Energie mit Zukunft. Umwelt und Verantwortung.



ABSCHLUSSBERICHT

Einfluss von Wasserstoffanteilen im Erdgas auf Bauteile der Gasinstallation

Auftraggeber (AG):	Gaswirtschaftlicher Beirat der DBI-GTI gGmbH Freiberg			
Auftragnehmer (AN):	DBI - Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg Halsbrücker Straße 34 D-09599 Freiberg			
Projektleitung:	DrIng. Matthias Werschy DBI - Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg Fachgebiet: Gasanwendung Halsbrücker Straße 34 D-09599 Freiberg			
Projektbearbeitung:	DiplIng. Philipp Pietsch Tel.: +49 3731 4195-352 Fax: +49 3731 4195-309 E-Mail: philipp.pietsch@dbi-gruppe.de			
Projektlaufzeit:	01.04.2017 bis 14.12.2017			
Berichtszeitraum:	01.04.2017 bis 14.12.2017			

Freiberg, 14.12.2017

Man

i ..

Unterschrift Philipp Pietsch

Unterschrift Dr. Matthias Werschy

Inhaltsverzeichnis

Ab	bildu	Ingsverzeichnis	
Ta	beller	nverzeichnis	
1.	Einle	eitung	1
2.	Prüfl	lingsübersicht und Prüfprogramm	2
	2.1	Prüflingsübersicht	2
	2.2	Prüfprogramm	2
3.	Prüfu	ungsergebnisse	6
	3.1	Dichtheitsprüfungen	6
	3.2	Alterungsversuche	7
	3.3	Permeationsversuche	10
4.	Unte Räur	ersuchung der Anreicherung von Wasserstoff um Leckagen von Rohren in I men	kleinen 14
5.	Zusa	ammenfassung	24

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Dichtheitsprüfung 5,5 bar(a) Prüfdruck
Abbildung 2: Permeationsprüfstand des DBI mit Messzellen4
Abbildung 3: Modellgeometrie nach Variante 1 (links) und Variante 2 (rechts). Blau: Gasleitung, grün: Tür, rot: Fenster
Abbildung 4: Isoflächen – Methangehalt (ppm) für Variante 1 (links), 2.1 (Mitte) und 2.2 (rechts); Luftwechsel 0,1/h, PE-Rohr, Gas: 0% H ₂ 17
Abbildung 5: Isoflächen – Brenngasgehalt (Methan+H ₂ , ppm) für Variante 1 (links), 2.1 (Mitte) und 2.2 (rechts); Luftwechsel 0,1/h, PE-Rohr, Gas: 10% H ₂ 18
Abbildung 6: Isoflächen – H ₂ -Gehalt (ppm) für Variante 1 (links), 2.1 (Mitte) und 2.2 (rechts); Luftwechsel 0,1/h, PE-Rohr, Gas: 100% H ₂ 19
Abbildung 7: Isoflächen – H ₂ -Gehalt (ppm) für Luftwechsel 0,1/h (links), 0,5/h (Mitte) und 1/h (rechts), PE-Rohr, Gas: 100% H ₂ , Variante 120
Abbildung 8: Isoflächen – H ₂ -Gehalt (ppm) für Variante 1 (links), 2.1 (Mitte) und 2.2 (rechts); Luftwechsel 0,1/h, Stahl-Rohr, Gas: 100% H ₂ 22
Abbildung 9: maximale berechnete Wasserstoffgehalte in der Raumluft, 100% H2 in Abhängigkeit der Luftwechselrate
Abbildung 10: maximale berechnete Methangehalte in der Raumluft, 0% H2 in Abhängigkeit der Luftwechselrate

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Prüflingsübersicht Permeationsversuche	5
Tabelle 2:	Versuchsergebnisse Dichtheitsprüfung (Prüfung 1) der Pressverbinder vor und nach der mechanischen Beanspruchung	3
Tabelle 3:	Versuchsergebnisse Dichtheitsprüfung (Prüfung 1) der Glattrohrverbinder (metallisch dichtend) vor und nach der mechanischen Beanspruchung	5
Tabelle 4:	Versuchsergebnisse Dichtheitsprüfung (Prüfung 1) der Glattrohrverbinder (weichdichtend) vor und nach der mechanischen Beanspruchung	7
Tabelle 5:	Dichtheitsprüfung an Pressverbindern nach 6-monatiger Alterung unter technisch reinem Wasserstoff	3
Tabelle 6:	Dichtheitsprüfung an weich dichtenden Glattrohrverbindern nach 6-monatiger Alterun unter technisch reinem Wasserstoff	g 3
Tabelle 7:	Dichtheitsprüfung an metallisch dichtenden Glattrohrverbindern nach 6-monatiger Alterung unter technisch reinem Wasserstoff	3
Tabelle 8:	Dichtheitsprüfungen an Dichtungswerkstoffen nach 6-monatiger Alterung unter	9
Tabelle 9:	Messung 0, Referenzmessung Methan10)
Tabelle 10	0: Messung 1a, Referenzmessung Wasserstoff10)
Tabelle 17	1: Messung 1b, Messung nach mechanischer Beanspruchung)
Tabelle 12	2: Messung 2a, Ergebnisse Permeationsversuche Prüfling 1	1
Tabelle 13	3: Messung 2a, Ergebnisse Permeationsversuche Prüfling 2	1
Tabelle 14	4: Messung 2a, Ergebnisse Permeationsversuche Prüfling 3	2
Tabelle 18	5: Messung 2a, Ergebnisse Permeationsmessung Prüfling 4	2
Tabelle 16	6: Messung 2b, Ergebnisse Permeation bei 50° C12	2

1. Einleitung

In Zeiten immer häufiger gestellter Einspeisbegehren für regenerativen Wasserstoff als Zusatzgas ins bestehende Erdgasnetz wird es für viele Hersteller von Gasleitungen immer wichtiger, ihre Produkte auch für kleine bis mittlere Mengen Wasserstoff tauglich zu machen. Speziell weich dichtende Rohrverbinder können gewissen Alterungserscheinungen durch Wasserstoff unterworfen sein. Da auch die DVGW-Arbeitsblätter G 260 und 262 Wasserstoff als Zusatzgas bis zu Volumenanteilen von 9,9 % zulassen, befasst sich der hier vorliegende Bericht mit der Wasserstofftauglichkeit von Rohrverbindern und Dichtungswerkstoffen. Im Projekt steht die passive Sicherheit, insbesondere die Dichtheit und Funktionsfähigkeit von Bauteilen, die in der häuslichen und gewerblichen Gasinstallation eingesetzt werden, in Abhängigkeit von verschiedenen Prüfgasen im Vordergrund. Insgesamt sollen die Untersuchungen auf Basis der TRGI für Drücke bis 5 bar und H₂-Anteile im Erdgas bis 100 Vol.-% erfolgen.

Hierfür wurden Prüflinge von verschiedenen Herstellern angefragt und diversen Untersuchungen und Alterungsversuchen unterworfen. Ziel der Untersuchungen waren ein besserer Überblick über die Eignung von Verbindungen, sowie eine Sensibilisierung auf ggf. kritische Werkstoffe und Werkstoffkombinationen.

Im Rahmen der Bearbeitung soll eine Empfehlung für ausgewählte und bedeutsame Bauteile der Gasinstallation bei Einspeisung eines erhöhten Wasserstoffanteils in das Erdgasnetz auf Basis der TRGI erarbeitet werden.

2. Prüflingsübersicht und Prüfprogramm

2.1 Prüflingsübersicht

Mehrere gemäß TRGI zulässigen Verbindungstechniken wurden auf ihre Eignung hinsichtlich der erhöhten Wasserstoffeinspeisung geprüft.

Folgende Verbindungstechniken und Dichtungswerkstoffe wurden mit einem Leckage-Prüfgas untersucht:

- Pressverbindungen gemäß DVGW G 5614 (DBI)
- Lösbare Glattrohrverbindungen gemäß DIN 3387-1 (DBI)
- Teflon-Dichtband
- Gewinde-Kleber
- Dichtungswerkstoffe FKM, FPM, HNBR

Über die Standardmessungen nach den vorangestellten Normen hinaus überprüfte das DBI ausgewählte Verbindungen am eigenen Permeationsversuchsstand, um die Permeation von Wasserstoff durch die Verbindungen nebst der Rohrleitung zu ermitteln. Im Rahmen der Versuche wurden zusätzlich zur Raumtemperatur Messungen bei erhöhter Temperatur durchgeführt um Veränderungen bei thermischer Belastung festzustellen.

Um Erkenntnisse zur Wasserstoffverträglichkeit und dem Permeationsverhalten von Pressund Glattrohrverbindern zu erhalten, wurden diverse Hersteller von Rohrverbindern kontaktiert, um für ein vielfältiges Prüfspektrum hinsichtlich der Verbindungsarten und Dichtungsmaterialien zu sorgen. Geprüft wurden 6 Pressverbinder mit HNBR als Dichtungswerkstoff, sowie 15 metallisch und weichdichtende (FKM, FPM) Glattrohrverbinder. Zusätzlich wurden 12 Schweißverbindungen, Teflonband und Gewindekleber auf ihre Wasserstoffverträglichkeit untersucht.

Prüflingsübersicht:

- 12 weich dichtende (FKM, FPM) Glattrohr-Verbinder (Edelstahl, C-Stahl, versch. Bauformen, DN 15)
- 3 metallisch dichtende Glatt-Rohr Verbinder (Messing, C-Stahl, Edelstahl, DN 15)
- 6 Pressverbinder (verschiedene Materialien und Nennweiten, weichtdichtend HNBR)
- Teflon-Dichtband
- Gewindekleber (mittelfest, DVGW-zertifiziert)

2.2 Prüfprogramm

Untersuchung 1: Dichtheitsprüfung angelehnt an DIN 3387-1

Angelehnt an die DIN 3387-1 wurden die Prüflinge unter 5,5 bar Druckluft im Wasserbad mittels Blasentest auf ihre Eingangsdichtheit untersucht (Abbildung 1). Nach abgeschlossener Dichtheitsprüfung wurde der gleiche Test mit technisch reinem Wasserstoff vorgenommen. Im Anschluss wurden die Prüflinge nach DVGW Arbeitsblatt G 5614 tordiert, um eine mechanische Belastung auf die Dichtungsflächen zu simulieren. Im Anschluss wurden sie einer zweiten Dichtheitsprüfung im Wasserbad unter 5,5 bar Wasserstoff unterzogen.



Abbildung 1: Dichtheitsprüfung 5,5 bar(a) Prüfdruck

Untersuchung 2: Alterungsversuche

Um Informationen über die Langzeitverträglichkeit der getesteten Verbindungen zu gewinnen, wurden zu den an die DIN 3387-1 angelehnten Dichtheitsprüfungen zusätzlich Alterungsversuche vorgenommen. Hierfür wurden die Prüflinge für 6 Monate mit technisch reinem Wasserstoff bei 5,5 bar beaufschlagt. Im Anschluss fanden wiederum Dichtheitsprüfungen unter Wasserstoff angelehnt an die DIN 3387-1 statt.

Untersuchung 3: Permeation

Zusätzlich zu den Dichtheitsprüfungen wurden vier ausgewählte Prüflinge (zwei Press- und zwei Glattrohr-Verbinder, alle weichdichtend) im Permeationsprüfstand (siehe Abbildung 2) des DBI untersucht. Hierfür wurden die Prüflinge einer Eingangsmessung mit Methan und anschließend mit Wasserstoff unterzogen. Hierfür wurden die Leckage- und Permeationsmengen für 24 Stunden in der Messzelle (Bilanzraum 5.654 cm³) bei einem Innendruck von 0,5 bar und Stickstoffatmosphäre und 5,5 bar Innendruck in den Verbindern mit einem Gas-Chromatograph (GC) untersucht. Dies ermöglicht eine Messgenauigkeit im ppm-Bereich. Anschließend fand analog zu Prüfung 1 die mechanische Belastung der Prüflinge statt. Um eine Langzeitverträglichkeit der Verbindungen auf Wasserstoff zu ermitteln, fand danach eine Alterung

für sechs Monate unter reiner Wasserstoffatmosphäre bei 5,5 bar statt. Nach der Alterung wurden die Leckage-Messungen unter Wasserstoff mit dem GC erneut untersucht und zusätzlich wieder eine Vergleichsmessung mit Methan gemacht. Diese Messungen wurden bei Raumtemperatur 20 °C sowie bei 50 °C gemacht, um ggf. auch ein verändertes Leckage- und Permeationsverhalten unter höheren Temperaturen zu beobachten. Im Folgenden sind das Permeationsprüfprogramm und die Konditionierungsbedingungen aufgeführt.



Abbildung 2: Permeationsprüfstand des DBI mit Messzellen

Prüfprogramm:

Phase 0:

- 1. Beaufschlagung der Prüflinge mit 5,5 bar Methan (Referenzmessung)
- 2. Leckagemessung (0) bei 20°C an den Verbindern

Phase 1:

- 3. Beaufschlagung der Prüflinge mit 5,5 bar Wasserstoff
- 4. Leckagemessung (1a) bei 20°C an den Verbindern
- 5. Mechanische Beanspruchung der Prüflinge (Torsion/ Montage-Demontage)
- 6. Leckagemessung (1b) bei 20°C an den Verbindern

Phase 2:

- 7. Konditionierung der Prüflinge mit Wasserstoff (Zeitraum 6 Monate)
- 8. Leckagemessung (2a) bei 20°C an den Verbindern

9. Leckagemessung (2b) bei 50 °C an den Verbindern

Randbedingungen für die Konditionierung:

Temperatur:	20	°C
-------------	----	----

- Prüfdruck: 5,5 bar
- Medium: Wasserstoff 5.0
- Dauer: 6 Monate

In Tabelle 1 ist eine Übersicht über die Prüflinge, ihren Dichtungswerkstoff und das Bilanzraumvolumen der Messzellen zu sehen.

Tabelle 1: Prüflingsübersicht Permeationsversuche

Pr-Nr.	Dichtmaterial	Nennweite	Bilanzraumvolumen
			Messzelle
1	FKM (Glattrohr)	DN 15	5.654 cm ³
2	HNBR (Pressverbinder)	DN 42	5.650 cm ³
3	FPM (Glattrohr)	DN 15	5.654 cm ³
4	HNBR (Pressverbinder)	DN 64	5.646 cm ³

3. Prüfungsergebnisse

3.1 Dichtheitsprüfungen

Im Folgenden sind die Versuchsergebnisse aus den Prüfungen aufgeführt. Alle Pressverbinder erwiesen sich, wie zu erwarten, vor und nach der Torsionsprüfung sowohl unter Druckluft als auch unter technisch reinem Wasserstoff als dicht. Die Prüfergebnisse sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2: Versuchsergebnisse Dichtheitsprüfung (Prüfung 1) der Pressverbinder vor und nach der mechanischen Beanspruchung

Pressver-	Material	DN	Prüfdruck	Dichtheit vor		Dichtheit nach	
binder			Belastung Be		Bela	istung	
		mm	bar	Druckluft	Druckluft Wasser-		Wasser-
					stoff		stoff
1	Kupfer	15	5,5	dicht	dicht	dicht	dicht
2	Edelstahl	22	5,5	dicht	dicht	dicht	dicht
3	Messing	35	5,5	dicht	dicht	dicht	dicht
4	Stahl	34	5,5	dicht	dicht	dicht	dicht
5	Edelstahl	42	5,5	dicht	dicht	-*	-*
6	Stahl	64	5,5	dicht	dicht	-*	-*

* Pressverbinder konnten auf Grund zu hoher notwendiger Kräfte nicht tordiert werden

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der Dichtheitsprüfung für die metallisch dichtenden Glattrohrverbinder zu finden. Diese erwiesen sich ebenfalls vor und nach der mechanischen Belastung als technisch dicht unter Druckluft und Wasserstoff.

Tabelle 3: Versuchsergebnisse Dichtheitsprüfung (Prüfung 1) der Glattrohrverbinder (metallisch dichtend) vor und nach der mechanischen Beanspruchung

Glattrohr	Material	DN	Prüfdruck	Dichtheit vor Dichtheit nach Belastu		ach Belastung	
				Belastung			
		mm	bar	Druckluft	Wasserstoff	Druckluft	Wasserstoff
1	Stahl	15	5,5	dicht	dicht	dicht	dicht
2	Edelstahl	15	5,5	dicht	dicht	dicht	dicht
3	Messing	15	5,5	dicht	dicht	dicht	dicht

Tabelle 4 fasst die Messergebnisse der Dichtheitsprüfung für weichdichtende Glattrohrverbinder zusammen. Auch diese erwiesen sich in allen Versuchen als technisch dicht.

Glattro	Material	DN	Prüfdruck	Dichtheit vor Belastung		Dichtheit nach	
hr						Bela	astung
		mm	bar	Druckluft	Wasserstoff	Druckluft	Wasserstoff
1	Stahl	15	5,5	dicht	dicht	dicht	dicht
2	Stahl	15	5,5	dicht	dicht	dicht	dicht
3	Edelstahl	15	5,5	dicht	dicht	dicht	dicht
4	Edelstahl	15	5,5	dicht	dicht	dicht	dicht
5	Stahl	15	5,5	dicht	dicht	dicht	dicht
6	Stahl	15	5,5	dicht	dicht	dicht	dicht
7	Edelstahl	15	5,5	dicht	dicht	dicht	dicht
8	Edelstahl	15	5,5	dicht	dicht	dicht	dicht
9	Stahl	15	5,5	dicht	dicht	dicht	dicht
10	Stahl	15	5,5	dicht	dicht	dicht	dicht
11	Edelstahl	15	5,5	dicht	dicht	dicht	dicht
12	Edelstahl	15	5,5	dicht	dicht	dicht	dicht

Tabelle 4: Versuchsergebnisse Dichtheitsprüfung (Prüfung 1) der Glattrohrverbinder (weichdichtend) vor und nach der mechanischen Beanspruchung

Zusammenfassend lässt sich aus den Dichtheitsprüfungen schließen, dass gebräuchliche Press- und Glattrohrverbinder, weich sowie metallisch dichtend, auch nach mechanischer Belastung unter Wasserstoff technisch dicht sind. Die Versuchsergebnisse für konditionierte Verbinder sind nachfolgend aufgeführt.

3.2 Alterungsversuche

Um einen Langzeiteinfluss von Wasserstoff auf die Dichtungen zu ermitteln, wurden die Prüflinge für 6 Monate mit Wasserstoff beaufschlagt und gealtert. Zusätzlich wurde der Einfluss von Wasserstoff auf gebräuchliche Dichtungswerkstoffe untersucht. Auf Grund der zu geringen Kapazitäten des Permeationsprüfstands wurde ein Großteil der Prüflinge im Alterungsversuch mit anschließender Dichtheitsprüfung, angelehnt an die DIN 3387-1, untersucht. Die Auflösung dieser Untersuchungsmethode ist geringer als die gaschromatografische Untersuchung des Permeationsprüfstands, da nur bei ausreichend großen Leckagen ein Blasentest möglich ist. Dementsprechend sind geringe Leckagen im ppm-Bereich durchaus möglich, konnten hier aber nicht ermittelt werden. Für die hochgenauen Untersuchungen sei auf Kapitel 3.3 verwiesen.

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse für die vier untersuchten Pressverbinder unterschiedlicher Nennweite mit HNBR-Dichtungen zu sehen. Im Blasentest erwiesen sich alle Verbinder auch nach der 6-monatigen Alterung als technisch dicht. Ergänzend wird hier darauf hingewiesen, dass auch im Permeationsversuch nur ein Verbinder nach der Alterung eine geringe Leckage entwickelte, welche innerhalb der von der TRGI erlaubten Toleranzen lag.

Pressverbinder	Material	DN	Prüfdruck	Dichtheit nach Alterung	
		mm	bar	Druckluft	Wasserstoff
1	Kupfer	15	5,5	dicht	dicht
2	Edelstahl	22	5,5	dicht	dicht
3	Messing	35	5,5	dicht	dicht
4	Stahl	34	5,5	dicht	dicht

Tabelle 5: Dichtheitsprüfung an Pressverbindern nach 6-monatiger Alterung unter technisch reinem Wasserstoff

Tabelle 6 fasst die Prüfungsergebnisse für die weich-dichtenden Glattrohrverbinder im Alterungsversuch zusammen. Die getesteten Verbinder sind alle mit FKM bzw. FPM Dichtungen ausgestattet und es konnten auch nach 6 Monaten unter technisch reinem Wasserstoff keine Undichtigkeiten nachgewiesen werden.

Tabelle 6: Dichtheitsprüfung an weich dichtenden Glattrohrverbindern nach 6-monatiger Alterung unter technisch reinem Wasserstoff

Glattrohr	Material	DN	Prüfdruck	Dichtheit nach Alterung	
		mm	bar	Druckluft	Wasserstoff
1	Stahl	15	5,5	_*	_*
2	Stahl	15	5,5	dicht	dicht
3	Edelstahl	15	5,5	-*	-*
4	Edelstahl	15	5,5	dicht	dicht
5	Stahl	15	5,5	dicht	dicht
6	Stahl	15	5,5	dicht	dicht
7	Edelstahl	15	5,5	dicht	dicht
8	Edelstahl	15	5,5	dicht	dicht
9	Stahl	15	5,5	dicht	dicht
10	Stahl	15	5,5	dicht	dicht
11	Edelstahl	15	5,5	dicht	dicht
12	Edelstahl	15	5,5	dicht	dicht

* Untersuchung und Alterung erfolgten im Permeationsprüfstand

Tabelle 7 fasst die Ergebnisse für metallisch dichtende Glattrohrverbinder zusammen. Auch diese blieben nach den 6-monatigen Alterungsversuchen dicht.

Tabelle 7: Dichtheitsprüfung an metallisch dichtenden Glattrohrverbindern nach 6-monatiger Al-
terung unter technisch reinem Wasserstoff

Glattrohr	Material	DN	Prüfdruck	Dichtheit nach Alterung	
		mm	bar	Druckluft	Wasserstoff
1	Messing	15	5,5	dicht	dicht
2	Stahl	15	5,5	dicht	dicht
3	Edelstahl	15	5,5	dicht	dicht

Auf alle Prüflinge wurden mit verschiedenen Dichtungswerkstoffen Endkappen aufgesetzt. 12 Kappen wurden hierfür mit Teflonband eingesetzt und 7 mit mittelfestem Gewindekleber, beide von namenhaften Herstellern zur Verfügung gestellt. Nach Ablauf der 6-monatigen Alterungsversuche waren alle so eingesetzten Endkappen immer noch dicht. Die Ergebnisse dieser Prüfungen sind in Tabelle 8 zu sehen.

Prüflings-	Material	Prüfdruck	Dichtheit nach Alterung	
nummer		har	Druckluft	Wasserstoff
	Τ			
1	I efion	5,5	dicht	dicht
2	Teflon	5,5	dicht	dicht
3	Teflon	5,5	dicht	dicht
4	Teflon	5,5	dicht	dicht
5	Teflon	5,5	dicht	dicht
6	Teflon	5,5	dicht	dicht
7	Teflon	5,5	dicht	dicht
8	Teflon	5,5	dicht	dicht
9	Teflon	5,5	dicht	dicht
10	Teflon	5,5	dicht	dicht
11	Teflon	5,5	dicht	dicht
12	Teflon	5,5	dicht	dicht
13	Mittelfeste	5,5	dicht	dicht
	Gewindedichtung			
14	Mittelfeste	5,5	dicht	dicht
	Gewindedichtung			
15	Mittelfeste	5,5	dicht	dicht
	Gewindedichtung			
16	Mittelfeste	5,5	dicht	dicht
	Gewindedichtung			
17	Mittelfeste	5,5	dicht	dicht
	Gewindedichtung			
18	Mittelfeste	5,5	dicht	dicht
	Gewindedichtung			
19	Mittelfeste	5,5	dicht	dicht
	Gewindedichtung			

Tabelle 8: Dichtheitsprüfungen an Dichtungswerkstoffen nach 6-monatiger Alterung unter Wasserstoff

3.3 Permeationsversuche

Vor der 6-monatigen Konditionierung der Verbindungen durch Wasserstoff wurden alle zu konditionierenden Verbinder auf Eingangsdichtheit unter Methan und Wasserstoff untersucht. Die Ergebnisse dieser Referenzmessungen sind in Tabelle 9 (Methan) und Tabelle 10 (Wasserstoff) zu sehen. Alle Verbindungen erwiesen sich hierbei als dicht.

Pr-	Medium	Prüfzeit	Druck	Druck	Temperatur	Analyse
Nr.		[h]	Messzelle	Prüfling		[Vol%]
1	CH_4	25	0,5 bar	5,6 bar	18,3 °C	0,000
2	CH ₄	25	0,5 bar	5,6 bar	18,3 °C	0,000
3	CH ₄	24	0,5 bar	5,5 bar	20,0 °C	< 0,001*
4	CH ₄	24	0,5 bar	5,5 bar	20,0 °C	< 0,001*

Tabelle 9: Messung 0, Referenzmessung Methan

* < 0,001 – Das Ergebnis der GC-Analyse liegt unterhalb der Bestimmungsgrenze von 10 ppm

Pr-Nr.	Medium	Prüfzeit	Druck	Druck	Temperatur	Analyse
		[h]	Messzelle	Prüfling		[Vol%]
1	H ₂	24,5	0,5 bar	5,6 bar	19,8 °C	0,000
2	H ₂	24,5	0,45 bar	5,6 bar	19,8 °C	< 0,001*
3	H ₂	23,5	0,5 bar	5,7 bar	20,8 °C	< 0,001*
4	H ₂	23,5	0,5 bar	5,7 bar	20,8 °C	< 0,001*

Tabelle 10: Messung 1a, Referenzmessung Wasserstoff

* < 0,001 – Das Ergebnis der GC-Analyse liegt unterhalb der Bestimmungsgrenze von 10 ppm

Im Anschluss wurden die Prüflinge mechanisch beansprucht (Pressverbinder – Torsion, Glattrohrverbinder – 10 malige Montage/Demontage) und einer weiteren Messung mit technischem Wasserstoff unterzogen. Deren Ergebnisse sind in Tabelle 11 zu sehen. Auch hier erwiesen sich die Prüflinge als technisch dicht.

Tabelle 11: Messung 1b, Messung nach mechanischer Beanspruchung

Pr- Nr.	Medium	Prüfzeit [h]	Druck Messzelle [bar]	Druck Prüfling [bar]	Temperatur [°C]	Analyse [Vol%]
1	H ₂	24	0,5	5,6	20,1	< 0,001*

2	H ₂	24	0,5	5,6	20,1	< 0,001*
3	H ₂	24,5	0,5	5,6	20,4	< 0,001*
4	H ₂	24,5	0,5	5,6	20,4	0,001

* < 0,001 – Das Ergebnis der GC-Analyse liegt unterhalb der Bestimmungsgrenze von 10 ppm

Im Anschluss an diese Referenzmessung wurden die Prüflinge mit 5,5 bar technischem Wasserstoff beaufschlagt und für sechs Monate im Prüfstand konditioniert um die Dichtungswerkstoffe zu altern. Im Anschluss an diese Konditionierung wurden erneut GC-Messungen durchgeführt um neue Leckagewerte zu bestimmen. Im Folgenden sind die Messwerte der GC-Messungen nach der Konditionierung aufgeführt. In Tabelle 12: Messung 2a, Ergebnisse Permeationsversuche Prüfling 1Tabelle 12 sind die Messergebnisse für den Prüfling 1 (DN 15, Glattrohr) aufgeführt. Dieser erwies sich in der GC-Messung als dicht. Wasserstoff konnte in der Messzelle nicht nachgewiesen werden.

Laufzeit	Temperatur	Druck	Druck	Messwert H ₂	Leckage Volumen	Leckrate
[h]	[°C]	Messzelle	Prüfrohr	[Vol%]	H ₂	[cm³/h]
		[bar]	[bar]		[cm³]	
0	20,0	0,500	5,5	0,000	0,000	
29	19,8	0,500	5,6	0,000	0,000	0,000
100	18,3	0,500	5,7	0,000	0,000	

Tabelle 12: Messung 2a, Ergebnisse Permeationsversuche Prüfling 1

Die Messergebnisse von Prüfling 2 (Pressverbinder) sind in Tabelle 13 zu sehen. Über eine Versuchslaufzeit von 100 h konnte in der Messzelle ein Leckagevolumen von 0,226 cm³ festgestellt werden. Dies ergibt eine Leckagerate von 0,002 cm³/h.

Tabelle 13: Messung 2	Fraehnisse	Permeationsversuche	Prüfling 2
Tabelle 15. Messully Za	i, Ergebilisse	renneauonsversuche	Fruining Z

Laufzeit	Temperatur	Druck	Druck	Messwert H ₂	Leckage Volume	Leckrate
[h]	[°C]	Messzelle	Prüfrohr,	[Vol%]	H ₂	[cm³/h]
		[bar]	abs		[cm ³]	
			[bar]			
0	20,0	0,500	5,5	0,000	0,000	
29	19,8	0,500	5,6	0,000	0,000	0,002
100	18,3	0,500	5,7	0,004	0,226	

Ebenso wie Prüfling 1 erwies sich Prüfling 3 (Glattrohr) im Permeationsversuch als dicht. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 14 zu sehen.

Laufzeit	Temperatur	Druck	Druck	Messwert H ₂	Leckage Volume	Leckrate
[h]	[°C]	Messzelle	Prüfrohr,	[Vol%]	H ₂	[cm³/h]
		[bar]	abs		[cm ³]	
			[bar]			
0	20,0	0,500	5,5	0,000	0,000	
68	19,5	0,500	5,5	0,000	0,000	0.000
						0,000
120	19,8	0,500	5,6	0,000	0,000	

Prüfling 4 (Pressverbinder) zeigte im Versuch die größte Leckagerate aller Verbindungen. Im Prüfzeitraum von 120 h traten 2,573 cm³ Wasserstoff aus dem Verbinder aus. Die bedeutet eine Leckagerate von 0,021 cm³/h.

Laufzeit	Temperatur	Druck	Druck	Messwert H ₂	Leckage Volume	Leckrate
[h]	[°C]	Messzell	Prüfrohr,	[Vol%]	H ₂	[cm³/h]
		е	abs		[cm³]	
		[bar]	[bar]			
0	20,0	0,500	5,5	0,000	0,000	
68	19,5	0,480	5,5	0,018	0,990	0,021
120	19,8	0,480	5,6	0,046	2,573	

Auch bei erhöhten Temperaturen konnten, wie in Tabelle 16: Messung 2b, Ergebnisse Permeation bei 50° zu sehen bei den Prüflingen 1 bis 3 keine Leckagen festgestellt werden. Einzig der Prüfling 4 zeigte im Vergleich zur Messung 2a eine deutlich höhere Leckage (Faktor 100). Trotzdem ist diese Leckagemenge weiterhin als unkritisch zu betrachten.

Tabelle 16: Messung 2b, Ergebnisse Permeation bei 50° C

Prüflings	Laufzeit	Tempe-	Druck	Druck	Messwert	Leckage	Leckrate
-nummer	[h]	ratur	Messzelle	Prüfrohr,	H ₂	Volume H ₂	[cm³/h]
		[°C]	[bar]	abs	[Vol%]	[cm ³]	
				[bar]			

1	25	50	0,500	5,8	0,000	0,000	0,000
2	26	50	0,500	5,8	0,000	0,000	0,000
3	25	50	0,500	5,8	0,000	0,000	0,000
4	26	50	0,500	5,8	0,930	51,188	1,97

Abschließend lässt sich aus den Konditionierungsversuchen feststellen, dass die beiden Glattrohrverbinder auch nach 6-monatiger Konditionierung unter reinem Wasserstoff dicht sind. Die Pressverbinder haben an ihren Dichtungen geringe Leckagen entwickelt, welche trotz 6-monatiger Konditionierung technisch noch nicht kritisch sind. Dies deckt sich mit den in Kapitel 4 durchgeführten Simulationen, welche selbst bei ungünstigen Raum- und Strömungsverhältnissen im Raum nur sehr geringe Konzentrationen von brennbaren Gasen deutlich unterhalb der unteren Explosionsgrenzen zeigen konnten. Auch die standardisierten Dichtheitsversuche aus den Normen konnten kein kritisches Verhalten von Verbindern nachweisen. Dementsprechend kann man zusammenfassend sagen, dass alle geprüften Verbinder für die Nutzung mit Wasserstoffanteilen im Erdgas geeignet sind.

4. Untersuchung der Anreicherung von Wasserstoff um Leckagen von Rohren in kleinen Räumen

Aus Erfahrungen und entsprechend den Ergebnissen der Permeationsmessungen ist bekannt, dass Wasserstoff in höherem Maße als übliche Erdgaskomponenten durch Rohrleitungen permeieren kann. Insbesondere in Innenräumen mit geringem Luftwechsel können daraus prinzipiell Risiken resultieren, die durch mathematische Simulationen bewertet wurden. Ziel war es, unter verschiedenen Randbedingungen rechnerisch zu ermitteln, wie sich der Wasserstoff im Raum ausbreitet und welche Konzentrationen zu erwarten sind. Zum Vergleich wurden entsprechende Berechnungen auch bzgl. der Permeation und Anreicherung von Methan durchgeführt.

Als Grundlage der Simulationen wurden die nachfolgenden Annahmen festgelegt.

- Geometrie
 - Raumabmessungen: (BxTxH): 1 x 1 x 2,3 m³
 - o Fenster und Türen
 - Variante 1: 1 Tür (0,6 x 1,9 m²), keine Fenster
 - Variante 2: 1 Tür (0,6 x 1,9 m²), 1 Fenster (0,5 x 1 m²)
 - o Gasleitung
 - Variante a: vertikale PE-Leitung ohne Verbinder (Durchleitung)
 - Rohrabmessungen: Durchmesser 48x3,7 mm; Länge 2,3 m
 - Variante b: vertikale Metallleitung mit Verbinder
 - Rohrabmessungen: Durchmesser 48 mm; Länge 2,3 m
- Wasserstoffgehalt im Erdgas: 0%, 10%, 100%
- Gasdruck: 25 mbar
- Temperatur: 20°C
- Luftwechselrate: 0,1/h bis 1/h

Die Geometrievarianten 1 und 2 sind in nachfolgender Abbildung dargestellt.

Für diese Geometrien ergeben sich insgesamt drei mögliche Szenarien für die Belüftung:

- Variante 1: Lufteintritt durch unteren Türspalt, Luftaustritt an Türoberkante
- Variante 2.1: Lufteintritt am Fensterrahmen, Luftaustritt durch unteren Türspalt
- Variante 2.2: Lufteintritt durch unteren Türspalt, Luftaustritt an Fensterrahmen

Für die Kombinationsmöglichkeiten, die sich in Verbindung mit den zwei möglichen Gasleitungstypen und den drei definierten Wasserstoffgehalten im Erdgas ergeben, wurde jeweils eine Variation der Luftwechselrate im Bereich von 0,1/h bis 0,5/h bzw. 1/h durchgeführt. Die Ergebnisse werden nachfolgend dargestellt.



Abbildung 3: Modellgeometrie nach Variante 1 (links) und Variante 2 (rechts). Blau: Gasleitung, grün: Tür, rot: Fenster

PE-Rohrleitungen

Bei Verwendung von PE-Rohr ist bei Wasserstoffzumischung, aber auch bei konventionellem Erdgas (0% H₂) davon auszugehen, dass geringe Mengen des Brenngases durch die Rohrwand permeieren. Dieses Verhalten spiegelt sich in den nachfolgenden Permeationskoeffizienten wieder, welche in Voruntersuchungen ermittelt und als Grundlage für die Berechnung verwendet wurden.

-	Permeationskoeffizient Methan:	0,021
	cm³/(m*bar*d)	
-	Permeationskoeffizient Wasserstoff:	0,108 cm ³ /(m*bar*d)

Entsprechend des geringen Permeationskoeffizienten von Methan treten im Fall "Erdgas" nur geringe Methangehalte in der Raumluft auf, die mit <1,5ppm unbedenklich sind. Wie in Abbildung 4 anhand der Isoflächen ersichtlich ist, beeinflusst die gewählte Lüftungsvariante die Konzentrationsverteilung innerhalb des Raumes, wobei die jeweiligen Maximalwerte in einer vergleichbaren Größenordnung liegen. Da Wasserstoff signifikant höhere Permeationskoeffizienten aufweist als Methan, sind im Fall 100% Wasserstoff höhere Brenngasgehalte in der Raumluft zu erwarten. Diese zeigen sich auch im Ergebnis der mathematischen Berechnungen (Abbildung 6), wobei aufgrund des höheren Diffusionskoeffizienten zusätzlich eine bessere Verteilung innerhalb des Raumes eintritt. Geringe Wasserstoffmengen treten unabhängig von der Belüftungsvariante bereits in unmittelbarer Umgebung des Zulufteintritts auf. Insgesamt sind die berechneten Gehalte mit <3,6 ppm aber selbst bei geringem Luftwechsel (0,1/h) ebenfalls als unkritisch anzusehen. Bei einem Wasserstoffgehalt von 10% im Erdgas liegen die ermittelten Brenngasgehalte zwischen den Werten von 0% und 100% Wasserstoff und sind dementsprechend ebenfalls als nicht kritisch anzusehen (vgl. Abbildung 5).

Die Berechnungen zeigen weiterhin, dass die Luftwechselrate einen signifikanten Einfluss sowohl auf die maximalen Gehalte als auch auf die Konzentrationsverteilung aufweist (vgl. Abbildung 7). Erwartungsgemäß sinkt am Beispiel eines Brenngases mit 100% H₂ mit zunehmender Durchlüftung der Wasserstoffgehalt in der Raumluft ab. Zusätzlich werden die Bereiche mit signifikanter H₂-Belastung kompakter. Für Geometrievariante 1 und einen Luftwechsel von 1/h treten Wasserstoffgehalte >0,5ppm lediglich in kleinen Bereichen in unmittelbarer Umgebung zur Gasleitung auf, während dieser Gehalt bei einem Luftwechsel von 0,1/h fast im gesamten Raum überschritten wird.



Abbildung 4: Isoflächen – Methangehalt (ppm) für Variante 1 (links), 2.1 (Mitte) und 2.2 (rechts); Luftwechsel 0,1/h, PE-Rohr, Gas: 0% H₂



Abbildung 5: Isoflächen – Brenngasgehalt (Methan+H₂, ppm) für Variante 1 (links), 2.1 (Mitte) und 2.2 (rechts); Luftwechsel 0,1/h, PE-Rohr, Gas: 10% H₂



Abbildung 6: Isoflächen – H₂-Gehalt (ppm) für Variante 1 (links), 2.1 (Mitte) und 2.2 (rechts); Luftwechsel 0,1/h, PE-Rohr, Gas: 100% H₂



Abbildung 7: Isoflächen – H2-Gehalt (ppm) für Luftwechsel 0,1/h (links), 0,5/h (Mitte) und 1/h (rechts), PE-Rohr, Gas: 100% H2, Variante 1

Stahlleitung

Für den Modellfall "Stahlleitung" wurde angenommen, dass wie bei der PE-Leitung eine senkrechte Rohrleitung durch den Raum verläuft, die mittig einen Pressverbinder aufweist, an dem ein geringer Austritt von Brenngasen erfolgt. Entsprechend der durchgeführten Untersuchungen ist davon auszugehen, dass die Verbindung bei Verwendung von Erdgas dicht ist. Bei 100% Wasserstoff wurden bei einzelnen Verbindern Leckagen festgestellt, von denen die größte (0,021 ml/h) herangezogen wurde, um den ungünstigsten Fall zu berechnen. Eine Korrektur von Untersuchungsdruck (6,5 bar) auf den angenommen Leitungsdruck (1,025 bar) wurde im Modell nicht vorgenommen, da anhand der Messdaten keine Abhängigkeit zwischen Leitungsdruck und Leckagerate ermittelt werden kann. Die berechneten Wasserstoffgehalte in der Raumluft sind somit signifikant höher, als sie real zu erwarten sind. Trotzdem zeigen die Modelle mit maximal 0,7 ppm sehr geringe Wasserstoffgehalte (vgl.Abbildung 9), die deutlich unter denen der Modelle mit PE-Rohr liegen.

Aufgrund der geringen Gehalte wurden die Berechnungen nur bis zu einem Luftwechsel von 0,5 durchgeführt. Auf die Berechnung für die Modellfälle "0% Wasserstoff" und "10% Wasserstoff" wurde verzichtet, da, wie zuvor genannt, für Methan keine Leckage festgestellt wurde und die Abhängigkeit der Wasserstoffleckage vom Partialdruck nicht bekannt ist. Die erwarteten Brenngasgehalte in der Raumluft liegen in beiden Fällen signifikant unterhalb derer im betrachteten Fall "100% Wasserstoff".

Für die Fälle "0% Wasserstoff" und "100% Wasserstoff" sind die maximalen berechneten Brenngasgehalte in der Raumluft zusammenfassend für alle berechneten Varianten in Abbildung 9 bzw. Abbildung 10 in Abhängigkeit von der Luftwechselrate dargestellt.



Abbildung 8: Isoflächen – H₂-Gehalt (ppm) für Variante 1 (links), 2.1 (Mitte) und 2.2 (rechts); Luftwechsel 0,1/h, Stahl-Rohr, Gas: 100% H₂



Abbildung 9: maximale berechnete Wasserstoffgehalte in der Raumluft, 100% H2 in Abhängigkeit der Luftwechselrate



Abbildung 10: maximale berechnete Methangehalte in der Raumluft, 0% H2 in Abhängigkeit der Luftwechselrate

5. Zusammenfassung

Ziel der hier getätigten Untersuchungen war es, eine gute Übersicht über die Wasserstoffeignung gebräuchlicher Gasleitungen und Dichtungswerkstoffe zu bekommen. Die von verschiedenen Herstellern bereit gestellten Prüflinge wurden hierfür diversen Prüfverfahren unter Wasserstoff unterzogen. Alle Glattrohrverbinder, metallisch wie weichdichtend (FKM/ FPM), bestanden die Versuche ohne Leckagen. Von 6 getesteten Pressverbindern (HNBR-Dichtungen) konnte nur bei einem eine Leckage nach der 6-monatigen Alterung festgestellt werden. Diese lag allerdings in einem unkritischen Bereich (2 cm³/h), sodass auch dieser Prüfling nach TRGI als technisch dicht gilt. Trotzdem zeigte sich hier eine Alterung durch Wasserstoff auf den Dichtungswerkstoff. Weitere Alterungsversuche sollten dementsprechend angesetzt werden, um auch längerfristige Auswirkungen zu untersuchen. Die verwendeten Dichtungswerkstoffe Teflonband und Gewindekleber erwiesen sich im Alterungsversuch als haltbar und dicht.

Die aus den ermittelten Leckagen resultierenden Konzentrationen von Wasserstoff für kleine Räume wurden zusätzlich simulativ betrachtet. Auch aus diesen Simulationen lässt sich resultierend festhalten, dass keinerlei Gefährdung durch die geringen Leckagen entsteht, da selbst im Extremfall nur Bruchteile der unteren Explosionsgrenze für metallische Verbinder erreicht werden. Zusätzliche Simulationen mit PE-Rohren und in Vorversuchen ermittelten Leckagen zeigen außerdem, dass auch mit zugelassenen PE-Verbindungen (PEX) keine Gefährdungen in kleinen Räumen entstehen, die Wasserstoffkonzentrationen jedoch deutlich höher sind.

Im Zweifelsfall wird deswegen empfohlen, für Wasserstoff und Wasserstoff-Erdgasmischungen zu metallischen Verbindern zu greifen. Bei Dichtungswerkstoffen kann nach momentanem Stand keine Einschränkung gegeben werden, da hier längere Untersuchungszeiträume als 6-Monate erforderlich sind.