeitig hohen transmembranen Druckdifferenzen bessere Ergebnisse hinsichtlich der auf liefern. Dem gegenüber Gasqualität der Retentatseite steht jedoch der Verlustvolumenstrom auf der Permeatseite, der mit Vergrößerung des TMP-Werts anwächst.

Der Einsatz von zwei in Reihe geschalteten Membranmodulen erscheint aufgrund der in den Abschnitten V.1 und V.3 dargestellten Ergebnisse als nicht vorteilhaft, da hier merklich schlechtere Methananteile im Biogas trotz hohem Verlustvolumenstrom durch die Permeatseite der Membran resultieren. Jedoch kann der Grund für die Ergebnisse der für die eingesetzte Membranfläche zu geringe Rohgasvolumenstrom von nur 540 L/h sein. Mit entsprechend dimensionierten Membranmodulen könnten sicher bessere Ergebnisse erzielt werden.

Prinzipiell kann bei dem kombinierten Verfahren nur die Anordnung des Membranmoduls nach der Druckwasserwäsche als sinnvoll erachtet werden, da nur so die Trocknungswirkung der Membran zur Wirkung kommen kann. Durch die Nachschaltung des Membranmoduls sind mindestens gleiche oder sogar bessere Aufreinigungsergebnisse bei gleichzeitiger Energieeinsparung in der vorgeschalteten Druckwasserwäsche möglich. Leider sind gute Reinigungsergebnisse von 98 % Methan im Produktgas mit den zur Verfügung stehenden Membranmodulen nur durch Inkaufnahme hoher Verluste an Methan über das Permeat realisierbar.

Demgegenüber steht wie oben bereits dargestellt, die zusätzliche Fähigkeit der Membran, das Gasgemisch auch trocknen zu können. Da das Gasgemisch sowohl nach der Produktion in einem Fermenter als auch nach Durchlaufen der Druckwasserwäsche feucht vorliegt, ist eine Trocknung vor der Einspeisung in ein Erdgasnetz unabdingbar. Die verwendete Membran, sofern sie optimal dimensioniert ist, vermag also im kombinierten Verfahren nach der Energie-optimierten Druckwasserwäsche ein trockenes Gasgemisch mit Methangehalten ähnlich denen einer Methangehalt-optimierten Druckwasserwäsche bereitzustellen. Durch diese Fähigkeit der Membran kann auf eine zusätzliche Trocknungseinheit nach der Biogasaufbereitung verzichtet werden, wodurch wiederum eine Energieeinsparung erzielt werden kann. Außerdem können die Investitionskosten für die Membranmodule durch die Einsparung der nicht benötigten Trocknungseinheit ausgeglichen werden.

Sollten in einer folgenden Forschungsarbeit die hier vorgestellten Versuche weiter geführt werden, so ist insbesondere darauf zu achten, im Vorfeld geeignete Membranmodule zu beziehen, um dann gegebenenfalls die Technikumsanlage auf die Membranmodulgröße abzustimmen. In weiteren Versuchen sollte dann auch "reales" Biogas in den Trennversuchen eingesetzt werden.

VI.2 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Nach der Aufreinigung in einer Druckwasserwäsche, muss das Biogases vor einer Einspeisung zwangsläufig getrocknet werden. Dies geht aus dem DVGW-Regelwert G262 "Gasbeschaffenheit" hervor. Hier werden Werte von 50 mg/Nm³ Wasser (bei Gasnetzen mit einem Betriebsdruck von mindestens 16 bar oder mehr) bzw. 200 mg/Nm³ (für Netze mit einem Gasdruck von weniger als 16 bar) gefordert.

Um den Wassergehalt des aufbereiteten Biogases senken zu können, stehen im Anschluss an eine Aufbereitung mittels Druckwasserwäsche verschiedene Trocknungsverfahren zur Auswahl. Darunter fallen neben der Kondensation des Wasseranteils die adsorptive und absorptive Entfernung des Wassers aus dem Gas.

Bei der Kondensation wird der zu trocknende Gasstrom auf eine bestimmte Temperatur abgekühlt, wodurch der Wasserdampfanteil im Biogas kondensiert und abgeführt werden kann. Hier werden Taupunkte des Wassers von 0,5 - 1 °C erreicht. Diese können zusätzlich durch die vorhergehende Kompression des Gases weiter reduziert werden [47].

Bei der adsorptiven Entfernung des Wassers spielen Kieselgel-Adsorber eine große Rolle. Ebenso werden aber häufig Molekularsiebe verwendet. Nach einer Grobreinigung (Filtration) des Gasvolumenstroms wird dieser diskontinuierlich über den mit Silicagelgranulat gefüllten Festbettadsorber geleitet. Soll dies kontinuierlich geschehen, sind mindestens zwei Adsorber notwendig, da diese nach einer bestimmten Zeit regeneriert werden müssen. Der erreichbare Taupunkt liegt hier bei -60 °C. Die adsorptive Wasserentfernung mit thermischer Regenerierung des Adsorbers ist gut geeignet für große Gasvolumenströme (100 – 100.000 m³/h), da sich hier die Betriebskosten für die Regenerierung nicht so stark bemerkbar machen [47]. Bei geringeren Volumenströmen kann eine Desorption des Wassers nach dem Heatless-Dryer-Prinzip angewandt werden. Dabei wird ein Teilstrom des zuvor getrockneten Gases nach einer Evakuierung im Gegenstrom durch den Adsorber geführt, um das Wasser zu desorbieren.

Bei der absorptiven Trocknung des Biogases wird dieses mit einem Wasser-absorbierenden Stoff "gewaschen". Dabei wird dieser Stoff in einer Kolonne im Gegenstrom zum Gasvolumenstrom geführt. Das Wasser löst sich im Absorbens und wird so ausgeschleust. Anschließend muss das Absorbens aus dem Gasstroms entfernt werden. Es können beispielsweise Glykol oder Triethylenglykol eingesetzt werden. In einer zweiten Kolonne kann das Adsorbens dann bei Temperaturen von 200 °C regeneriert und anschließend im Kreislauf wieder in die erste Kolonne geführt werden. Die Absorptionstrocknung für Biogas lohnt sich meist erst bei hohen Volumenströmen (ab 500 m³/h) da mit dieser Trocknungsmethode hohe Betriebs- und Apparatetechnische Kosten verbunden sind [47].

Eine Studie über die Möglichkeiten der Biomassenutzung in Deutschland [48] bewertet die Trocknung tendenziell kleiner (bis 500 Nm³/h), durch Druckwasserwäsche aufbereitete Biogasvolumenströme, mittels Adsorption positiver als Kondensationsverfahren und Glykol-Wäsche.

Wie in Abschnitt V.4 erläutert wurde, kann eine separate Trocknungseinheit nach einer der oben genannten Methoden durch die beim kombinierten Verfahren verwendeten Membranmodule ersetzt werden. Somit lassen sich die Anschaffungskosten für die Membran durch die Einsparung der Trocknungseinheit decken. Dies wird im folgenden Abschnitt näher betrachtet.

VI.3 Investitonskostenvergleich zwischen den Membranmodulen und einer Adsorptionstrocknung

Für die in der Biogasaufbereitungsanlage verwendeten Membranen wurde rund 1.900 Euro pro Modul aufgewendet (exklusive Transportkosten, Zoll, etc.). Es wurden wie im Bericht erläutert, zwei Module verwendet, um verschiedene Anlagenverschaltungen betreiben zu können. Während dem Betrieb der Membranmodule fallen keine zusätzlichen Betriebskosten an, da der Retentatdruck der Membranmodule unterhalb des Absorptionsdrucks in der Absorptionskolonne liegt und daher keine Zwischenkompression notwendig ist. Somit fallen für die Erweiterung der Druckwasserwäsche zum kombinierten Verfahren lediglich die Investitionskosten von 1.900 Euro pro Membranmodul an. Die Membranmodule sind laut Hersteller ausgelegt für einen Durchfluss von 5 Nm³/h.

Für einen Vergleich der Investitionskosten von Membrantenntechnik und Adsorptionstrocknung können z. B. Molekularsiebadsorber der Firma Zander (Typ: KEN-MT200-NGZ), die für einen Gasvolumenstrom von 50 Nm³/h geeignet sind, herangezogen werden. Für diese Adsorber sind Investitionskosten von 13.500 Euro aufzuwenden. Hinzu kommen jährliche Betriebskosten von insgesamt 2.450 Euro pro Jahr für die ständig durchzuführende Regeneration des Adsorptionsmittels.

Zur Vergleichbarkeit der beiden Investitionsalternativen, muss eine Maßstabsübertragung (*Up-scaling*) auf den Gasvolumenstrom der Adsorptionstrocknung durchgeführt werden. Bei der Membrantrenntechnik erfolgt ein *Up-scaling* i. d. R. durch ein einfaches *Up-numbering* der Membranmodule. Um einen Gasvolumenstrom von 50 Nm³/h mit den Membranmodulen aufreinigen zu können, sind 10 parallel geschaltete Membranmodule notwendig. Die Investitionskosten belaufen sich damit auf 19.000 Euro.

Für die Adsorptionsanlage und die Membranmodule wird für den Vergleich der Wirtschaftlichkeit ein Abschreibungszeitraum von 15 Jahren angenommen [48]. Weiterhin werden für beide Anlagen jährlich 8.000 Betriebsstunden pro Jahr angenommen. Der wirtschaftliche Vergleich beider Investitionsalternativen zeigt Tabelle 3.

	Membranmodule	Adsorptionstrocknung
Auslegungsdurchsatz	50 Nm³/h	50 Nm³/h
Investitionskosten	19.000 Euro	13.500 Euro
Jährliche Abschreibung	1.267 Euro	900 Euro
Jährliche Betriebskosten	0 Euro	2.450 Euro
Jährliche Gesamtkosten	1.267 Euro	3.350 Euro

Tabelle 3: Übersicht über die Investkosten

Die Membrananlage erzeugt damit jährliche Gesamtkosten von ca. 1.267 Euro. Die Adsorptionstrocknung ist demgegenüber mit ca. 3.350 Euro deutlich teurer. Der Preisvorteil der Membrananlage fällt zudem so groß aus, dass eine Optimierung der Trocknungsleistung durch weitere Maßnahmen immer noch zu geringeren Kosten führt als die Investitionsalternative.

Die Investitionskosten für die Membranmodule können demnach problemlos mit den Ersparnissen kompensiert werden, die erzielt werden, weil keine zusätzliche Trocknungsanlage beschafft werden muss.

VII. Quellenverzeichnis

- [1] http://www.erdgas.ch/de/energietraeger-erdgas/biogas.html (Zugriff am: 15.07.2010)
- [2] http://www.mifratis.de/biogaszusammensetzung.php (Zugriff am: 19.07.2010)
- [3] Prof. Dr. Ing. Thomas Melin: Grundlagen der Gaspermeation (GP) mit Schwerpunkt Biogasaufbereitung, Praxisforum Membrantechnik, Frankfurt am Main, 24.11.2009
- [4] P. Weiland Gülzower: Notwendigkeit der Biogasaufbereitung, Ansprüche einzelner Nutzungsrouten und Stand der Technik, Workshop "Aufbereitung von Biogas", FAL Braunschweig, 17./18. Juni 2003
- [5] Dipl.-Ing. Matthias Bank: Basis Wissen Umwelttechnik, Vogel Buchverlag, 4. Auflage, Würzburg, 2000
- [6] http://www.hems-renewables.de/renewable-energies/biogas.html#c196(Zugriff am: 01.08.2010)
- [7] http://www.hems-renewables.de/typo3temp/pics/7aaef92e66.jpg(Zugriff am : 01.08.2010)
- [8] http://www.mifratis.de/hydrolyse.php (Zugriff am: 22.07.2010)
- [9] http://www.mifratis.de/acidogenese.php (Zugriff am: 22.07.2010)
- [10] http://www.mifratis.de/acetogenese.php (Zugriff am: 22.07.2010)
- [11] Stephan Vo
 ß: Charakterisierung von Stoffen hinsichtlich ihres Gasertrages bei anaerober Behandlung durch die Parameter Kohlenhydrate, Fett und Eiwei
 ß, Rhombos Verlag, Berlin, 2006
- [12] Steffen Battenberg: Mikrobiologische Untersuchungen zum verbesserten Abbau von Schlamm aus Abwasserreinigungsanlagen durch Aufschluß, Doktorarbeit, Braunschweig, 2000
- [13] http://www.mifratis.de/methanogenese.php (Zugriff am: 22.07.2010)
- [14] Institut für Energetik und Umwelt gGmbH, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e. V.: Handreichung, Biogasgewinnung und –nutzung, 4. unveränderte Auflage, Gülzow, 2009
- [15] Energie, Wasser-Praxis, Biogasaufbereitung in Deutschland und Europa ein Blick über den Tellerrand, 1/2009, Seite 44-48
- [16] http://www.woodventure.de/bioenergie/wissen/bioerdgas/entschwefelung/ (Zugriff am: 25.07.2010)

- [17] http://www.biogas-netzeinspeisung.at/technische-planung/biogasnutzungnetzeinspeisung/odorierung.html (Zugriff am: 24.08.2010)
- [18] Eberhardt Staude: Membrane und Membranporzesse, Wiley-VCH, Weinheim, 1992
- [19] Thomas Melin, Rober Rautenbach: Membranverfahren, Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2004,
- [20] Klaus Ohlrogge, Katrin Eber: Membrane, Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen, Wiley-VCH, Weinheim 2006
- [21] Matthias Kraume: Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2004
- [22] A. Drews: Membranverfahren in der industriellen und kommunalen Abwassertechnik, Technische Universität Berlin, http://www.verfahrenstechnik.tu-berlin.de/fileadmin/ fg158/Dokumente/Skripte_Loesungen/MembranVL/K03_Membranherstellung.pdf (Zugriff am: 05.08.2010)
- [23] Gabriele Fauser: Mitschrift Biologie Neigungsfach, Gymnasium am Romäusring, Villingen-Schwenningen, 2005
- [24] http://www.au.dk/en/research/nobelprize1997/thepump/ (Zugriff am: 21.08.2010)
- [25] http://www.pca-gmbh.com/tutorial/index.html (Zugriff am: 03.08.2010)
- [26] http://www.serin-solingen.de/deutsch/membrantypen_d.htm (Zugriff am: 17.07.2010)
- [27] Gerhard Offringa: Science in Africa, Membrane Development in South Africa, http://www.scienceinafrica.co.za/2002/february/membrane.htm
 (Zugriff am: 03.08.2010)
- [28] GKSS-Forschungszentrum http://www.gkss.de/public_relations/news/006553/index_0006553.html.de (Zugriff am: 26.07.2010)
- [29] http://de.academic.ru/dic.nsf/dewiki/942542 (Zugriff am: 13.07.2010)
- [30] http://www.cfm-systems.com/front_content.php?idcat=48 (Zugriff am: 14.07.2010)
- [31] Fumatech, Funktionelle Membrane und Anlagentechnologie
 http://www.fumatech.com/Startseite/Membrantechnologie/Membranverfahren/Umkehro
 smose/ (Zugriff am: 25.07.2010)
- [32] W.J. Koros, G.K. Fleming: Membrane-based gas separation, Journal of Membrane Science, 83 (1993) 1-80, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam
- [33] J. Söhler: Umbau und Betrieb einer Anlage zur Membrantrennung von Gas/Dampfgemischen unter Anwendung von Massenspektrometrie und Gaschromatographie, GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH, Geesthacht, 2009

- [34] Dr. Michael Harasek: Technische Universität Wien, Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften, Biogas fürs Erdgasnetz, Beschreibung der neuen Aufbereitungstechnologie http://www.kompost-biogas.info (Zugriff am: 29.07.2010)
- [35] Thomas Melin, Rober Rautenbach: Membranverfahren, Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2007
- [36] Werner Hemming, Walter Wagner: Verfahrenstechnik, 10 korrigierte Auflage, Vogel Verlag, Würzburg, 2008,
- [37] Michael Ballhorn: Entwicklung von Polymermembrane f
 ür die Abtrennung von Kohlendioxid aus Gasströmen, Doktorarbeit, 2000
- [38] Uni Duisburg-Essen, Technische Chemie 2, Grundlagen der thermischen Verfahrenstechnik, Teil 2: Stoffübergang und Wärmeübertragung http://duepublico.uni-duisburg-essen.de/servlets/DerivateServlet/Derivate-18180/TC2_ teil2_final.pdf (Zugriff am: 04.09.2010
- [39] Uni Oldenburg, Vorlesung Sommersemester 2008, http://www.gmehling.chemie.unioldenburg.de/download/Vorlesung_SS08/Grundoperationen/Grundoperationen4.pdf (Zugriff am: 27.08.2010)
- [40] Hans-Werner Rösler: Membrantechnologie in der Prozessindustrie Polymere Membranwerkstoffe, CIT, 2005, 77, No.5, 487-503
- [41] Amysler & Frey AG, Polyethersulfon, Technisches Datenblatt, Schinznach Dorf, 2003
- [42] Bedienungsanleitung Biogasaufbereitungsanlage, FH Tier, Umwelt-Campus Birkenfeld, 2009
- [43] Sylvie Becker, Umwelt-Campus Birkenfeld, 2010
- [44] Ulrich Bierbaum, Jürgen Hütter: Druckluft Kompendium, 6. Auflage, Hoppenstedt Bonnier Zeitschriften GmbH, Darmstadt, 2004
 http://www.drucklufttechnik.de/index.html (Zugriff am: 11.09.2010)
- [45] W. Tentscher, M. Jansson Gülzower: Gasaufbereitung mittels nasser Gaswäsche in Schweden, Workshop "Aufbereitung von Biogas", FAL Braunschweig, 17./18. Juni 2003
- [46] http://www.swtue.de/fileadmin/user_upload/PDF_und_Bilder/Netzservice/Gas/Technisc he_Mindestanforderungen_Biogaseinspeisung_I.pdf (Aufruf: 20.06.11, 14:30 Uhr)
- [47] Studie: Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz, Fachagentur Na3chwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) (Hrsg.), 2. Auflage, Leipzig, 2006

[48] Endbericht: Analyse und Bewertung der Nutzungsmöglichkeiten von Biomasse,Untersuchung im Auftrag des BGW und DVGW, Band 3, Wuppertal, Leipzig,Oberhausen, Essen, August 2005

VIII. Anhang

Anhang



Abbildung A-1: Versuch 1.2: Druckwasserwäsche bei 10 bar_g , 62 % Kolbenhub, mit Kühlung 15 °C



Abbildung A-2: Versuch 1.3: Druckwasserwäsche bei 10 bar $_g$,62 % Kolbenhub, mit Kühlung



Abbildung A-3: Versuch 1.5: Druckwasserwäsche bei 10 bar_g, 62 % Kolbenhub, ohne Kühlung 23 °C bis 25 °C



Abbildung A-4: Versuch 1.6: Druckwasserwäsche bei 10 bar_g, 62 % Kolbenhub, ohne Kühlung 23 °C bis 25 °C

Anhang



Abbildung A-5: Versuch 2.2: Druckwasserwäsche bei 10 bar_g, mit Kühlung, Hubstufen 50 % bis 30 %



Abbildung A-6: Versuch 2.3: Druckwasserwäsche bei 10 bar_g, mit Kühlung, Hubstufen 50 % bis 30 %



Abbildung A-7: Versuch 2.4: Druckwasserwäsche bei 10 bar_g, mit Kühlung, Hubstufen 62 % bis 95 %



Abbildung A-8: Versuch 2.5: Druckwasserwäsche bei 10 bar_g, mit Kühlung, Hubstufen 30 % bis 95 %



Abbildung A-9: Versuch 3.2: Druckwasserwäsche mit Kühlung, 85 % Kolbenhub, Druckstufen 7 bar_g bis 10 bar_g



Abbildung A-10: Versuch 3.3: Druckwasserwäsche mit Kühlung, 85 % Kolbenhub, Druckstufen 10 bar_g bis 7 bar_g


Abbildung A-11: Versuch 3.4:Druckwasserwäsche mit Kühlung, 85 % Kolbenhub, Druckstufen 6 bar_g bis 2 bar_g



Abbildung A-12: Versuch 3.5: Druckwasserwäsche mit Kühlung, 85 % Kolbenhub, Druckstufen 6 bar_g bis 2 bar_g



Abbildung A-13: Versuch 4.2: Gaspermeation, Druckdifferenzen und Druckstufen 1,5 bar_g, 2 bar_g, 7 bar_g und 10 bar_g



Abbildung A-14: Versuch 4.3: Gaspermeation, Druckdifferenzen und Druckstufen 2 bar_g, 5 bar_g und 7 bar_g



Abbildung A-15: Versuch 4.4: Gaspermeation bei 3 bar_g und Druckdifferenzen



Abbildung A-16: Versuch 4.5: Gaspermeation bei 1,5 bar_g und 7 bar_g und Druckdifferenzen



Abbildung A-17 DWW (10 barg) mit B1 und 62 % Pumpenhub, ohne Kühlung



Abbildung A-18 DWW (10 barg) mit B1 und MT mit M1 und M2, ohne Kühlung



Abbildung A-19 DWW (10 bar_g) mit B1 und MT mit M1 und M2



Abbildung A-20 DWW (10 barg) mit B1 und B2; 62 % Kolbenhub, ohne Kühlung



Abbildung A-21 DWW (10 barg) mit B1 und B2 und 62 % Kolbenhub, ohne Kühlung



Abbildung A-22 DWW (10 barg) mit B1 und B2 und 62 & Kolbenhub ohne Kühlung



Abbildung A-23 DWW (10 barg) mit B1 und 62 % Kolbenhub ohne Kühlung



Abbildung A-24 DWW (10 barg) mit B1 und 62 % Kolbenhub ohne Kühlung



Abbildung A-25 DWW (10 barg) mit B1; Kolbenhubänderung: 62 % - 95 %



Abbildung A-26 DWW (10 bar_g) mit B1 und Kolbenhubänderungen (62 % - 95 %) mit Kühlung



Abbildung A-27 DWW (10 barg) mit B1 und 85 % Kolbenhub mit Kühlung



Abbildung A-28 DWW (8;10 barg) mit 85 % Kolbenhub und Kühlung



Abbildung A-29 DWW (10;9;8;7 bar_g) mit B1 und 85 % Kolbenhub mit Kühlung



Abbildung A-30 DWW (10;9;8;7 barg) mit 85 % Kolbenhub mit Kühlung



Abbildung A-31 DWW (10;9 barg) mit 85 % Kolbenhub ohne Kühlung



Abbildung A-32 DWW (10 barg) mit 85 % Kolbenhub ohne Kühlung



Abbildung A-33 DWW (10;9;8;7 bar_g) mit Druckstufenänderung (65;86 %) mit Kühlung



Abbildung A-34 DWW (10;9;8;7 barg) mit 65 % Kolbenhub mit Kühlung



Abbildung A-35 DWW (10;9;8;7 bar_g) mit B1 und 85 % Kolbenhub mit Kühlung



Abbildung A-36 MT mit M1 (10 bar_g)



Abbildung A-37 MT mit M1 (10 bar_g)



Abbildung A-38 MT mit M1 (10 bar_g)



Abbildung A-39 MT mit M1 (10 bar_g)



Abbildung A-40 MT mit M1 (10 bar_g)



Abbildung A-41 MT mit M1 (10 bar_g); verschiedene DR-Einstellungen



Abbildung A-42 MT mit M1 (10 bar_g) und M2 (10 bar_g)



Abbildung A-43 MT mit M1 (10 bar_g) und M1 mit M2 (je 10 bar_g)



Abbildung A-44 MT mit M1 (10 bar_g) und M2 (10 bar_g)



Abbildung A-45 MT mit M1 (10 bar_g) und M2 (10 bar_g)



Abbildung A-46 DWW (10 bar_g) mit B1 und Kolbenhubänderung (85 % - 62 %) mit Kühlung





Abbildung A-47 DWW (10 barg) mit B1 und 62 % Kolbenhub mit Kühlung



Abbildung A-48 Testversuch Füllstandsmessung



Abbildung A-49 MT mit M1 und M2, Druckstufen 10;9;8;7;6;5;4 barg



Abbildung A-50 MT mit M1 und M2: Druckstufen bei 6;5;4 barg



Abbildung A-51 MT mit M1 und M2; Druckstufen 2;3;4 barg



Abbildung A-52 MT mit M1 und M2; Druckstufen: 4;5;6;7 barg



Abbildung A-53 MT mit M1 und M2,: Druckstufen: 1,5;2;3 barg



Abbildung A-54 MT mit M1 und M2, Druckstufe: 1,5 barg



Abbildung A-55 MT mit M1 und M2; Druckstufe: 1,5 bar_g



Abbildung A-56 MT mit M1, Druckstufen: 7;6;5;4 bar_g



Abbildung A-57 MT mit M1; Druckstufen: 3;2;1,55 bar_g







Abbildung A-59 MT mit M1; Druckstufen: 1,5;2 barg



Abbildung A-60 MT mit M1 und M2; Druckstufe 1,5 bar_g





Abbildung A-61 MT mit M1 und M2; Druckstufen: 2;3 barg



Abbildung A-62 DWW mit B1; Druckstufe: 10 barg; 62 % Kolbenhub; mit Kühlung



Abbildung A-63 DWW mit B1, Druckstufen: 10;9;8;7 barg; 62 %Kolbenhub



Abbildung A-64 DWW mit B1; Druckstufe 10 barg; 85 % Kolbenhub



Abbildung A-65 DWW mit B1; Druckstufe: 7;8;9;10 barg; 85 % Kolbenhub; mit Kühlung



Abbildung A-66 DWW mit B1; Druckstufen: 7;8;9;10 barg; 85 % Kolbenhub; ohne Kühlung



Abbildung A-67 MT mit M1; Druckstufe 3 barg; Änderung der Druckdifferenz



Abbildung A-68 MT mit M1; Druckstufen: 1,5;7barg; Druckdifferenzänderung



Abbildung A-69 MT mit M1 und M2; Druckstufen: 5;4;3;2;1,5 barg, Druckdifferenzänderung



Abbildung A-70 DWW (10 bar_g) mit B1 mit MT mit M1; Druckstufen 1 - 5 bar_g; 85 % Kolbenhub



Abbildung A-71 DWW (10 barg) mit B1 und MT mit M1 (4 barg); 85 % Kolbenhub



Abbildung A-72 DWW (10 bar_g) und MT mit M1 (3 bar_g); 85 % Kolbenhub



Abbildung A-73 DWW (10 bar_g) und MT mit M1 (3 bar_g); 85 % Kolbenhub



Abbildung A-74 DWW (10 bar_g) und MT mit M1 (2;1,5 bar_g)



Abbildung A-75 DWW mit B1; Druckstufe 5 barg; 85 % Kolbenhub



Abbildung A-76 DWW (9;8;7 bar_g) und MT mit M1 (3 bar_g); Druckdifferenz 0,1 bar



Abbildung A-77 DWW (10 bar_g) mit B1 und MT (3 bar_g) mit M1 und M2; Druckdifferenzen 0,1;0,9 bar



Abbildung A-78 DWW (10;5 bar_g) und MT (1,5 bar_g) mit M1 und M2; Druckdifferenzen 0,1 bar



Abbildung A-79 DWW (10 bar_g) und MT (3;2;1,6 bar_g) mit M1 und M2; Druckdifferenz 0,1 bar



Abbildung A-80 DWW (10 bar_g) und MT (3;2 bar_g) mit M1 und M2; Druckdifferenz 0,9;0,1 bar



Abbildung A-81 MT (10 bar_g) mit M1; Druckdifferenzen 2,17;1,5;1 bar



Abbildung A-82 DWW (10 barg) mit B1; 62 % Kolbenhub


Abbildung A-83 DWW (10 barg) mit B1; 62 % Kolbenhub



Abbildung A-84 DWW (10 barg) mit B1; Kolbenhubvariation: 95;85;75;62;50;40;30;20 %



Abbildung A-85 DWW (10 barg) mit B1; Kolbenhubvariation: 95;85;75;62;50;40;30 %



Abbildung A-86 DWW (10 barg) mit B1; Kolbenhubänderung 50;40;30 %



Abbildung A-87 DWW mit B1; Druckstufenänderung 10 bis 2 bar_g



Abbildung A-88 DWW mit B1; Druckstufenänderung 6 bis 2 barg; 85 % Kolbenhub



Abbildung A-89 DWW mit B1 und MT mit M1



Abbildung A-90 DWW mit B1 und MT mit M1



Abbildung A-91 MT mit M1 (2;1,5;10 bar_g) und Druckdifferenzen (1,5;1;0,5;0,1 bar)



Abbildung A-92 MT mit M1 (3; 2 bar_g) und Druckdifferenzen (1,5;1;0,5 bar)





Abbildung A-93 MT mit M1 (3 bar_g) und Druckdifferenz (1,5;1;0,5 bar)



Abbildung A-94 MT mit M1 $(1,5;2;7;10 \text{ bar}_g)$ und Druckdifferenzen (0,5;1;1,5;2,1)



Abbildung A-95 MT mit M1 (7;5;2 bar_g) und Druckdifferenz (1;1,5;2,1 bar)



Abbildung A-96 DWW (10;7;5;3 bar_g) mit B1 und MT mit M1 (1,5 bar_g) und Druckdifferenzen (1;0,5;0,1 bar)



Abbildung A-97 DWW (10;7;5;3 bar_g) mit B1 und MT mit M1 (3 bar_g) und Druckdifferenzen (1,5;1;0,5 bar) und 85 % Kolbenhub



Abbildung A-98 DWW (10;7 bar_g) mit B1 und MT mit M1 (1,5 bar_g) und Druckdifferenz (1,5;1 bar) mit Kühlung und Kolbenhubänderung (95 % - 40 %)



Abbildung A-99 DWW (10;7 bar_g) mit B1 und MT mit M1 (3 bar_g) und Druckdifferenz (1,5;1 bar) und Kolbenhubänderung 95 % - 40 %



Abbildung A-100 DWW (10 bar_g) mit B1 ohne Kühlung und MT mit M1 (3 bar_g) und Druckdifferenz (1,5;1 bar)



Abbildung A-101 DWW (10 bar_g) mit B1 und MT mit M1 (3 bar_g) und Druckdifferenz (1,5 bar) und 85 % Kolbenhub



Abbildung A-102 DWW (5 bar_g) mit B1 und MT mit M1 (3 bar_g) und Druckdifferenz (1,5;1;0,5;0,1 bar) mit Kühlung $15^{\circ}C$



Abbildung A-103 DWW (3 bar_g) mit B1 und MT mit M1 (3;1,5 bar_g) und Druckdifferenz (1,5;1;0,5;0,1 bar) mit Kühlung (15°C) und 85 % Kolbenhub



Abbildung A-104 DWW (10 bar_g) mit B1 und MT mit M1 (3 bar_g) und Druckdifferenz (1,5;1 bar) und Kolbenhubdifferenz (95 % - 40 %) und Kühlung (15°C)



Abbildung A-105 DWW (7 bar_g) mit B1 und MT mit M1 (3 bar_g) und Druckdifferenz (1,5;1 bar) und Kolbenhubänderung (95 % - 40 %) und Kühlung (15°C)



Abbildung A-106 DWW (10 bar_g) mit B1 und MT mit M1 (1,5 bar_g) und Druckdifferenz (1,5;1 bar) und Kolbenhubänderung (95 % - 40 %)



Abbildung A-107 DWW (7 bar_g) mit B1 und MT mit M1 (1,5 bar_g) und Druckdifferenzen (1,5;1 bar) und Kolbenhubänderungen (95 % - 40 %)



Abbildung A-108 DWW (10;7 bar_g) mit B1 und MT mit M1 (3 bar_g) und Druckdifferenz (1,5;1 bar) und Kolbenhubänderung (85 % - 40 %) und Kühlung (15°C)



Abbildung A-109 DWW (10 bar_g) mit B1 und MT mit M1 (1,5;1 bar_g) und Druckdifferenz (1,5;1 bar) und Waschwasser gekühlt (15°C) und Raumtemperatur



Abbildung A-110 DWW (10 bar_g) mit B1 und MT mit M1 (3 bar_g) und Druckdifferenz (1,5; 1 bar) und Kolbenhubänderung (62 % + 40 %) und Kühlung (15°C)



Abbildung A-111 DWW (10 bar_g) mit B1 und MT mit M1 (1,5 bar_g) und Druckdifferenz (1,5;1 bar) und Kolbenhubänderung (55 % + 85 %)



Abbildung A-112 DWW (10 bar_g) mit B1 und MT mit M1 (3;1,5 bar_g) und Druckdifferenz (1,5;1 bar) und Kolbenhub 85 %; ohne Kühlung



Abbildung A-113 DWW (10;7 bar_g) mit B1 und MT mit M1 (1,6 bar_g) und Druckdifferenz (1,5;1 bar) und Kolbenhubänderung (95 % - 40 %) mit Kühlung (15°C)



Abbildung A-114 DWW (7 bar_g) mit B1 und MT mit M1 (1,5 bar_g) mit Druckdifferenzen (1,5;1 bar) und Kolbenhubänderungen (85 % - 40 %)



Abbildung A-115 DWW (10;7;5 bar_g) mit B1 und MT mit M1 (3;1,5 bar_g) mit Druckdifferenz (1,5;1;0,5;0,1 bar) mit Kolbenhub 85 %



Abbildung A-116 DWW (8 bar_g) mit B1 und MT mit M1 (3;1,5 bar_g) mit Druckdifferenzen (1,5;1 bar)



Abbildung A-117 DWW (3 bar_g) mit B1 und MT mit M1 (3;1,5 bar_g) und Druckdifferenzen (1,5;1;0,5 bar) mit Kolbenhub 85 % mit Kühlung (15°C)



Abbildung A-118 DWW (3 bar_g) mit B1 und MT mit M1 (1,5 bar_g) mit Druckdifferenzen (1,5;1;0,5 bar)



Abbildung A-119 MT mit M1 (10 bar_g) und Druckdifferenz (2 bar)



Abbildung A-120 MT mit M1 (7;5 bar_g) mit Druckdifferenzen (2;1,5;1;0,5 bar)



Abbildung A-121 MT mit M1 (3;2 bar_g) mit Druckdifferenzen (1,5;1;0,5;0,1 bar)



Abbildung A-122 MT mit M1 (1,5;1,5;1,7 bar_g) und Druckdifferenzen (1,5;1;0,5;0,1 bar)



Abbildung A-123 MT mit M1 (10;7 barg) und M2 (8;5 barg) und Druckdifferenz (2 bar)



Abbildung A-124 MZ mit M1 (5;3 bar_g) und M2 (3;1 bar_g) und Druckdifferenzen (2;1,3 bar)



Abbildung A-125 MT mit M1 (7;5;3 bar_g) und M2 (2;1,6 bar_g) und Druckdifferenzen (2;1,4 bar)



Abbildung A-126 MT mit M1 (10;7;5;4;3 bar_g) und Druckdifferenzen (2;1,5;1 bar) und M2 (2;1,5 bar_g) und Druckdifferenzen (2;1,5 bar)



Abbildung A-127 MT mit M1 (4 bar_g) und Druckdifferenzen (1,5;1;0,5 bar)



Abbildung A-128 MT mit M1 (7 bar_g) und Druckdifferenz (2;1,5 bar) und M2 (5 bar_g) mit Druckdifferenzen (1,5;1 bar)



Abbildung A-129 MT mit M1 (7;5 bar_g) und Druckdifferenzen (1,5;2 bar) und M2 (5;3 bar_g) und Druckdifferenzen (1;2;1,5 bar)



Abbildung A-130 MT mit M1 $(5;4;3 \text{ bar}_g)$ und Druckdifferenzen (2;1,5 bar) und M2 $(3;2;2,5 \text{ bar}_g)$ mit Druckdifferenzen (1;1,5 bar)