

14. KOLLOQUIUM
ZUR CHEMISCHEN UND
PHYSIKALISCHEN
SICHERHEITSTECHNIK

AM 14. UND 15. JUNI 2016

Impressum

Tagungsband:

**14. Kolloquium zur chemischen und physikalischen
Sicherheitstechnik
14. und 15. Juni 2016**

2016

Herausgeber:

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Unter den Eichen 87
12205 Berlin
T: 030 - 81 04 - 0
www.bam.de

Copyright © 2016 by
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

ISSN 0938-5533
ISBN 978-3-9817853-5-7

Sicherheitstechnische Eigenschaften von Gemischen aus Wasserstoff und Erdgas

Volkmar Schröder¹, Enis Askar¹, Temir Tashqin²

¹Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin

²Technische Universität Berlin, Institut für Chemie, Berlin

Bei der Power-to-Gas-Technologie wird überschüssiger Strom aus erneuerbaren Energien durch Elektrolyse von Wasser in Wasserstoff umgewandelt. Dieser Wasserstoff kann als „chemischer Energiespeicher“ dienen und rückverstromt werden oder aber in das Erdgasnetz eingespeist werden. Die BAM hat die Auswirkungen von Wasserstoffzusätzen zum Erdgas im Hinblick auf den Explosionsschutz untersucht und sicherheitstechnische Kenngrößen für Erdgas-Wasserstoff-Gemische bestimmt.

Von besonderem Interesse waren dabei die Explosionsgrenzen, die Sauerstoffkonzentration, die maximalen Explosionsdrücke, die K_G -Werte und die Normspaltweiten. Für die Messungen sind zwei Modellgase eingesetzt worden, reines Methan und ein Modell-Erdgas mit Anteilen höherer Kohlenwasserstoffe. Sie repräsentieren die Bandbreite der in Deutschland eingesetzten Erdgase.

Die Untersuchungen ergaben, dass bei einem Zusatz von bis zu 10 Mol-% Wasserstoff keine der untersuchten Kenngrößen signifikant beeinflusst wird. Die Gemische haben nur geringfügig erweiterte Explosionsbereiche und bleiben, wie die reinen Erdgase, in der Explosionsgruppe IIA. Auch die maximalen Explosionsdrücke und die zeitlichen Druckanstiege bei den Gasexplosionen werden nur wenig beeinflusst.

1 Einleitung

Power-to-Gas (P2G) ist ein Verfahren zur Speicherung von Energie aus erneuerbaren Quellen. Dabei wird über die Elektrolyse von Wasser mit Hilfe von elektrischem Strom Wasserstoff erzeugt, der als „chemisches Speichermedium“ dient. Der Wasserstoff kann dann direkt wieder verstromt oder aber in das vorhandene Erdgasnetz eingespeist werden. Eine weitere Möglichkeit ist die chemische „Methanisierung“ des Wasserstoffs und die Einspeisung von Methan ins Netz.

P2G mit Einspeisung von Wasserstoff in das Gasverteilnetz hat inzwischen einen akzeptablen Wirkungsgrad und eine sehr hohe Speicherkapazität im TWh-Bereich. Die Technologie ist in Deutschland auch im industriellen Maßstab realisierbar. Bei konsequenter Anwendung der Technologie sollen in der Zukunft bis zu 10 % Wasserstoff dem Erdgas beigemischt werden. Daraus resultiert allerdings auch eine Reihe von technischen Problemen. Zu nennen sind hier u. a. die erforderliche Kompatibilität von Komponenten des Gasnetzes mit Wasserstoff, die Eignung unterirdischer Speicher, die Verteilung des Wasserstoffs im Netz sowie der Explosionsschutz. Zudem müssen die speziellen Anforderungen der Endverbraucher beachtet werden. Trotzdem haben viele Energieunternehmen inzwischen Pilotanlagen im Technikumsmaßstab zur P2G-Technologie in Betrieb genommen. BMU und BMWi fördern die Technologien im Rah-

men des Energieforschungsprogramms. Die BAM hat sich in den letzten Jahren in Zusammenarbeit mit dem DBI-GUT und der BG ETEM mit den Auswirkungen von Wasserstoffzusätzen zum Erdgas auf den Explosionsschutz befasst. Dafür sind sicherheitstechnische Eigenschaften von Wasserstoff-Erdgas-Gemischen gemessen und entsprechende Abweichungen vom Erdgas sicherheitstechnisch bewertet worden.

Für die systematische Bewertung von Explosionsgefahren unterscheidet man Kenngrößen des primären, sekundären und konstruktiven Explosionsschutzes. Im primären Explosionsschutz sind bei Gasen vor allem die Explosionsgrenzen bzw. die Explosionsbereiche und die Sauerstoffgrenzkonzentration (LOC) von Bedeutung. Bei Kenntnis dieser Kenngrößen können explosionsfähige Gas-Luft-Gemische vermieden werden. Sie sind Grundlage der Überwachung durch Gaswarngeräte oder Sauerstoffanalyse. Weitere wichtige Kenngrößen zur Zündquellenvermeidung und für konstruktive Schutzmaßnahmen sind die Zündtemperaturen (AIT), die Mindestzündenergien (MIE), die Normspaltweiten (MESG) sowie Explosionsdrücke (p_{max}) und zeitliche Druckanstiege $[(dp/dt)_{ex}, K_G]$ bei Gasexplosionen.

2 Experimentelles

2.1 Angewendete Bestimmungsmethoden

Viele Bestimmungsverfahren für die sicherheitstechnischen Kenngrößen sind in Europa genormt. Die im Beitrag präsentierten Kenngrößen wurden nach den nachfolgend genannten Normen bestimmt:

Tab. 1: Verwendete Bestimmungsmethoden für Kenngrößen

Kenngröße	Bestimmungsmethode
Explosionsgrenzen, Explosionsbereiche	DIN EN 1839 (Methode „T“) [1]
Sauerstoffgrenzkonzentration (LOC)	DIN EN 14756 [2]
P_{max} , $(dp/dt)_{max}$, K_G -Werte	DIN EN 15967 [3]
MESG	IEC 60079-20-1 [4]

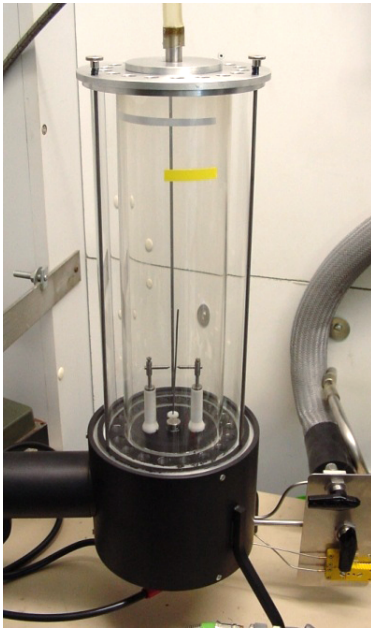
2.2 Eingesetzte Apparaturen für die Bestimmung von Explosionskenngrößen

Für die Bestimmung der Explosionsgrenzen und Explosionsbereiche sowie der Sauerstoffgrenzkonzentrationen ist die in der BAM aufgebaute Rohrapparatur nach DIN EN 1839-T mit senkrecht stehendem Glasrohr eingesetzt worden. Die Gase für die Zündversuche wurden nach ihren Partialdrücken bei einem Fülldruck von 200 kPa in einem explosionsdruckfesten Autoklav mit Rührer hergestellt. Zur Druckmessung fand ein zuvor kalibrierter piezoresistiver Aufnehmer der Fa. Keller (Messbereich: 2,0 bar, Auflösung: 10^{-4} des Messbereichs) Verwendung.

Für die Ermittlung der Explosionsdrücke und der zeitlichen Druckanstiege ist ein kugelförmiger druckfester Autoklav aus Edelstahl mit einem inneren Volumen von

14 dm³ eingesetzt worden. Gezündet wurde mit einem sogenannten „explodierenden Draht“ in der Mitte des Autoklavs mit Zündenergien zwischen 10 J und 20 J. Zur Erfassung des zeitlichen Druckverlaufs nach der Zündung ist ein weiterer Aufnehmer der Fa. Keller mit einem Messbereich von 20 bar und einer Grenzfrequenz von 30 kHz eingesetzt worden. Die Signale wurden mittels eines Datenerfassungssystems (Fa. Jet Messtechnik, 16 bit, 500 KHz) erfasst und gespeichert.

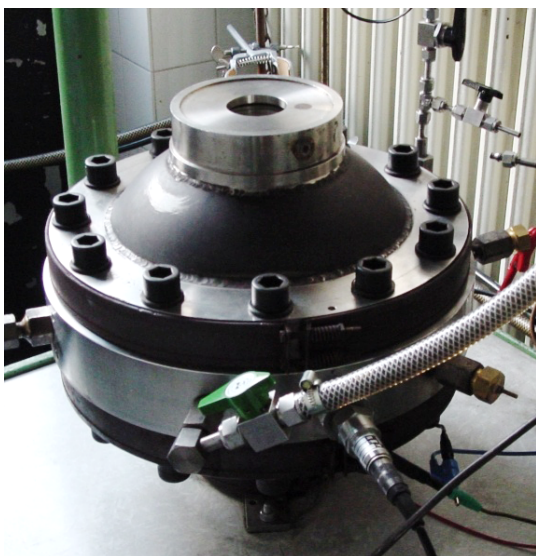
Die Messungen sind nach den in den Normen angegebenen Vorschriften durchgeführt worden. Die Sauerstoffgrenzkonzentration wurde aus den gemessenen Explosionsbereichen direkt abgelesen.



DIN EN 1839 (T), Rohrmethode

- offenes Gefäß, senkrechtes Glasrohr ($\varnothing = 80 \text{ mm}$, $L = 300 \text{ mm}$)
- Gemischherstellung nach Partialdruck im Mischgefäß bei $p_e = 200 \text{ kPa}$ und Spülen des Glasrohres
- Zünder: Hochspannungsinduktionsfunken
- Kriterium: Flammenablösung und Ausbreitung um 100 mm (visuell)

Abb. 1: Zündgefäß nach DIN EN 1839 mit isolierten Zündelektroden im unteren Bereich



DIN EN 15967

- geschlossenes Gefäß, kugelförmig
- Innenvolumen 14 dm³
- Gemischherstellung nach Partialdruck
- Zünder (explodierender Draht) in der Mitte
- piezoresistive Druckaufnehmer (Messbereiche 2,0 bar und 20,0 bar) für die Messung der Partialdrücke und der Explosionsdrücke

Abb. 2: Druckfester heizbarer Zündautoklav mit schneller Druckmesstechnik

3 Sicherheitstechnische Kenngrößen

3.1 Verwendete Brenngase

Für die experimentellen Untersuchungen wurden 2 Modellgase verwendet, die aus sicherheitstechnischer Sicht die Extremfälle der unterschiedlichen Erdgase und aufbereiteten Biogase widerspiegeln. Zum einen ist reines Methan verwendet worden und zum anderen ein „Modell-Erdgas“ mit Anteilen an höheren Kohlenwasserstoffen (89,3 Mol-% Methan; 8,0 Mol-% Ethan; 2,0 Mol-% Propan; 0,7 Mol-% n-Butan). Die Gemische mit Wasserstoff wurden jeweils vor den Versuchen hergestellt.

3.2 Kenngrößen von Methan und Wasserstoff

In der nachfolgenden Tabelle sind die sicherheitstechnischen Kenngrößen von Methan und Wasserstoff zusammengestellt. Kenngrößen, die sich sehr stark unterscheiden, sind grau unterlegt und standen im Focus der weiteren Untersuchungen. Hier sind beim Zumischen von Wasserstoff zum Erdgas die stärksten Einflüsse zu erwarten.

Tab. 2: Sicherheitstechnische Kenngrößen von Wasserstoff und Methan [5]

Kenngröße	Wasserstoff	Methan
UEG	4,0 Vol.-% (Mol-%)	4,4 Vol.-% (Mol-%)
OEG	77,0 Vol.-% (Mol-%)	17,0 Vol.-% (Mol-%)
LOC	4,3 Vol.-% (Mol-%)	9,9 Vol.-% (Mol-%)
p _{max}	8,3 bar	8,1 bar
KG	800 bar*m/s	52 bar*m/s
MESG	0,29 mm	1,14 mm
MIE	0,017 mJ	0,23 mJ
AIT	560 °C	595 °C

Die Explosionsbereiche von Methan und Wasserstoff in Luft sind in Abb. 3 zu sehen. Hier wird nochmals deutlich, dass Wasserstoff eine wesentlich höhere obere Explosionsgrenze und eine kleinere Sauerstoffgrenzkonzentration aufweist. Die unteren Explosionsgrenzen (UEG) von Methan und Wasserstoff, die z. B. beim Einsatz von Gaswarngeräten von Bedeutung sind, sind von vergleichbarer Größe. Daher ist bei der UEG auch nur eine geringe Veränderung beim Zusatz von Wasserstoff zu erwarten. Allerdings muss beim Einsatz von Gaswarngeräten für Erdgas-Wasserstoff-Gemische darauf geachtet werden, dass der im Gerät verbaute Sensor auch Wasserstoff detektiert bzw. es müssen die Alarmschwellen entsprechend korrigiert werden.

3.3 Kenngrößen der Erdgas-H₂-Gemische

In den Abbildungen 4 und 5 sind die Explosionsbereiche mit unterschiedlichen Wasserstoffanteilen abgebildet. Dabei bezieht sich der angegebene Wasserstoffanteil nur auf das Brenngas und nicht auf das Gesamtgemisch.

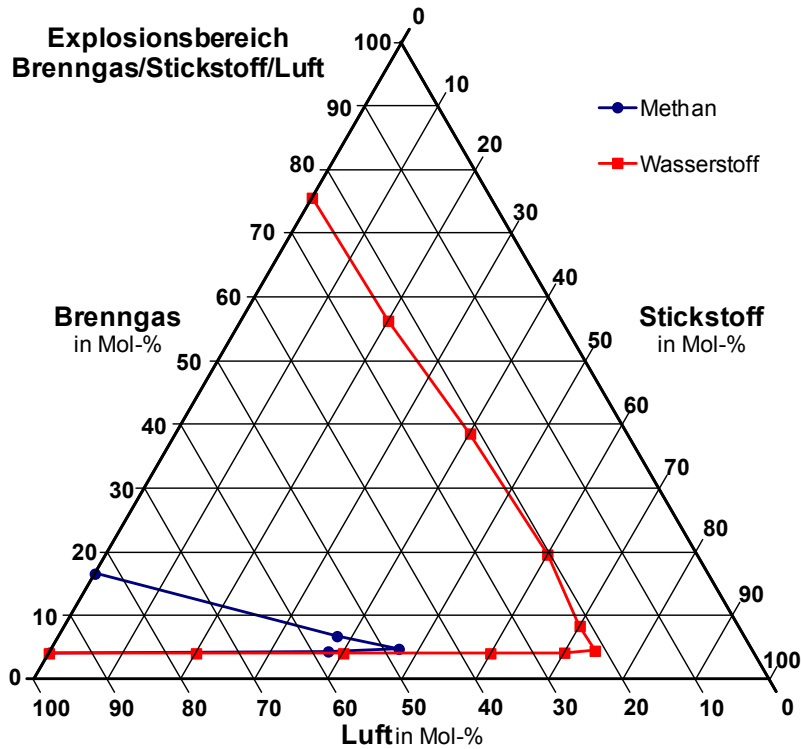


Abb. 3: Explosionsbereiche von Methan/Stickstoff/Luft und Wasserstoff/Stickstoff/Luft, gemessen bei 20 °C und Atmosphärendruck

In den Abbildungen ist zu sehen, dass bis zu 10 Mol-% Wasserstoff nur geringen Einfluss auf die Explosionsbereiche und damit auf UEG, OEG und LOC haben. Methan und das Modell-Erdgas haben vergleichbare Explosionsbereiche. Erst Gemische mit 25 Mol-% Wasserstoff zeigen eine signifikante Vergrößerung des Explosionsbereiches. Es sind für Gemische mit 10 Mol-% Wasserstoff im Vergleich zu den Gasen ohne Wasserstoff die folgenden Kenngrößen gefunden worden:

Tab. 3: Sicherheitstechnische Kenngrößen von Erdgas-Wasserstoff-Gemischen

Brenngas	UEG in Mol-%	OEG in Mol-%	LOC in Mol-%
Methan	4,2	16,6	10,1
Modell-Erdgas	3,8	16,2	9,7
Methan mit 10% H ₂	4,2	18,2	9,6
Modell-Erdgas mit 10% H ₂	3,8	17,8	9,4

Für die Bestimmung von p_{max} und $(dp/dt)_{max}$ sind die Druck-Zeit-Kurven der Gasexplosionen gemessen worden. In der Abb. 6 ist beispielhaft die Kurve für Methan-Luft-Gemische mit 10 Mol-% Methan abgebildet. Aus den Kurven erhält man den Explosionsdruck (p_{ex}) und den zeitlichen Druckanstieg $[(dp/dt)]_{ex}$.

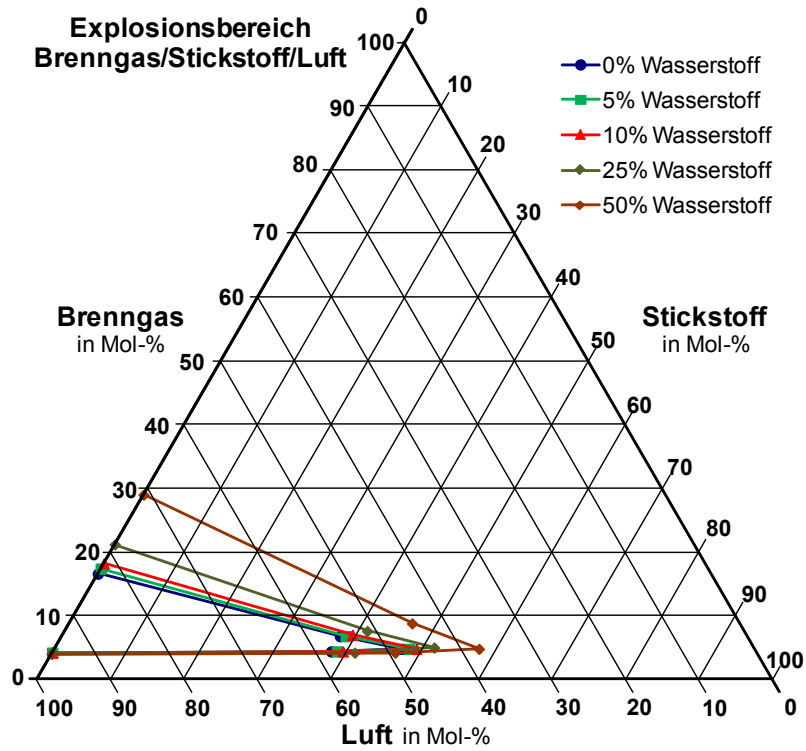


Abb. 4: Explosionsbereiche von Methan mit unterschiedlichen Wasserstoffanteilen (Angaben in Mol-% des Brenngases), gemessen bei 20 °C und Atmosphärendruck

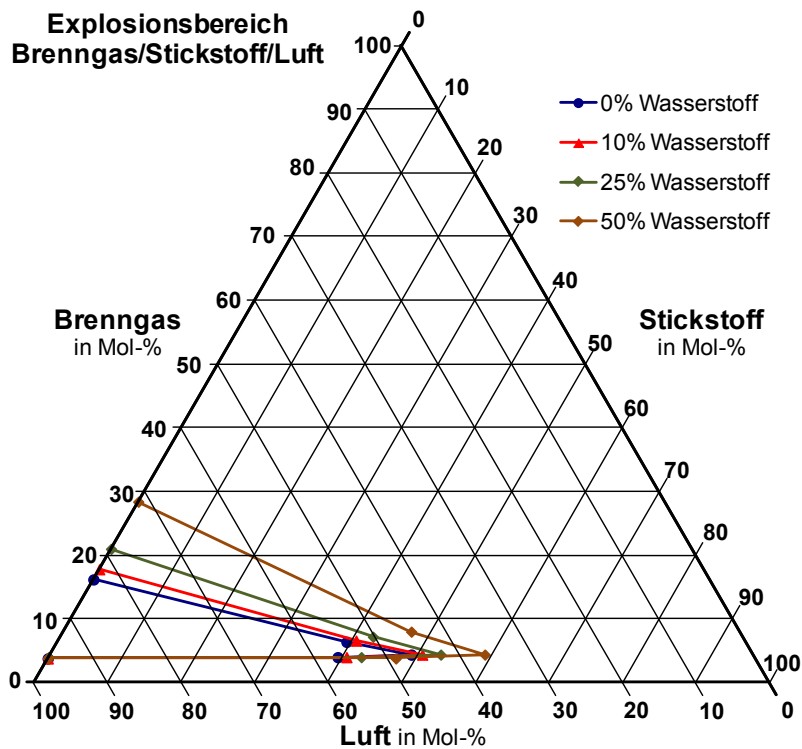


Abb. 5: Explosionsbereiche von Modell-Erdgas mit unterschiedlichen Wasserstoffanteilen (Angaben in Mol-% des Brenngases), gemessen bei 20 °C und Atmosphärendruck

Der maximale Explosionsdruck (p_{\max}) und der maximale zeitliche Druckanstieg $[(dp/dt)_{\max}]$ sind die höchsten Werte von p_{ex} bzw. $(dp/dt)_{\text{ex}}$ bei Variation des Brenngasanteils. Normiert man (dp/dt) auf ein Volumen von 1 m^3 erhält man K_G . Diese Kenngrößen sind für eine druckfeste Bauweise und für die Dimensionierung möglicher Entlastungsflächen von Bedeutung.

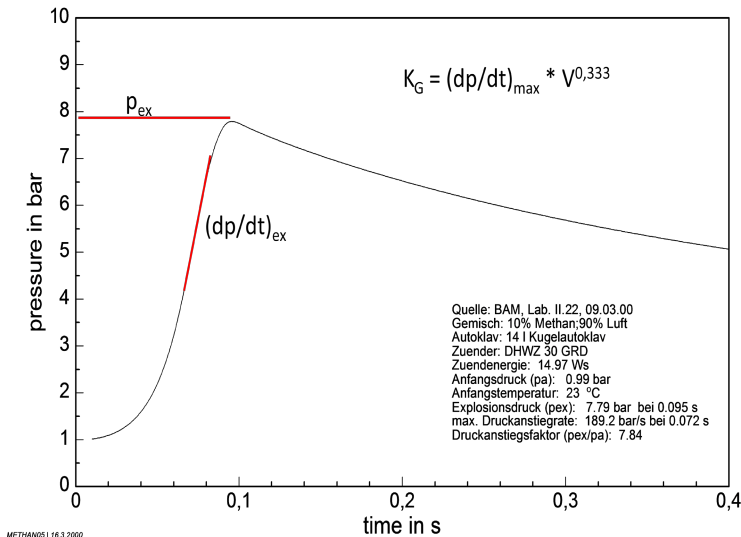


Abb. 6: Zeitlicher Druckverlauf bei der Zündung eines Gemisches aus 10 Mol-% Methan in Luft

Für die Erdgas-Wasserstoff-Gemische sind die in Abb. 7 dargestellten Verläufe der Explosionsdrücke und K_G -Werte gefunden worden. Man kann auch hier sehen, dass Zusätze von bis zu 10 Mol-% Wasserstoff noch keinen signifikanten Einfluss haben. Der Explosionsdruck sinkt leicht und die K_G -Werte steigen in diesem Bereich nur unbedeutend um etwa 5 %.

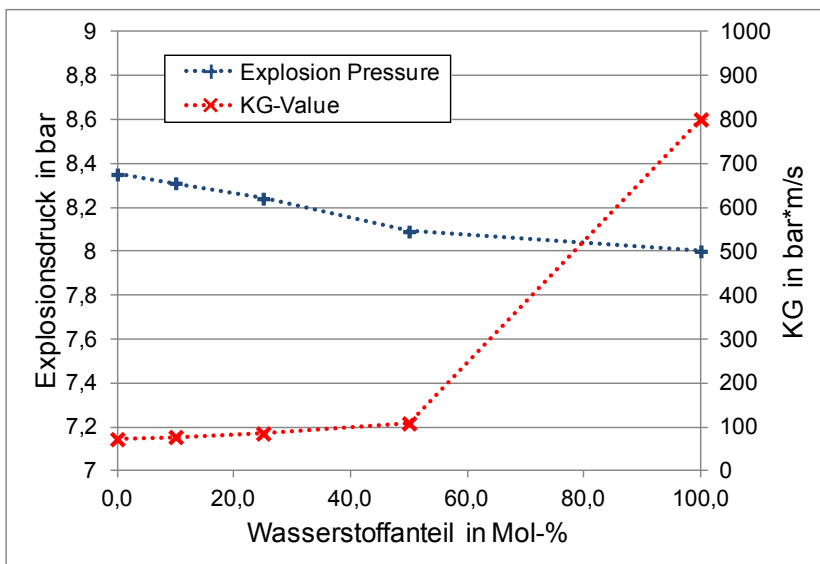


Abb. 7: Maximale Explosionsdrücke und K_G -Werte von Gemischen aus Modell-Erdgas und Wasserstoff (Messwerte wurden linear verbunden)

Die Normspaltweiten der Erdgas-Wasserstoff-Gemische (siehe Abb. 8) sind mit einem Spaltweitenmessgerät nach IEC 60079-20-1 gemessen worden. Dabei zeigte sich, dass mit zunehmendem Wasserstoffanteil die Normspaltweite zwar abnimmt, jedoch erst ab etwa 30 Mol-% Wasserstoff die Grenze zur Explosionsgruppe IIB erreicht wird. Bei einem Wasserstoffanteil von 10 Mol-% ist sowohl im Gemisch mit reinem Methan als auch im Gemisch Modell-Erdgas bei Spaltweiten $> 1 \text{ mm}$ keine Änderung der Explosionsgruppe gefunden worden.

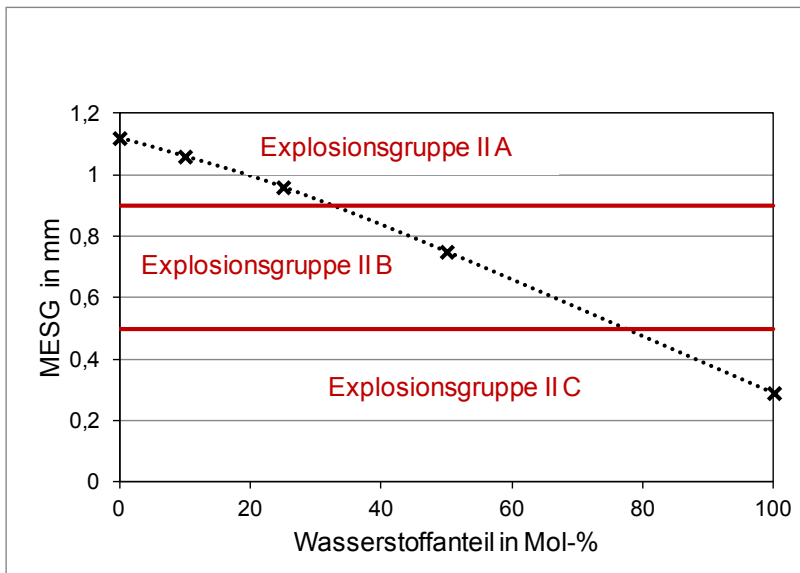


Abb. 8: Normspaltweiten von Gemischen aus Modell-Erdgas und Wasserstoff mit eingezeichneten Grenzen der Explosionsgruppen

4 Schlussfolgerungen

Die Untersuchungen zeigten für die Modellgase keinen sicherheitstechnisch relevanten Einfluss einer Wasserstoffzumischung von bis zu 10 Mol-%. Die Gemische haben gegenüber den reinen Brenngasen nur geringfügig erweiterte Explosionsbereiche. Sie bleiben in der Explosionsgruppe IIA. Auch die maximalen Explosionsdrücke und zeitlichen Druckanstiege bei den Gasexplosionen werden nur wenig beeinflusst. Entgegen erster Vermutung steigt der K_G -Wert erst bei höheren Wasserstoffanteilen stärker.

5 Danksagung

Diese Arbeiten sind mit finanzieller Unterstützung der Berufsgenossenschaft Energie Textil Elektro Medienerzeugnisse (BG ETEM) durchgeführt worden.

6 Literaturverzeichnis

- [1] DIN EN 1839:2012 „Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Dämpfen“, Deutsche Fassung
- [2] DIN EN 14756:2007 „Bestimmung der Sauerstoffgrenzkonzentration (SGK) für brennbare Gase und Dämpfe“; Deutsche Fassung
- [3] DIN EN 15967:2011, „Verfahren zur Bestimmung des maximalen Explosionsdruckes und des maximalen zeitlichen Druckanstieges für Gase und Dämpfe“, Deutsche Fassung
- [4] IEC 60079-20-1:2010, „Explosive atmospheres - Part 20-1: Material characteristics for gas and vapour classification - Test methods and data.“
- [5] CHEMSAFE – Datenbank für empfohlene sicherheitstechnische Kenngrößen, DECHEMA, BAM und PTB, Inhouse-Version 2014