

## *Abschrift*

---

DGMK-Frühjahrstagung 1998, Fachbereich Aufsuchung und Gewinnung, Celle

E. Faber, A. Hollerbach, BGR, Stilleweg 2, 30655 Hannover  
H. Kaiser, KaiserGEOconsult GmbH, Heindelstr. 21, 91056 Erlangen  
J. Poggenburg, BGR  
M. Hübner, Siemens AG, Freyeslebenstr. 1, 91058 Erlangen  
W. Stahl, BGR  
H. J. Tobschall, Lehrstuhl für Angewandte Geologie, Schloßgarten, 91054 Erlangen

### **Permeable Membranen - Ein Werkzeug zur vereinfachten Probenahme von Kohlenwasserstoff-Gasen?**

#### **Einleitung**

Membranen haben die spezifische Eigenschaft für bestimmte Stoffe in der Gasphase durchlässig, für andere mehr oder weniger undurchlässig zu sein. Grundlage für ein derartiges Trennverhalten ist die Gasdiffusion durch Membranen, die mit unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten der verschiedenen Komponenten erfolgt. Membranen in Schlauchform sind in industriellem Maßstab verfügbar und werden zur Erkennung und Ortung von Gas-Leckagen eingesetzt (Hübner und Lilie, 1997).

Über die Leckage-Thematik hinaus besteht Interesse, das Membransystem für neue Anwendungsbereiche wie z.B. die Isolierung von Kohlenwasserstoffgasen aus Wasser, Sedimenten oder auch Böden zu verwenden, um detaillierte Informationen über ihre Natur und ihre Herkunft aus der Gaszusammensetzung und den Kohlenstoff-Isotopenwerten (Faber, 1987) abzuleiten. Voraussetzung hierfür ist die Kenntnis über die zeitlichen Änderungen der Parameter der diffundierenden Gase, d.h. über die bei Diffusionsvorgängen grundsätzlich auftretenden Gas- und Isotopenfraktionierungen. Verschiedene Laborversuche wurden durchgeführt, um diese Parameter zu bestimmen.

#### **Aufbau des LEOS Schlauches und seine Anwendung**

Der Membranschlauch hat einen Innendurchmesser von ca. 9 mm, einen Außendurchmesser von 14 mm und besteht aus mehreren Schichten (Abb. 1). Die Stützschiicht innen ist ein Rohr aus einem undurchlässigen und wenig absorbierenden Hart-PVC, das mit ca. 1200 kleinen Löchern / lfd. Meter perforiert ist. Die über dieses gelochte PVC-Rohr extrudierte, permeable Schicht besteht im Allgemeinen aus einem EVA-Copolymer. Diese Diffusionschicht wiederum ist zum Schutz gegen mechanische Einwirkungen mit einem Geflecht aus PE-Bändchen versehen. Der Schlauch kann in beliebigen Längen geliefert werden.

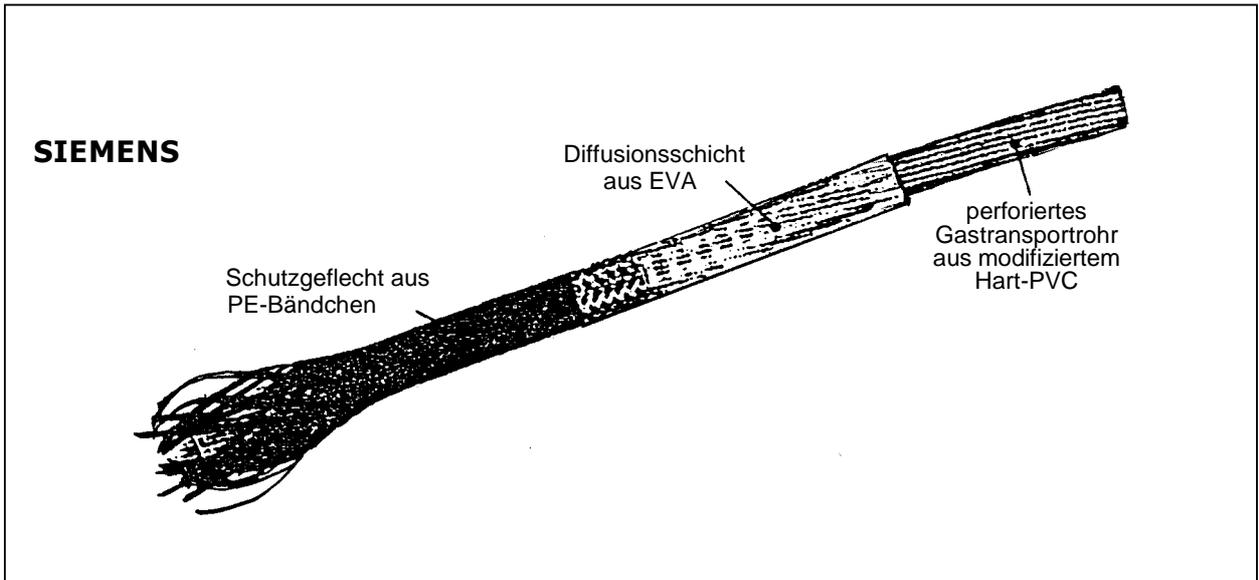


Abb. 1: Aufbau des Membran- oder Sensorschlauches

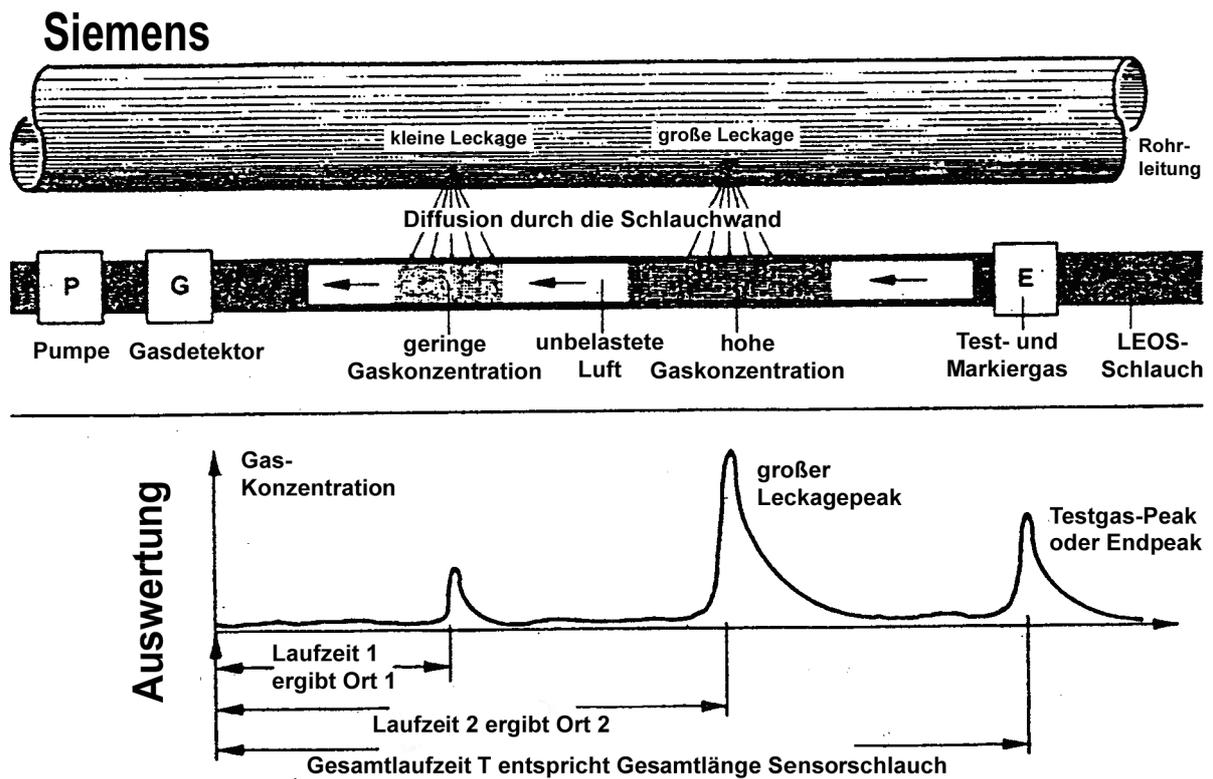


Abb. 2: Einsatz des Membranschlauches als Leckage-Erkennungs- und Ortungssystem (LEOS)

Der Schlauch wird derzeit in Leckage-Erkennungs- und -Ortungssystemen (LEOS-Siemens), z. B. zur Überwachung von Pipelines eingesetzt. Das Prinzip hierzu ist in Abb. 2 dargestellt. Sind, etwa infolge von Leckagen, in einem Bereich des Schlauches Kohlenwasserstoffe im Außenraum vorhanden, so gelangt ein Teil davon per Diffusion in das Schlauchinnere. Wird nun in vorbestimmten Zeitintervallen das im Schlauch befindliche Trägergas zum Detektorsystem gepumpt, dann kann das eingedrungene Gas dort detektiert werden. Über die Konzentration läßt sich eine Mengenbestimmung, ev. Leckrate des Gases vornehmen. Da mit einer bekannten Trägergasgeschwindigkeit gepumpt wird (1 msec<sup>-1</sup>), erfolgt über die Laufzeit gleichzeitig eine Bestimmung des Ortes, also eine Lokalisierung, des eindringenden Gases. Das Detektorsystem erlaubt weiterhin die Identifizierung der Gasart. Durch die Entnahme von Proben aus dem Schlauch nach der Detektoreinheit können weitergehende Untersuchungen veranlaßt werden. Damit kann das System zum Detektieren, Identifizieren, Quantifizieren und Lokalisieren von Gasen aus dem Außenraum des verlegten Schlauches Anwendung finden.

Eine entsprechende Einsatzmöglichkeit des LEOS Schlauches besteht in einer vertikalen Installation als passives Gassammelsystem (GASSYS: Patent angemeldet von Kaiser-Geoconsult GmbH), z. B. in Bohrlöchern, um horizontbezogene Gasproben zu gewinnen. Es besteht aus Schlauchsegmenten, die über Gasentnahmeleitungen separat von oben zugänglich sind. Als dauerhafte Einrichtung ermöglicht es die wiederholte Gewinnung von Gasproben, die quantitative Analysen zur Erfassung der Bodenverhältnisse an bestimmten Tiefen erlauben.

## Laborversuche

Bei Laborversuchen zur Gasdiffusion wurden Apparaturen verwendet, in denen der Schlauch dem jeweiligen Testgas innerhalb abgeschlossener Volumina ausgesetzt wird, wobei die Konzentrationsänderungen der Kohlenwasserstoff-Gase innerhalb des Schlauches gemessen wurde. Die asymptotische Angleichung an die Außenkonzentration kann durch folgende Funktion beschrieben werden:

$$C(t) = C_o(1 - \exp(-B(t + t_o)/1440)) + O$$

mit

t = Zeitdauer (min) nach Beginn eines Versuches

t<sub>o</sub> = Offset Zeit

C<sub>o</sub> = asymptotische Werte der Konzentrationen (%) oder Isotopenwerte (‰) im

Schlauch C(t) = Konzentrationen (%) oder Isotopenwerte (‰) im Schlauch zur Zeit t

B = Frequenzfaktor (min<sup>-1</sup>)

O = Offset (% oder ‰)

Die Kohlenstoff-Isotopenwerte des Methans werden in der international üblichen Form als δ-Werte gemessen. Wenn R = <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C ist und p bzw. s die Indizes für die Probe bzw. einen Standard bedeuten, dann ist der δ-Wert für definiert als

$$\delta^{13}\text{C} = (R_p - R_s) / R_s * 1000 (\text{‰})$$

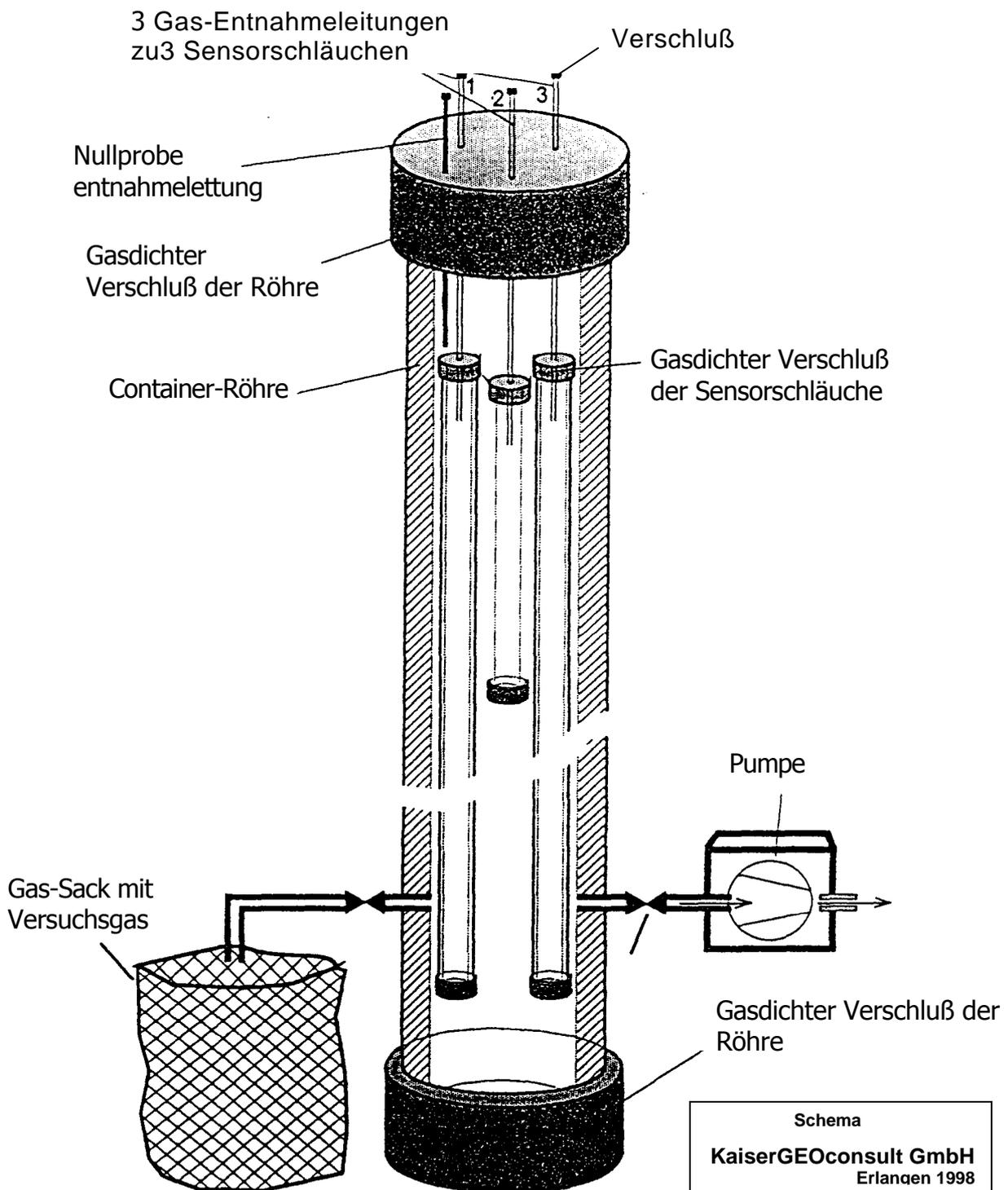
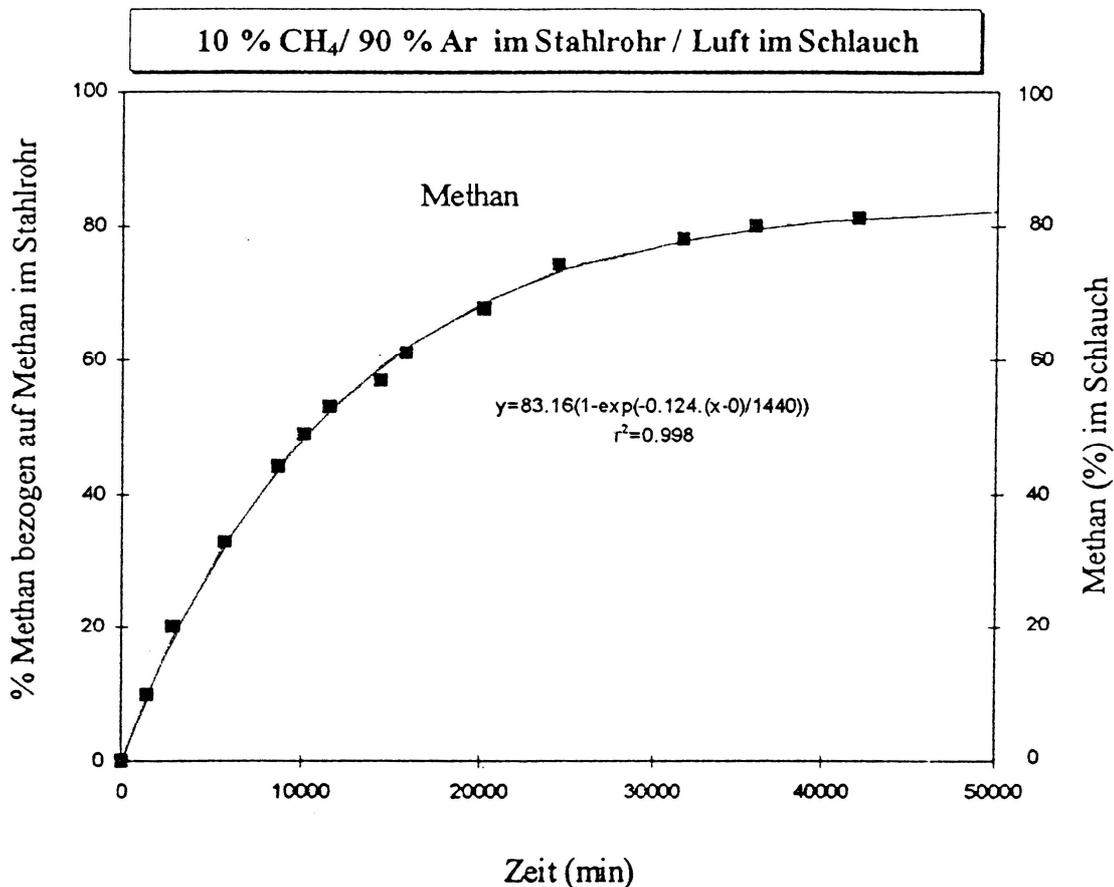


Abb. 3: Aufbau der Versuchsanordnung zur Diffusion eines Argon/Methan Gemisches in den Schlauch hinein.

wobei R. das Isotopenverhältnis des internationalen PDB Standards ist (Details siehe Dumke et al., 1990).

Am Lehrstuhl für Angewandte Geologie in Erlangen wurden Versuche zum zeitli-



• *Abb. 4: Zeitlicher Verlauf der Konzentration von Methan in dem Schlauch bei einem Gasgemisch 90% Argon/10% Methan.*

chen Diffusionsverlauf eines Gasgemisches (90% Argon / 10% Methan) in den Schlauch hinein durchgeführt. Der entsprechende Versuchsaufbau ist in der Abb. 3 dargestellt. In einer Röhre aus Edelstahl befinden sich mehrere Schläuche mit einer nach außen abdichtenden Verschraubung zur Probenentnahme. Die Edelstahlröhre wird mit dem Testgas gefüllt, wobei ein Gas-Sack konstante Druckverhältnisse im Rohr gewährleistet. Durch Gasentnahme aus dem Schlauch über mehrere Tage und Analyse mittels Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor wird die Zunahme der Methankonzentration innerhalb des Schlauches registriert. Die Zunahme der Konzentration des Methans im Schlauch ist in Abb. 4 dargestellt. Sie hat nach einer Versuchsdauer von ca. 50.000 min (ca. 35 Tage) eine Differenz kleiner als 2% vom errechneten Endwert erreicht.

In der BGR wurde für Untersuchungen zur Isotopenfraktionierung ein ca. 20 cm langes Teilstück des Schlauches in eine Glasflasche (Volumen 1 L) eingebracht. Das in der Flasche befindliche Schlauchende wurde durch Silikongummi gasdicht verschlossen. Das zweite Schlauchende wurde in den Außenraum der Flasche geführt und gegen die Flasche abgedichtet; es ist mit einem Septum versehen, über das der

Schlauch evakuiert werden kann, bzw. über das eine Entnahme von Gasproben per Spritze aus dem Schlauch möglich ist. Die Glasflasche besitzt ebenfalls ein Septum, über das eine Befüllung mit Testgas möglich ist, bzw. auch eine Evakuierung der Flasche erfolgen kann. Ein Austausch der Gase zwischen Innenraum der Flasche und Innenraum des Schlauches kann somit nur über die Membran des Schlauches

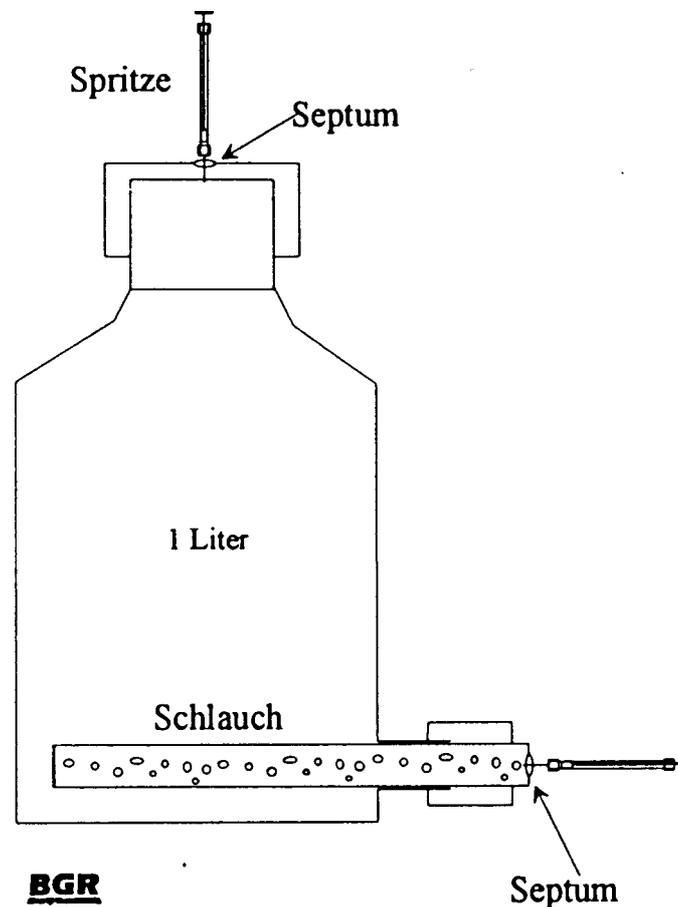


Abb. 5: Prinzipielles Schema des Versuchsaufbaus (BGR) zur Bestimmung des Diffusionsverhaltens und der Isotopenfraktionierungen bei der Wanderung leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe in das Schlauchinnere.

erfolgen. Der Versuchsaufbau des Flaschensystemes ist schematisch in Abb. 5 dargestellt.

Vor Beginn eines Versuches wurde der Schlauch unter Atmosphärendruck gut mit Luft gespült. Danach wurde das gewünschte Gas in der vorgesehenen Menge in die Flasche eingebracht. In zeitlichen Abständen wurde dann per Spritze über das Septum des Schlauches eine kleine Gasmenge ( $< 1$  ml) entnommen und analysiert. Bei einigen Versuchen wurden auch aus der Flasche Proben entnommen und ebenfalls analysiert. Somit konnten Änderungen der Zusammensetzung des Gases in dem Schlauch (und bei einigen Versuchen, siehe auch Faber et al., 1998) auch in der Flasche im zeitlichen Verlauf gemessen werden.

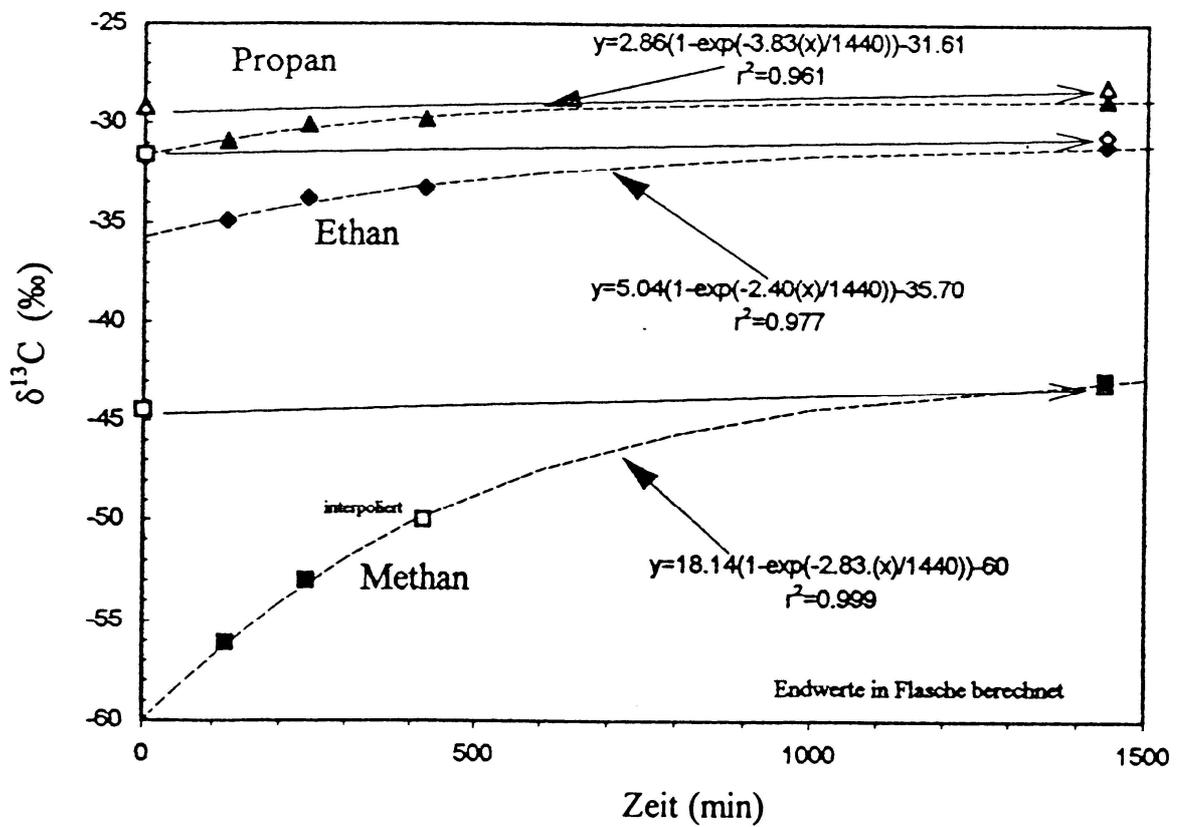
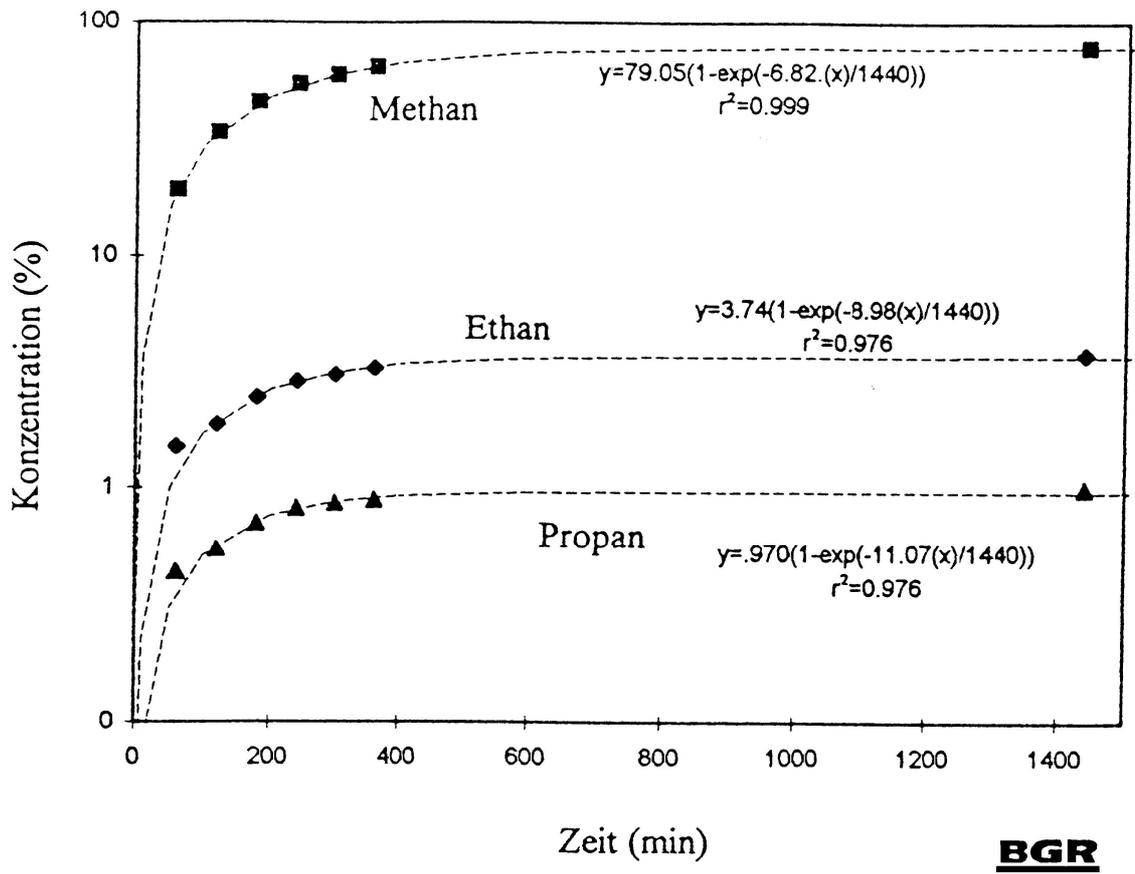


Abb. 6: Änderung der Gas- (oben) und Isotopenwerte (unten) von Methan, Ethan und Propan bei der Diffusion in den Schlauch (offene Symbole = Daten des Gases in der Flasche).

In der Abb. 6 sind die zeitlichen Änderungen der Methan-, Ethan- und Propan-Konzentrationen im Schlauch dargestellt, wobei sich im Außenraum der Flasche zu Beginn des Versuches ein Gemisch aus 7.7% Luft, 3 % CO<sub>2</sub>, 83.6 % CH<sub>4</sub>, 3.7% C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 0.9% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> und höheren Kohlenwasserstoffen befand.

Aus der Abb. 6 läßt sich ablesen, daß sowohl die Konzentrationen von Methan, Ethan und Propan im Schlauch ansteigen als auch die Isotopenwerte asymptotischen Endwerten zustreben, die im Rahmen der Meßgenauigkeit bereits nach etwa 1440 Minuten (= 1Tag) erreicht werden. Daraus wird abgeleitet, daß dann praktisch ein Gleichgewicht innerhalb und außerhalb des Schlauches erreicht ist. Die gerechneten Ausgleichsfunktionen durch die Konzentrationsverläufe von Methan, Ethan und Propan sind mit Korrelationskoeffizienten  $r^2 > 0.96$  sehr gut. Damit läßt sich das Diffusionsverhalten durch die Schlauchwandung rechnerisch modellieren.

Einige Bemerkungen sind zum Verständnis der Isotopenwerte erforderlich: Sie sind nach 1440 min isotopisch schwerer, d.h. positiver als die jeweiligen Werte zu Versuchsbeginn. Dieser zunächst unverständliche Befund ist erklärbar, da bei jeder Probenentnahme für die Bestimmung der Isotopenwerte aus dem Schlauch ein im Vergleich zu der gesamten Gasmenge in Flasche und Schlauch nicht vernachlässigbarer Betrag (1 ml) an Gas aus dem System entfernt wird. Diese insbesondere nach kurzen Zeitabschnitten (aus dem Schlauch) entnommenen Gase sind isotopisch leichter als die Gase in der Flasche, somit werden die im System Flasche -Schlauch verbleibenden Gase mit den schweren <sup>13</sup>C-Isotopen angereichert.

Bei einem weiteren Versuch sollte herausgefunden werden, ob auch bei niedrigen Kohlenwasserstoff-Konzentrationen in der Flasche ein Übertritt in den Schlauch beobachtet werden kann. Wegen der niedrigen Konzentrationen wurden nur die Komponenten Methan und Ethan registriert. Die anfängliche Konzentration des Methans (Ethans) in der Flasche betrug 0.11 % (0.005 %). In dem Schlauch steigen die Methan- und Ethankonzentrationen stetig an und haben nach 1410 Minuten 0.01 % und 0.005 % (Abb. 7) erreicht. Damit sind die Werte nach etwa einem Tag innerhalb und außerhalb des Schlauches praktisch nicht mehr unterscheidbar, was auch die modellierten Ausgleichskurven (mit guten Korrelationskoeffizienten) für die Daten der Proben aus dem Schlauch deutlich machen.

## **Diskussion**

Die bisherigen Versuche zeigen, daß Methan, Ethan und Propan durch den Schlauch in Richtung des Konzentrationsgefälles diffundieren.

Ihre Konzentrationen im Schlauch streben einem asymptotischen Grenzwert zu, der im Rahmen der Meßgenauigkeit den Konzentrationen in der äußeren Umgebung des Schlauches entspricht.

Befindet sich neben den Kohlenwasserstoffen im wesentlichen nur Luft in dem System, dann wird nach einer Versuchsdauer von einem Tag, unabhängig von der KW-Anfangskonzentration in der Flasche, Gleichgewicht zwischen Innen- und Außenraum des Schlauches erreicht.

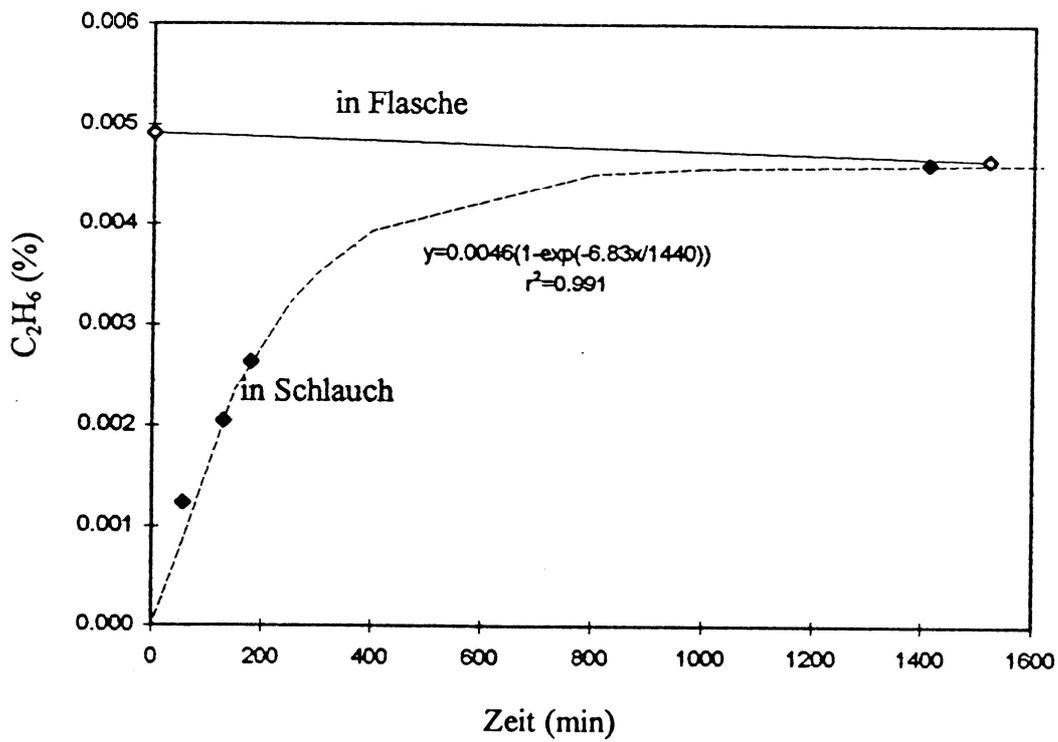
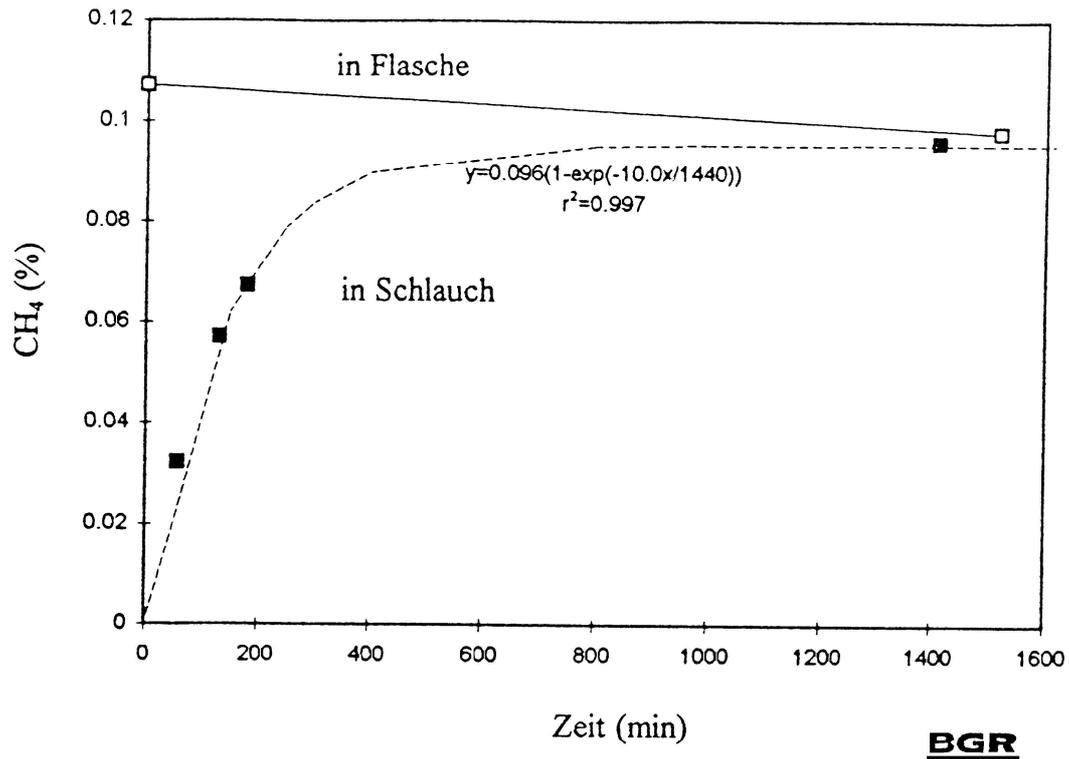


Abb. 7: Änderung der Methan- und Ethanwerte bei nur geringen Anfangs-Konzentrationen (CH<sub>4</sub> = 0.11%, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 0.005%) in der Flasche.

Die Kohlenstoff-Isotopenwerte von Methan, Ethan und Propan im Schlauch sind zu Beginn eines Versuches wesentlich negativer als die des Einsatzgases. Damit stimmen sie mit der Vorstellung eines diffusiven Transportmechanismus der Gase in den Schlauch überein. Die Kohlenstoff-Isotopenwerte nähern sich mit zunehmender Versuchsdauer denen der äußeren Umgebung des Schlauches. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist nach etwa einem Tag eine Übereinstimmung erfolgt.

Voraussetzung für dieses schnelle Erreichen der Gleichgewichtswerte im Schlauch ist, daß sich die Kohlenwasserstoff-Gase in Luft befinden. Der Versuch des Methan/Argon Gemisches hat zwar ergeben, daß die Kohlenwasserstoffe auch durch die Membran in den Innenraum des Schlauches gelangen, allerdings wird das Gleichgewicht wesentlich langsamer, erst nach mehreren Tagen erreicht.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß der in seinem Einsatz zeitlich angepaßte Membranschlauch die Funktion eines integrierenden Probenahmesystemes für Gase gut erfüllt. Die im Außenraum befindlichen Gase lassen sich durch die Analyse der im Schlauch angesammelten Gase charakterisieren. Damit ist ein längerfristiger, integrierender Einsatz des Membranschlauches in Böden, Sedimenten und Wässern, z. B. zur Langzeitüberwachung oder für Isotopenanwendungen möglich geworden.

### **Literaturverzeichnis**

Dumke I., Faber, E., Poggenburg, J, 1989: Determination of stable carbon and hydrogen isotopes of light hydrocarbons. *Analytical Chemistry*, 61,19, 2149-2154.

Faber E., 1987: Zur Isotopengeochemie gasförmiger Kohlenwasserstoffe. *Erdöl, Erdgas & Kohle* 103, 5, 210-218.

Faber E., Poggenburg J. und Hollerbach A., 1998: Gasdiffusion durch einen Membranschlauch. *BGR-Bericht*.

Hübner H. und Lilie R.H. 1997, LEOS-Leckageerkennung und -ortung. Vortrag: Frühjahrstagung 1997 des DGMK-Fachbereiches "Aufsuchung und Erkennung", Celle, 24 und 25. 4.1997.