



AACHENER VERFAHRENSTECHNIK

der RWTH Aachen, Chemische Verfahrenstechnik

Einsatz von Gaspermeationsmembranen
in der Aufbereitung von Klär- und Deponie- oder Biogas
zur Abtrennung von siliziumhaltigen Gasen

Abschlussbericht über ein Forschungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 23278 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dipl.-Ing. Marc Ajhar (Projektleiter), Dr. -Ing. Süleyman Yüce und
Prof. Dr.-Ing. Thomas Melin
Aachen, April 2011

Abschlussbericht

Aktenzeichen 23278-24/0	Bewilligungsempfänger RWTH-Aachen, AVT.CVT, Turmstr. 46, 52064 Aachen Projektpartner: 1. S.T.E.P. Consulting Aachen 2. GGG Krefeld, ehemals G.A.S.(Projektausstieg im Dezember 2009 wegen Firmenübernahme)	
Projekttitel Einsatz von Gaspermeationsmembranen in der Aufbereitung von Klär-, und Deponie- oder Biogas zur Abtrennung von siliziumhaltigen Gasen		
Projektbeginn 01.07.2007	Projektlaufzeit 39 Monate (verlängert)	Projektende 30.09.2010

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung	8
2. Einleitung.....	9
3. Siloxan-selektive Membranmaterialien	11
Elastomere	11
Siloxandampfdurchlässigkeit.....	11
Gaspermeationsexperimente	13
Chemische Stabilität	15
4. Siloxanalytik.....	17
Gasprobebeutel und GC-MS Routine	17
Herstellung von Standards.....	18
Stabilität der Messungen und Abhängigkeit der Temperatur	19
Langzeitstabilität einer Deponiegasprobe	21
Reproduzierbarkeit und Detektionsgrenze	22
5. Membrantrennleistung	23
Labormessungen	23
Beispiel (dimensionslose Kennzahlen)	26
Versuchsanlage auf der Deponie.....	30
Membrantechnik im Vergleich zu Aktivkohle.....	33
6. Fazit und Ausblick	36
7. Literaturverzeichnis	37

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Flüchtige Methylsiloxane: zyklisch (n=1: D3, n=2: D4, n=3: D5, etc.) und linear (n=0: L2, n=1: L3, n=2: L4, etc.).....	9
Abbildung 2: Siliziumablagerungen auf einem Ventil (links, eigenes Foto), einem Zylinderkopf und einer Turbine (Fotos Mitte und rechts, Beese, 2008)	9
Abbildung 3: Apparatur zur Bestimmung der Siloxandampfdurchlässigkeit durch Elastomerfilme	12
Abbildung 4: D5-Dampfdurchlässigkeit durch die untersuchten Elastomerfilme, normiert auf einen Meter Permeationsdicke	12
Abbildung 5: L2-Dampfdurchlässigkeit durch die untersuchten Elastomerfilme, normiert auf einen Meter Permeationsdicke	12
Abbildung 6: D5 und L2-Permeabilitäten	13
Abbildung 7: Testapparatur für Gaspermeationsversuche	14
Abbildung 8: Ideale Selektivitäten (A) Siloxan-Methan und (B) Siloxan-Kohlenstoffdioxid bei $27\pm 2^\circ\text{C}$. Das Sternchen (*) weist auf eine sichtbare Schwellung des Materials an, welche nur bei der L2-Permeation beobachtet wurde.	15
Abbildung 9: Beaufschlagung verschiedener Membranen (in Membrantestzellen aus Edelstahl) mit Deponiegas zur Untersuchung ihrer chemischen Stabilität.....	16
Abbildung 10: Verschlussarten auf Tedlarbeuteln. Einerseits links ein PP-Verschluss mit integriertem Septum, andererseits mittig und rechts ein Edelstahlverschluss (Septum separat)	17
Abbildung 11: Die Signalstabilität von (A) D4, (B) D5 und (C) L4 in zwei 1 L-Tedlar Gasprobebeutel mit zwei verschiedenen Anschlüssen: SS, stainless steel (Edelstahl) und PP, Polypropylen. Nach 26 Stunden wurden die Beutel von 20 auf 50°C erwärmt und nach 48 Stunden wieder auf 20°C zurückgekühlt.	20
Abbildung 12: Siloxanstabilität in Tedlar-Beuteln (1 L, Typ 232 SKC mit PP-Fitting, USA) (A) quantifiziert mit neuen "frischen" Kalibrierbeuteln (B) quantifiziert mit Ur-Kalibrierbeutel, hergestellt zeitgleich mit Probenahme. Lagertemperatur: 20°C , Analyse bei 50°C	22
Abbildung 13: PDMS-Membranmodul ohne Stützschiicht <i>PermSelect XA1M-10 cm²</i> (links) (MedArray, 2009), verbundenen mit PTFE-Kapillaren in Betrieb (rechts).	23
Abbildung 14: PDMS-Membran 3-End (oben) und 4-End (unten), hier dargestellt: Gleichstrom	24
Abbildung 15: Siloxanentfernung als Funktion des Druckverhältnisses. (A) Lineare Siloxane und (B) zyklische Siloxane. Feeddruck: ca. 1 bar, Gegenstrom. Retentatstrom: 10 NmL/min, Modul: <i>PermSelect XA1M-10 cm²</i>	25
Abbildung 16: Siloxanentfernung als Funktion des Sweep- zu Feedstromverhältnisses. (A) Lineare Siloxane und (B) zyklische Siloxane. Feed- und Sweepdruck: ca. 1 bar _{abs} , Gegenstrom. Retentatstrom: 10 NmL/min, <i>PermSelect XA1M-10 cm²</i>	26
Abbildung 17: Simulierte PDMS Trennleistung im 3-End-Betrieb Gegenstrom bei $20\pm 1^\circ\text{C}$. (A) Siliziumentfernung ρ (B) Siliziumanreicherung δ (C) Stage-cut SC und (D) Methanverlust λ . Feedstrom: 50 vol% Methan und 50 vol% Kohlendioxid. Siloxane im Feed (in Massenprozent): 61% D4, 16% D5, 16% L2, 4,4% D3, 2,2% L3 und 0,4% L4.	27
Abbildung 18: Simulierte PDMS Trennleistung im 3-End-Betrieb Gegenstrom bei $20\pm 1^\circ\text{C}$. (A) Siliziumentfernung ρ (B) Siliziumanreicherung δ (C) Stage-cut SC und (D) Methanverlust λ . Feedstrom: 50 vol% Methan und 50 vol% Kohlendioxid bei 1	

bar _{abs.} . Siloxane im Feed (in Massenprozent): 61% D4, 16% D5, 16% L2, 4,4% D3, 2,2% L3 und 0,4% L4. Sweepgas: Stickstoff bei 1 bar _{abs.}	28
Abbildung 19: Spezifischer Energieverbrauch als Funktion der Siliziumabreicherung. (A) elektrische Verdichtungsenergie e_{comp} , (B) Energieverlust durch permeiertes Methan e_{CH_4} , (C) die Summe von A und B: e_{tot} . Feedstrom: 50 vol% Methan und 50 vol% Kohlendioxid bei 1 bar _{abs.} . Siloxane im Feed (in Massenprozent): 61% D4, 16% D5, 16% L2, 4,4% D3, 2,2% L3 und 0,4% L4	29
Abbildung 20: Prinzipskizze Membranversuchsanlage, (S.T.E.P. Consulting, Aachen)	31
Abbildung 21: Siloxan und BETX-Entfernung bei sechs verschiedenen Betriebspunkten: 1) $T=40^{\circ}C$, $\varphi=28$ bar/bar, vorgetrocknetes Deponiegas 2) $25^{\circ}C < T < 35^{\circ}C$, $\varphi=28$, vorgetrocknetes Gas 3) $T=35^{\circ}C$, $\varphi=28$, vorgetrocknetes Gas 4) $T=35^{\circ}C$, $\varphi=14$, vorgetrocknetes Gas 5) $T=35^{\circ}C$, $\varphi=14$, Rohgas, 6) $T=35^{\circ}C$, $\varphi=28$, Rohgas. Methanverluste in allen Betriebspunkten: 6-7%	32
Abbildung 22: Untersuchte Membranmorphologie: eine mit Pebax 2533 beschichtete PDMS-Membran.....	33
Abbildung 23: Verfahrensvergleich: Aktivkohle (links), membranbasiertes System (rechts)	34

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Gummiartige Membranmaterialien	11
Tabelle 2: Gaspermeabilitäten bei $30^{\circ}C$, ausgewählte Elastomere	14
Tabelle 3: Betriebsbedingungen eines GC-MS Systems für die Analyse von Siloxanen (Ajhar, 2010b)	18
Tabelle 4: Herstellung der Kalibrierbeutel, (Ajhar, 2010b)	19
Tabelle 5: Siloxan-Permeabilitäten in PDMS	25
Tabelle 6: Membranbetriebsbedingungen um 50%-Siliziumabreicherung zu erreichen.....	29
Tabelle 7: Membran mit PDMS-Grundsicht und Pebax 2533-Beschichtung: berechnete Methan-, Kohlendioxid- und Siloxanpermeanzen.	34
Tabelle 8: Betriebskosten, Siliziumabreicherung: 90%	35

Formelzeichen und Abkürzungen

<i>AK</i>	Aktivkohle
<i>BTEX</i>	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol
<i>D3</i>	Hexamethylcyclotrisiloxan
<i>D4</i>	Oktamethylcyclotetrasiloxan
<i>D5</i>	Dekamethylcyclopentasiloxan
<i>GC-MS</i>	Gaschromatographie- Massenspektrometrie
<i>L2</i>	Hexamethyldisiloxan
<i>L3</i>	Oktamethyltrisiloxan
<i>L4</i>	Dekamethyltetrasiloxan
<i>PDMS</i>	Polydimethylsiloxan
<i>ppm</i>	parts per million
<i>PTFE</i>	Polytetrafluoräthylen
<i>RSD</i>	relative Standardabweichung
<i>SIM</i>	selected ion monitoring
<i>VDI</i>	Verein Deutscher Ingenieure

Indices

<i>0</i>	Referenzzustand
<i>abs</i>	absoluter Druck
<i>comp</i>	Kompression
<i>el</i>	Elektrisch
<i>F</i>	Feed
<i>i</i>	Komponente i
<i>j</i>	Komponente j
<i>M</i>	Membran
<i>N</i>	Normalbedingungen, angenommen mit 273 K und 100 kPa
<i>P</i>	Permeat
<i>R</i>	Retentat
<i>S</i>	Sweep
<i>Si</i>	Silizium
<i>th</i>	Thermisch
<i>tot</i>	Total

Symbols

<i>A</i>	Fläche / Membranfläche	m^2
<i>C, c</i>	Molare Konzentration	$mol\ Nm^{-3}$
<i>E</i>	spez. Aktivierungsenergie	$J\ mol^{-1}$
<i>e</i>	spezifischer Energiebedarf	$J\ Nm^{-3}$
<i>M</i>	Molare Masse	$g\ mol^{-1}$
<i>ṅ</i>	Molenstrom	$mol\ s^{-1}$
<i>p</i>	Druck	Pa
<i>P</i>	Permeabilität	$mol\ s^{-1}\ Pa^{-1}\ m^{-1}$ $Nm^3\ h^{-1}\ m^{-1}\ bar^{-1}$ barrer

Q	Permeanz	$\text{Nm}^3 \text{h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{bar}^{-1}$
R	Signal	-
\mathfrak{R}	Universelle Gaskonstante	$8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
S	Signal	$\text{mol m}^3 \text{ Pa}^{-1}$
SC	Stage-cut	-
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
\dot{V}	Normvolumenstrom	$\text{Nm}^3 \text{h}^{-1}$
x	Molanteil	-
y	Molanteil	-
α	Ideale Selektivität	-
δ	Dicke	m
δ	Abreicherung	-
λ	Methanverluste	-
φ	Druckverhältnis	-
Π	Permeationszahl	-

1. Zusammenfassung

Im Rahmen dieses von der DBU geförderten Projektes (Az 23278) wurde die Möglichkeit untersucht, Siloxane aus Deponiegas mittels Membrantechnik zu entfernen. Beteiligt waren neben der RWTH Aachen, (AVT.CVT als Hauptbewilligungsempfänger) auch die Kooperationspartner S.T.E.P. Consulting, Aachen, und bis Ende 2009 die GAS GmbH, Krefeld. Assoziierter Projektpartner war ebenfalls die AVG, Köln.

Im Rahmen erster Laboruntersuchungen stand die Identifizierung geeigneter Membranmaterialien im Vordergrund. Die Experimente zeigten, dass Silikongummi (PDMS) eindeutig die höchsten Siloxandurchlässigkeiten aufwies. Weitere viel versprechende Materialien waren die unter dem kommerziellen Namen bekannten Polymere Pebax 2533, Keltan 578 und verschiedene Buna-Typen. Bezüglich der Anwendung auf Deponiegas, wurde erkannt, dass PDMS zwar hoch permeabel für Siloxane, jedoch ebenfalls relativ gut durchlässig für die Wertkomponente Methan war. Die Verwendung von PDMS-Membranen führt daher zu höheren Methanverlusten als die oben genannten weiteren Elastomere. Insbesondere Pebax 2533 wies hohe Siloxan-Methan Selektivitäten auf. Die Materialien wurden über mehrere Wochen Deponiegas ausgesetzt und erwiesen sich in dieser Zeit chemisch stabil.

Ein kommerziell erhältliches Membranmodul aus Silikongummi war das Herzstück einer Versuchsanlage, die auf der Deponie „Vereinigte-Ville“ in Erftstadt-Liblar aufgestellt wurde. Pläne für eine ursprünglich weitaus größere Pilotanlage mussten aufgegeben werden, da der Projektpartner und Anlagenbauer G.A.S. aufgrund einer Firmenübernahme dem Vorhaben nicht mehr zur Verfügung stand. Das Membranmodul wurde über einen Zeitraum von fast 2 Monaten mit Deponiegas beaufschlagt und im 3-End Betrieb betrieben. Die Güte der Siliziumanreicherung ist bei gegebenem Rohgasstrom im Wesentlichen abhängig von dem angelegten Druckverhältnis (geregelt durch den Unterdruck auf der Membranrückseite) und der Temperatur. Es konnte gezeigt werden, dass eine vorgeschaltete Trocknung des Deponiegases nicht notwendig ist.

Das Projekt hat aufgezeigt, dass membranbasierte Siloxanabtrennung prinzipiell mit kommerziell vorhandenen PDMS-Membranen möglich ist. Jedoch sind Methanverluste relativ hoch, wenn Siloxankonzentrationen stark gesenkt werden sollen. (Dieses ist ggf. nicht erforderlich, z.B. falls Siloxane lediglich geringfügig auf ein Niveau verringert werden müssen, welches die Gasmotorenhersteller erlauben: i.d.R. $5 \text{ mg} / \text{Nm}^3_{\text{CH}_4}$). Zweifellos ist jedoch in Zukunft die Herstellung eines Membranmoduls aus Pebax-2533 erstrebenswert. Simulationen haben gezeigt, dass eine solche Membran weitaus weniger Methanverluste aufweist und im Vergleich zu Aktivkohle neuer Stand der Technik werden könnte. Prinzipiell steht auch der Einsatz von Luft als Spülgas nichts im Wege, so dass der teure Vakuumbetrieb (notwendig für den Betrieb im 3-End) entfiel. In diesem Fall ist Membrantechnik im Vergleich zu Aktivkohle eindeutig kosteneffektiver. Weitere Untersuchungen sollten darauf abzielen, fachkundig ein für den Kontaktorbetrieb geeignetes Pebax-2533 Modul auszulegen, herzustellen und einzusetzen. Alle hierfür notwendigen Voraussetzungen, insbesondere die bereits erprobte Versuchsanlage und die Siloxan-Spurenanalytik wurden bereits in diesem Vorhaben erarbeitet.

2. Einleitung

Deponie- und Klärgas besteht größtenteils aus Methan. Die Verbrennung von Methan setzt relativ große Mengen Energie frei. Diese kann z.B. in Gasmotoren genutzt werden, um einen elektrischen Generator anzutreiben und Strom zu erzeugen. Es wird so nicht nur die Emission des höchst klimaschädlichen Methans in die Atmosphäre verhindert, sondern auch der Anteil an aus regenerativen Quellen erzeugtem Strom erhöht. Dies macht die energetische Nutzung von Deponie- und Klärgasen ökologisch sinnvoll.

Neben den Hauptkomponenten Methan, Kohlenstoffdioxid, Stickstoff und Sauerstoff enthält Deponie- und Klärgas auch Spurenschadgase. Gefährliche Stoffe für die eingesetzten Energiewandlungsmaschinen (z.B. Gasmotor, Turbine, Brennstoffzelle) sind Siloxane. Diese sind siliziumhaltige Moleküle, die bei der Verbrennung zu festen Siliziumdioxid-Ablagerungen oxidiert werden, siehe Abbildung 1.

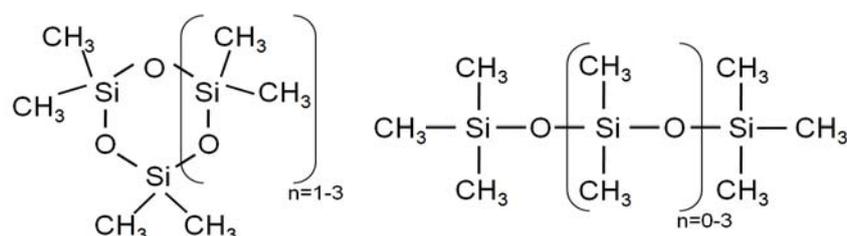


Abbildung 1: Flüchtige Methylsiloxane: zyklisch ($n=1$: D3, $n=2$: D4, $n=3$: D5, etc.) und linear ($n=0$: L2, $n=1$: L3, $n=2$: L4, etc.)

Diese Ablagerungen führen in der Regel zu einer kostenintensiveren Wartung der Aggregate und häufigeren Ölwechseln, Abbildung 2. Typische Silizium-Konzentrationen in Deponiegas liegen im Bereich zwischen 3 und 24 mg/m³ (VDI, 2008). Gasmotorenhersteller geben maximal tolerierte Siliziumkonzentrationen oftmals mit dem Grenzwert 5 mg/m³_{CH₄} an. In der Regel wird daher das Rohgas einer Vorbehandlung unterzogen, um Siloxane zu entfernen.



Abbildung 2: Siliziumablagerungen auf einem Ventil (links, eigenes Foto), einem Zylinderkopf und einer Turbine (Fotos Mitte und rechts, Beese, 2008)

Stand der Technik ist unangefochten die Reinigung des Deponiegases mit Aktivkohle. Dieses Verfahren ist effektiv, jedoch beinhaltet den Nachteil, die Aktivkohle regelmäßig auswechseln zu müssen wenn die Beladungskapazität erschöpft ist. Aktivkohle adsorbiert Siloxane nicht selektiv; viele weitere Nebenkomponten (insbesondere flüchtige Kohlenwasserstoffe), die nicht unbedingt abgetrennt werden müssen, z.B. BTEX, werden so ebenfalls adsorbiert und führen zu einer schnellen Erschöpfung der Beladungskapazität der Aktivkohle. Zwar werden regenerierbare Adsorbtionsmittel auf dem Markt angeboten (Ajhar et al, 2010a), jedoch konnte hierzu keinerlei wissenschaftlich fundierte Literatur gefunden

werden. Die Mehrzahl aller Gasreinigungsanlagen arbeitet mit Adsorption an Aktivkohle, die entweder nicht oder in einem energieintensiven Hochtemperaturprozess regeneriert wird. Der Großteil der Gasreinigungskosten entfällt hier auf den häufigen Austausch der Aktivkohle, (Rossol et al., 2003). In Anbetracht dieser Nachteile ist ein Verfahren, welches kontinuierlich und selektiv Siloxane entfernen kann, besonders interessant. Die Gastrennung mittels Membranen, auch Gaspermeation genannt, ist ein solches Verfahren, welches in der Literatur bisher sehr wenig Beachtung in Zusammenhang mit Siloxanabtrennung gefunden hat. Die in Deponiegas enthaltenen Siloxane sind „relativ groß“ mit Molmassen ab 162 g/mol. Zwar ist prinzipiell die Zurückhaltung dieser Molekülgrößen mit porösen Membranen sog. Molekularsieben (z.B. Zeolithmembranen) möglich, jedoch sind kommerzielle Anwendungen dieses Membrantyps noch extrem selten. Für die membranbasierte Siloxanabscheidung wurde deshalb im Rahmen dieses Projektes auf dichte, Polymermembranmaterialien zurückgegriffen. Es kommen nur gummiartige Polymere (Elastomere) zum Einsatz, da nur diese Siloxane selektiv aus dem Deponiegasstrom entfernen können. (Glasartige Membranmaterialien hingegen, sind dafür bekannt, dass sie „diffusionsselektiv“ sind, d.h. für große Moleküle sehr niedrige Diffusionskoeffizienten aufweisen, kleinere Moleküle, z.B. die Wertkomponente Methan, jedoch bevorzugt permeieren lassen.) Kommerziell erhältliche gummiartige Membranen beschränken sich im Wesentlichen auf das von GKSS-Lizenznehmern vertriebene PDMS und das ähnlich aufgebaute POMS. Weitere gummiartige Materialien sind zwar markterhältlich, jedoch so weit bekannt, nicht in Membranmodulen.

Das übergeordnete Ziel des Vorhabens war daher die Identifikation eines geeigneten Membranmaterials, die Herstellung eines entsprechenden Membranmoduls und dessen Beaufschlagung mit Deponiegas mit dem Ziel, Siloxane abzutrennen. Folgende Arbeitsschritte wurden hierfür ins Auge gefasst:

1. Herstellung von Elastomerfilmen
2. Bestimmung der Siloxandampfdurchlässigkeit dieser Filme
3. Bestimmung der Methan-, Kohlendioxid-, Sauerstoff- und Stickstoffpermeabilität der in die nähere Auswahl kommenden Materialien
4. Überprüfung der chemischen Beständigkeit der Materialauswahl gegenüber Deponiegas
5. Finale Auswahl eines Membranmaterials und Kauf bzw. Bau eines Membranmoduls
6. Entwicklung einer Siloxan-Spurengasanalytik, um die Siloxantrennleistung des Membranmoduls unter realen Bedingungen zu bestimmen.
7. Beaufschlagung des Membranmoduls mit realem Deponiegas über einen längeren Zeitraum
8. Vergleich eines Membranverfahrens mit dem Stand der Technik (Adsorption auf Aktivkohle)

Das letzte Kapitel dieses Abschlussberichtes fasst in aller Kürze die Einschätzung der Autoren bzgl. der Anwendbarkeit und Zukunft der Membrantechnik für die Siloxanentfernung aus Deponie- und Klärgas zusammen.

3. Siloxan-selektive Membranmaterialien

Elastomere

Die in Tabelle 1 aufgeführten Elastomere wurden von der Firma Helvoet B.V. (Niederlande) in Blockform zur Verfügung gestellt. Gewogene Mengen wurden in einem geeigneten Lösemittel im angegebenen Mischungsverhältnis vollständig aufgelöst. Das Gemisch wurde dann über eine Glasspritze aufgenommen und durch einen Spritzenvorsatzfilter (40 µm) gleichmäßig in einer Petrischale verteilt. Die Schale wurde mit ihrem Deckel abgedeckt und das Lösemittel verdampfte über einen mehrtägigen Zeitraum langsam und vollständig. Zurück blieb ein Film, der sich von der Petrischale unter Zuhilfenahme von Wasser oder Ethanol ablösen ließ.

Tabelle 1: Gummiartige Membranmaterialien

	Kommerzielle Bezeichnung, ®,™	Chemische Bezeichnung (eng.)	Lösemittel	Mischungsverhältnis
1	Silikongummi	Polydimethylsiloxane	-	-
2	Pebax 2533	polyamide (PA) and polyether (PE) copolymer	Ameisensäure	1:10
3	Pebax 5533	polyamide (PA) and polyether (PE) copolymer	Ameisensäure	1:15
4	Pebax MV1074	polyamide (PA) and polyether (PE) copolymer	Ameisensäure	1:10
5	Neopren TRT	CR Polychloroprene	Toluol	1:10
6	Therban 3406	HNBR Hydrogen nitrile butadien rubber	Chloroform	1:20
7	Buna SB 1502		Toluol	1:20
8	Buna CB55 NF		Toluol	1:15
9	Perbunan 1846F	NBR 18: nitrile butadiene rubber	Toluol	1:20
10	Perbunan 2846F	NBR 28: nitrile butadiene rubber	Toluol	1:15
11	Perbunan 3446F	NBR 33: nitrile butadiene rubber	Toluol	1:10
12	Perbunan 3945F	NBR 38: nitrile butadiene rubber	Toluol	1:10
13	Hypalon 4085	CSPE chlorosulfonated polyethylene	Chloroform	1:15
14	Keltan 578Z	EPDM : ethylene propylene terpolymer	Toluol	1:15

Siloxandampfdurchlässigkeit

Abbildung 3 zeigt schematisch, wie die Siloxandampfdurchlässigkeit der Elastomerfilme untersucht wurde. Die relevanten Siloxane sind als Reinstoff flüssig oder fest. Wird ein Siloxan in eine Glasflasche gegeben, dessen Flaschenhals mit dem Elastomerfilm abgedichtet wird, kann über den zeitlichen Massenverlust der Probe auf die Siloxandampfdurchlässigkeit des Films geschlossen werden. Um die Ausbildung eines Konzentrationsgradienten unterhalb des Films zu reduzieren (Konzentrationspolarisation), wurden die Proben geschüttelt. Ein Ventilator fördert einen Luftstrom oberhalb des Films und sorgte für einen schnellen Abtransport des permeierten Siloxans. Um zu verhindern, dass Siloxane auf der Filmunterseite kondensieren (Tröpfchenbildung), wurde über die Wärmeeinwirkung von Glühbirnen gewährleistet, dass die Filmtemperatur leicht oberhalb der Temperatur der flüssigen Siloxane im Glas blieb. Zwar lässt sich so in Hinblick auf die Temperatur keine große

Genauigkeit erzielen, jedoch lieferte dieser Versuchsaufbau einen qualitativen Vergleich der Siloxandampfdurchlässigkeiten der verschiedenen Filme.

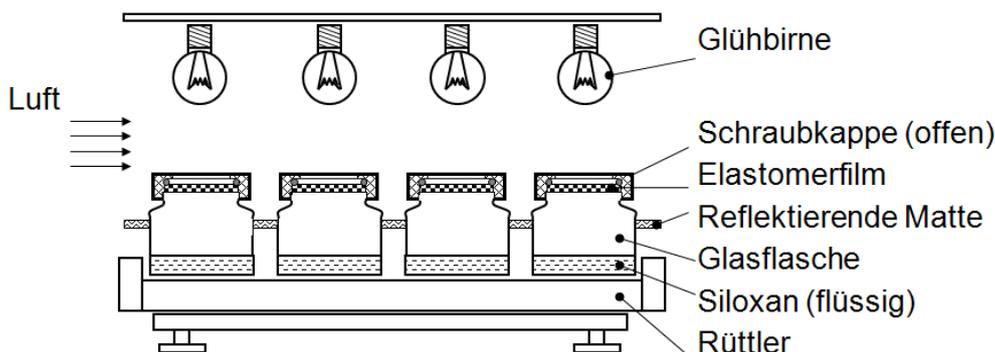


Abbildung 3: Apparatur zur Bestimmung der Siloxandampfdurchlässigkeit von Elastomerfilmen

Abbildungen 4 und 5 zeigen die Durchlässigkeiten (Massenverlustraten) der Elastomere für D5 und L2. Es gibt große Unterschiede in der Größenordnung zweier Zehnerpotenzen zwischen den untersuchten Materialien. PDMS ist deutlich am permeabelsten. Deutlich ist auch die sehr viel höhere Durchlässigkeit von L2 im Vergleich zu D5. Ursache hierfür ist die Tatsache, dass L2 in der Gasphase unter dem Film in viel höheren Konzentrationen ($p_{\text{sat,D5}}=63 \text{ mbar}$) vorliegt und somit effektiv mehr L2 als D5 ($p_{\text{sat,L2}}=0,4 \text{ mbar}$) über den Film permeieren kann.

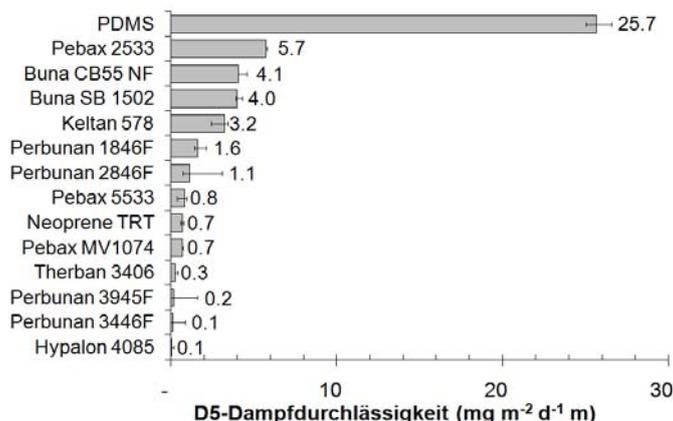


Abbildung 4: D5-Dampfdurchlässigkeit durch die untersuchten Elastomerfilme, normiert auf einen Meter Permeationsdicke

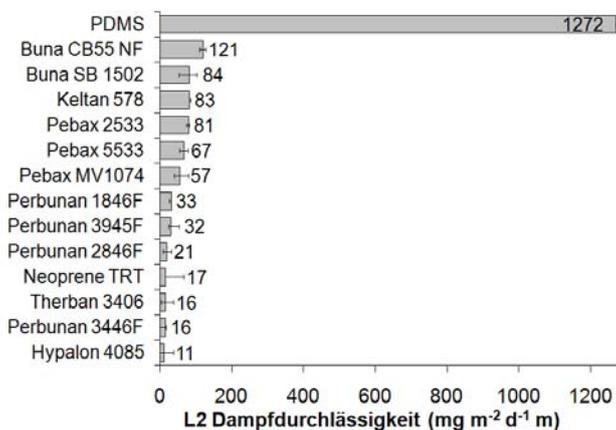


Abbildung 5: L2-Dampfdurchlässigkeit durch die untersuchten Elastomerfilme, normiert auf einen Meter Permeationsdicke

Wird die Dampfdurchlässigkeit jedoch auf die Partialdruckdifferenz normiert, die zwischen beiden Seiten des Films herrscht, erhält man ein vergleichbares Maß für die Permeabilität der Siloxane über das Membranmaterial. Eine Einheit, die in diesem Zusammenhang verwendet wird, ist das das Barrer:

$$1 \text{ barrer} = 2,7 \times 10^{-9} \frac{\text{Nm}^3}{\text{h} \times \text{bar} \times \text{m}^2} \text{m}$$

Eine Permeabilität von 1 barrer entspricht demnach $2,7 \times 10^{-9}$ Normkubikmeter Gas (oder Dampf), welcher pro Stunde und Quadratmeter Membranfläche bei einer Partialdruckdifferenz von einem bar durch eine Membrandicke von einem Meter permeiert. Werden also die L2 und D5 Permeabilitäten durch die Membranmaterialien berechnet, ergibt sich eine fast durchweg höhere Durchlässigkeit für das größere Siloxane D5,. Abbildung 6 zeigt die Permeabilitäten für die durchlässigsten Membranmaterialien.

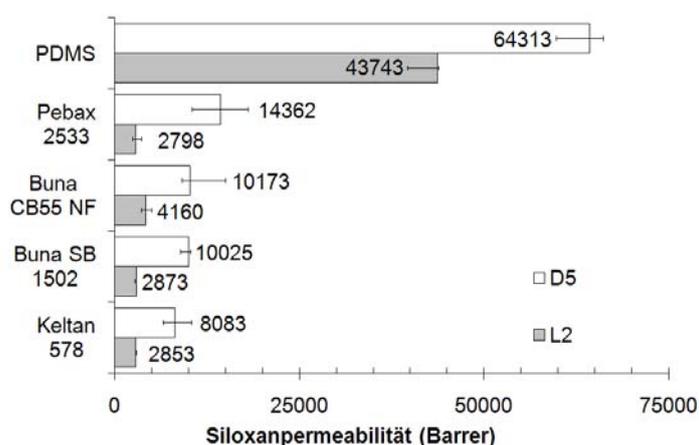


Abbildung 6: D5 und L2-Permeabilitäten

Dies ist darauf zurückzuführen, dass das D5 im Vergleich zum kleineren L2 in den gummiartigen Materialien eine höhere Löslichkeit besitzt. Permeation kann als gekoppelter Vorgang angesehen werden, der die Löslichkeit des Moleküls in der Membran und die anschließende Diffusion über die Membrandicke beinhaltet. Die Diffusion ist hier immer der geschwindigkeitsbestimmende Schritt,. Zwar ist davon auszugehen, dass das D5 aufgrund seiner Größe langsamer durch den Film diffundiert als das L2, doch diffundieren mehr D5 Moleküle, was insgesamt zu einer höheren Permeabilität führt.

Gaspermeationsexperimente

Um die Eignung der Membranmaterialien für die Siloxanabtrennung von Deponiegas einzuschätzen, ist die Bestimmung der Siloxan-Methan Selektivitäten von großer Bedeutung. Soll ein Membranmaterial Siloxane abtrennen, so darf möglichst wenig Methan über die Membran ko-permeieren.

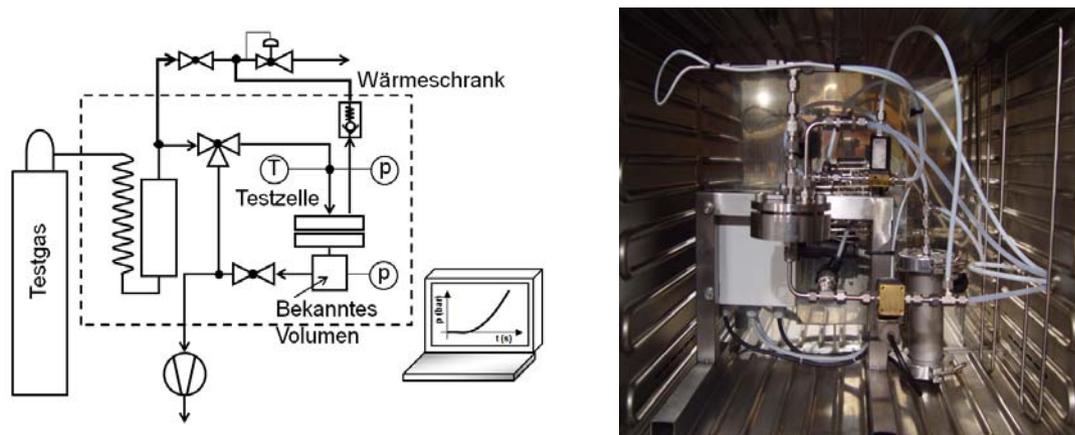


Abbildung 7: Testapparatur für Gaspermeationsversuche

Die Methan-, Kohlendioxid-, Stickstoff- und Sauerstoffpermeabilitäten der für Siloxane am permeabelsten Elastomere wurden mit der sog. Druckanstiegsmethode bestimmt. (Die zwei untersuchten Buna-Sorten zeigten sich zu weich und schwer handhabbar und wurden trotz ihrer guten Siloxandurchlässigkeiten deshalb nicht weiter untersucht). Mit der verwendeten Versuchsanlage kann ein Gasstrom eingestellt werden, welcher temperiert über den Elastomerfilm in der Testzelle strömt und dabei teilweise über den Film permeiert. Der Permeationsstrom macht sich über einen Druckanstieg in dem bekanntem Volumen auf der Filmrückseite bemerkbar. So lässt sich auf einen Volumenstrom schließen, der bei einer definierten Druckdifferenz über eine bestimmte Filmfläche und –dicke permeiert (Permeabilität).

Tabelle 2: Gaspermeabilitäten bei 30°C, ausgewählte Elastomere

	P_{N_2} (Barrer)	P_{O_2} (Barrer)	P_{CH_4} (Barrer)	P_{CO_2} (Barrer)	α_{CO_2} -CH ₄	α_{O_2} -N ₂	α_{N_2} -CO ₂
PDMS	260	530	810	2650	3,3	2,1	10,3
Pebax 2533	9	23	31	220	7,1	2,6	24,4
Keltan 578Z	7	19	20	82	4,1	2,7	11,7

Alle Messungen wurden dreimal durchgeführt. Maximale Abweichung vom Median: 3,4%.

Die Tabelle zeigt, dass kommerziell erhältliches PDMS sehr hohe Permeabilitäten für alle Gase aufweist. In der Praxis wird daher ein Modul aus PDMS eine geringe Membranfläche benötigen, zumal auch die Siloxanpermeabilitäten durch PDMS um ca. eine Größenordnung höher sind als bei den anderen Elastomeren. Auffällig ist jedoch die recht geringe Kohlendioxid-Methan Selektivität von ca. 3,3. Diese lässt relativ hohe Methanverluste über die Membran vermuten. Um Methanverluste zu verringern, sind höhere Selektivitäten notwendig. Deshalb ist die Verwendung der zwei anderen Elastomere (insbesondere Pebax) interessant.

Abbildung 8 zeigt die Siloxan-Methan Selektivitäten der untersuchten Membranmaterialien. Pebax 2533 zeigt auch hier die höchste Selektivität. Keltan ist besonders für selektiv für CO₂.

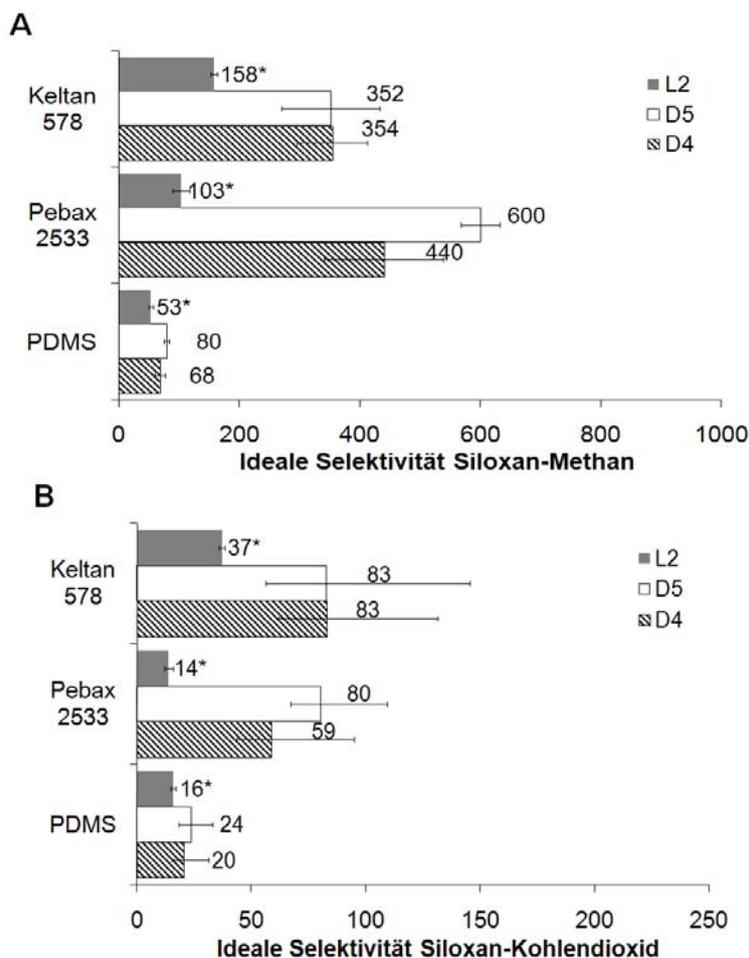


Abbildung 8: Ideale Selektivitäten (A) Siloxan-Methan und (B) Siloxan-Kohlenstoffdioxid bei $27 \pm 2^\circ\text{C}$. Das Sternchen (*) weist auf eine sichtbare Schwellung des Materials an, welche nur bei der L2-Permeation beobachtet wurde.

Chemische Stabilität

Für die Herstellung der Membranen kam das "Dip-Coating" Verfahren zum Einsatz. Poröse Polyacrylnitril-Trägermembranen, die das Helmholtz-Zentrum Geesthacht (ehemals GKSS) zur Verfügung stellte, wurden in eine stark verdünnte Elastomer-Lösemittellösung getaucht, wieder entnommen und getrocknet. Das Lösemittel verdunstet und hinterlässt eine sehr dünne selektive Membranschicht (ca. $1 \mu\text{m}$). Gegebenenfalls musste der Vorgang wiederholt werden, um eine dichte, selektive Schicht herzustellen. Die Herstellung der Pebax-Membranen wurde freundlicherweise von dem Helmholtz-Zentrum Geesthacht übernommen. Alle in der Versuchsanlage eingesetzten Membranen wurden vor dem ersten Einsatz auf Kohlendioxid-Stickstoff-Selektivität geprüft, um ihre Dichtheit zu gewährleisten. Nach Beaufschlagung mit Deponiegas über mehrere Wochen wurde noch einmal die Selektivität gemessen. Dabei konnte keinerlei Verringerung der Selektivität festgestellt werden, was darauf hindeutet, dass die Membranen während des Versuchs unbeschadet blieben.

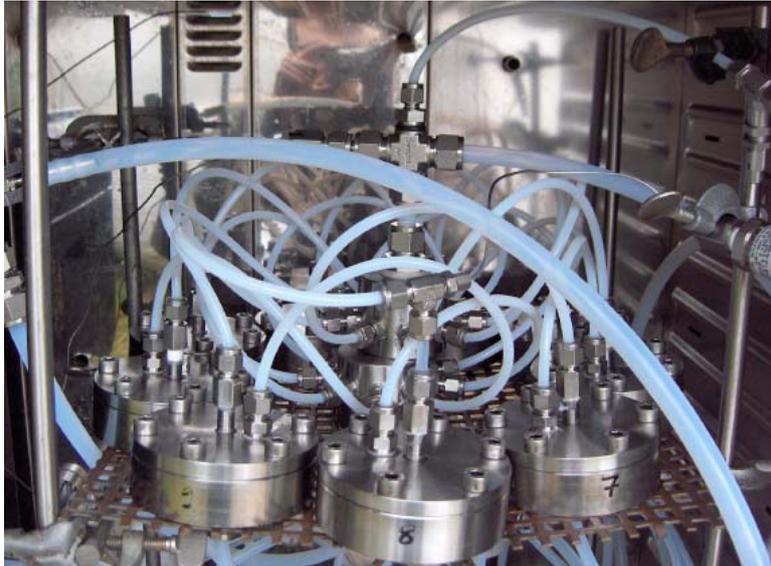


Abbildung 9: Beaufschlagung verschiedener Membranen (in Membrantestzellen aus Edelstahl) mit Deponiegas zur Untersuchung ihrer chemischen Stabilität

4. Siloxanalytik

Die Siloxantrennleistung eines Systems (z.B. einer Membran) zu bestimmen setzt eine funktionierende Analytik voraus. Es gibt bis heute kein standardisiertes Verfahren für die Probenahme und Siloxanalytik. VDI-Richtlinie 3860, Teil 2, erwähnt die Verwendung von Tedlarbeuteln, Teflon-Verbindungsschläuchen und GC-MS Analytik (Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion) und nimmt Bezug auf eine Veröffentlichung von Schreier und Häusler: *Analyse siliziumorganischer Verbindung im Deponiegas sowie CO-Messungen zur Brandfrüherkennung, Deponiegas, Trierer Berichte zur Abfallwirtschaft, 16, Stuttgart, Abfall Aktuell* (VDI, 2008), (Häusler & Schreier, 2009). Jedoch enthält diese Quelle keine Einzelheiten zur Methodik, die bei der Probenahme und Analyse von Deponiegasproben zum Einsatz kommt. Im Rahmen der Projektförderung wurde deshalb eine Methodik entwickelt, die auf Tedlar-Gasprobebeuteln und GC-MS Analytik basiert. Eine Veröffentlichung, (Ajhar et al., 2010b), stellt erstmalig eine detaillierte Anleitung für die korrekte Bestimmung von Siloxankonzentrationen in Deponie- oder Klärgas dar. Die Ausführungen in diesem Kapitel basieren auf dieser Veröffentlichung. Zentrale Ergebnisse werden ebenfalls auf der Tagung *Siloxane – Siliziumorganische Verbindungen in der Abfallwirtschaft* am 27.09.2011 in Dresden im Rahmen eines Vortrages einem Fachpublikum vorgestellt.

Gasprobebeutel und GC-MS Routine

Die richtige Bestimmung von Siloxankonzentrationen beginnt bereits bei der Probenahme. Nicht alle kommerziell erhältlichen Gasprobenbeutel sind geeignet, da Siloxane an den Beutellinnenwänden adsorbieren und für die anschließende Analyse im Labor nicht mehr zur Verfügung stehen. Beutel aus Polyvinylfluorid, Tedlar[®], sind bekannt, dass sie besonders inert sind. In der amerikanischen und internationalen Literatur herrscht jedoch eine gewisse Skepsis gegenüber Tedlarbeuteln. Um dieser Skepsis auf den Grund zu gehen, wurden 2 kommerziell erhältliche 1-Liter Tedlarbeutel untersucht. Diese unterschieden sich lediglich in ihrer Verschlussart, Abbildung 10.

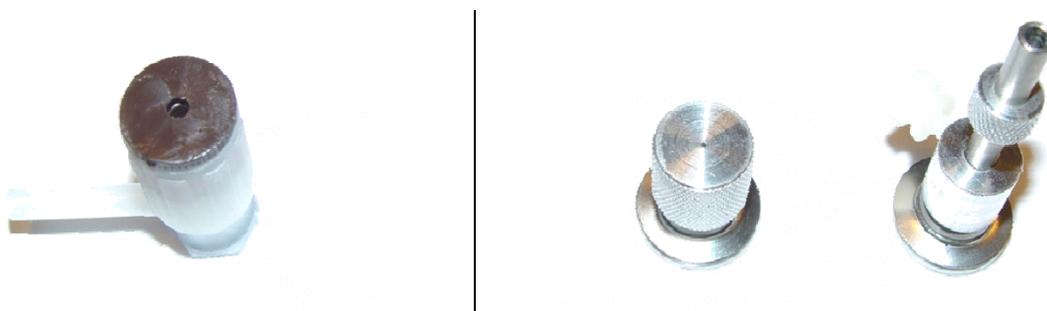


Abbildung 10: Verschlussarten auf Tedlarbeuteln. Einerseits links ein PP-Verschluss mit integriertem Septum, andererseits mittig und rechts ein Edelmessingverschluss (Septum separat)

Die Analytik basierte auf GC-MS. Der Tedlarbeutel wurde über eine PTFE-Kapillare an die Gasdosierschleife des GCs angeschlossen. Nach jeder Messung wurde die Kapillare und die Gasdosierschleife mit einem Vordruck von 1 bar_{abs} mit Stickstoff gespült. So ließen sich reproduzierbare Messungen erzielen, da adsorbierte Siloxane vor jeder Messung durch die Stickstoffspülung wieder entfernt wurden. Die verwendete Routine wird in folgender Tabelle wiedergegeben:

Tabelle 3: Betriebsbedingungen eines GC-MS Systems für die Analyse von Siloxanen

System	Typ	Agilent Technologies 6890N			
Säule	Typ	HP-5MS 5% Phenylmethylsiloxane			
	Länge	30 m			
	Durchmesser	250 µm			
	Filmdicke	0,25 µm			
	Laufzeit	4,3 min			
Ofen	Temperaturprogramm	70 °C für 1.0 min, dann Rampe auf 25 °C pro Minute bis 160°C wo gehalten für 0,3 min			
	post-run	kein post-run			
Parameter	Temperatur	160 °C (konstant)			
	Druck:	0,598 bar			
	Vol. Gasdosierschleife:	1 mL			
	Temp. Gasdosierschleife:	120 °C			
	Füllzeit:	0,20 min			
	Split	Split: 20:1, Splitstrom: 19,8 mL/min, Gesamtstrom: 23,5 mL/min			
	Trärgas:	Helium			
MS-Detektor	Modell	Agilent Technologies 5975			
	Modus	Selected ion monitoring (SIM)			
	Siloxane	Retentionszeit (min)	Ion 1	Ion 2	Ion 3
	L2	1,8687±0,05%	147,1	149,1	73,1
	D3	2,3427±0,09%	207,1	209,1	96,1
	L3	2,6269±0,10%	221,1	223,1	73,1
	D4	3,2398±0,06%	281,1	283,1	133,1
	L4	3,6358±0,04%	207,1	295,1	-
D5	4,1034±0,04%	73,1	355,2	267,1	

Bei der Probenahme wurde darauf geachtet, dass alle Schläuche von der Probeleitung zum Beutel aus PTFE bestanden. Vor dem eigentlichen Anschluss des Probebeutels wurden die Leitungen mit Deponiegas mindestens 10 Minuten gespült. Das Deponiegas kann z.B. über einen größeren 10 L-Beutel aufgefangen werden dessen Inhalt verworfen wird, bevor der eigentliche 1-Liter Probebeutel befüllt wird. Diese Maßnahmen gewährleisten möglichst geringe Verluste durch Siloxanadsorption in den Zuleitungen.

Herstellung von Standards

Um die Siloxankonzentrationen im Beutel zu bestimmen, wurden 3 externe Standards hergestellt. Diese waren selbst 1L-Tedlarbeutel, die jeweils mit 800 NmL Gas befüllt wurden. Es hat sich gezeigt, dass dieses Gas Stickstoff, synthetische Luft oder jedes andere zur Verfügung stehende Gas sein darf. In die Beutel wird dann über das Septum eine bekannte Menge flüssige n-Hexan-Stammlösung injiziert, welche die zu bestimmenden Siloxane enthält. Das Anmischen der Stammlösung beinhaltete die Einwaage von Siloxanen D3 (als Feststoff), D5, L4, L3, L2 (flüssig über eine Septum) in dieser Reihenfolge in 100 mL n-Hexan. Die dabei realisierten Siloxankonzentrationen in der Flüssigkeit finden sich in Tabelle 4. Hexan zeigt sich

gegenüber Siloxanen nicht-reaktiv. (Das in diesem Zusammenhang und für die Probenahme in Gaswaschflaschen ebenfalls verwendete Methanol führte bei längerer Lagerung des Standards zu einem teilweisen Zerfall von D3, L2 und L3).

Mit einer Spritze wurden gewogene Mengen der Stammlösung (2, 5, und 10 μL) in den jeweiligen Kalibrierbeutel injiziert. Dabei wurde darauf geachtet, die Spritze mehrfach und definiert in der Stammlösung zu spülen. Die Flüssigkeit verdampfte in kürzester Zeit; eine schrittweise Verdampfung des Hexans am Kanülenausgang erwies sich als nicht notwendig.

Tabelle 4: Herstellung der Kalibrierbeutel

	L2	D3	L3	D4	L4	D5
Stammlösung^a						
Zugegeben (mg) ^b	126±0,1	35±0,1	18±0,1	400±0,1	2,0±0,1	128±0,1
Konzentration (g L^{-1})	1,26±1,0%	0,35±1,0%	0,18±1,1%	4,0±1,0%	0,02±5,1%	1,28±1,0%
Kalibrierstandard^c						
Konzentrationen (mg Nm^{-3}), hinzugefügtes Volumen: 10±0,15 μL^b						
	15,8±3,1%	4,36±3,1%	2,25±3,1%	50,0±3,1%	0,25±5,9%	16,0±3,1%
Konzentrationen (mg Nm^{-3}), hinzugefügtes Volumen: 5±0,15 μL^b						
	7,9±4,1%	2,18±4,1%	1,13±4,1%	25,0±4,1%	0,13±6,4%	8,0±4,1%
Konzentrationen (mg Nm^{-3}), hinzugefügtes Volumen: 2±0,15 μL^b						
	3,15±8,1%	0,87±8,1%	0,45±8,1%	10,0±8,1%	0,05±9,5%	3,19±8,1%

^a in n-Hexan, Gesamtvolumen: 100±1 mL

^b angenommener Wiegefehler: 0,1 mg, entspricht 0,15 μL bei n-Hexan bei 20°C

^c in 1 L-Tedlar Gasprobebeutel, Gesamtvolumen: 800±20 NmL

Die drei so erzeugten Kalibrierstandards lieferten jeweils MS-Signale, die einer Siloxankonzentration zugeordnet werden konnten. Eine 4-Punkt-Kalibrierung durch den Nullpunkt lieferte eine Kalibriergerade mit einem Bestimmtheitsgrad von $R^2 > 99\%$. Der so realisierte Kalibrierbereich erstreckte sich von 50 bis 250 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ für L4 und von 10 bis 50 mg/Nm^3 für D4. Die Linearität der Kalibrierung war durchgängig wiederholbar. Es scheint daher durchaus gerechtfertigt, Arbeitsaufwand einzusparen, und lediglich eine 2-Punktkalibrierung durch den Nullpunkt vorzunehmen.

Stabilität der Messungen und Abhängigkeit von der Temperatur

Eine besonders anschauliche Darstellung der Siloxanverluste nach der Probenahme stellt Abbildung 11 dar. Ein 10L-Tedlarbeutel wurde zunächst mit 8 NL Gas befüllt und 50 μL der oben aufgeführten Stammlösung wurde injiziert, so dass sich im Beutel Deponiegas-typische Siloxankonzentrationen einstellten. An den Beutelausgang wurden zwei 1L-Probebeutel über einen symmetrischen T-Stück-Aufbau aus Teflon angeschlossen. Ein Probebeutel war mit einem PP-Anschluss ausgestattet, der zweite Probebeutel besaß das Edelstahlfitting mit separatem Septum, siehe Abbildung 10. Die beiden 1L-Probebeutel wurden mit dem Inhalt des 10L-Beutels befüllt und die Siloxansignale abwechselnd über mehrere Stunden mit der GC-MS-Routine erfasst. In Abbildung 11 wird das normierte Siloxansignal (recovery) über die Zeit zwischen Beutelbefüllung und Analyse (storage time) aufgetragen.

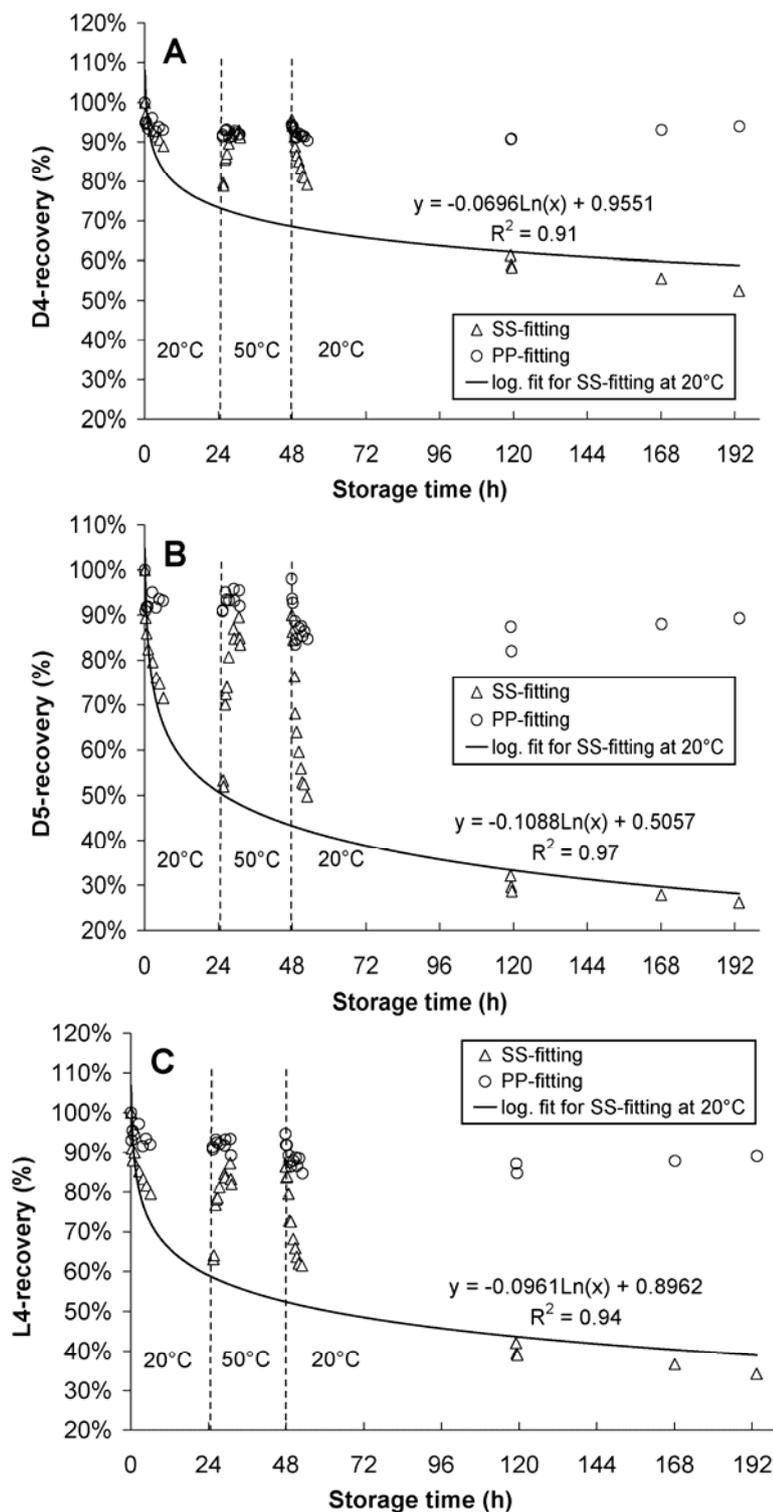


Abbildung 11: Signalstabilität von (A) D4, (B) D5 and (C) L4 in zwei 1 L-Tedlar Gasprobebeuteln mit zwei verschiedenen Anschlüssen: SS (stainless steel) Edelstahl und PP, Polypropylen. Nach 26 Stunden wurden die Beutel von 20 auf 50°C erwärmt und nach 48 Stunden wieder auf 20°C zurückgekühlt.

In dem Beutel mit Edelstahlfitting sanken die Siloxansignale innerhalb von 26 Stunden erheblich. (In der Praxis sind 26 Stunden zwischen Probenahme vor Ort und Analytik im Labor durchaus realistisch, wenn nicht sogar optimistisch). D4-Signale sanken um 25%, L4-Signale um 40% und D5-Signale sogar um 50%. Offensichtlich kam es im Beutellinneren zu Adsorption, so dass die Siloxane für die Analyse nicht mehr zur Verfügung standen. Die Probebeutel wurden daraufhin in

einem Wärmeschrank auf 50°C erhitzt, um zu untersuchen, ob die Adsorption reversibel ist. Die Signalverluste konnten tatsächlich teilweise rückgängig gemacht werden. D5 und L4-Signale pendelten sich auf 85% ein, D4-Signale sogar auf 90%. Eine Wiederabkühlung der Beutel auf Raumtemperatur führte erneut zu Adsorptionsverlusten, welche höher ausfielen als ursprünglich bei Raumtemperatur gemessen. Es konnte bei dem Beutel mit Edelstahlfitting daher einen mit der Zeit abfallendem Signalverlauf beobachtet werden.

Die Verluste in dem PP-Verschluss-Beutel betragen hingegen lediglich ca. 10%, selbst nach längerer Lagerzeit (8 Tage).

Der Probebeutel mit dem PP-Fitting ist daher eindeutig vorzuziehen. Bei zukünftig auf dem Markt erscheinenden Gasprobebeuteln ist es vorab jeglicher Benutzung wichtig, Siloxanadsorption zu untersuchen. Diese ist nachweislich nicht nur von dem Beutelfolienmaterial abhängig, sondern insbesondere von dem verwendeten Zubehör (Fitting, evtl. eingesetzte Dichtringe, Schmierstoffe, etc).

Langzeitstabilität einer Deponiegasprobe

Es wurde festgestellt, dass Kohlendioxid und Methankonzentrationen im Tedlar-Probebeutel während der Lagerung geringfügig abnahmen, und Luft über das Beutelmateriale oder das Fitting in die Probe hinein diffundiert. Kohlendioxid und Methan diffundierten hierbei jedoch schneller als die Umgebungsluft, so dass es zu einer Abnahme des Probevolumens mit der Zeit kommt. Da davon ausgegangen werden kann, dass Siloxane durch das glasartige Polymer Tedlar um einiges langsamer diffundieren als Gase, müssten die Siloxankonzentrationen im Beutel mit der Zeit steigen. Um dies zu untersuchen, wurde eine Deponiegasprobe im PP-Fitting-Beutel ins Labor gebracht und über einen Zeitraum von 32 Stunden regelmäßig analysiert. Für die Analyse wurde einerseits ein Kalibrierstandard verwendet, der zeitgleich mit der Probenahme und über den gesamten Zeitraum als Standard herangezogen wurde. Andererseits wurde die Analyse ebenfalls mit einem für jeden Analysetag „frisch“-erstellten Standard durchgeführt, Abbildung 12. Die Ergebnisse zeigten, dass in beiden Fällen die Siloxankonzentrationen sehr stabil blieben. Die ermittelten Siloxankonzentrationen schwankten um eine relative Standardabweichung von 9% vom Mittelwert und es konnte kein statistischer Unterschied zwischen der Messung an einem beliebigen Tag und der Messung am letzten Tag 32 festgestellt werden. Die Gesamtsiliziumkonzentration belief sich auf $17,27 \pm 1,03 \text{ mg}_{\text{Si}}/\text{Nm}^3$ bei der Analyse mit frischen Standardbeuteln bzw. $16,96 \pm 0,58 \text{ mg}_{\text{Si}}/\text{Nm}^3$ mit dem Urstandard.

Man kann daher davon ausgehen, dass eine Probe im Beutel mit PP-Fitting selbst Wochen nach der Probenahme noch sinnvoll analysiert werden kann.

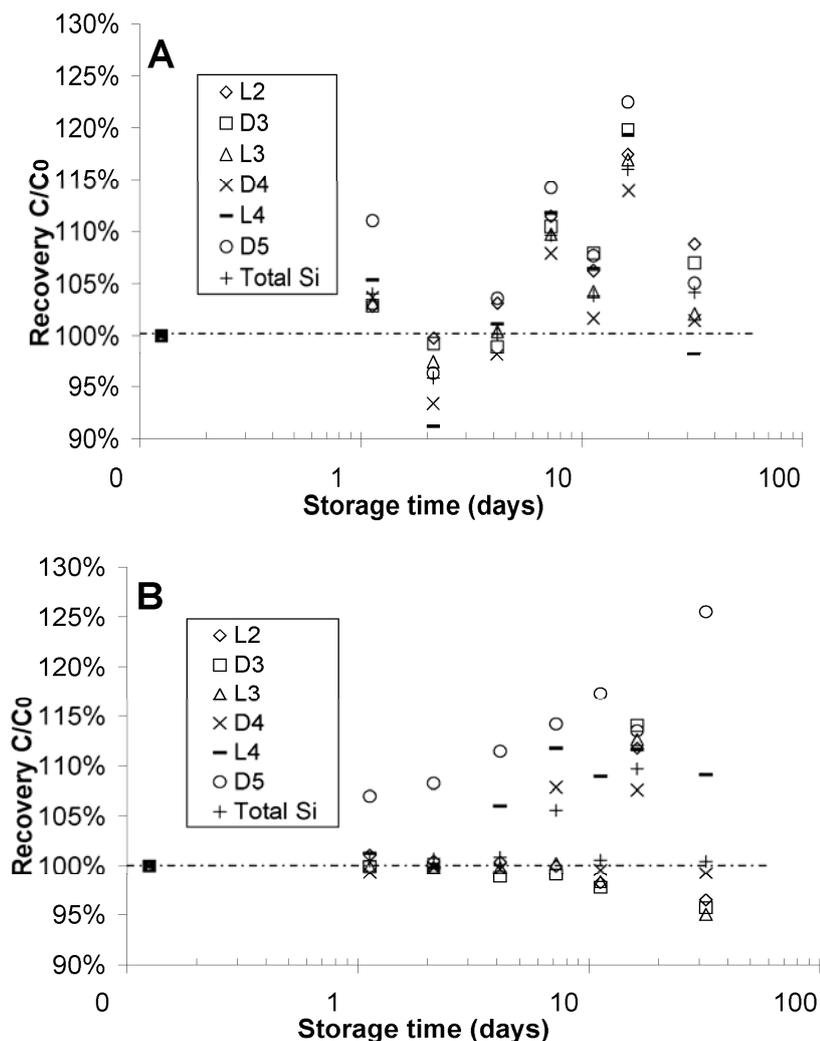


Abbildung 12: Siloxaninstabilität in Tedlar-Beuteln (1 L, Typ 232 SKC mit PP-Fitting, USA) (A) quantifiziert mit neuen "frischen" Kalibrierbeuteln (B) quantifiziert mit Ur-Kalibrierbeutel, hergestellt zeitgleich mit Probenahme. Lagertemperatur: 20°C, Analyse bei 50°C.

Reproduzierbarkeit und Detektionsgrenze

Mit der entwickelten Routine können L2-, D3-, L3- und D4-Signale sehr gut reproduziert werden. Die relative Standardabweichung vom Mittelwert beträgt bei einer Deponiegasprobe unter 1%. Bei L4 und D5 beträgt die Abweichung ca. 4%. In Hinblick auf die Detektionsgrenze ist die Analytik mit Werten um $10 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ vollkommen ausreichend. Die Detektionsgrenze wurde bei einem Verhältnis zwischen Signal und Grundrauschen von 3 angenommen und sowohl theoretisch als auch experimentell bestimmt.

5. Membrantrennleistung

Labormessungen

Die im vorherigen Kapitel beschriebene Spurenanalytik für Siloxane wurde verwendet, um die Trennleistung einer Membran unter Laborbedingungen zu untersuchen. Im Gegensatz zu den anfangs durchgeführten Siloxandampfversuchen mit den 14 Elastomerfilmen war es mit der entwickelten Spurenanalytik nun möglich, Siloxanpermeabilitäten bei Deponiegas-typischen Siloxankonzentrationen zu bestimmen.

Zunächst wurde versucht, ein Pebax 2533-Membranmodul herzustellen. (Es konnte kein kommerziell erhältliches Modul aus diesem Material gefunden werden). Die Herstellung eines Pebax-2533 Membranmoduls erwies sich jedoch als zu umfangreiche Entwicklungsaufgabe, welche sich leider nicht entsprechend im Rahmen dieses Projektes durchführen ließ. Es wurde daher entschieden, auf ein kommerziell erhältliches Membranmodul aus PDMS der Firma MedArray zurückzugreifen. Dieses wurde zunächst als Kleinstausführung unter kontrollierten Bedingungen im Labor untersucht. Ein synthetisches Deponiegasgemisch mit typischen Siloxankonzentrationen wurde hierfür in geeigneten Gasprobebeuteln angemischt und über das Membranmodul gegeben. Die Siloxantrennleistung des Moduls wurde im Unterdruck (3-End Vakuumbetrieb) und mit Spülgas (4-End Sweepbetrieb) untersucht. Ebenso konnte eine Temperaturabhängigkeit der Siloxanpermeabilitäten erfasst werden.

Das verwendete Modul ist in Abbildung 13 abgebildet.

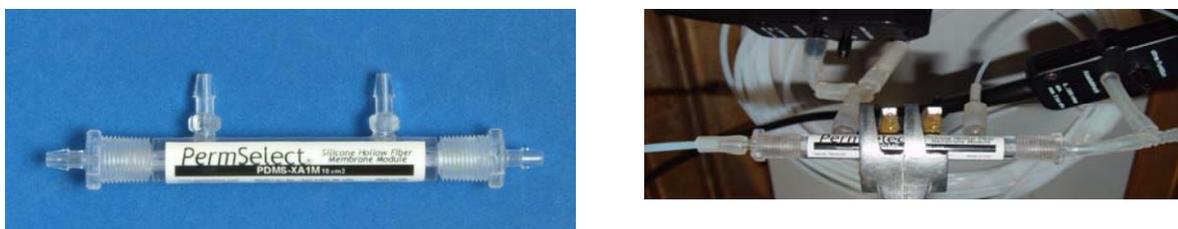


Abbildung 13: PDMS-Membranmodul ohne Stützschiicht *PermSelect XA1M-10 cm²* (links) Bild von Fa. MedArray, verbundenen mit PTFE-Kapillaren in Betrieb (rechts).

Das Modul besteht aus 32 parallel angeordneten Hohlfasern ohne poröse Stützschiicht. Das Produkt ist relativ neu, da es bisher nicht möglich gewesen war, so dünne Hohlfasern ohne Stützschiicht herzustellen. Die Membran ist besonders interessant, weil potenzielle Transportwiderstände einer Stützschiicht nicht auftreten und die Wandstärke der dichten Faser so groß ist, dass man mit Gewissheit lediglich den Permeationswiderstand der Membran bestimmt, ohne dabei auf Effekte wie Konzentrationspolarisation (Konzentrationsgrenzschichten an der Membranoberfläche) zu stoßen. Konzentrationspolarisation tritt dann auf, wenn die Membran selektiv gewisse Komponenten der zu trennenden Gasmischung so schnell permeieren lässt, dass diese nicht schnell genug aus der Bulk-Mischung an die Membran nachrücken können.

Als Feedgemisch wurde „synthetisches Deponiegas“ aus einem 25L-Tedlarbeutel über die Membran geführt: in ein Gemisch aus 50 vol% Methan und 50 vol% Kohlendioxid wurde Stammlösung injiziert, so dass eine Gesamtsiliziumkonzentration von ca. 50 mg_{Si} /Nm³ erzeugt wurde. Der jeweilige Versuchsaufbau ist in Abbildung 14 dargestellt.

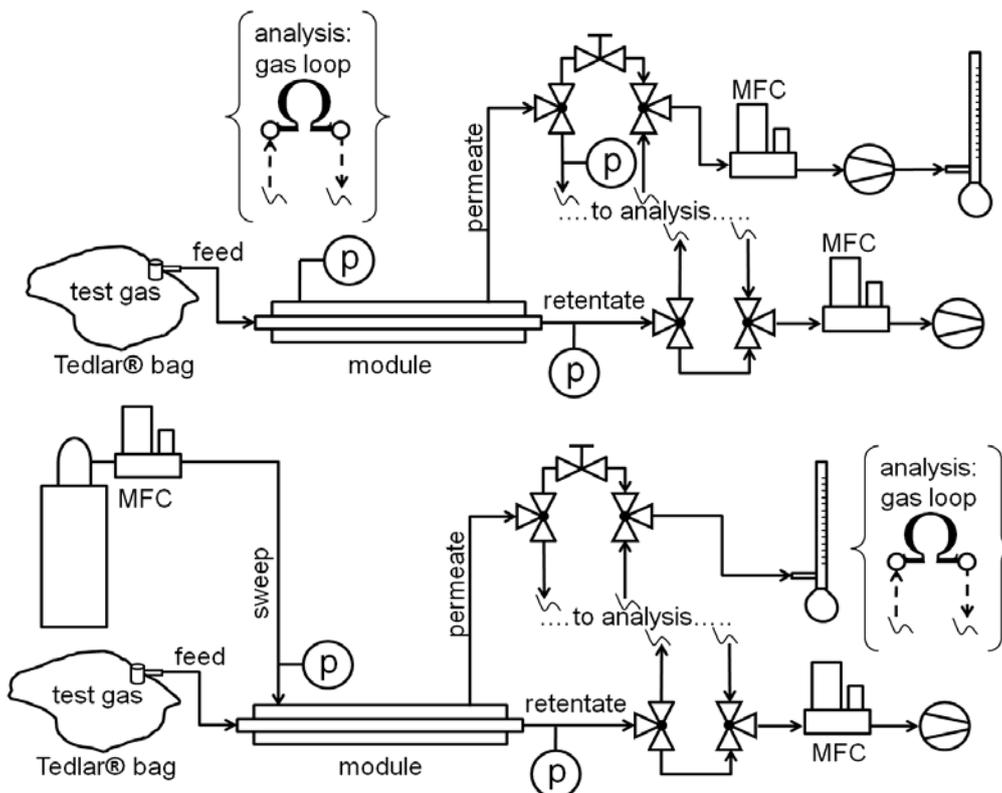


Abbildung 14: PDMS-Membran 3-End (oben) und 4-End (unten), hier dargestellt: Gleichstrom

Die Siloxanpermeabilitäten wurden im 4-End Gleichstrom-Betrieb untersucht, da der Einfluss von Messfehlern im 4-End-Betrieb deutlich geringer ist als im 3-End und Gleichstrom im Gegensatz zu Gegenstrom einfacher zu simulieren ist. Im 4-End kann man durch hohe Sweep-Ströme besonders gut gewährleisten, dass die Membran im selektivitätskontrollierten Bereich betrieben wird. Nur hier entscheidet die Selektivität der Membran über die Permeatanreicherung der Siloxane. Im Druckverhältnis-kontrollierten Betriebsbereich hingegen, d.h. bei kleinen Druckverhältnissen im 3-End bzw. kleinen Sweepströmen im 4-End, unterscheidet sich die Siloxananreicherung im Permeat nur sehr geringfügig, egal welche Membran untersucht wird. Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse der Versuche. Als Sweepgas wurde Kohlendioxid verwendet.

Angegeben ist ebenfalls die Temperaturabhängigkeit der Permeabilität E_p/\mathfrak{R} gemäß folgender Arrhenius-Gleichung:

$$P(T) = P_0 \exp \left[-\frac{E_p}{\mathfrak{R}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (\text{Barrer})$$

Die in diesem Versuch ermittelten Selektivitäten gegenüber CO_2 stimmen recht gut mit den Siloxandampfversuchen überein. Wie bereits vermutet, ist lediglich die hier bestimmte L2-Permeabilität ca. um Faktor 4 geringer als im Falle der Siloxandampfversuche, da keine Schwellung (zusätzliche Elastifizierung) des PDMS auftritt.

Tabelle 5: Siloxan-Permeabilitäten in PDMS

	L2	D3	L3	D4	L4	D5	CO ₂
$Q_{i,20^{\circ}\text{C}}^{\text{a}}$ (Nm ³ /h/bar/m ²)	$0,57^{+0.11}_{-0.09}$	$1,22^{+0.28}_{-0.01}$	$1,90^{+0.23}_{-0.00}$	$2,39^{+0.64}_{-0.00}$	$2,96^{+0.13}_{-0.00}$	$3,04^{+0.19}_{-0.58}$	$0,132 \pm 8\%_{\text{RSD}}$
E_i/\mathfrak{R} (K)	-3110	-2400	-2300	-1830	-1260	-1020	≈0
$P_{i,20^{\circ}\text{C}}$ ($\bar{\delta}=35\mu\text{m}^{\text{b}}$) (Barrer)	7400	15800	24600	31000	38300	39400	1710
$P_{i,20^{\circ}\text{C}}$ ($\bar{\delta}=45\mu\text{m}^{\text{b}}$) (Barrer)	9500	20300	31600	39900	49300	50600	2200
$\alpha_{i\text{-CO}_2, 20^{\circ}\text{C}}$ (-)	4,3	9,2	14,4	18,1	22,4	23	-
$\alpha_{i\text{-CO}_2, 50^{\circ}\text{C}}$ (-)	1,6	4,3	6,9	10,2	15	16,7	-

^a PermSelect XA1M-10 cm²: Angenommene Membranfläche 7,05 cm²

^b Dicke der Hohlfaser laut unterschiedlicher Quellen

Die Siloxantrennleistung wurde ebenfalls bestimmt. Bei einem Retentatvolumenstrom von 10 NmL/min wurde über die Variation des angelegten Druckverhältnisses (pressure ratio) eine unterschiedlich starke Siloxanentfernung (siloxane removal) realisiert. Die gut permeablen Siloxane D5, D4 und L4 ließen sich zu 90% aus dem Retentatstrom abscheiden, während das flüchtige L2 hingegen sich als besonders schwierig zu entfernen erwies. Höhere Abscheidungsraten als ca. 40% wären nur bei kleineren Feedströmen und höheren Gasverlusten über die Membran möglich gewesen.

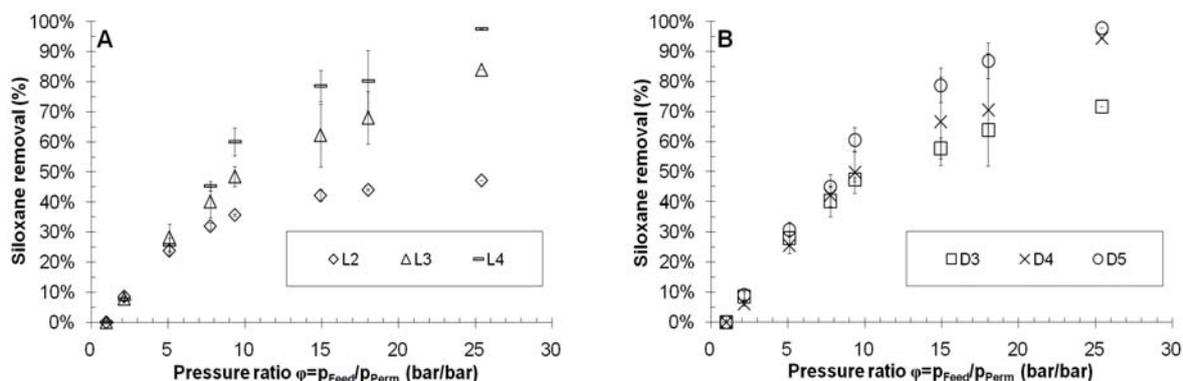


Abbildung 15: Siloxanentfernung als Funktion des Druckverhältnisses. (A) Lineare Siloxane und (B) zyklische Siloxane. Feeddruck: ca. 1 bar_{abs}, Gegenstrom. Retentatstrom: 10 NmL/min, Modul: PermSelect XA1M-10 cm².

Ein ähnliches Bild zeigte sich im 4-End Betrieb. Hier wurde Stickstoff als Spülgas eingesetzt. Bei konstantem Feedstrom lässt sich ab einem gewissen Sweep-zu-Feedstromverhältnis die Abreicherung des jeweiligen Siloxans nicht weiter erhöhen.

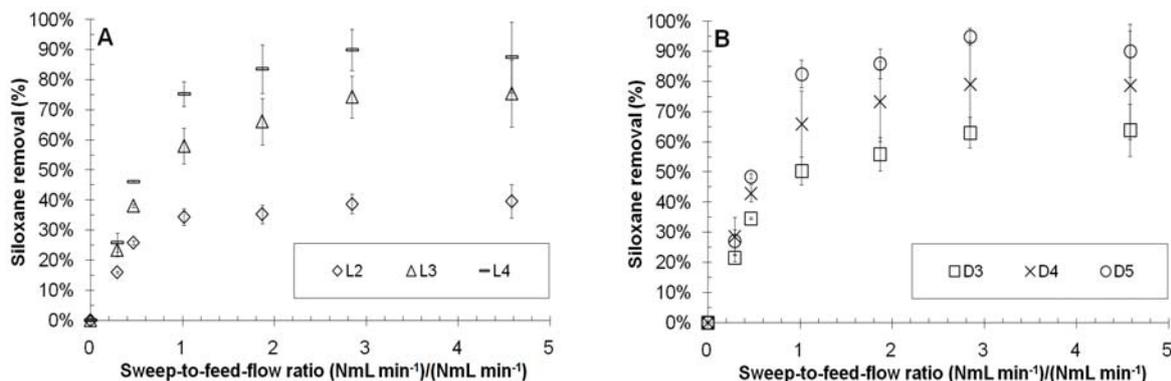


Abbildung 16: Siloxanentfernung als Funktion des Sweep- zu Feedstromverhältnisses. (A) Lineare Siloxane und (B) zyklische Siloxane. Feed- und Sweepdruck: ca. 1 bar_{abs}, Gegenstrom. Retentatstrom: 10 NmL/min, PermSelect XA1M-10 cm².

Die Membrantrennleistung lässt sich vollständig und allgemeingültig mit dimensionslosen Zahlen darstellen. Die sogenannte Permeationszahl Π vereint die noch verbleibenden dimensionsbehafteten Größen A_M (Membranfläche), V_F (Feedvolumenstrom) und Q_{CO_2} (Kohlendioxid-Permeabilität als anti-proportionales Maß für die Membrandicke):

$$\Pi = \frac{Q_j \cdot A_{Mem} \cdot p_F}{\dot{V}_F} \quad (-)$$

Eine weitere an dieser Stelle eingeführt dimensionslose Kennzahl ist der Methanverlust λ :

$$\lambda = \frac{\dot{n}_{CH_4,R}}{\dot{n}_{CH_4,F}} \quad (-)$$

Die in Tabelle 5 angegebenen Permeabilitäten lassen sich verwenden, um die Siloxanabreicherung eines PDMS-Membranmoduls als Funktion der dimensionslosen Kennzahlen zu simulieren. Dies ist sowohl für den 3-End als auch für den 4-End Betrieb erfolgt, Abbildungen 17 und 18. Mit einem Blick in die entsprechenden Graphen lässt sich nun abzuschätzen, welches Druck- bzw. Sweep- zu Feedstromverhältnis nötig ist und wieviel Membranfläche bereitgestellt werden muss, um die Siloxankonzentrationen eines gegebenen Feedvolumenstroms Biogas auf ein gewünschtes Niveau zu senken. Ablesen kann man dann ebenfalls die auftretenden Methanverluste und den sog. „Stage-Cut“, der Volumenstrom-Anteil des Feedstroms, der über die Membran permeiert.

Beispiel (dimensionslose Kennzahlen)

Das folgende Beispiel erklärt die Verwendung der Graphen. Die Siliziumkonzentration eines Deponiegasstroms (1000 Nm³/h) übersteigt die erlaubten Motorengrenzwerte um 100 %. Die PDMS-Membran (mit einer CO₂-Permeabilität von $Q_{CO_2} = 0,11 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ m}^2$) soll benutzt werden, um die Siliziumkonzentration auf das erlaubte Niveau zu senken.

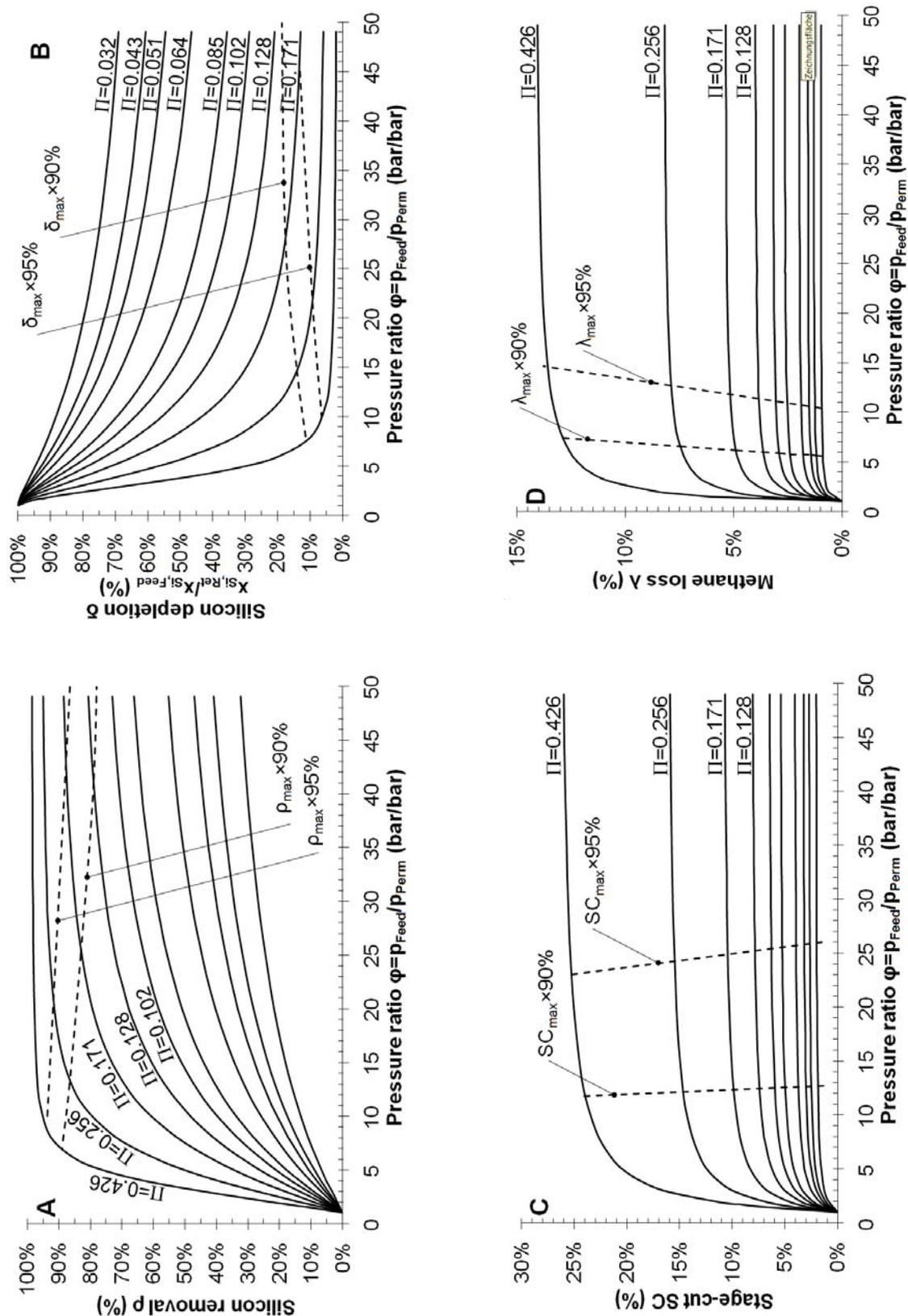


Abbildung 17: Simulierte PDMS Trennleistung im 3-End-Betrieb Gegenstrom bei $20 \pm 1^\circ\text{C}$. (A) Siliziumentfernung p (B) Siliziumabreicherung δ (C) Stage-cut SC und (D) Methanverlust λ . Feedstrom: 50 vol% Methan und 50 vol% Kohlendioxid. Siloxane im Feed (in Massenprozent): 61% D4, 16% D5, 16% L2, 4,4% D3, 2,2% L3 und 0,4% L4.

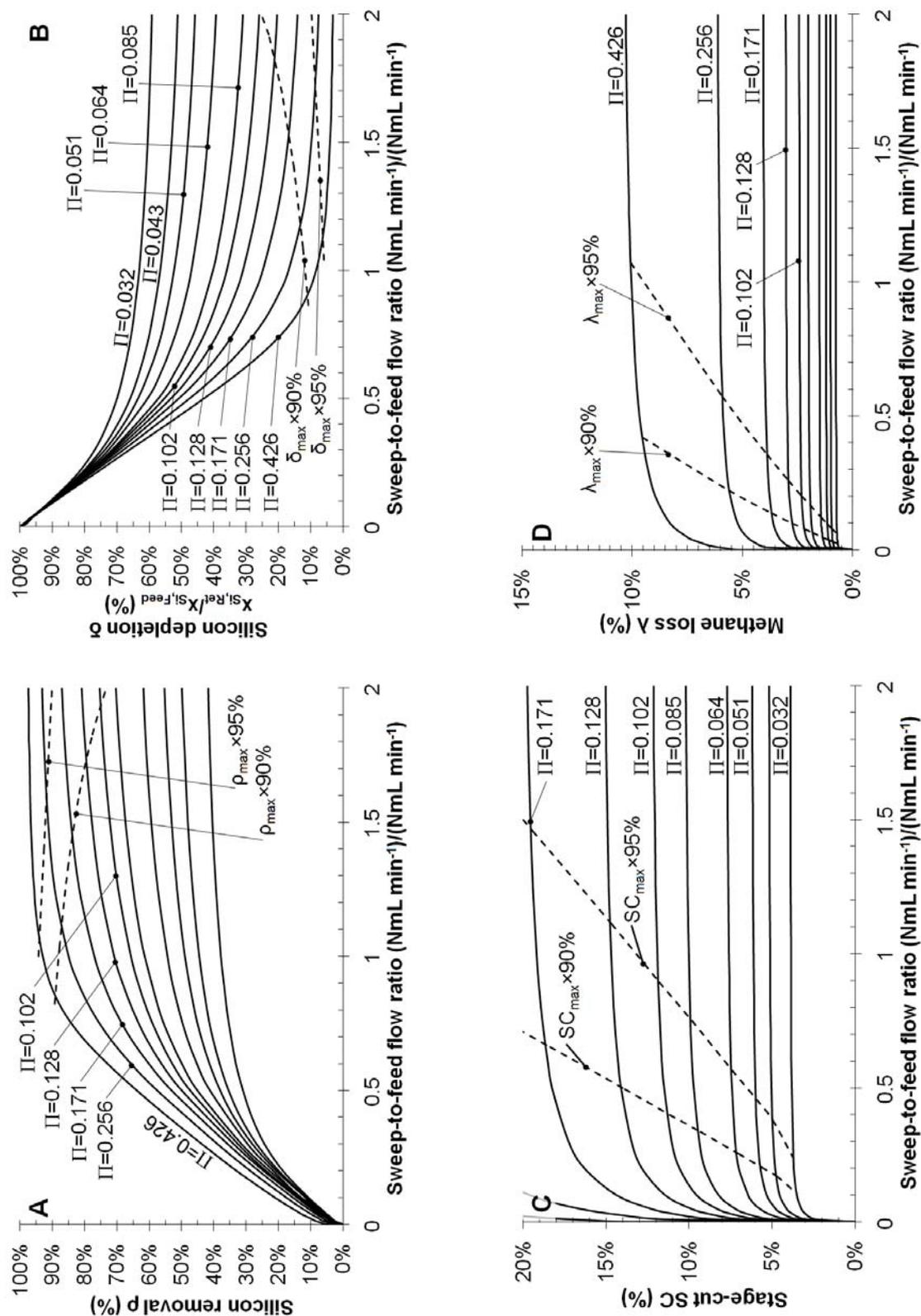


Abbildung 18: Simulierte PDMS Trennleistung im 4-End-Betrieb Gegenstrom bei $20 \pm 1^\circ\text{C}$. (A) Siliziumentfernung ρ (B) Siliziumabreicherung δ (C) Stage-cut SC und (D) Methanverlust λ . Feedstrom: 50 vol% Methan und 50 vol% Kohlendioxid bei 1 bar_{abs}. Siloxane im Feed (in Massenprozent): 61% D4, 16% D5, 16% L2, 4,4% D3, 2,2% L3 und 0,4% L4. Sweepgas: Stickstoff bei 1 bar_{abs}.

Graph B in Abbildung 17 zeigt, dass verschiedene Druckverhältnisse angelegt werden können, um die Siliziumkonzentrationen um 50% zu senken. Unterschiedliche Druckverhältnisse bedeuten auch unterschiedlich große Membranflächen und Methanverluste. Für die Auswahl der angegebenen Permeationszahlen werden die Betriebsbedingungen der PDMS-Membran abgelesen bzw. berechnet, Tabelle 6.

Tabelle 6: Membranbetriebsbedingungen um 50%-Siliziumabreicherung zu erreichen

	$\Pi=0,064$	0,085	0,128	0,171	0,256
Membranfläche A_M (m ²)	590	790	1170	1570	2350
Druckverhältnis φ (-)	33	20	11	8	5,5
Stage-cut SC (%)	4	5	7.5	9	12,5
Methanverlust λ (%)	2	2,5	3,75	5	7,25
Permeatfluss (m ³ h ⁻¹)	1320	1040	820	760	700

Feed: 1000 Nm³ h⁻¹ bei 1 bar_{abs}, 50 vol% Methan, 50 vol% Kohlendioxid. $Q_{CO_2}=0,11$ Nm³ h⁻¹ bar⁻¹m⁻²

Es ist demnach prinzipiell von Vorteil, hohe Druckverhältnisse für die Trenaufgabe aufzubringen, da so die Membranfläche, die Methanverluste und der Permeatnormvolumenstrom klein bleiben. Jedoch steigt mit dem Druckverhältnis auch die notwendige elektrische Verdichtungsleistung der Vakuumpumpe. Hier gilt es, einen Kompromiss zu finden zwischen Verdichtungsleistung der Vakuumpumpe und Methanverlusten.

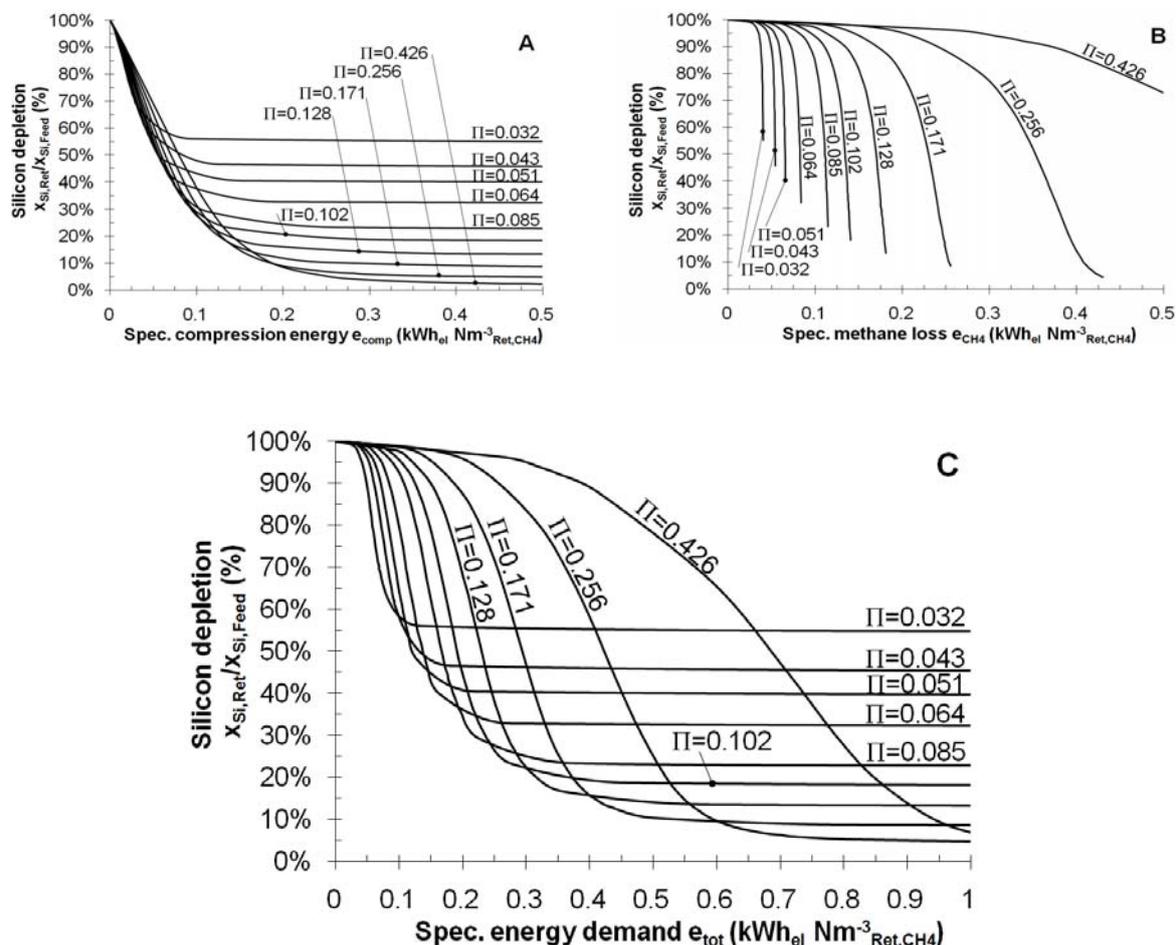


Abbildung 19: Spezifischer Energieverbrauch als Funktion der Siliziumabreicherung. (A) elektrische Verdichtungsenergie e_{comp} , (B) Energieverlust durch permeiertes Methan e_{CH_4} , (C) die Summe von A und B: e_{tot} . Feedstrom: 50 vol% Methan und 50 vol% Kohlendioxid bei 1 bar_{abs}. Siloxane im Feed (in Massenprozent): 61% D4, 16% D5, 16% L2, 4,4% D3, 2,2% L3 und 0,4% L4.

Abbildung 19 zeigt den Energieverbrauch, der für die Erzeugung eines Normkubikmeters silizium-abgereicherten Methans aufgebracht werden muss. Der Energiebedarf ist abhängig von der Permeationszahl (als Maß für die Membranfläche), welche wiederum in Kombination mit dem gewünschten Abreicherungs-niveau das Druckverhältnis festsetzt. Aus Graph C wird ersichtlich, dass die PDMS-Membran in dem Bereich eingesetzt werden muss, wo die Kurven möglichst steil senkrecht verlaufen. Beginnt die Kurve abzuflachen, steigt der spezifische Energieverbrauch stark an und eine evtl. größere Membran (höhere Permeationszahlen) muss eingesetzt werden, falls das gewünschte Silizium-Abreicherungs-niveau nicht oder nur zu energieintensiv erreicht werden kann.

Ähnliche Betrachtungen lassen sich ebenfalls für den 4-End Betrieb machen. Hier sind lediglich die Methanverluste ausschlaggebend, da das Sweep-Gebläse keine signifikante Verdichtungsarbeit aufweist. Zu berücksichtigen ist hierbei allerdings, dass Luftsauerstoff über die Membran in den Deponiegasstrom auf die Feed-Retentatseite permeiert und dort je nach Betriebsbedingung evtl. zur Bildung eines explosiven Gemisches führen kann. In diesem Falle müssten ggf. zusätzliche Explosionsschutzmaßnahmen ergriffen werden.

Versuchsanlage auf der Deponie

Ein größeres Modell des untersuchten PDMS-Membranmoduls (Membranfläche: 0,25 m²) wurde mit Deponiegas beaufschlagt. Zu diesem Zweck wurde eine Versuchsanlage gemäß Abbildung 20 gebaut.

Die Versuchsanlage erlaubt sowohl 3-End als auch 4-End Betrieb. Ein Deponiegasstrom wurde von der Hauptleitung abgezweigt und über das Membranmodul geführt. Retentat- und Permeatstrom wurden kontinuierlich gemessen und in regelmäßigen Abständen per Probebeutel und GC-MS analysiert. Stromabwärts wurden Retentat und Permeat zusammengeführt und zurück in die Hauptleitung gegeben.

Die bereits vorhandene Deponiegasreinigung auf der Deponie Vereinigte Ville in Erfstadt umfasst eine Vorkühlung des Gases mit anschließender Adsorption mittels Aktivkohle. Die Membranversuchsanlage wurde zunächst zwischen Gaskühler und Adsorber geschaltet. Ungefähr 1 Nm³/h Deponiegas wurde in die Versuchsanlage geführt und im Vakuumbetrieb gereinigt. Die Gasproben aus Feed, Permeat und Retentat wurden per GC-MS analysiert. Die Siliziumentfernung betrug je nach Betriebsdruck 70 bis 90%. Die damit verbundenen Methanverluste bewegten sich allerdings wie erwartet zwischen 6 und 7%. Das Membranmodul wurde im Rahmen einer zweiten Versuchsreihe mit ungekühltem Rohgas beaufschlagt. Die Reinigungsleistung blieb fast unverändert gut.

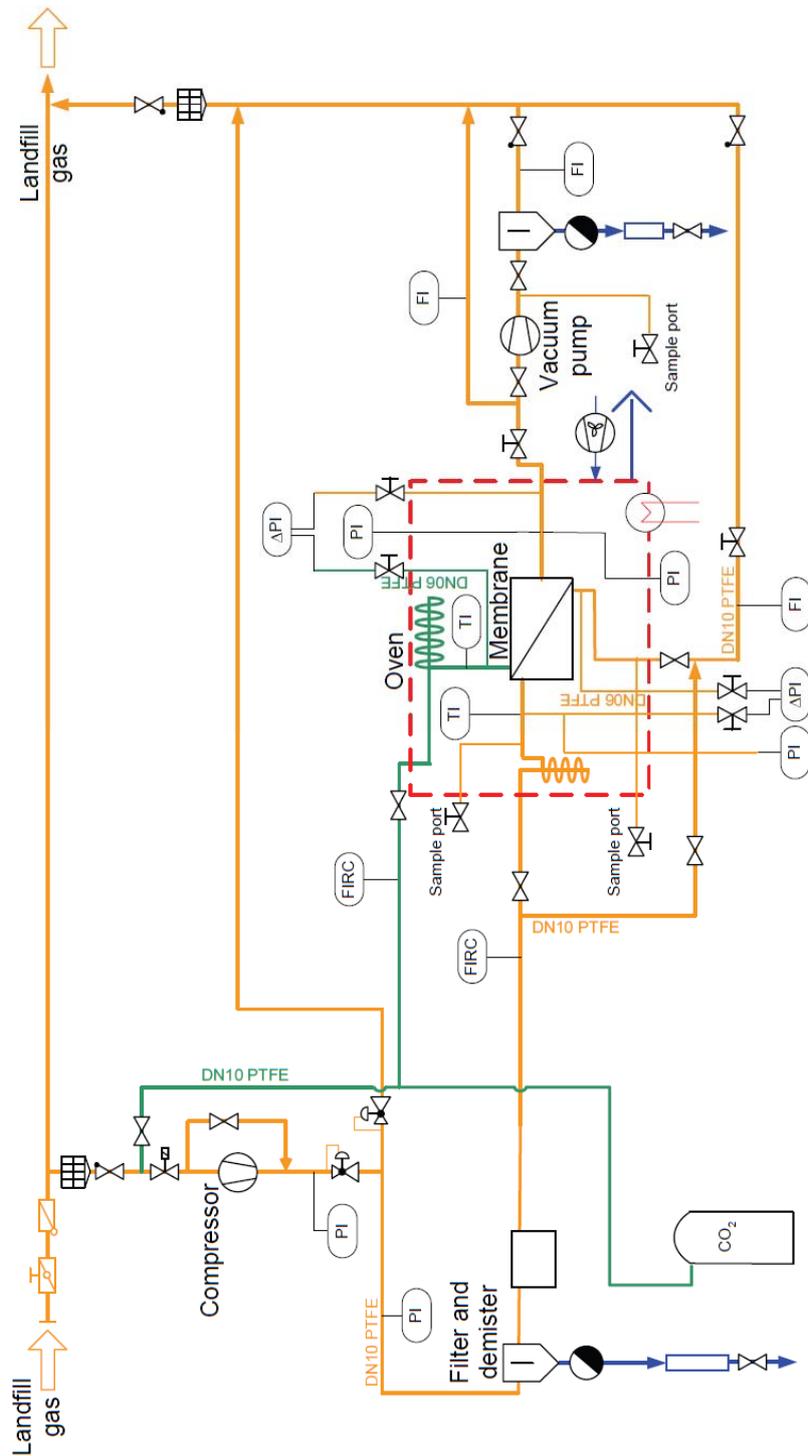


Abbildung 20: Prinzipskizze Membranversuchsanlage, (S.T.E.P. Consulting, Aachen)

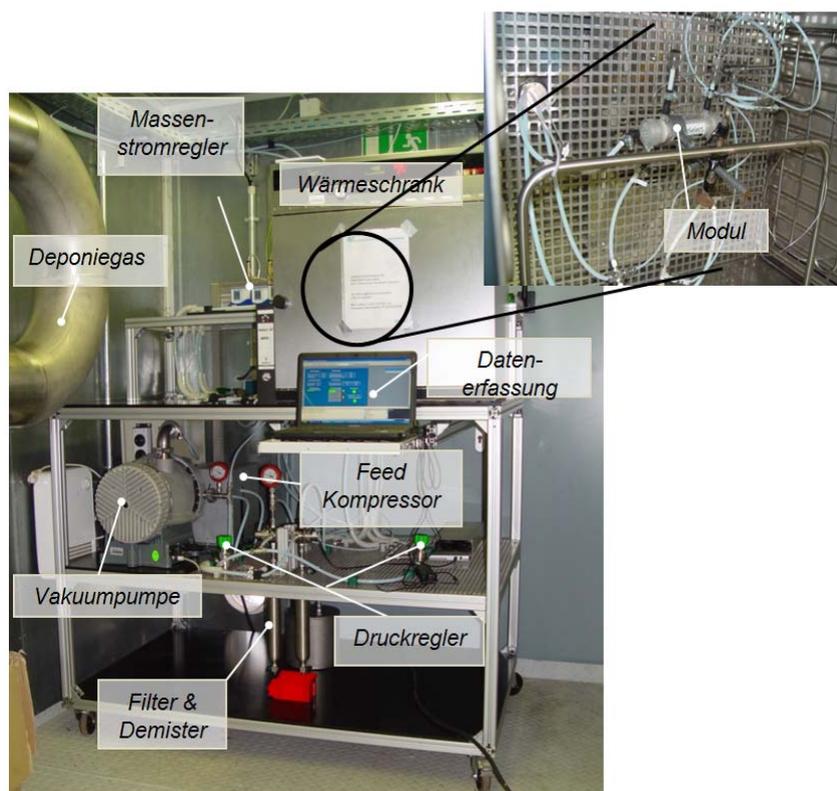


Abbildung 21 zeigt die Siloxan- und BTEX-Abscheidungsrate der Membran bei 6 verschiedenen Betriebspunkten:

1. Membrantemperatur: $T_M=40^\circ\text{C}$, Permeatdruck: $p_P=50\text{ mbar}_{\text{abs}}$, vorgetrocknetes Gas, 6 Tage
2. T_M zwischen 27 and 35°C , $p_P=50\text{ mbar}_{\text{abs}}$, vorgetrocknetes Gas, 4 Tage
3. $T_M=35^\circ\text{C}$, $p_P=50\text{ mbar}_{\text{abs}}$, vorgetrocknetes Gas, 3 Tage
4. $T_M=35^\circ\text{C}$, $p_P=100\text{ mbar}_{\text{abs}}$, vorgetrocknetes Gas, 14 Tage
5. $T_M=35^\circ\text{C}$, $p_P=100\text{ mbar}_{\text{abs}}$, Rohgas, 7 Tage
6. $T_M=35^\circ\text{C}$, $p_P=50\text{ mbar}_{\text{abs}}$, Rohgas, 7 Tage

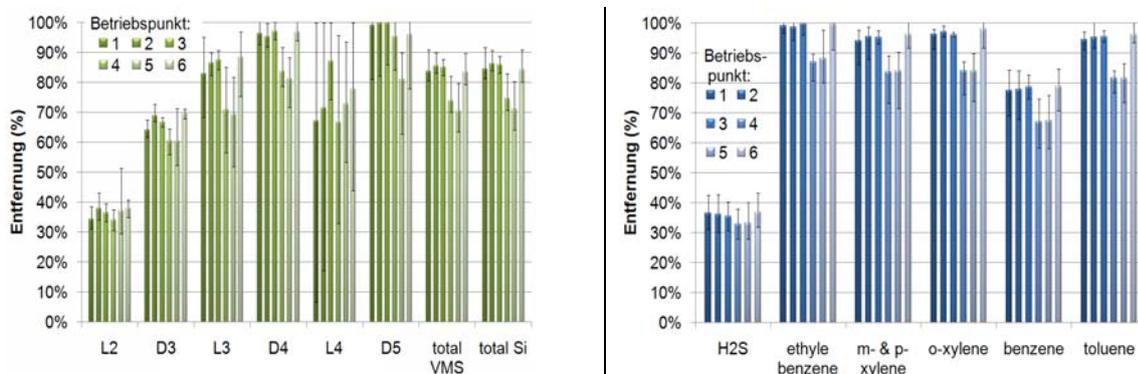


Abbildung 21: Siloxan und BTEX-Entfernung bei sechs verschiedenen Betriebspunkten: 1) $T=40^\circ\text{C}$, $\varphi=28\text{ bar/bar}$, vorgetrocknetes Deponiegas 2) $25^\circ\text{C} < T < 35^\circ\text{C}$, $\varphi=28$, vorgetrocknetes Gas 3) $T=35^\circ\text{C}$, $\varphi=28$, vorgetrocknetes Gas 4) $T=35^\circ\text{C}$, $\varphi=14$, vorgetrocknetes Gas 5) $T=35^\circ\text{C}$, $\varphi=14$, Rohgas, 6) $T=35^\circ\text{C}$, $\varphi=28$, Rohgas. Methanverluste in allen Betriebspunkten: 6-7%.

Die Deponiegasversuche haben gezeigt, dass ein PDMS-Membranmodul über die Testdauer von 41 Tagen Siloxane problemlos aus dem Rohgas entfernen konnte. Es wurde deutlich, dass das Modul besser bei niedrigeren Temperaturen funktioniert; Methanverluste waren leicht geringer während die Siloxanabreicherung höher ausfiel. Dieses Ergebnis ist angesichts der zuvor im Labor gezeigten Temperaturabhängigkeit der Permeabilität erwartet worden. L2 ließ sich (ähnlich wie H_2S) nicht zufrieden stellend entfernen, jedoch fiel hier der positive Einfluss niedriger Temperaturen besonders stark aus. Der größte Schwachpunkt von PDMS ist eindeutig der relativ hohe Methanverlust. Selbst eine Erniedrigung der Betriebstemperatur der Membran wird hier keine spürbare Verbesserung bringen.

Membrantechnik im Vergleich zu Aktivkohle

In Hinblick auf die nur bedingte Eignung von PDMS für die Siloxanentfernung aus Biogas wurde auf Pebax 2533 zurückgegriffen. Eine Membran aus diesem Material birgt das Potenzial, neuer Stand der Technik zu werden. Dichte Silikonmembranen werden in der Membrantechnik oft als Basisträger für weitere Beschichtungen mit Polymeren verwendet. Grund hierfür ist, dass Silikon ein relativ „gutmütiges“ Material ist, welches sich einerseits leicht auf einen porösen Träger auftragen und andererseits auch mit anderen Polymeren beschichten lässt. So entsteht eine „Sandwich-Membran“, Abbildung 22. Außerdem ist PDMS i.d.R. im Vergleich zu anderen Polymeren permeabler und weniger selektiv, so dass bei dieser Sandwich-Membran nicht die Permeationseigenschaften von PDMS ausschlaggebend sind, sondern die des selektiveren, aber weniger permeablen Polymers.

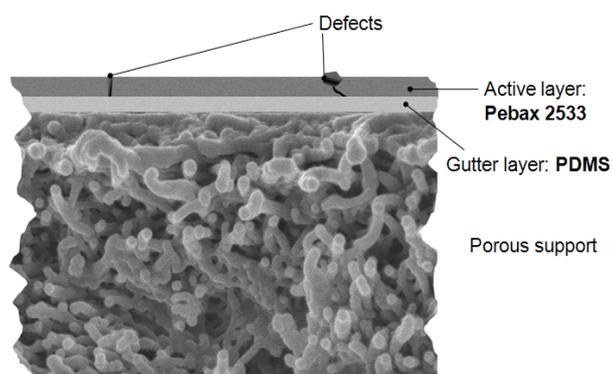


Abbildung 22: Untersuchte Membranmorphologie: eine mit Pebax 2533 beschichtete PDMS-Membran

Werden die Schichtdicken des PDMS und des Pebax so aufeinander abgestimmt, dass die Gesamtmembran annähernd die Kohlendioxid-Methan Selektivität von reinem Pebax 2533 aufweist (ca. $\alpha_{CO_2-CH_4}=8$) und Konzentrationspolarisation vermieden wird, lassen sich die theoretischen Permeabilitäten der neuen Membran wie folgt angeben:

Tabelle 7: Membran mit PDMS-Grundsicht und Pebax 2533-Beschichtung: berechnete Methan-, Kohlendioxid- und Siloxanpermeanzen.

	Dicke (μm)	Permeanz Q_i ($\text{Nm}^3 \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1} \text{m}^{-2}$)								$\alpha_{\text{CO}_2\text{-CH}_4}$
		L2	D3	L3	D4	L4	D5	CO_2	CH_4	
PDMS (Grundsicht)	0,25	103	219	341	431	532	546	29	8	3,6
Pebax 2533 (aktive Schicht)	1,2	5,7	5,0	20,9	27,2	45,1	37,1	0,39	0,047	8,2
TOTAL	1,45	5,2	4,6	16,4	20,4	29,4	25,8	0,38	0,047	8,1

Poröse Stützsicht: $100 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

Im Vergleich zur reinen PDMS-Membran kann man simulativ zeigen, dass sich die Siloxantrennleistung verbessert und dass die Methanverluste geringer ausfallen.

Der Stand der Technik bei der Siloxanentfernung auf Deponien ist Adsorption auf Aktivkohle. In der Regel geht der Adsorption eine Gastrocknung voraus. Es fallen daher Betriebskosten für die Gastrocknung (Kühlung auf ca. 5°C), sowie für den Austausch der Aktivkohle an.

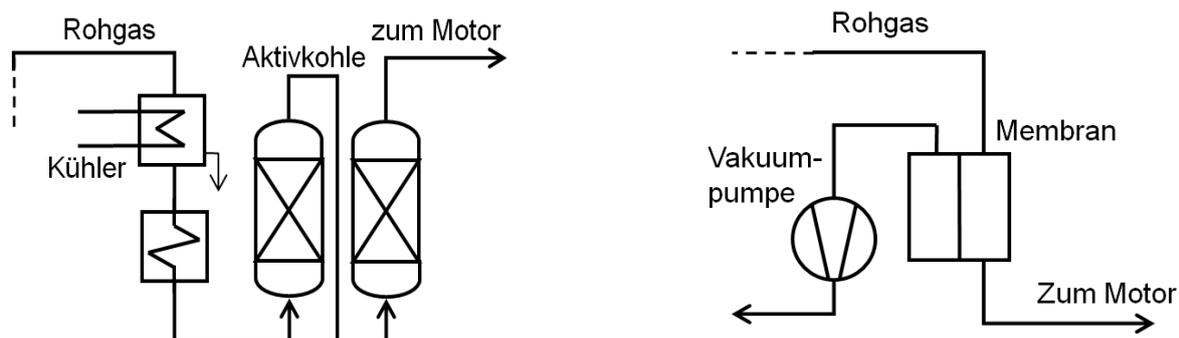


Abbildung 23: Verfahrensvergleich: Aktivkohle (links), membranbasiertes System (rechts)

Ein membranbasiertes Verfahren (Pebax 2533) im 3-End Betrieb mit Vakuumpumpe erzeugt im Permeat einen Methananteil von ca. 12%. Das Permeat kann daher nicht mit einer konventionellen Fackel entsorgt werden. Auf dem Markt gibt es aber Systeme, die Gasströme auch mit niedrigeren Methananteilen entsorgen können, z.B. die VocxiBox-Technik von Haase Energietechnik. Die Permeatentsorgung soll bei der Bestimmung der Betriebskosten deshalb nicht berücksichtigt werden. Die Aktivkohlereinigung stellt praktisch siloxanfreies Gas bereit; eine Membran allerdings kann keine derart vollständige Siloxanentfernung erzielen. Um dieser Tatsache und der Vergleichbarkeit beider Verfahren gerecht zu werden, soll angenommen werden, dass die Membran die Siliziumkonzentration um 90% reduziert und dass 10% des Rohgasstroms den Aktivkohleadsorber im Bypass umströmt.

Tabelle 8: Betriebskosten, Siliziumanreicherung: 90%.

Aktivkohle-basiert		Membranbasiert (3-End Vakuum)	
<i>Gaskühler</i>		<i>Vakuumpumpe</i>	
El. Leistung (kWh Nm ⁻³)	0,0244	adiabat-isentrope Verdichterleistung (kW)	17,32
El Jahreskosten (€ a ⁻¹)	€2.800	Wirkungsgrad (-)	30%
		El. Jahreskosten (€ a ⁻¹)	€2.400
<i>Aktivkohle</i>		<i>Membran</i>	
Materialkosten (€ kg ⁻¹)	1,9	Membranpreis (€ m ⁻²)	50
Gesamtmasse (t)	5	Betriebsdauer (a)	3
Beladungszeit (d)	28	Ersatzkosten (€ a ⁻¹)	€7.100
Jahreskosten (€ a ⁻¹)	€113.100	Methanverluste (Nm ³ h ⁻¹)	13,5
		EEG-Vergütung (€ kWh _{el} ⁻¹)	0,07
		Wirkungsgrad (kWh _{el} kWh _{th} ⁻¹)	40%
		Jahresverlust EEG-Vergütung	29.600 €
		(€ a ⁻¹)	
Gesamtjahresbetriebskosten	€165.900		€122.000

Deponiegas: 1350 Nm³ h⁻¹ (Aktivkohleverfahren) und 1500 Nm³ h⁻¹ (membranbasiert), Feeddruck: 1,3 bar_{abs}, Strompreis: 0,20 € kWh⁻¹.

Tabelle 8 zeigt, dass die Betriebskosten eines membranbasierten Verfahrens rund 25% geringer sind. Allerdings benötigt das membranbasierte Verfahren relativ viel elektrischen Strom. Der Kostenvorteil wird deshalb mit steigenden Stromkosten in der Zukunft kleiner. Nicht berücksichtigt sind weitere Betriebskosten, die z.B. für die Wartung der Vakuumpumpe oder für den Austausch der Aktivkohle aufgewendet werden müssen. Die Betrachtung der Investkosten würde mit großer Wahrscheinlichkeit die Vakuumpumpe als größte Investition identifizieren, mit entsprechend hohen Abschreibungsraten.

Ein membranbasiertes Verfahren wird sich deshalb nur im Sweep-Betrieb durchsetzen. Die Methanverluste im 3-End unterscheiden sich nur geringfügig von denen im 4-End, so dass hier mit keiner Reduzierung der entsprechenden Betriebskosten zu rechnen ist. Die mit der Vakuumpumpe verbundenen Betriebskosten werden allerdings zum größten Teil entfallen, da ein Gebläse sehr viel kostengünstiger in der Anschaffung und im Betrieb ist.

6. Fazit und Ausblick

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass es Membranmaterialien gibt, die für die Siloxanabtrennung geeignet sind. Sie haben sich über einen mehrmonatigen Zeitraum chemisch stabil gezeigt und besitzen eine hohe Permeabilität für die Siloxane, die typischerweise in Deponie- und Klärgas vorkommen: L2, L3, L4, D3, D4 und D5. Eine weitere zentrale Anforderung ist geringer Methanverlust über die Membran. Bei kommerziell erhältlichem Silikongummi (PDMS) wird diese Anforderung nur bedingt erfüllt. Soll der Siliziumanteil des Deponiegases z.B. um 80 bis 90% gesenkt werden, ist mit einem Methanverlust über die PDMS-Membran von ca. 6-7% zu rechnen. Der Methanverlust wird jedoch akzeptabel, wenn die Siliziumkonzentration weniger stark gesenkt werden soll, z.B. für ein Deponiegas, welches nur moderat die Siliziumgrenzwerte der Motorenhersteller überschreitet. Andere Membranmaterialien (insbesondere Pebax, Keltan und Buna-Sorten) zeigten im Labor gute Ergebnisse, sind jedoch nicht als kommerziell erhältliche Membranen erhältlich. Prinzipiell steht der Fertigung solcher Membranen und Membranmodule und dem Vertrieb durch einen Anlagenbauer technisch aber nichts entgegen. Theoretische Überlegungen haben gezeigt, dass dabei ggf. auch auf die Verwendung einer invest- und betriebskostenintensiven Vakuumpumpe (3-End Betrieb) verzichtet werden kann, wenn die Membran im Sweepbetrieb betrieben wird (4-End Betrieb). Hier wird das notwendige Konzentrationsgefälle, welches die Siloxane über die Membran permeieren lässt, über einen Luftstrom aus der Umgebung auf der Membranrückseite erzeugt.

Membrantechnik könnte in dieser Konstellation mit großer Wahrscheinlichkeit (Pebax 2533, Sweepbetrieb mit Luft) nach weiterem, überschaubarem Entwicklungsaufwand zum neuen Stand der Technik werden.

7. Literaturverzeichnis

(VDU, 2008) VDI, Measurement of landfill gases—Measurements in the gas collection system. In: K.d.L.i.V.u.D.-N. KRdL, (Ed.), Beuth Verlag, Berlin, 2008.

(Beese, 2008) Betriebskostenoptimierung auf Kläranlagen durch Einsatz von Gasreinigungssystemen, 26. Mai, 2005. Pdf-Datei: www.siloxa-ag.de

(Ajhar et al., 2010a) M. Ajhar, M. Travesset, S. Yüce, T. Melin; Bioresource Technology 101 (2010) 2913–2923

(Rossol et al. 2003) D. Rossol, K.-G. Schmelz, R. Hohmann, Siloxane im Faulgas. KA – Abwasser Abfall 8, 8, 2003.

(Ajhar et al., 2010b) Ajhar, M., Wens, B., Stollenwerk, K.H., Spalding, G., Yüce, S., Melin, T.; Talanta (2010), doi:[10.1016/j.talanta.2010.04.001](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.04.001)

(Häusler & Schreier, 2009) T. Häusler, W. Schreier, Spurenanteile im Deponiegas Analytikrends, Deponiegas, Verlag abfall aktuell, 2009, pp. 63–73.