



Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben 2539

## **Sicherheitstechnische Eigenschaften von Erdgas-Wasserstoff-Gemischen**

Das Forschungsvorhaben wurde in Zusammenarbeit mit der DBI Gas- und Umwelttechnik GmbH (DBI-GUT) mit finanzieller Unterstützung durch die Berufsgenossenschaft Energie Textil Elektro Medienerzeugnisse (BG ETEM) durchgeführt.

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)  
Fachbereich „Gase, Gasanlagen“  
Unter den Eichen 87  
12205 Berlin

Bearbeiter: Volkmar Schröder  
Enis Askar  
Temir Tashqin  
Abdel Karim Habib

Laufzeit: 1. Juni 2015 bis 31. Mai 2016

Berlin, 07.09.2016



## 1 Zusammenfassung

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.

Untersucht wurden die Explosionsgrenzen, die Sauerstoffgrenzkonzentrationen, 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 relevant 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.

Vergleichende Berechnungen zur Festlegung von explosionsgefährdeten Bereichen (Ex-Zonen) auf Basis von Gasausbreitungsberechnungen ergaben ebenfalls nur geringfügige Unterschiede im Rahmen der Fehlertoleranz für Erdgas und Erdgas-Wasserstoff-Gemische mit bis zu 10 Mol-% Wasserstoff. Die Berechnungen sind in der BAM nach einem Freistrahlmmodell von Schatzmann und mit dem häufig bei Gasnetzbetreibern eingesetzten e.BEx-Tool<sup>®</sup> durchgeführt worden.

Der Einsatz von Gaswarngeräten, die für reines Erdgas geeignet sind, ist für Erdgas-Wasserstoff-Gemische mit bis zu 10 Mol-% Wasserstoff grundsätzlich möglich, erfordert aber eine gesonderte Sicherheitsbewertung und ggf. eine Nachkalibrierung.

### Summary

Power-to-Gas technology is used to convert excess power from renewable energies to hydrogen by means of water electrolysis. This hydrogen can serve as "chemical energy storage" and be converted back to electricity or be fed into the natural gas grid. BAM has studied the addition of hydrogen to natural gas in view of explosion protection and has determined safety characteristics for natural gas-hydrogen mixtures.

BAM investigated the explosion limits, the limiting oxygen concentrations, the maximum explosion pressures,  $K_G$  values and the MESG. Two model gases have been investigated, pure methane and a model gas with portions of higher hydrocarbons. They represent the range of natural gases which are used in Germany. The investigations have shown that none of the examined characteristics is affected significantly by the addition of up to 10 mol% hydrogen. The explosion ranges are increased only slightly and the mixtures remain in explosion group IIA; as is pure natural gas. Also the maximum explosion pressure and the rates of pressure rise of gas explosions are almost unaffected.

Comparative calculations – on the basis of gas dispersion calculations – to determine hazardous areas (explosion zones) for pure natural gas and natural gas-hydrogen mixtures with up to 10 mol% hydrogen, also revealed only minor differences within the margin of error of the calculation methods. The calculations were executed at BAM according to the free jet model from Schatzmann and with the e.BEx-Tool<sup>®</sup>, often applied by gas grid operators.

In principle, gas detectors that are suitable for natural gas can be used for natural gas-hydrogen mixtures with a maximum of 10 mol% hydrogen. However, this requires a separate safety assessment and, if necessary, a recalibration.

## 2 Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1 Zusammenfassung / Summary</b>	3
<b>2 Inhaltsverzeichnis</b>	4
<b>3 Definition der im Bericht verwendeten Kenngrößen</b>	5
<b>4 Einleitung und Gegenstand der Untersuchungen</b>	6
<b>5 Stand von Wissenschaft und Technik</b>	7
5.1 Bestimmungsverfahren für sicherheitstechnische Kenngrößen	7
5.2 Sicherheitstechnische Kenngrößen von Methan und Wasserstoff	7
<b>6 Experimentelles</b>	9
6.1 Verwendete Gase	9
6.2 Explosionsgrenzenbestimmung nach DIN EN 1839 (Methode „T“)	9
6.3 Verfahren zur Bestimmung von Sauerstoffgrenzkonzentrationen nach DIN EN 14756	10
6.4 Bombenverfahren nach DIN EN 15967 zur Bestimmung von maximalen Explosionsdrücken und maximalen zeitlichen Druckanstiegen	11
6.5 Verfahren zur Bestimmung der Normspaltweiten nach DIN EN 60079-20-1	13
6.6 Messunsicherheiten	14
6.7 Auswahl der Modell-Gase	14
<b>7 Explosionsgrenzen, Explosionsbereiche und Sauerstoffgrenzkonzentrationen</b>	15
7.1 Explosionsbereiche und Sauerstoffgrenzkonzentrationen von Erdgas-Wasserstoff-Gemischen	15
7.2 Gemische mit Biogas - Einfluss von Kohlendioxid	16
<b>8 Maximale Explosionsdrücke, maximale zeitliche Druckanstiege und <math>K_G</math>-Werte von Wasserstoff-Erdgas-Gemischen</b>	17
<b>9 Normspaltweiten von Wasserstoff-Erdgas-Gemischen</b>	19
<b>10 Berechnungen von explosionsgefährdeten Bereichen</b>	21
<b>11 Einsatzgrundsätze für Gaswarngeräte</b>	26
<b>12 Literatur</b>	28
<b>13 Anhang</b>	28
Graphische Darstellungen der Ausbreitungsberechnungen	

Der Bericht besteht aus insgesamt 36 Seiten.

### 3 Definition der im Bericht verwendeten Kenngrößen

Die nachfolgenden Definitionen sind der Datenbank für sicherheitstechnische Kenngrößen CHEMSAFE® [1] entnommen.

#### Untere und obere Explosionsgrenze (UEG, OEG)

Die untere und obere Explosionsgrenze umschließen den Bereich explosionsfähiger Gemische, d. h. den Bereich des Gehalts an brennbarem Stoff im Gemisch mit einem Oxidationsmittel, in dem eine Explosion stattfinden kann. Die Explosionsgrenzen selbst sind nicht mehr Teil dieses Explosionsbereichs.

#### Explosionsbereich

Bereich explosionsfähiger Gemische. Bei binären Gemischen aus Brenngas und Luft ist der Explosionsbereich der Bereich zwischen UEG und OEG. Bei ternären Gemischen, mit Anteilen von Inertgasen, ist der Explosionsbereich der Bereich innerhalb einer Grenzlinie, die die explosionsfähigen Brenngas-Inertgas-Luft-Gemische umschließt.

#### Sauerstoffgrenzkonzentration (LOC)

Die Sauerstoffgrenzkonzentration (LOC Limiting Oxygen Concentration) ist der maximale Sauerstoffanteil in einem Gemisch eines brennbaren Stoffes mit Luft und Inertgas, bei dem dieses Gemisch gerade nicht mehr entzündet werden kann. Unterhalb dieses Grenzwertes können auch bei beliebiger Zugabe des brennbaren Stoffes keine explosionsfähigen Gemische mehr auftreten.

#### Explosionsdruck ( $p_{ex}$ )

Der Explosionsdruck ist der höchste Druck, der in einem geschlossenen Behälter bei Deflagration eines definierten Gemisches aus brennbarem Stoff und Luft oder Luft und Inertgas unter festgelegten Prüfbedingungen auftritt.

#### Maximaler Explosionsdruck ( $p_{max}$ )

Der maximale Explosionsdruck ist der Höchstwert der Explosionsdrücke, die sich durch Variieren des Gehaltes an brennbarem Stoff im Gemisch ergeben (s. Explosionsdruck).

#### Zeitlicher Druckanstieg der Gasexplosion $[(dp/dt)_{ex}]$

Höchster Wert der Steigung (erste Ableitung) der Druck-Zeit-Kurve (geglättet falls erforderlich), der in einem geschlossenen Behälter bei der Explosion eines definierten Gemisches aus brennbarem Stoff und Luft oder Luft/Inertgas unter festgelegten Prüfbedingungen auftritt.

#### Maximaler zeitlicher Druckanstieg $[(dp/dt)_{max}]$

Der maximale zeitliche Druckanstieg  $(dp/dt)_{max}$  ist der unter vorgeschriebenen Versuchsbedingungen ermittelte höchste zeitliche Druckanstieg in einem geschlossenen Behälter, der bei der Explosion einer explosionsfähigen Atmosphäre auftritt. Der maximale zeitliche Druckanstieg wird durch variieren des Anteils an brennbarem Stoff im Gemisch ermittelt

#### $K_G$ -Wert

Der  $K_G$ -Wert ist eine nach dem kubischen Gesetz aus dem maximalen zeitlichen Druckanstieg errechnete Kenngröße eines brennbaren Gases oder Dampfes.

$$K_G = (dp/dt)_{max} * V^{1/3} \quad (V = \text{Volumen des Zündgefäßes in m}^3)$$

#### Mindestzündenergie (MIE)

Die Mindestzündenergie eines brennbaren Gases oder Dampfes ist der Mindestwert der im Entladekreis kapazitiv gespeicherten elektrischen Energie, die bei Entladung über eine Funkenstrecke mit möglichst geringen Verlusten in den Zuleitungen das ruhende Gemisch in zündwilligster Zusammensetzung gerade noch entzündet.

#### Normspaltweite (MESG)

Die Normspaltweite eines brennbaren Gases oder Dampfes ist der niedrigste Wert der Grenzspaltweite, die unter Variation der Gemischzusammensetzung nach IEC 60079-20-1 gemessen wird ("Zünddurchschlag im zünddurchschlagfähigsten Gemisch"). Die Grenzspaltweite ist die Spaltweite, bei der bei gegebener Gemischzusammensetzung ein Flammendurchschlag gerade nicht möglich ist.

#### Zündtemperatur (MIT)

Die Zündtemperatur eines brennbaren Gases oder einer brennbaren Flüssigkeit ist die in einer vorgeschriebenen Versuchsanordnung ermittelte niedrigste Temperatur einer erhitzten Wand eines Glaskolbens, in dem das sich bildende zündwilligste, inhomogene Gas/Luft- oder Dampf/Luft-Gemisch gerade noch zur Verbrennung mit Flammerscheinung angeregt wird.

## **4 Einleitung und Gegenstand der Untersuchungen**

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 Problemen. Zu nennen sind hier u. a. die erforderliche Kompatibilität von technischen 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 Rahmen des Energieforschungsprogramms. Die BAM hat sich in Zusammenarbeit mit dem DBI-GUT und der BG ETEM mit den Auswirkungen von Wasserstoffzusätzen zum Erdgas auf den erforderlichen Explosionsschutz befasst. Dafür sind sicherheitstechnische Kenngrößen von Wasserstoff-Erdgas-Gemischen nach den in Europa geltenden Normen gemessen und Abweichungen vom Erdgas sicherheitstechnisch bewertet worden.

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 (sekundärer Explosionsschutz) und für konstruktive Schutzmaßnahmen sind die Zündtemperaturen, die Mindestzündenergien, die Normspaltweiten (MESG) sowie Explosionsdrücke ( $p_{\max}$ ) und zeitliche Druckanstiege ( $(dp/dt)_{\text{ex}}$ ,  $K_G$ ) bei Gasexplosionen.

Im Erdgasnetz werden prozessbedingt und für den Fall von Betriebsstörungen Ablase- und Entspannungsleitungen zur Atmosphäre eingesetzt. Deshalb sind neben der Kenngrößenbestimmung vergleichende Berechnungen zur Festlegung von explosionsgefährdeten Bereichen (Ex-Zonen) auf Basis von Gasausbreitungsberechnungen durchgeführt worden. Die Berechnungen wurden nach einem Modell von Schatzmann [2], für Gase mit einer Dichte kleiner als Luft und mit dem von Gasnetzbetreibern häufig eingesetzten e.BEx-Tool® [3] durchgeführt.

Eine weitere wichtige Frage zum Explosionsschutz in Gasanlagen ist der Einsatz von Gaswarngeräten. Hier sollte geprüft werden, ob Geräte die üblicherweise im Erdgasbereich eingesetzt werden, auch für den Einsatz mit Erdgas-Wasserstoff-Gemischen geeignet sind.

## 5 Stand von Wissenschaft und Technik

### 5.1 Bestimmungsverfahren für sicherheitstechnische Kenngrößen

Gefährliche Eigenschaften brennbarer Gase und Dämpfe werden üblicherweise durch sicherheitstechnische Kenngrößen (STK) beschrieben. Solche Kenngrößen sind quantitative Aussagen über Stoffeigenschaften, die eine Beurteilung des Gefahrenpotentials von Stoffen und Reaktionsgemischen erlauben. Sie sind insbesondere Grundlage zur Festlegung von Maßnahmen des Brand- und Explosionsschutzes. Es wird hier unterschieden zwischen den Maßnahmen des primären (Vermeidung explosionsfähiger Gemische), des sekundären (Vermeidung von Zündquellen) und des konstruktiven Explosionsschutzes (Begrenzung der Auswirkungen von Explosionen).

STK werden in der Regel in praxisnahen, möglichst einfachen Modellexperimenten ermittelt. In vielen Fällen hängen STK vom Bestimmungsverfahren und den apparativen Parametern ab und sind keine vom Messverfahren unabhängigen physikalisch-chemischen Stoffgrößen. Um die Vergleichbarkeit von Werten zu gewährleisten kommt der Standardisierung bei der Bestimmung sicherheitstechnischer Kenngrößen eine besondere Bedeutung zu.

Leider findet man in der wissenschaftlichen Literatur eine Vielzahl von Verfahren und experimentellen Aufbauten zur Bestimmung von STK und entsprechend unterschiedliche Werte für dieselben Gase und Gasgemische. Im Geltungsbereich der ATEX-Richtlinien [4, 5] sollten die STK nach harmonisierten europäischen Normen (soweit vorhanden) bestimmt werden. Ein Ziel dieses Vorhabens war es daher, zur Kenngrößenbestimmung europäisch genormte Verfahren einzusetzen. In Tabelle 1 sind die zur Bestimmung der Kenngrößen verwendeten Normverfahren zusammengestellt worden.

Tabelle 1: Verwendete Bestimmungsverfahren

<b>Kenngröße</b>	<b>Bestimmungsverfahren</b>
Explosionsgrenzen, Explosionsbereich	DIN EN 1839-T:2012 [6] ISO/DIS 10156:2016 [7]
Sauerstoffgrenzkonzentration	DIN EN 14756:2007 [8]
Maximaler Explosionsdruck	DIN EN 15967:2011 [9]
Zeitlicher Druckanstieg, KG-Wert	DIN EN 15967:2011 [9]
Normspaltweite	DIN EN 60079-20-1:2010 [10]

### 5.2 Sicherheitstechnische Kenngrößen von Methan und Wasserstoff

In der nachfolgenden Tabelle sind die sicherheitstechnischen Kenngrößen von Methan und Wasserstoff zusammengestellt worden. Kenngrößen, die sich sehr stark unterscheiden, sind grau unterlegt und standen im Fokus der weiteren Untersuchungen. Hier sind beim Zumischen von Wasserstoff zu Erdgas die stärksten Einflüsse zu erwarten. Dies ist bei OEG, LOC,  $K_G$ , MESG und MIE der Fall.

Tabelle 2: Sicherheitstechnische Kenngrößen von Wasserstoff und Methan [1]

<b>Kenngröße</b>	<b>Wasserstoff</b>	<b>Methan</b>
Untere Explosionsgrenze	4,0 Vol.-% (Mol-%)	4,4 Vol.-% (Mol-%)
Obere Explosionsgrenze	77,0 Vol.-% (Mol-%)	17,0 Vol.-% (Mol-%)
Sauerstoffgrenzkonzentration	4,3 Vol.-% (Mol-%)	9,9 Vol.-% (Mol-%)
Maximaler Explosionsdruck	8,3 bar	8,1 bar
$K_G$	800 bar m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	52 bar m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
Normspaltweite	0,29 mm	1,14 mm
Mindestzündenergie	0,017 mJ	0,23 mJ
Zündtemperatur	560 °C	595 °C

Die Explosionsbereiche von Methan und Wasserstoff in Luft mit Stickstoff als Inertgas sind in Abb. 1 zu sehen. Deutlich wird hier, dass Wasserstoff einen sehr viel größeren Explosionsbereich besitzt. Insbesondere die obere Explosionsgrenze ist sehr viel höher als beim Methan. Das bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit des Auftretens explosionsfähiger Gemische mit Luft, z. B. bei Reparaturarbeiten in Anlagenteilen, größer ist als beim Methan. Zudem muss für eine Inertisierung durch Zugabe von Stickstoff ein wesentlich höherer Anteil Stickstoff vorhanden sein. Die Sauerstoffgrenzkonzentration ist beim Wasserstoff entsprechend gering.

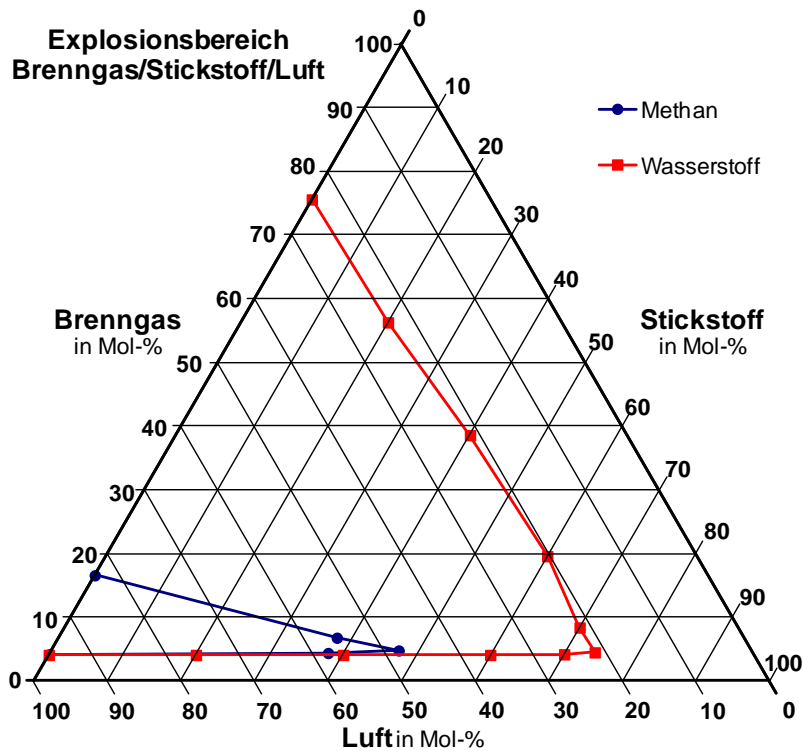


Abbildung 1: Explosionsbereiche von Methan/Stickstoff/Luft und Wasserstoff/Stickstoff/Luft, gemessen bei 20 °C und Atmosphärendruck [1]

Für den praktischen Explosionsschutz werden den Gasen Explosionsgruppen und Temperaturklassen zugeordnet (siehe Tabelle 3). Diese sind für den Einsatz von Geräten in explosionsgefährdeten Bereich von großer Bedeutung. Nach der ATEX-RL 2014/34/EU dürfen nur entsprechend geeignete Geräte verwendet werden.

Tabelle 3: Explosionsgruppe und Temperaturklasse von Wasserstoff und Methan

Stoff	Explosionsgruppe	Temperaturklasse
Methan	Ila	T1
Wasserstoff	Ilc	T1

Wasserstoff ist wegen seiner geringen Normspaltweite der Explosionsgruppe Ilc zugeordnet. Diese Gase haben ebenfalls wesentlich geringere Mindestzündenergien als Gase der Explosionsgruppe Ila (Methan). Durch die hohe Zündempfindlichkeit des Wasserstoffs können im Vergleich zum Methan (Erdgas) sehr viel schwächere potentielle Zündquellen wirksam werden.

Die Temperaturklassen von beiden Gasen unterscheiden sich wegen der ähnlichen Zündtemperaturen nicht. Beiden Gasen ist die kleinste T-Klasse (T1) mit Zündtemperaturen von MIT > 450 °C zugeordnet.



Durch den sehr viel größeren  $K_G$ -Wert (zeitlicher Druckanstieg) laufen Wasserstoffexplosionen in der Regel schneller und brisanter ab. Die Anlaufstrecken von einer Deflagration zur Detonation sind kürzer und Druckentlastungsmaßnahmen gestalten sich entsprechend schwieriger [11].

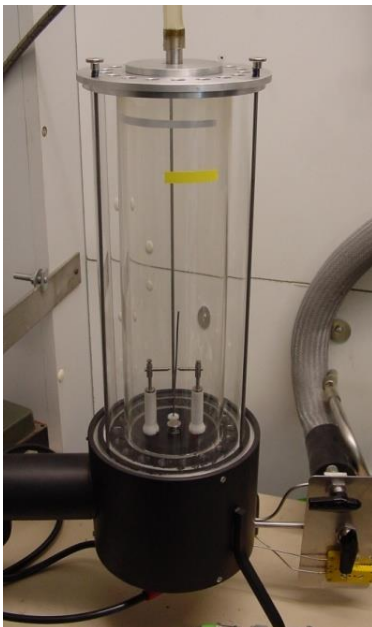
## 6 Experimentelles

### 6.1 Verwendete Gase

- Wasserstoff 5.0, Reinheit > 99,999 %,
- Modell-Erdgas 1 : 100 % Methan 3.5, Reinheit > 99,95 %, in Druckgasflaschen, geliefert durch Air Liquide Deutschland GmbH
- Modell-Erdgas 2: Gasgemisch aus 89,37 Mol-% Methan, 7,94 Mol-% Ethan, 1,98 Mol-% Propan und 0,71 Mol-% n- Butan in Druckgasflaschen, geliefert durch Air Liquide Deutschland GmbH
- Stickstoff 2.8, Reinheit >99,8 %, Kohlendioxid 2.5, Reinheit > 99,5 Mol-% in Druckgasflaschen aus Beständen der BAM
- Druckluft frei von Öl und Feuchtigkeit aus Beständen der BAM

### 6.2 Explosionsgrenzenbestimmung nach DIN EN 1839 (Methode „T“)

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 (siehe Abb. 2). Die Gasgemische für die Zündversuche wurden nach den Partialdrücken der Einzelkomponenten bei einem Enddruck 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, Linearität besser als 0,2%) Verwendung.



#### DIN EN 1839 (T), Rohrmethode

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

Abbildung 2: Zündgefäß nach DIN EN 1839 mit isolierten Zündelektroden im unteren Bereich

Als Zündquelle wurde ein Hochspannungsfunken eingesetzt, der mit einem handelsüblichen Hochspannungstransformator für Ölbrenner (Leerlaufspannung: 15 KV, Kurzschlussstrom: 30 mA) gespeist wurde. Die Brenndauer des Funkens betrug 0,5 s. Das Kriterium für die Explosionsfähigkeit des Prüfgemisches ist die Flammenablösung und -ausbreitung über mindestens 100 mm. Die Schrittweite bei der Variation des

Brenngasanteils für die Versuche betrug an der UEG und OEG 0,2 Mol-%. Bei der Bestimmung der Explosionsgrenzen wurden mit der Zusammensetzung, bei der das Gemisch gerade noch nicht zündet, jeweils 3 Zündversuche durchgeführt.

Mit der neuen Fassung der ISO 10156 [7] wird international ein Bestimmungsverfahren für die Entzündbarkeit und die Explosionsgrenzen von Gasen beschrieben, dass auch im „Globally Harmonized System (GHS)“ für die Einstufung von Gasen angewendet werden wird. Da die europäische Union das GHS zeitversetzt in einer Verordnung umsetzt, sind einige Zündversuche zur Bestimmung von Explosionsgrenzen bereits mit der dort beschriebenen Apparatur durchgeführt worden. Der wesentliche Unterschied zur Apparatur nach DIN EN 1839 besteht in der Verwendung eines Glasrohrs mit geringerem inneren Durchmesser von 60 mm. Eine Vergleichsmessung mit Methan-Stickstoff-Luft ergab bei Berücksichtigung der Messunsicherheiten keinen Unterschied zwischen 80-mm-Rohr und 60-mm-Rohr.

### 6.3 Verfahren zur Bestimmung von Sauerstoffgrenzkonzentrationen nach DIN EN 14756

Nach der DIN EN 14756 [8] werden zur Bestimmung der Sauerstoffgrenzkonzentration die Explosionsbereiche von Gemischen aus drei Komponenten (Brenngas-Inertgas-Luft) gemessen. Für die Bestimmung der LOC wurde das Kurzverfahren nach DIN EN 14756 angewendet. Die Schrittweite bei der Ermittlung des Scheitelpunktes betrug 0,5 Mol-% Luft. Aus den Explosionsbereichen kann durch Anlegen einer Tangente parallel zur Inertgasachse die Luftgrenzkonzentration (LAC) abgelesen werden (siehe Abb. 3). Die Sauerstoffgrenzkonzentration (LOC) berechnet man mit dem Sauerstoffanteil der Luft nach Gleichung 1:

$$\text{LOC} = 0,209 * \text{LAC} \quad (1)$$

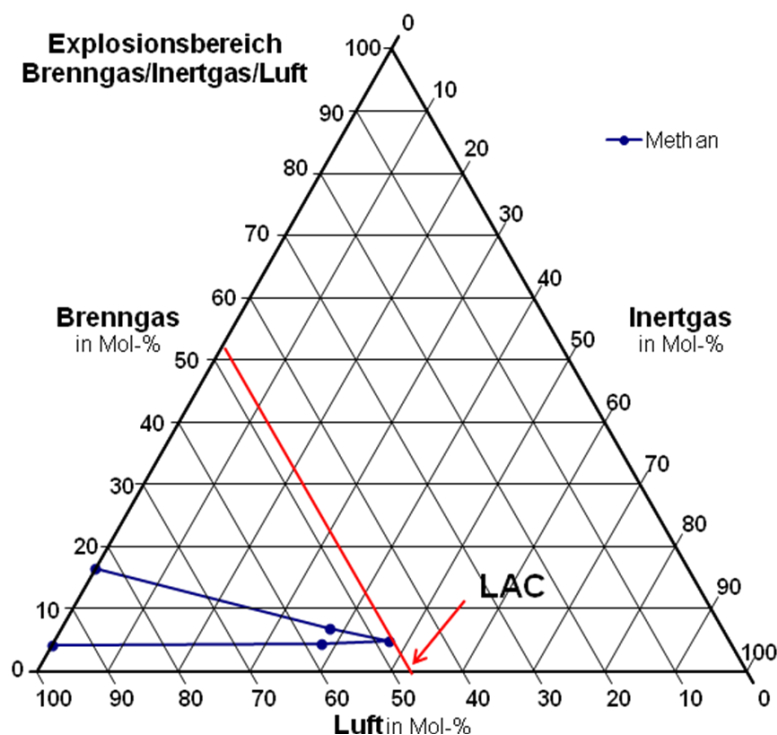
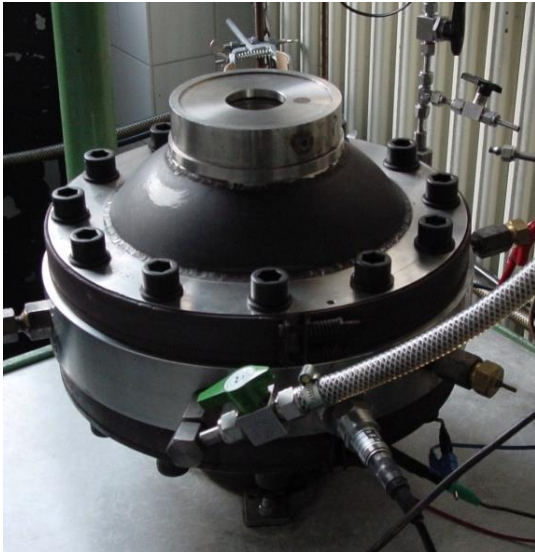


Abbildung 3: Graphische Bestimmung der Luftgrenzkonzentration (LAC) aus dem Explosionsbereich

#### 6.4 Bombenverfahren nach DIN EN 15967 zur Bestimmung von maximalen Explosionsdrücken und maximalen zeitlichen Druckanstiegen

Für die Ermittlung der Explosionsdrücke und zeitlichen Druckanstiege ist ein kugelförmiger druckfester Autoklav aus Edelstahl mit einem inneren Volumen von 14 dm<sup>3</sup> eingesetzt worden (siehe Abb. 4).



##### DIN EN 15967

- geschlossenes Gefäß, kugelförmig
- Innenvolumen 14 dm<sup>3</sup>
- 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 Explosionsdrücke

Abbildung 4: Druckfester heizbarer Zündautoklav mit schneller Druckmesstechnik

Die Gasgemische sind im Zündautoklav nach Partialdruck hergestellt und Zündversuchen unterzogen worden. Für die Messung der Partialdrücke ist ein Druckaufnehmer der Fa. Keller mit einem Messbereich von 2 bar verwendet worden.

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 sind mittels eines Datenerfassungssystems (Fa. Jet Messtechnik, 16 bit, 500 KHz) erfasst und gespeichert worden.

Das Programm zur Auswertung der Druck-Zeit-Kurve enthält eine in der BAM entwickelte Software, die über einen bestimmten Zeitbereich eine lineare Regression vornimmt und daraus den Anstieg berechnet. Dies ist erforderlich, um statistische Streuungen der Einzelwerte zu eliminieren. Die Größe des Zeitintervalls (Anzahl der Punkte) für die Glättung ist gemäß DIN EN 15967 gewählt worden. Die Messtechnik der BAM mit Software ist mit Ringversuche im europäischen Normungsgremium CEN/TC305/WG1 validiert worden.

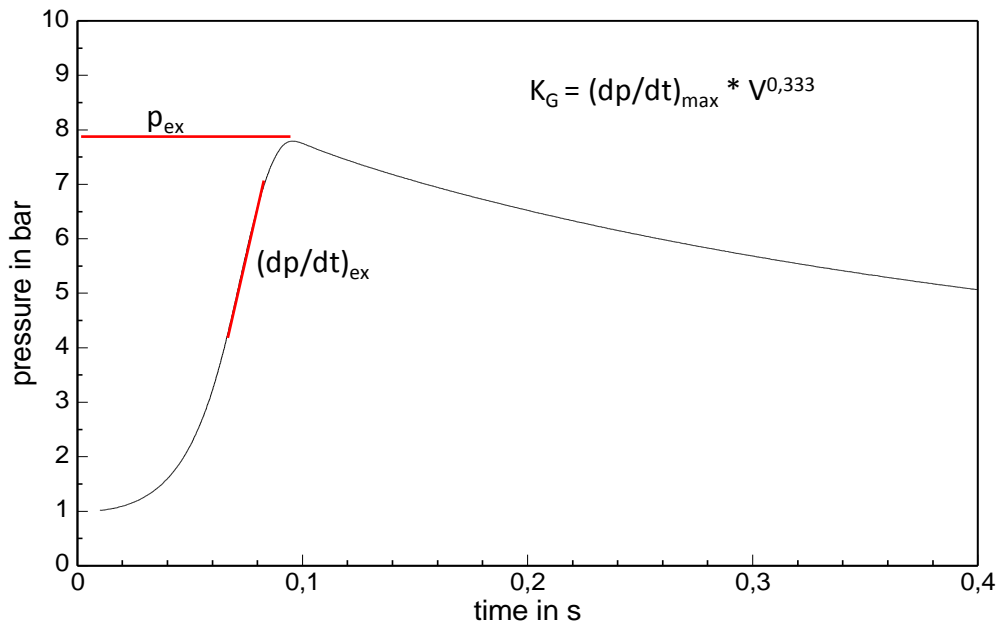


Abbildung 5: Zeitlicher Druckverlauf bei der Zündung eines Gemisches aus 10 Mol-% Methan in Luft

In Abb. 5 ist der Druck-Zeit-Verlauf einer nahezu stöchiometrischen Methan-Luft-Explosion (10 Mol-% Methan, 90 Mol-% Luft) dargestellt. Der Explosionsdruck beträgt in diesem Fall 7,8 bar, der zeitliche Druckanstieg wird als höchster Wert der Steigung der Druck-Zeit-Kurve mit  $189 \text{ bar s}^{-1}$  gemessen.

Zum Vergleich ist in Abb. 6 eine gleichartige Messung mit Wasserstoff-Luft-Gemisch abgebildet. Man erkennt hier den deutlich schnelleren und brisanteren Druckanstieg, der  $3334 \text{ bar s}^{-1}$  beträgt.

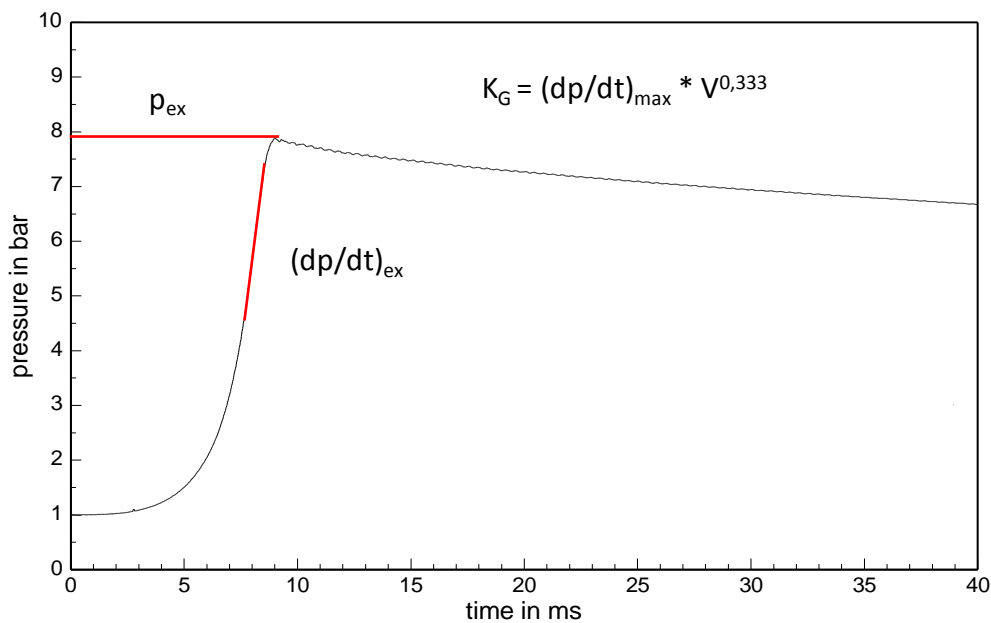


Abbildung 6: Zeitlicher Druckverlauf bei der Zündung eines Gemisches aus 35 Mol-% Wasserstoff in Luft

Zur Ermittlung der Höchstwerte von  $p_{\text{ex}}$  und  $(dp/dt)_{\text{ex}}$  musste der Brenngasanteil im Gemisch in der Nähe der stöchiometrischen Zusammensetzung variiert werden. Dies ist bei den einzelnen Zündversuchen in Schritten von 0,2 Mol-% Brenngas geschehen.

Gezündet wurde mit einem sogenannten Drahhalbwellenzünder (explodierenden Draht) in der Mitte des Autoklavs mit Zündenergien zwischen 10 J und 20 J.

Dafür wurde ein 0,12 mm starker Nickelchromdraht über zwei 3 mm starke Zündelektroden im Abstand von 6 mm gelötet. Zur Zündung wird mit Hilfe eines Thyristors ein Teil der Halbwelle der Sekundärspannung eines 1,5-kVA-Trenntrans-formators auf die Elektroden geschaltet. Der Zünddraht schmilzt dabei und in das verdampfende Metall zündet ein elektrischer Lichtbogen. Die Zündenergie lässt sich bei diesem Zündertyp mit Hilfe des Phasenanschnitts der Wechselfspannungshalbwelle einstellen. Damit wird die Brennzeit des Lichtbogens vorgegeben und die Zündenergie eingestellt. Die Zündenergie wird aus dem Strom- und Spannungsverlauf des durchschmelzenden Drahtes und des brennenden Lichtbogens berechnet und betrug bei diesem Versuch 19,8 J (siehe Abb. 7).

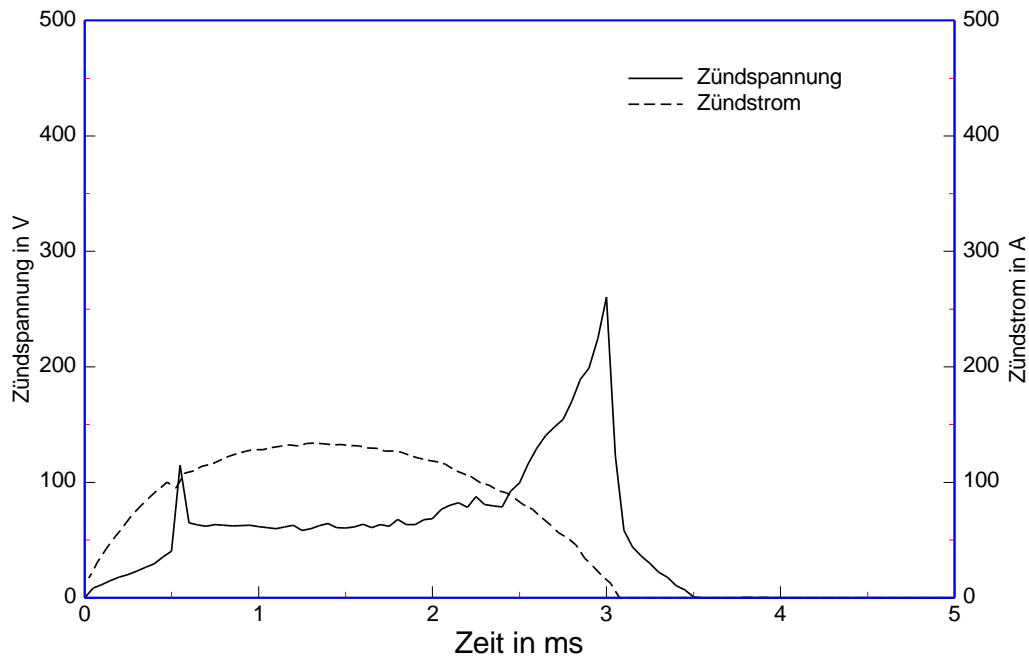


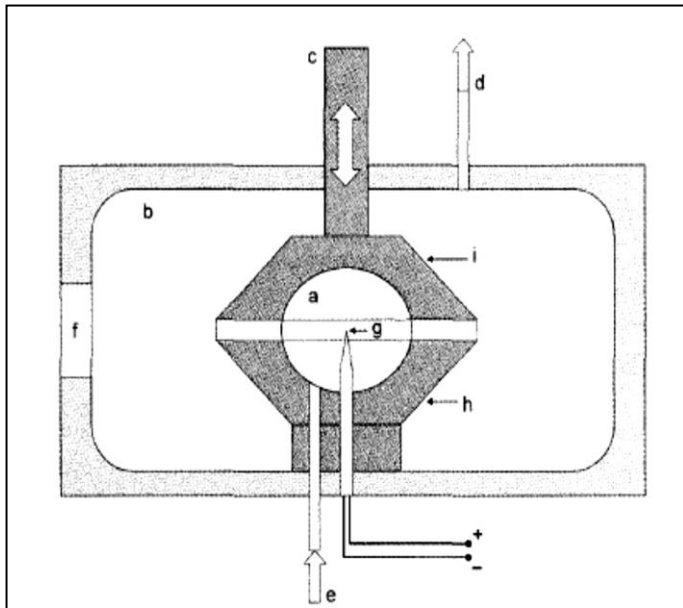
Abbildung 7: Ermittlung der Zündenergie eines Drahhalbwellenzünders (explodierender Draht)

## 6.5 Verfahren zur Bestimmung der Normspaltweiten nach DIN EN 60079-20-1

Die Ermittlung der Normspaltweite erfolgte nach der DIN EN 60079-20-1.

Abbildung 8 zeigt den Versuchsaufbau.

Die Versuchsanordnung besteht aus zwei Kammern, einem inneren, kugelförmigen Gefäß und einem äußeren, zylindrischen Gefäß mit einem Beobachtungsfenster. Die innere Kammer besteht aus zwei Halbkugeln mit Spaltplatten. Diese Konstruktion ermöglicht es, dass ein einstellbarer Spalt von 25 mm Länge zwischen den beiden planparallelen Flächen mikrometergenau eingestellt werden kann. Über den Gemischeingang und diesen Spalt wird die innere und äußere Kammer mit dem Prüfgemisch gefüllt. Die innere Kammer hat ein Kugelvolumen von 20 cm<sup>3</sup> und das äußere zylindrische Gefäß einen Durchmesser von 200 mm und eine Höhe von 75 mm. In der inneren Kammer befindet sich die Zündelektrode. Die Zündung des Gemischs erfolgt mit einem elektrischen Hochspannungsfunken bei einer Spannung von ca. 15 kV.



- a inneres Gefäß, kugelförmig
- b äußeres Gefäß, zylindrisch
- c Einrichtung zur Einstellung des Spalts
- d Gemischausgang
- e Gemischeingang
- f Beobachtungsfenster
- g Zündelektrode
- h untere Spaltplatte, fixiert
- i obere Spaltplatte, beweglich

Abbildung 8: Versuchsgefäß zur Bestimmung der Normspaltweite

Das Prüfgemisch wird in einem druckfesten Mischbehälter nach Partialdruck hergestellt. Dann werden beide Kammern mit dem Prüfgemisch so lange gespült, bis die Konzentration am Eingang und am Ausgang identisch ist. Anschließend wird das Gemisch in der inneren Kammer über den Funken entzündet. Dabei wird beobachtet, ob die Flamme aus der inneren Kammer durch den Spalt in die äußere Kammer durchschlägt. Für ein explosionsfähiges Gemisch aus Brenngas und Luft wird die größte Spaltweite bestimmt, bei der kein Flammendurchschlag von der inneren Kammer zur äußeren Kammer erfolgt. Nun wird die Gemischzusammensetzung solange variiert, bis die größte Spaltweite bestimmt wurde, bei der unabhängig vom Brenngasanteil kein Flammendurchschlag mehr erfolgt. Diese Spaltweite wird durch jeweils 4 Wiederholungsversuche ohne Flammendurchschlag bestätigt. Die Schrittweite beim Einstellen des Spalts betrug 0,01 mm.

## 6.6 Messunsicherheiten

Die geforderten Messunsicherheiten sind in den Normen angegeben. Bei Ja/Nein-Entscheidungen mit inkrementellen Zündversuchen, wie z. B. Explosionsgrenzen, Sauerstoffgrenzkonzentrationen oder der Normspaltweiten sind die Messunsicherheiten mindestens im Bereich einer Schrittweite. Hinzu kommen Fehler aus der Gemischherstellung, die jedoch meist geringer als die Schrittweite sind.

Bei Explosionsdrücken und zeitlichen Druckanstiegen addieren sich die Fehler der Gemischherstellung und der Druckmesstechnik. Zudem kommen Messunsicherheiten, die durch die Zünd- und Explosionsvorgänge selbst bedingt sind (Zündenergie, Funken, Flammenausbreitung, Strömungs- und Turbulenzeinflüsse etc.). Insbesondere zeitliche Druckanstiege ( $K_C$ -Werte) sind hier stärkeren Schwankungen unterworfen.

## 6.7 Auswahl der Modellgase

Die zwei Modellgase sind auf Grundlage des Arbeitsblattes DVGW G 260 (A) „Gasbeschaffenheit“ [12] ausgewählt worden. In Tabelle A.2 des Arbeitsblattes sind die typischen Zusammensetzungen ausgewählter, in Deutschland häufig eingesetzter Erdgase und Biogase angegeben. Die zwei Modellgase sollten aus Sicht des Explosionsschutzes (sicherheitstechnische Kenngrößen) die Eckwerte der Gaspalette abdecken. Dabei sind – sicherheitstechnisch konservativ – die in der Praxis vorkommende geringe Anteile von Inertgasen, wie z. B.  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$ , vernachlässigt worden.

Zum einen ist 100 % Methan als Modellgas für aufbereitetes Biogas H und russisches Erdgas mit Methananteilen  $x > 96$  Mol-% eingesetzt worden. Zum anderen ist ein Modellerdgas aus Methan mit Anteilen von Ethan, Propan und n-Butan ausgewählt worden (siehe Abschnitt 6.1). Eine solche Gaszusammensetzung entspricht der typischen Zusammensetzung von Nordsee-Erdgas H oder Dänemarkerdgas-H. Zur Vereinfachung der Herstellung des Modellgases wurden kleinere Anteile von höherer Kohlenwasserstoffe ab C5 den Hauptkomponenten zugerechnet und Gasverunreinigungen nicht berücksichtigt.

## 7 Explosionsgrenzen, Explosionsbereiche und Sauerstoffgrenzkonzentrationen

### 7.1 Explosionsbereiche und Sauerstoffgrenzkonzentrationen von Erdgas-Wasserstoff-Gemischen

In den nachfolgenden Abbildungen und in Tabelle 4 sind die gemessenen Explosionsgrenzen für die untersuchten Modellgase, Methan und Modell-Erdgas 2, bei Zugabe von bis zu 50 % Wasserstoff aufgeführt. Dabei ist deutlich erkennbar, dass ein Wasserstoffzusatz von bis zu 10 Mol-% zum Brenngas nur eine sehr geringe Erweiterung der Explosionsbereiche bewirkt. Auch die Sauerstoffgrenzkonzentrationen sinken nur wenig um etwa 0,2 Mol-% bis 0,4 Mol-% Sauerstoff. Der Unterschied zwischen reinem Methan und dem Modell-Erdgas mit Anteilen höherer Kohlenwasserstoffe ist ebenfalls klein. Erwartungsgemäß hat das Modell-Erdgas 2 eine etwas geringere UEG und Sauerstoffgrenzkonzentration. Auch die OEG von Modell-Erdgas 2 ist geringfügig kleiner.

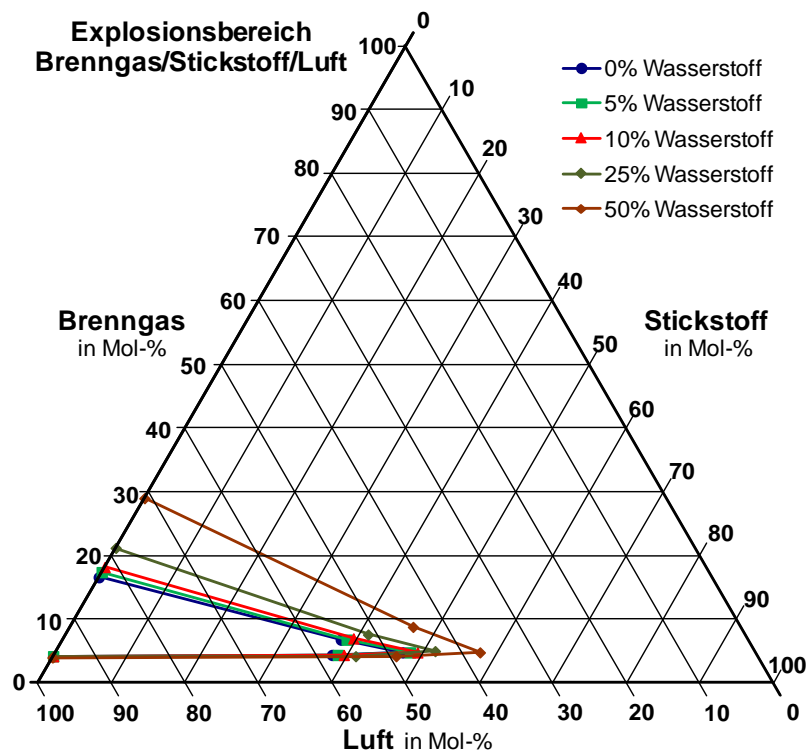


Abbildung 9: Explosionsbereiche von Methan mit unterschiedlichen Wasserstoffanteilen (Angaben in Mol-% des Brenngases), gemessen bei 20 °C und Atmosphärendruck

Bei Zugabe von 50 Mol-% Wasserstoff weitet sich der Explosionsbereich zwar deutlich auf, ist aber immer noch sehr viel kleiner als bei reinem Wasserstoff. Die Aufweitung verhält sich nicht linear zum Wasserstoffanteil.

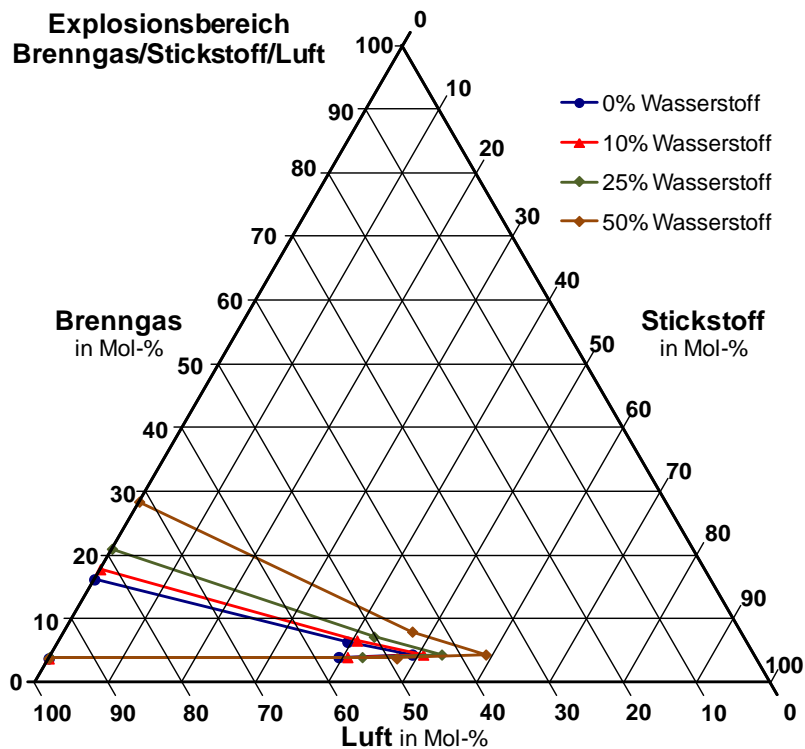


Abbildung 10: Explosionsbereiche von Modell-Erdgas 2 mit unterschiedlichen Wasserstoffanteilen (Angaben in Mol-% des Brenngases), gemessen bei 20 °C und Atmosphärendruck

Tabelle 4: Gemessene UEG, OEG und LOC von Erdgas-Wasserstoff-Gemischen mit N<sub>2</sub>

Brenngas	UEG in Mol-%	OEG in Mol-%	LOC* in Mol-%
Methan	4,2	16,6	10,1
Modell-Erdgas 2	3,8	16,2	9,7
Methan + 10 % H <sub>2</sub>	4,2	18,2	9,6
Modell-Erdgas 2 mit 10 % H <sub>2</sub>	3,8	17,8	9,4
Methan + 25 % H <sub>2</sub>	4,2	21,2	9,1
Modell-Erdgas 2 mit 25 % H <sub>2</sub>	4,0	21,0	8,9
Methan + 50 % H <sub>2</sub>	4,0	29,0	7,9
Modell-Erdgas 2 mit 50 % H <sub>2</sub>	3,8	28,4	7,6

\* LOC mit Stickstoff als Inertgas

## 7.2 Gemische mit Biogas - Einfluss von Kohlendioxid

Bei Gemischen aus Rohbiogas und Wasserstoff wie sie in Hybrid-Anlagen (P2G-Biogas) anfallen [13] muss Kohlendioxid berücksichtigt werden. Kohlendioxid ist ein stärker inertisierendes Gas als Stickstoff, so dass die Explosionsbereiche kleiner und insbesondere die Sauerstoffgrenzkonzentrationen bei den Gemischen größer sind (siehe Abb. 11).



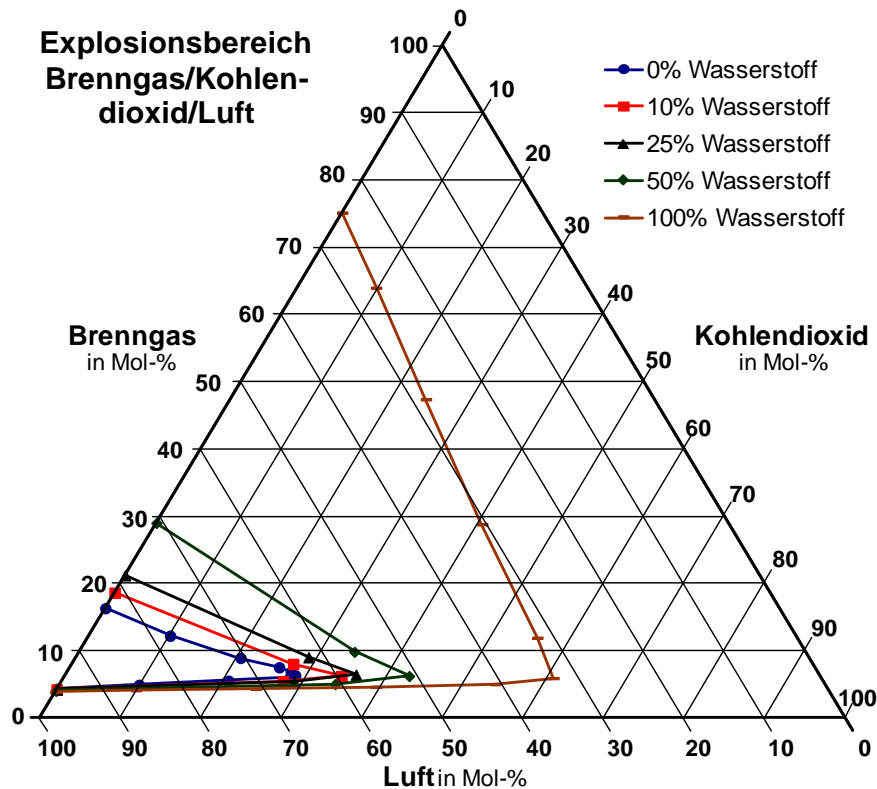


Abbildung 11: Explosionsbereiche von Methan mit unterschiedlichen Wasserstoffanteilen (Angaben in Mol-% des Brenngases) mit Kohlendioxid als Inertgas, gemessen bei 20 °C und Atmosphärendruck

Tabelle 5: Gemessene UEG, OEG und LOC von Methan-Wasserstoff-Gemischen mit CO<sub>2</sub>

Brenngas	UEG in Mol-%	OEG in Mol-%	LOC* in Mol-%
Methan	4,3	16,3	13,6
Methan + 10 % H <sub>2</sub>	4,2	18,6	12,4
Methan + 25 % H <sub>2</sub>	4,2	21,2	12,0
Methan + 50 % H <sub>2</sub>	4,0	29,0	10,6
Wasserstoff	3,9	75,2	5,1

\* LOC mit CO<sub>2</sub> als Inertgas

Anhand der Werte ist zu erkennen, dass im Gegensatz zum Stickstoff mit Kohlendioxid sowohl die oberen Explosionsgrenzen als auch die LOC-Werte bereits bei Wasserstoffzusätzen von 10 Mol-% messbar steigen (OEG) bzw. sinken (LOC). Im Fall von Rohbiogas (Methan-Kohlendioxid-Gemische) muss deshalb ein Wasserstoffzusatz bei OEG und LOC stärker berücksichtigt werden.

## 8 Maximale Explosionsdrücke, maximale zeitliche Druckanstiege und K<sub>G</sub>-Werte von Wasserstoff-Erdgas-Gemischen

Für die Methan-Wasserstoff-Gemische (siehe Abb. 12) und die Modellerdgas 2-Wasserstoff-Gemische (siehe Abb. 13) sind die Verläufe der maximalen Explosionsdrücke und die K<sub>G</sub>-Werte dargestellt worden.

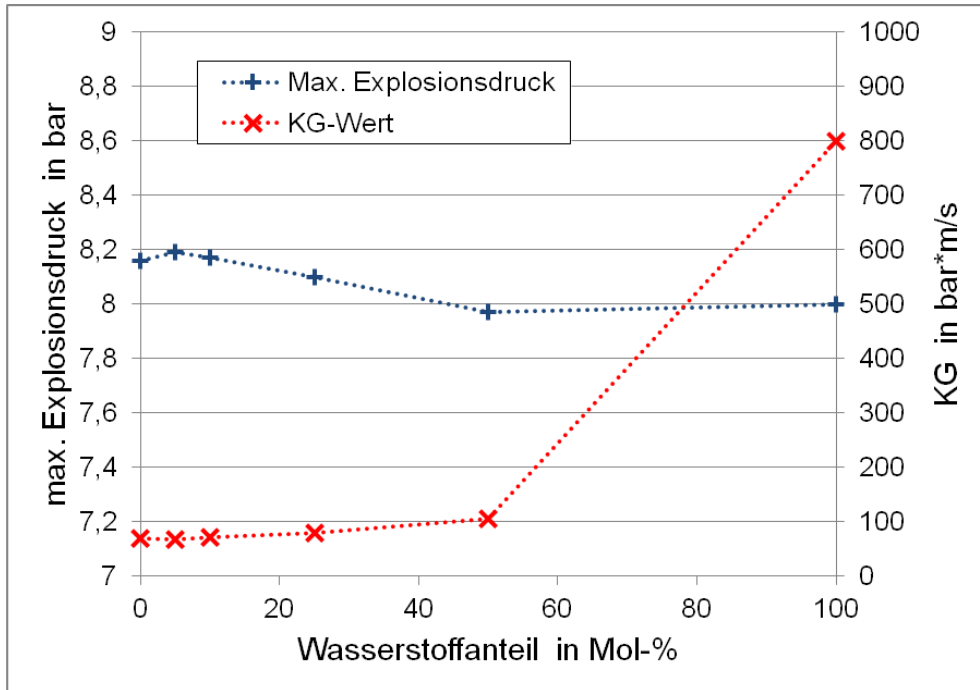


Abbildung 12: Maximale Explosionsdrücke und  $K_G$ -Werte von Gemischen aus Methan und Wasserstoff (Messwerte wurden linear verbunden)

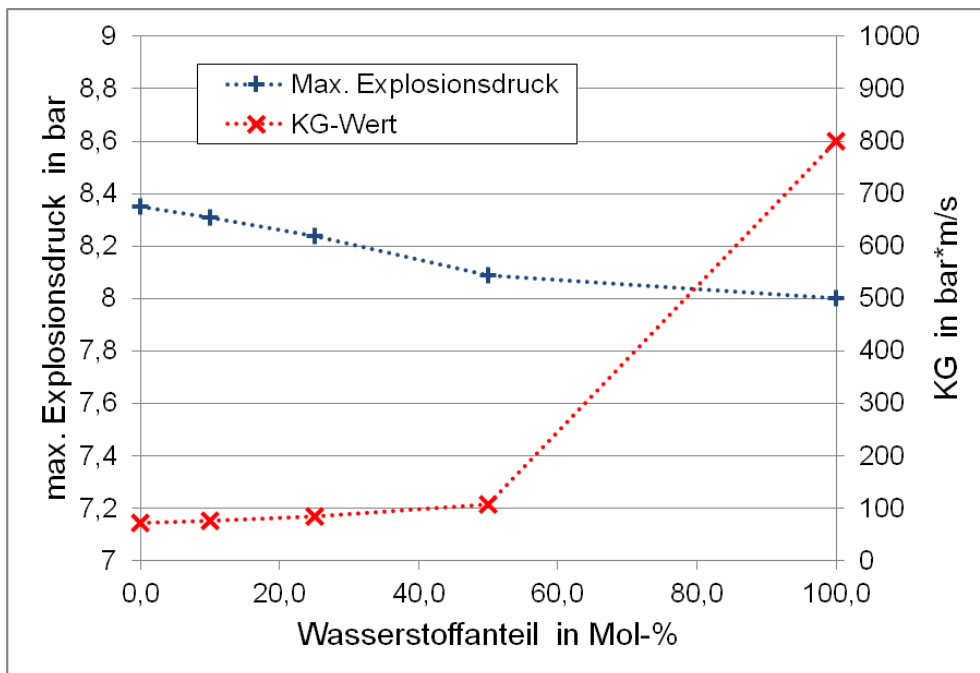


Abbildung 13: Maximale Explosionsdrücke und  $K_G$ -Werte von Gemischen aus Modell-Erdgas 2 und Wasserstoff (Messwerte wurden linear verbunden)

In Tabelle 6 sind die Zahlenwerte der Diagramme angegeben.

Tabelle 6: Gemessene max. Explosionsdrücke und  $K_G$ -Werte von Wasserstoff-Erdgasgemischen

<b>Brenngas</b>	<b><math>p_{\max}</math> in bar</b>	<b><math>(dp/dt)_{\max}</math> in bar s<sup>-1</sup></b>	<b><math>K_G</math> in bar m s<sup>-1</sup></b>
Methan	8,2	284	68,4
Modell-Erdgas 2	8,4	300	72,3
Methan + 10 % H <sub>2</sub>	8,2	293	70,6
Modell-Erdgas 2 mit 10 % H <sub>2</sub>	8,3	320	77,1
Methan + 25 % H <sub>2</sub>	8,1	332	80,0
Modell-Erdgas 2 mit 25 % H <sub>2</sub>	8,2	353	85,1
Methan + 50 % H <sub>2</sub>	8,0	437	105,3
Modell-Erdgas 2 mit 50 % H <sub>2</sub>	8,1	449	108,2
Wasserstoff (100 %)	8,0	3321	800,4

Da Methan und Wasserstoff ähnliche maximale Explosionsdrücke aufweisen hat ein Wasserstoffanteil im Methan erwartungsgemäß keinen signifikanten Einfluss auf den maximalen Explosionsdruck. Ähnliches gilt für die maximalen Explosionsdrücke bei Erdgas und Wasserstoff. Allerdings hat das Modellerdgas 2 wegen der Anteile von höheren Kohlenwasserstoffen gegenüber Methan geringfügig höhere max. Explosionsdrücke.

Die zeitlichen Druckanstiege bzw. die  $K_G$ -Werte von Methan und Wasserstoff unterscheiden sich dagegen stark. Wasserstoff hat aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften und einer anderen Verbrennungskinetik einen etwa 12-fach höheren  $K_G$ -Wert als Methan.

Man kann hier aber auch sehen, dass Zusätze von bis zu 10 Mol-% Wasserstoff noch keinen signifikanten Einfluss bei Methan und Modell-Erdgas 2 haben. Der Explosionsdruck bleibt bei Berücksichtigung der Messunsicherheiten gleich und die  $K_G$ -Werte steigen in diesem Bereich nur unbedeutend um etwa 5 %. Ab etwa 50 Mol-% Wasserstoff ist dann ein schnellerer Anstieg des  $K_G$ -Wertes zu erwarten. Allerdings sind im Bereich zwischen 50 Mol-% und 100 Mol-% Wasserstoff keine weiteren Messungen durchgeführt worden, da dies nicht Teil der Aufgabenstellung des Vorhabens war.

## 9 Normspaltweiten von Wasserstoff-Erdgas-Gemischen

Die Normspaltweiten von Erdgas und Wasserstoff unterscheiden sich deutlich. Daher bestand die Frage, inwieweit sich ein Zusatz von 10 Mol-% Wasserstoff bereits auf die Normspaltweite und damit auf die Explosionsgruppe des Gases auswirken kann. Eine Klassifizierung des Gasgemisches nach Explosionsgruppe IIB würde einen hohen Aufwand für ggf. auszutauschende Geräte bei den Netzbetreibern und Verbrauchern bedeuten.

Die Normspaltweiten von Methan-Wasserstoff-Gemischen wurden mit einer baugleichen Apparatur in der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) aus einem anderen Anlass gemessen. Die Messwerte wurden der BAM zur Verfügung gestellt und sind in der Datenbank CHEMSAFE veröffentlicht [1]. Die Werte mit Modell-Erdgas 2 sind in der BAM im Rahmen dieses Vorhabens gemessen worden.

Sowohl bei Methan als auch beim Erdgas wird anhand der experimentellen Werte deutlich, dass ein Zusatz von 10 Mol-% Wasserstoff die Normspaltweite zwar etwas verringert, die Explosionsgruppe IIB jedoch nicht erreicht wird. Dies ist erst bei Zusätzen von etwa 30 Mol-% Wasserstoff der Fall. Anders als bei den Explosionsbereichen, den max. Explosionsdrücken und den  $K_G$ -Werten verhalten sich die Normspaltweiten in erster Näherung linear zum Wasserstoffanteil (Ergebnisse siehe Tabelle 7, Abb. 14 und 15).

Tabelle 7: Normspaltweiten von Wasserstoff-Erdgasgemischen

Wasserstoffanteil im Brenngas In Mol-%	MESG (Methan) [1] in mm	MESG (Modell-Erdgas 2) in mm
0	1,15	1,12
10	1,10	1,06
25	0,96	0,96
50	0,75	0,75
75	0,52	
90	0,33	
100	0,29	0,29

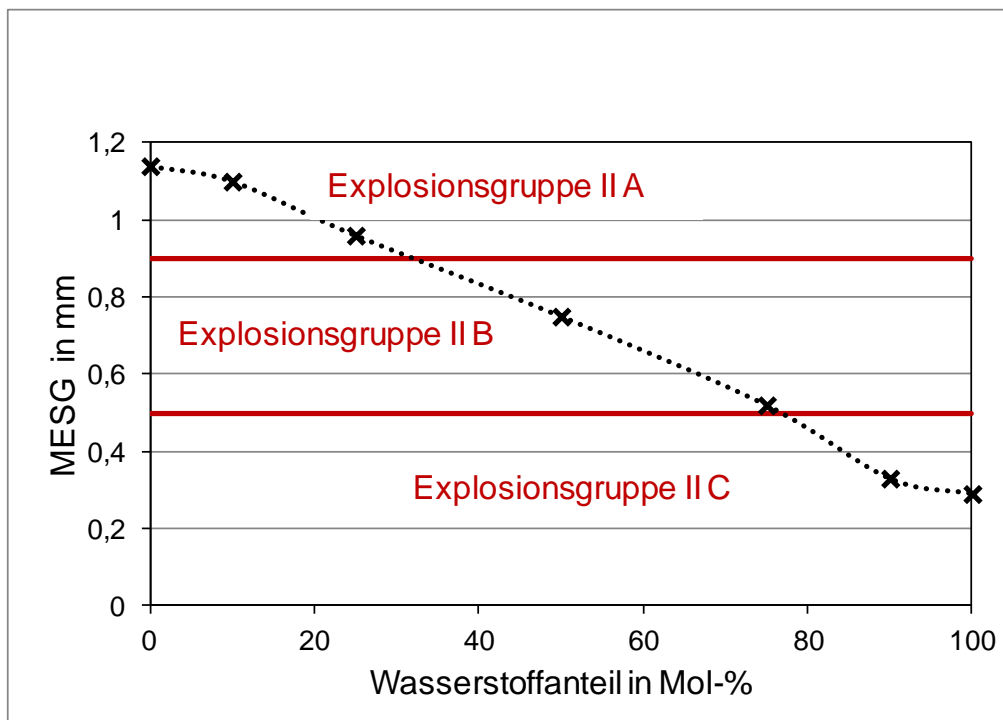


Abbildung 14: Normspaltweiten von Gemischen aus Methan und Wasserstoff (Messwerte der der PTB [1] mit Trendlinie verbunden)

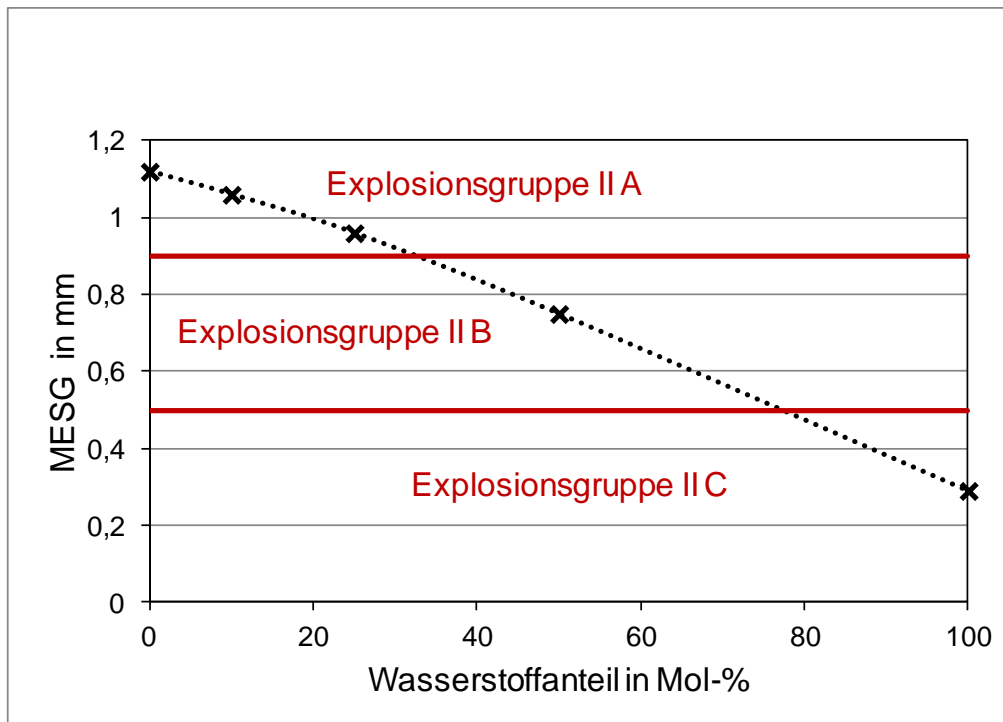


Abbildung 15: Gemessene Normspaltweiten von Gemischen aus Modellerdgas 2 und Wasserstoff (Messwerte mit Trendlinie verbunden)

## 10 Berechnungen von explosionsgefährdeten Bereichen

Im Erdgasnetz werden prozessbedingt und für den Fall von Betriebsstörungen Abblase- und Entspannungsleitungen zur Atmosphäre eingesetzt. Da hier Erdgas in die Atmosphäre freigesetzt wird, müssen, z. B. bei der Erstellung von Explosionsschutzdokumenten, die explosionsgefährdeten Bereiche festgelegt werden. Nach DVGW G442 [14] werden dafür Berechnungen zur Gasausbreitung vorgenommen, die unter anderem die zu erwartenden Massenströme, die Gaseigenschaften und die Explosionsgrenzen in Luft berücksichtigen. Der DVGW stellt in Kooperation mit Open Grid Europe das Berechnungstool „e.BEx™“ [15] zur Verfügung. Um den Einfluss von Wasserstoff auf die Ausbreitungseigenschaften zu bewerten, sind Berechnungen mit Modell-Erdgas 2 und Gemischen aus dem Modell-Erdgas mit 10 Mol-% Wasserstoff durchgeführt worden. In der BAM ist für die Berechnungen das Freistrahlmmodell nach Schatzmann [2] eingesetzt worden, bei Open Grid Europe [16] die Störfallauswirkungsbetrachtungssoftware ShellFred™, die dem e.BEx-Tool des DVGW zu Grunde liegt.

Beim Freistrahlmmodell nach Schatzmann wird, wie bei allen Freistrahlmmodellen, davon ausgegangen, dass die Freisetzungsoffnung kreisförmig ist und der Freistrahls sich ungehindert (ohne Strömungshindernisse) ausbreiten kann. Die Austrittsgeschwindigkeit muss hierbei deutlich größer als die Windgeschwindigkeit in der Umgebung sein, da zu niedrige Geschwindigkeiten sonst zur Divergenz der Lösung führen können. Dieses Modell eignet sich zur Ausbreitungsberechnung von Freistrahlen leichter, dichteneutraler oder schwerer Gase (im Vergleich zur Luft) und ist somit für die Berechnung zur Ausbreitung von Erdgas ebenso geeignet wie für die Berechnung eines Erdgas-Wasserstoff Gemischs mit entsprechend geringerer Dichte.

Zur Berechnung der Freistrahlausbreitung wird ein Satz von 5 gewöhnlichen gekoppelten Differentialgleichungen gelöst die aus den Reynolds- und Transportgleichungen für Stoff und Energie eines axialsymmetrischen Freistrahls resultieren. Dabei werden vereinfachende Annahmen zugrunde gelegt, wie z. B. eine voll turbulente Strömung oder eine Gauß-Verteilung der Größen im Strahl. Für die Berechnungen ist eine spezielle Software in der BAM eingesetzt worden [17].

Zur Beurteilung des Einflusses von Wasserstoffanteilen auf die Gasausbreitung, wurden 8 Freisetzungsszenarien definiert die jeweils für reines Erdgas und für Erdgas mit einem Wasserstoffanteil von 10 Mol-% berechnet wurden. Folgende Grundannahmen sind getroffen worden:

- Freisetzungshöhe: 5 m
- Durchmesser des Austrittsquerschnitts: 50 mm
- Überdruck in der Rohrleitung: 10 bar
- Gastemperatur in der Rohrleitung: 10 °C
- Umgebungstemperatur: 20 °C
- Exponent des Geschwindigkeitsprofils: 0,28
- Keine Berücksichtigung der Bodenrauigkeit.

Die 8 unterschiedlichen Freisetzungsszenarien sind in der folgenden Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8: Freisetzungsszenarien für die Berechnungen

<b>Nr.</b>	<b>Richtung</b>	<b>Windgeschwindigkeit in 10 m Höhe</b>	<b>Massenstrom</b>
1	waagrecht	0 m/s	0,1 kg/s
2	senkrecht	0 m/s	0,1 kg/s
3	waagrecht	3 m/s	0,1 kg/s
4	senkrecht	3 m/s	0,1 kg/s
5	waagrecht	0 m/s	1,0 kg/s
6	senkrecht	0 m/s	1,0 kg/s
7	waagrecht	3 m/s	1,0 kg/s
8	senkrecht	3 m/s	1,0 kg/s

Für die Berechnungen wurden das Modell-Erdgas 2 und dasselbe Erdgas mit einem Wasserstoffanteil von 10 Mol-% angenommen. In der Tabelle 9 sind die Zusammensetzung und die dazugehörigen, durch die Experimente ermittelten Explosionsgrenzen angegeben.

Tabelle 9: Gaszusammensetzungen und Explosionsgrenzen

<b>Bestandteil</b>	<b>Gas 1 (Modell-Erdgas 2 ohne Wasserstoff)</b>	<b>Gas 2 (Modell-Erdgas 2 mit 10 Mol-% Wasserstoff)</b>
Methan	89,3 Mol-%	80,4 Mol-%
Ethan	8 Mol-%	7,2 Mol-%
Propan	2 Mol-%	1,8 Mol-%
n-Butan	0,7 Mol-%	0,6 Mol-%
Wasserstoff	0 Mol-%	10 Mol-%
UEG	3,8 Mol-%	3,8 Mol-%
OEG	16,2 Mol-%	17,8 Mol-%

In Tabelle 10 sind für alle Szenarien die in der BAM mit dem Freistrahlmmodell von Schatzmann berechneten maximalen vertikalen und horizontalen Abstände bis zum Unterschreiten der OEG bzw. UEG ausgehend vom Freisetzungsort aufgelistet. Die grafischen Darstellungen zu Tabelle 10 sind im Anhang zu finden. Es ist deutlich zu erkennen, dass eine Beimischung von Wasserstoff bis zu 10 Mol-% zwar tendenziell leicht größere Entfernungen liefert, diese jedoch maximal nur um 6 % (Szenario 5 und 8) und im Mittel um 2 % von den Werten für reines Erdgas abweichen.

Es ist somit kaum eine Veränderung der Ex-Zonen feststellbar. In absoluten Zahlen ausgedrückt wächst die Entfernung bis zum Unterschreiten der UEG in Szenario 5 um 0,6 m bei Gesamtentfernungen von 10 m und in Szenario 8 um 0,1 m bei Gesamtentfernungen von 1,5 m. Die Varianz liegt somit innerhalb der rechnerischen Unsicherheiten jeglicher Störfallauswirkungsbetrachtungsmodelle.

Tabelle 10: Abmessungen der explosionsgefährdeten Bereiche für alle Szenarien (BAM-Berechnungen)

Nr.	Richtung	Windgeschwindigkeit in 10 m Höhe	Massenstrom	Gasgemisch	Max. vert. Abstand UEG [m]	Max. horiz. Abstand UEG [m]	Max. vert. Abstand OEG [m]	Max. horiz. Abstand OEG [m]
1	waagrecht	0 m/s	0,1 kg/s	Gas 1	6,3	8,8	5,1	2,1
				Gas 2	6,6	9,1	5,1	2,2
<b>Rel. Abweichung (Gas1 / Gas2)</b>					<b>0,95</b>	<b>0,97</b>	<b>1,00</b>	<b>0,95</b>
2	senkrecht	0 m/s	0,1 kg/s	Gas 1	13,1	0,5	7,1	0,1
				Gas 2	13,4	0,5	7,2	0,1
<b>Rel. Abweichung (Gas1 / Gas2)</b>					<b>0,98</b>	<b>1,00</b>	<b>0,99</b>	<b>1,00</b>
3	waagrecht	3 m/s	0,1 kg/s	Gas 1	5,6	9,1	5,1	2,2
				Gas 2	5,7	9,5	5,1	2,3
<b>Rel. Abweichung (Gas1 / Gas2)</b>					<b>0,98</b>	<b>0,96</b>	<b>1,00</b>	<b>0,96</b>
4	senkrecht	3 m/s	0,1 kg/s	Gas 1	7,8	3,7	6,4	0,4
				Gas 2	8,0	3,8	6,5	0,4
<b>Rel. Abweichung (Gas1 / Gas2)</b>					<b>0,98</b>	<b>0,97</b>	<b>0,98</b>	<b>1,00</b>
5	waagrecht	0 m/s	1,0 kg/s	Gas 1	5,6	10,2	5,1	2,3
				Gas 2	5,6	10,8	5,1	2,4
<b>Rel. Abweichung (Gas1 / Gas2)</b>					<b>1,00</b>	<b>0,94</b>	<b>1,00</b>	<b>0,96</b>
6	senkrecht	0 m/s	1,0 kg/s	Gas 1	15,2	0,6	7,3	0,1
				Gas 2	15,8	0,6	7,4	0,1
<b>Rel. Abweichung (Gas1 / Gas2)</b>					<b>0,96</b>	<b>1,00</b>	<b>0,99</b>	<b>1,00</b>
7	waagrecht	3 m/s	1,0 kg/s	Gas 1	5,5	11,0	5,1	2,3
				Gas 2	5,5	11,6	5,1	2,4
<b>Rel. Abweichung (Gas1 / Gas2)</b>					<b>1,00</b>	<b>0,95</b>	<b>1,00</b>	<b>0,96</b>
8	senkrecht	3 m/s	1,0 kg/s	Gas 1	12,8	1,6	7,2	0,2
				Gas 2	13,2	1,7	7,3	0,2
<b>Rel. Abweichung (Gas1 / Gas2)</b>					<b>0,97</b>	<b>0,94</b>	<b>0,99</b>	<b>1,00</b>

Die Berechnungen mit ShellFred®, die bei Open Grid Europe durchgeführt wurden [16], liefern vergleichbare Ergebnisse. Naturgemäß, aufgrund der unterschiedlichen Berechnungsverfahren in ShellFred® und beim Schatzmann Modell sind die Ergebnisse der BAM und von Open Grid Europe nicht völlig deckungsgleich. Jedoch liegen die Berechnungsergebnisse beider Verfahren sehr nah beieinander, und kommen in beiden Fällen zum selben Ergebnis, dass eine Beimischung von 10 Mol-% Wasserstoff keinen signifikanten Einfluss auf die explosionsgefährdeten Bereiche hat.

Zur beispielhaften Veranschaulichung des Sachverhalts, sind in Abbildung 16 die Berechnungsergebnisse beider Verfahren für das Szenario 8 aus Tabelle 7 übereinandergelegt abgebildet.

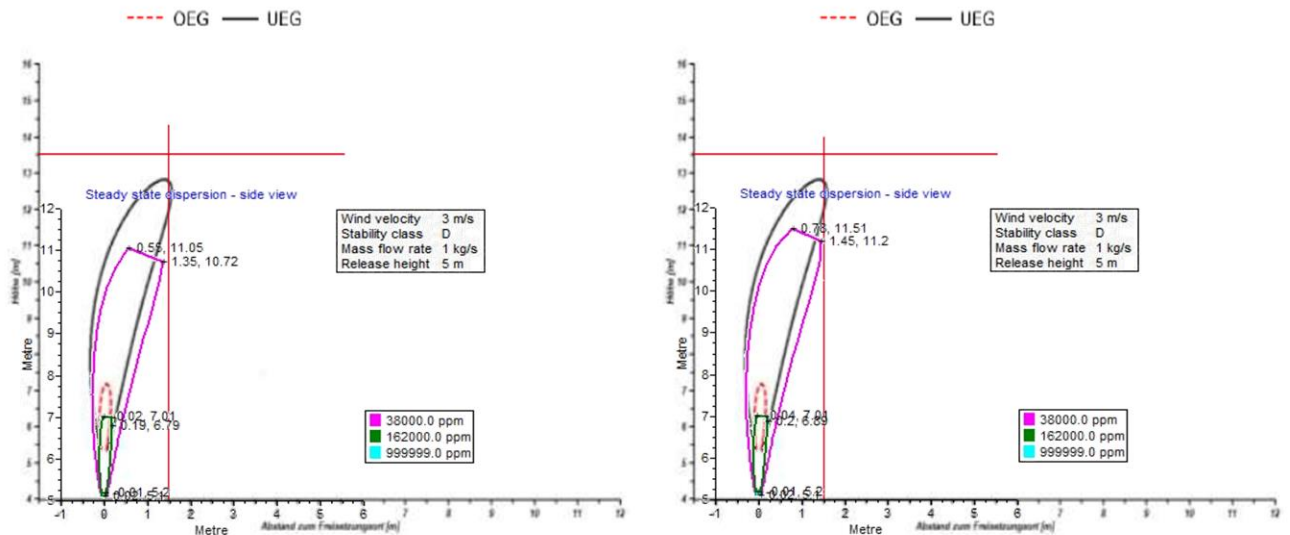


Abbildung 16: Vergleich der Berechnungsergebnisse mit dem Schatzmann Modell und ShellFred® für das Szenario 8. Links: Reines Erdgas; Rechts: Erdgas mit 10 Mol-% Wasserstoff. Strömungsrichtung senkrecht, Massenstrom 1 kg/s, Wind 3 m/s.

In schwarz ist die UEG nach Schatzmann und in rot-gestrichelt die OEG nach Schatzmann dargestellt. In magenta ist die UEG nach ShellFred® und in dunkelgrün die OEG nach ShellFred® dargestellt. Bei den Berechnungen mit ShellFred® wurde in vielen Fällen ein Abschneiden der Spitzen beobachtet, das möglicherweise numerische Ursachen hat.

Die explosionsgefährdeten Bereiche beider Berechnungsverfahren unterscheiden sich zwar um je rund einen Meter, liefern jedoch keine oder nur sehr geringe Abweichungen zwischen den beiden Gasarten (mit und ohne 10 % Wasserstoffzusatz).

In Abbildung 17 sind die übereinandergelegten Ergebnisse für Szenario 7 aus Tabelle 7 abgebildet:



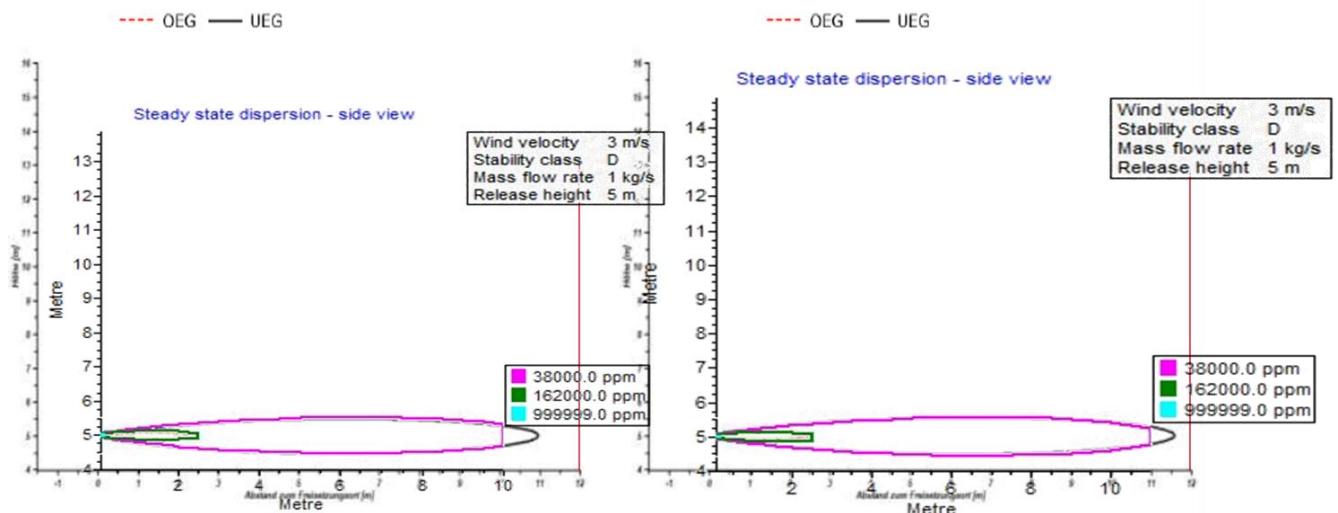


Abbildung 17: Vergleich der Berechnungsergebnisse mit dem Schatzmann Modell und ShellFred® für das Szenario 7. Links: Reines Erdgas; Rechts: Erdgas mit 10 Mol-% Wasserstoff. Strömungsrichtung waagrecht, Massenstrom 1 kg/s, Wind 3 m/s.

Im Falle des waagerechten Freistrahls mit hohem Massenstrom sind die Ergebnisse beider Berechnungsverfahren fast vollständig deckungsgleich. Unterschiede stellen sich erst heraus wenn man geringere Massenströme betrachtet, so dass Auftriebseffekte eine Rolle spielen, wie z. B. bei Szenario 3.

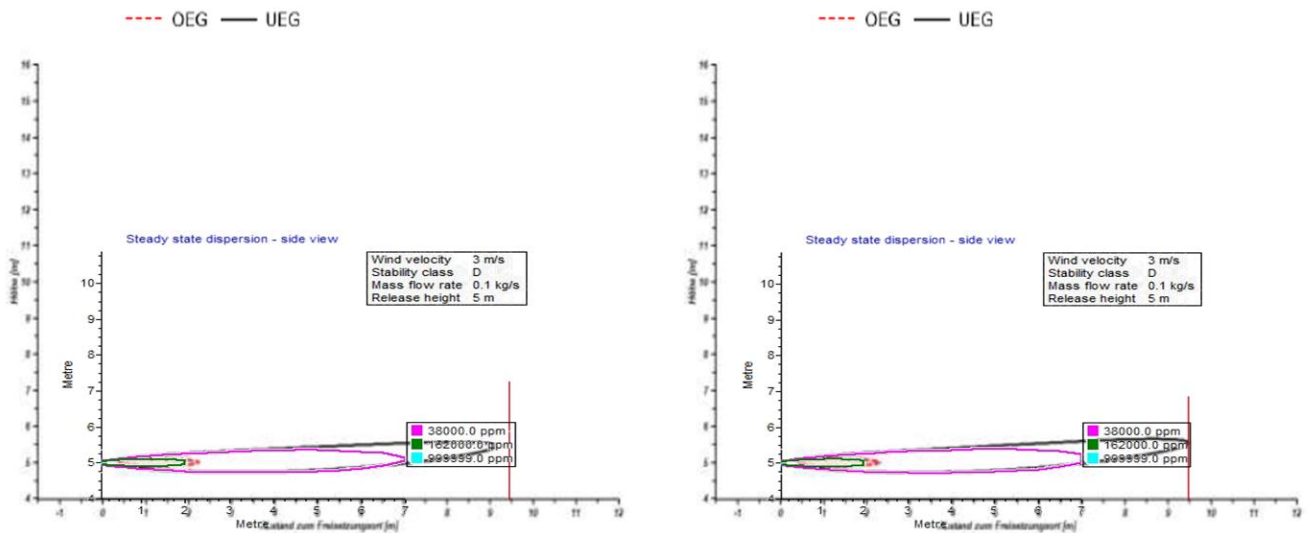


Abbildung 18: Vergleich der Berechnungsergebnisse mit dem Schatzmann Modell und ShellFred® für das Szenario 3. Links: Reines Erdgas; Rechts: Erdgas mit 10 Mol-% Wasserstoff. Strömungsrichtung waagrecht, Massenstrom 0,1 kg/s, Wind 3 m/s.

Für den Fall eines Freistrahls mit geringerem Impuls und einer höheren Anfälligkeit für Auftriebskräfte werden diese im Schatzmann Modell eher berücksichtigt als bei ShellFred®.

Im Allgemeinen kann festgehalten werden, dass das Schatzmann Modell zwar die etwas konservativeren Abschätzungen liefert. Bei ShellFred® bzw. beim e.BEx™-Tool des DVGW handelt es sich jedoch um an Experimenten validierte Software, die ausreichend sicher ist.

Die Berechnungen der explosionsgefährdeten Bereiche in diesem Vorhaben hatten nicht das Ziel die Berechnungsverfahren zu bewerten, sondern sollten reines Erdgas und Erdgas mit Anteilen von 10 Mol-% Wasserstoff miteinander vergleichen. Das wurde mit einer in der BAM verwendeten Software nach dem Modell von Schatzmann und mit ShellFred® durchgeführt. Beide Berechnungsmethoden zeigten keine signifikanten Unterschiede zwischen Erdgas mit und ohne 10 Mol-% Wasserstoff.

## 11 Einsatzgrundsätze für Gaswarngeräte

Gaswarnanlagen bzw. Gaswarngeräte (GWG) im Bereich der Energieversorgung dienen in der Regel der Messung von Brenngasanteilen in der Luft zum Zwecke des Explosionsschutzes.

### Gaswarngeräte im Explosionsschutz

Die wichtigsten der hierfür in Frage kommenden Sensoren sind:

Wärmetönungssensoren (katalytische Sensoren, Pellistoren) sind geeignet für die integrale Messung aller brennbaren Gase.

- a) Infrarot-Sensoren (IR-Sensoren) messen nicht integral alle brennbaren Gase, sondern müssen auf die Zielkomponente(n) optimiert sein. Wasserstoff kann generell nicht gemessen werden. Der nicht erfasste Wasserstoffanteil (maximal 10 %) kann aber durch ein Herabsetzen der Alarmschwellen kompensiert werden.
- b) SnO<sub>2</sub>-Halbleitersensoren können Methan und Wasserstoff messen.

Die verwendeten GWG dürfen für den Einsatz in explosionsgefährdeten Bereichen keine Zündquellen darstellen und müssen hierfür die Anforderungen der Richtlinie 2014/34/EU (ATEX-Richtlinie) erfüllen. Wenn die GWG darüber hinaus eine Messfunktion für den Explosionsschutz gemäß Richtlinie 2014/34/EU ausüben, dann ist auch hierfür ein EU-Konformitätsbewertungsverfahren durchzuführen.

### Kalibrierung und Justierung der GWG

Liegt als zu messendes Zielgas ein bekanntes Gasgemisch vor, so ist dieses in der Regel als Prüfgas für die Kalibrierung/Justierung zu benutzen. Hierfür ist die Kenntnis der unteren Explosionsgrenze des Gasgemisches erforderlich. Da im Fall von Wasserstoffeinspeisung in das Gasnetz die wahre Zusammensetzung des Gasgemisches nicht bekannt ist, Methan- und Wasserstoffanteil können innerhalb einer vorgegebenen Bandbreite variieren, ist nach Merkblatt T 023 der BG RCI [18] eine Kalibrierung/Justierung der GWG mit einem „Ersatzprüfgas“ durchzuführen. Als „Ersatzprüfgas“ ist ein Prüfgas zu benutzen, welches als Messkomponente dasjenige Brenngas des Gasgemisches enthält, das gegenüber dem Messprinzip der benutzten Gassensoren die geringste Empfindlichkeit bezogen auf den jeweiligen Wert der unteren Explosionsgrenze bezieht (Messsignal / % der UEG). Daraus ergibt sich, dass ein Methan-Luft-Gemisch als Ersatzprüfgas für die o. g. Sensortypen zu verwenden ist.

Wärmetönungssensoren reagieren wie SnO<sub>2</sub>-Halbleitersensoren in der Regel gegenüber Wasserstoff empfindlicher als gegenüber Methan, so dass bei einer Methan-Justierung der GWG und anschließender Messung der in Rede stehenden Erdgas-Wasserstoffgemische etwas zu hohe Messwerte ermittelt werden. Diese Messabweichung liegt aber auf der sicherheitstechnisch sicheren Seite.

Beim Einsatz von IR-Sensoren ist der nicht erfasste Wasserstoffanteil durch ein Herabsetzen der Alarmschwellen zu kompensieren, nämlich um ca. 10 % der im Explosionsschutzdokument festgelegten Alarmschwelle.

Bei der Kalibrierung/Justierung von GWG sind in jedem Fall die Herstellerangaben, die Betriebsanleitung der GWG und das Merkblatt T 023 der BG RCI [18] zu berücksichtigen.

### Wo sind die Gassensoren zur Überwachung gefährdeter Bereiche anzubringen?

Die in diesem Bericht betrachteten Erdgas-Wasserstoffgemische haben - wie auch das reine Erdgas - eine Dichte, die geringer als die von reiner Luft ist. Hieraus ergeben sich in Abhängigkeit der umgebenden Luftströmung und der räumlichen Gegebenheiten 3 Szenarien für die Installation der Gassensoren:

- a) Bei Freisetzung in einer **ruhenden** Atmosphäre wird sich das ausbildende Brenngas-Luft-Gemisch nach oben bewegen. Die Gassensoren einer Gaswarnanlage sind folglich über der potenziellen Gasquelle zu installieren.
- b) Wird das Brenngas in einem Raum mit **natürlicher Lüftung** freigesetzt, so wird sich das Brenngas-Luft-Gemisch in Abhängigkeit von den konkreten baulichen Gegebenheiten (Lüftungsöffnungen), der konkreten Windrichtung und -geschwindigkeit und ggf. zu berücksichtigender Temperaturunterschiede zu den Lüftungsöffnungen bewegen. Die Gassensoren sind folglich in der Nähe der Lüftungsöffnungen anzubringen.
- c) Erfolgt die Freisetzung in einem Raum mit **technischer Lüftung**, so wird das Brenngas-Luft-Gemisch entweder direkt am Ort der potenziellen Freisetzungsquelle abgesaugt oder durch Ventilatoren zu vorhandenen Lüftungsöffnungen und ins Freie transportiert. Gassensoren werden in diesen Fall bevorzugt im Bereich der Absaugvorrichtung bzw. in der Nähe der Lüftungsöffnungen installiert.

Diese Szenarien und die zu berücksichtigenden Beurteilungskriterien sind im Merkblatt T 055 der BG RCI [19] ausführlich beschrieben.

## 12 Literatur

- [1] CHEMSAFE – Datenbank für empfohlene sicherheitstechnische Kenngrößen, DECHEMA, BAM und PTB, Inhouse-Version 2014
- [2] Schatzmann, M.; Auftriebsstrahlen in natürlichen Strömungen - Entwicklung eines mathematischen Modells; Dissertation Uni. Karlsruhe, 1976
- [3] Online-Berechnungstool e.BEx, DVGW (in Kooperation mit Open Grid Europe GmbH)
- [4] Richtlinie 2014/34/EU (ATEX-Produktrichtlinie)
- [5] Richtlinie 1999/92/EG (ATEX Betriebsrichtlinie)
- [6] DIN EN 1839:2012 „Bestimmung der Explosionsgrenzen von Gasen und Dämpfen“, Deutsche Fassung
- [7] ISO/DIS 10156:2016: „Determination of fire potential and oxidizing ability for the selection of cylinder valve outlets“
- [8] DIN EN 14756:2007 „Bestimmung der Sauerstoffgrenzkonzentration (SGK) für brennbare Gase und Dämpfe“; Deutsche Fassung
- [9] DIN EN 15967:2011, „Verfahren zur Bestimmung des maximalen Explosionsdruckes und des maximalen zeitlichen Druckanstieges für Gase und Dämpfe“, Deutsche Fassung
- [10] DIN EN 60079-20-1:2010, „ Explosive atmospheres - Part 20-1: Material characteristics for gas and vapour classification - Test methods and data
- [11] Martin Hattwig und Henrikus Steen: “Handbook of Explosion Prevention and Protection”, Wiley, 2008
- [12] DVGW-Arbeitsblatt G 260 (A): Gasbeschaffenheit. Bonn: Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH DVGW, 2013
- [13] <https://www.enertrag.com>
- [14] DVGW-Merkblatt G 442: Explosionsgefährdete Bereiche an Ausblaseöffnungen zur Atmosphäre an Gasanlagen. Bonn: Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH DVGW, 2015
- [15] Online-Berechnungstool "e.BEx". WVGWShop, online.
- [16] Schmücker, A., Open Grid Europe, private Mitteilung, Februar 2016
- [17] ProNuss, Programmpaket zur Durchführung von Störfallsimulationen, [www.pronuss.de](http://www.pronuss.de)
- [18] Merkblatt T 023 der BG RCI „Gaswarneinrichtungen und -geräte für den Explosionsschutz – Einsatz und Betrieb“, Ausgabe 2/2016
- [19] Merkblatt T 055 der BG RCI „Gaswarneinrichtungen und -geräte für den Explosionsschutz – Antworten auf häufig gestellte Fragen“, Ausgabe 2/2016

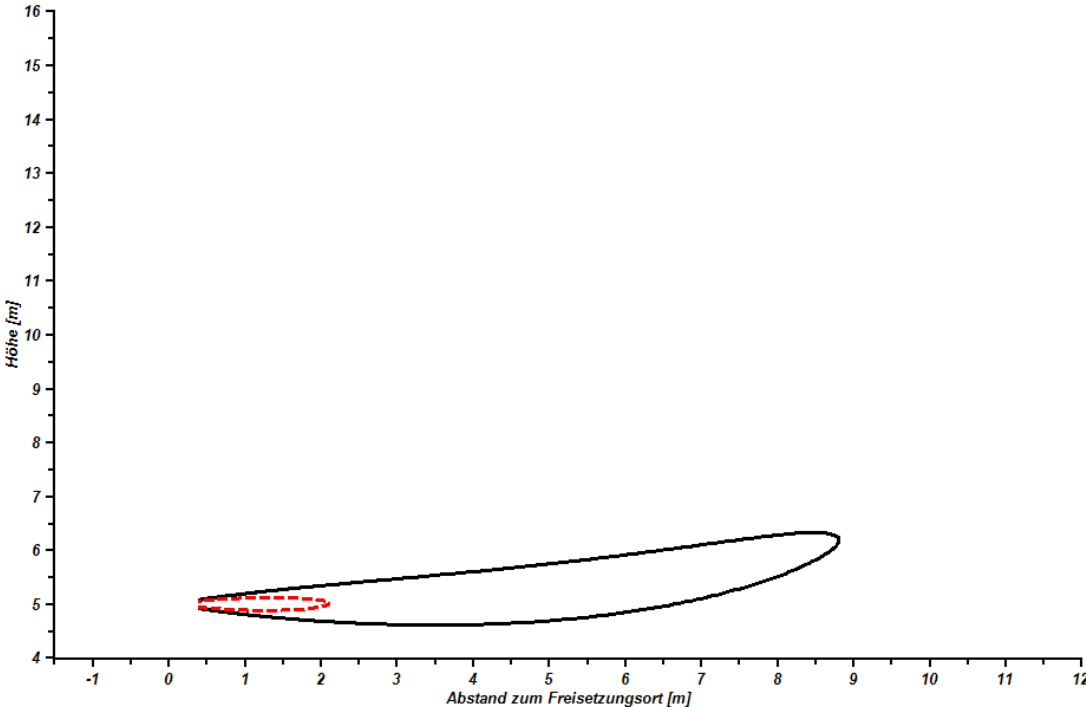
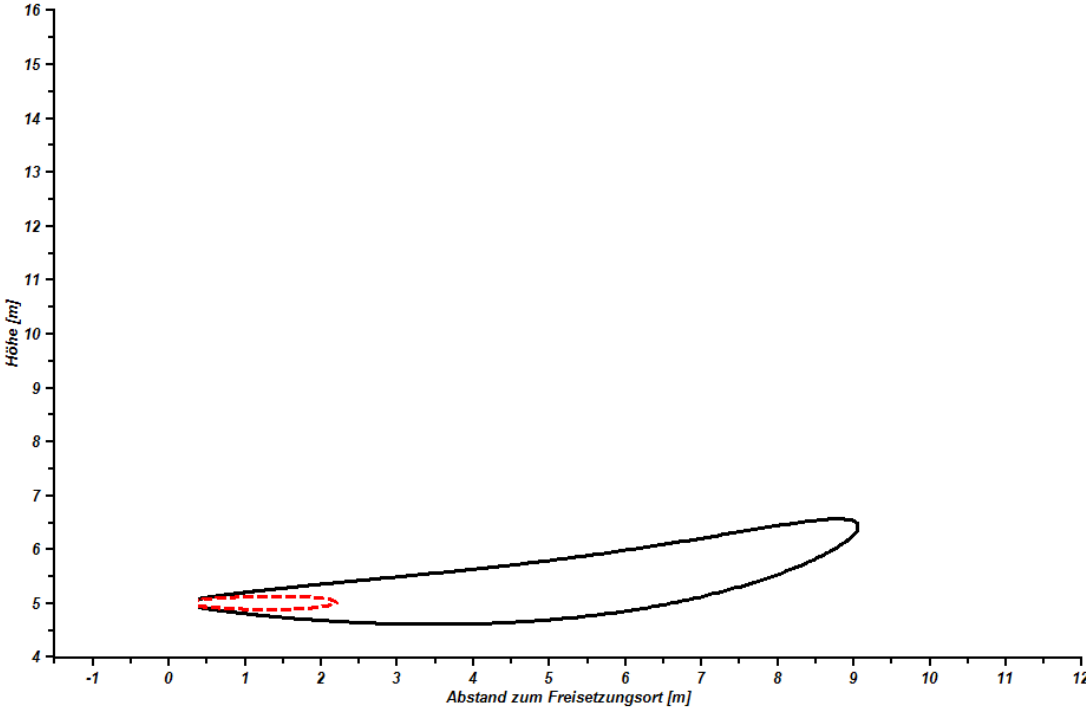
## 13 Anhang

### Graphische Darstellungen der Ausbreitungsberechnungen

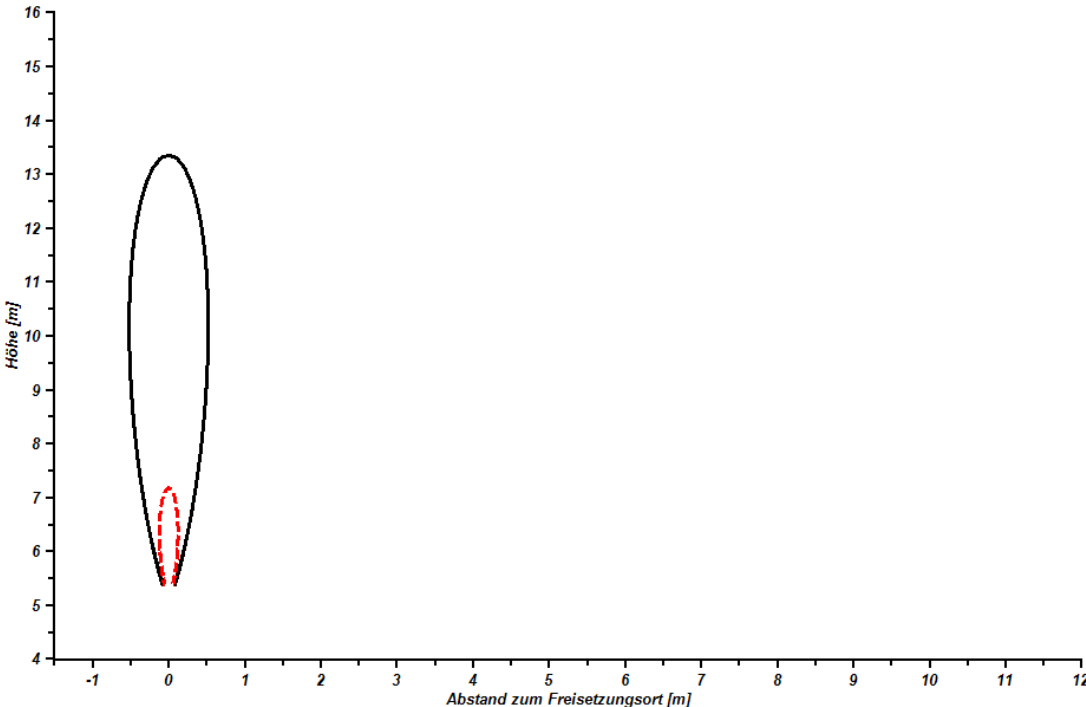
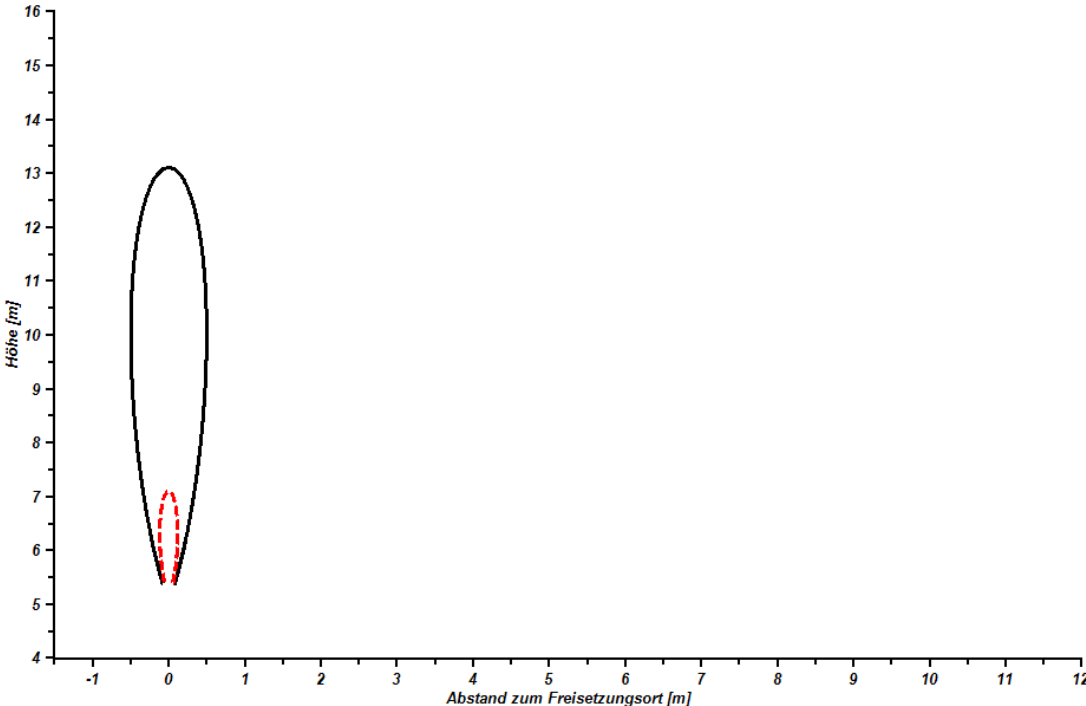
Im Folgenden sind die grafischen Darstellungen zu den in der BAM mit dem Modell von Schatzmann berechneten Freistrahlen aus Tabelle 9 dargestellt. Die Beimischung von 10 Mol-% Wasserstoff zu Erdgas hatte in keinem der betrachteten Szenarien einen relevanten Einfluss auf die explosionsgefährdeten Bereiche. Meist ist visuell kaum ein Unterschied zwischen den Ausdehnungen zu erkennen. Die Abweichungen lagen in allen Fällen bei unter 10 %, also im Bereich der Unsicherheiten der Berechnungsmethode.

Jeweils in rot-gestrichelt abgebildet ist der Verlauf der OEG und in schwarz der Verlauf der UEG. Für jedes Szenario sind die Berechnungen für die beiden Gasgemische direkt untereinander gestellt. Das obere Bild ist immer das reine Erdgas und das untere Bild Erdgas mit 10 Mol-% Wasserstoff.

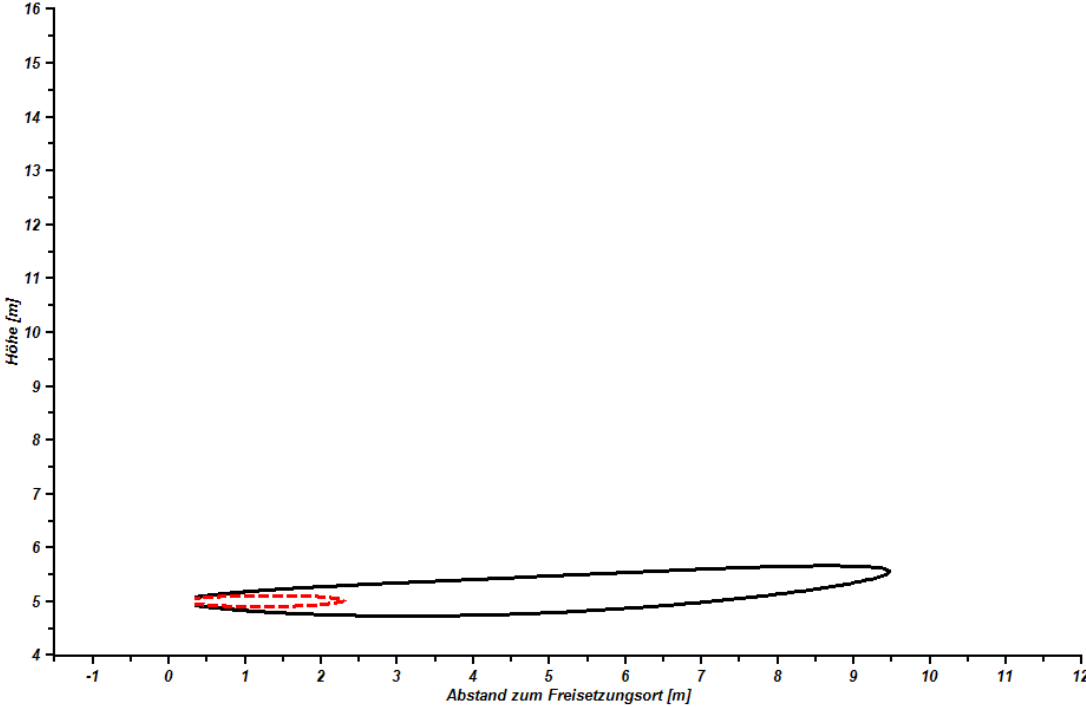
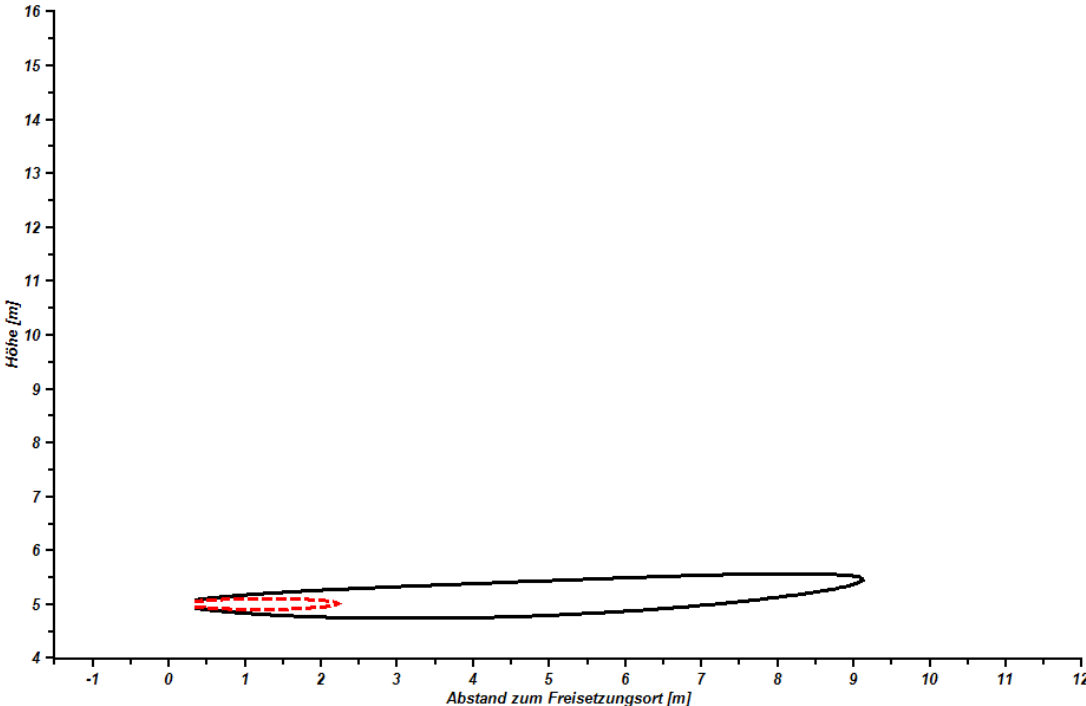
**Szenario 1:**



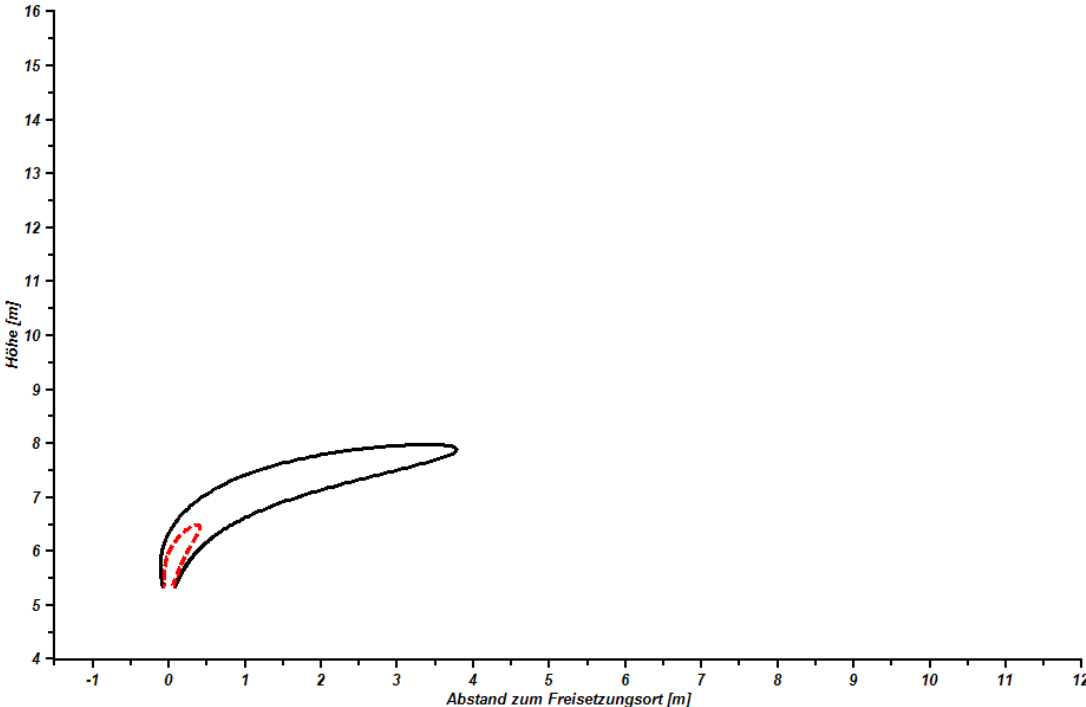
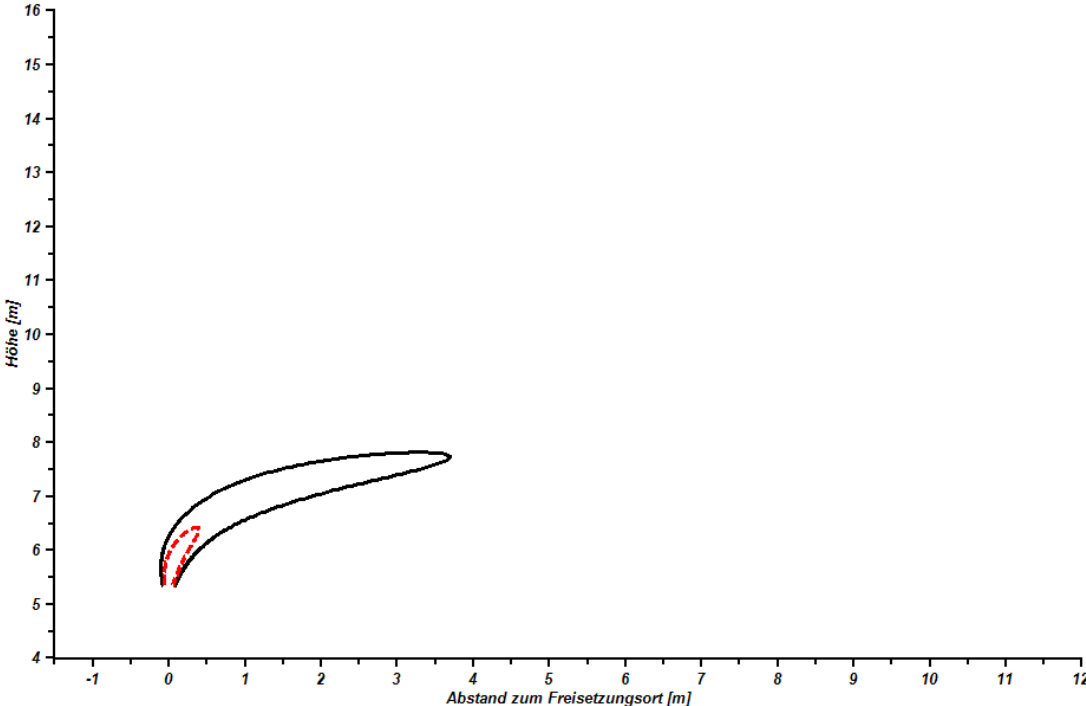
**Szenario 2:**



**Szenario 3:**

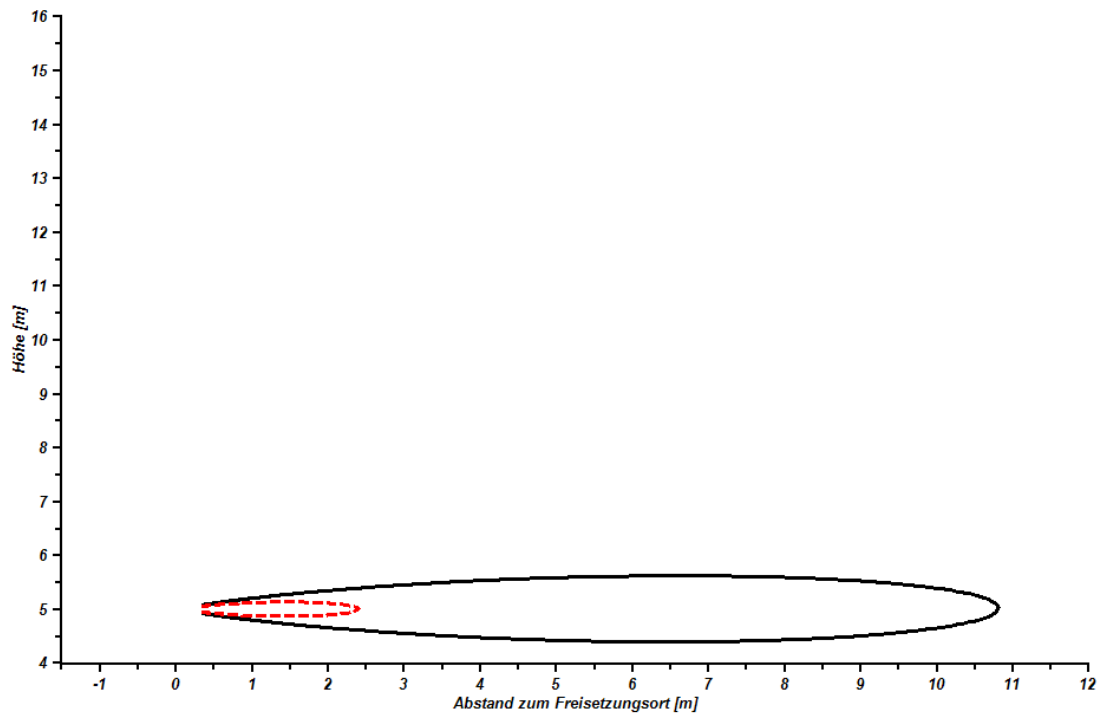
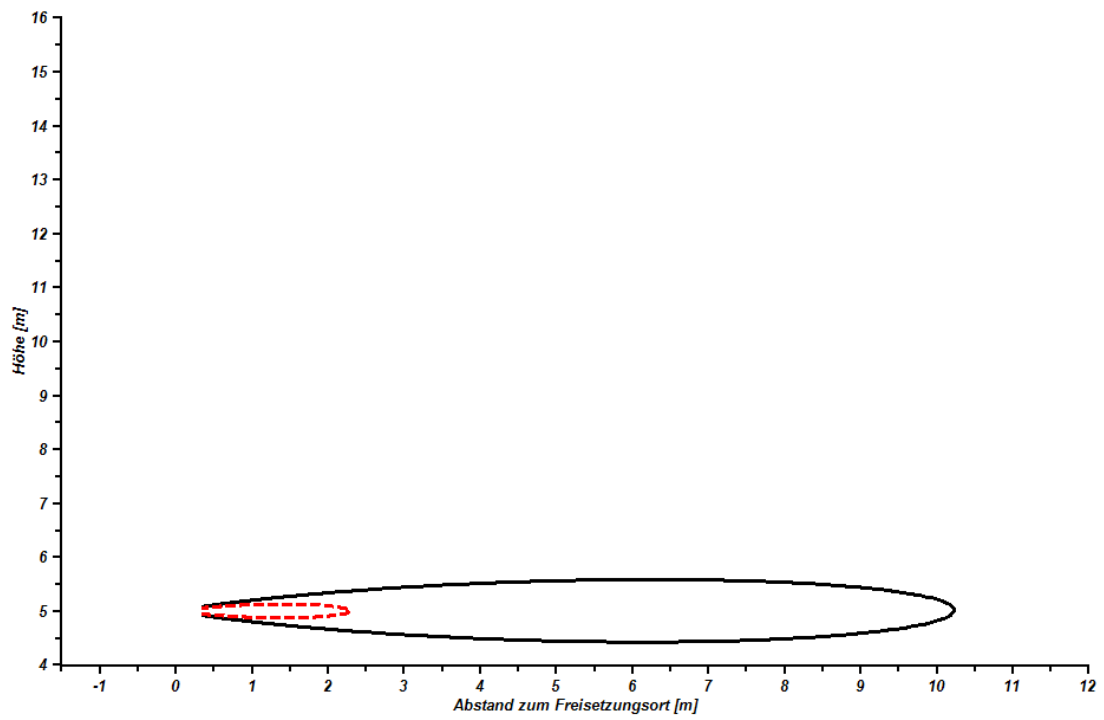


**Szenario 4:**

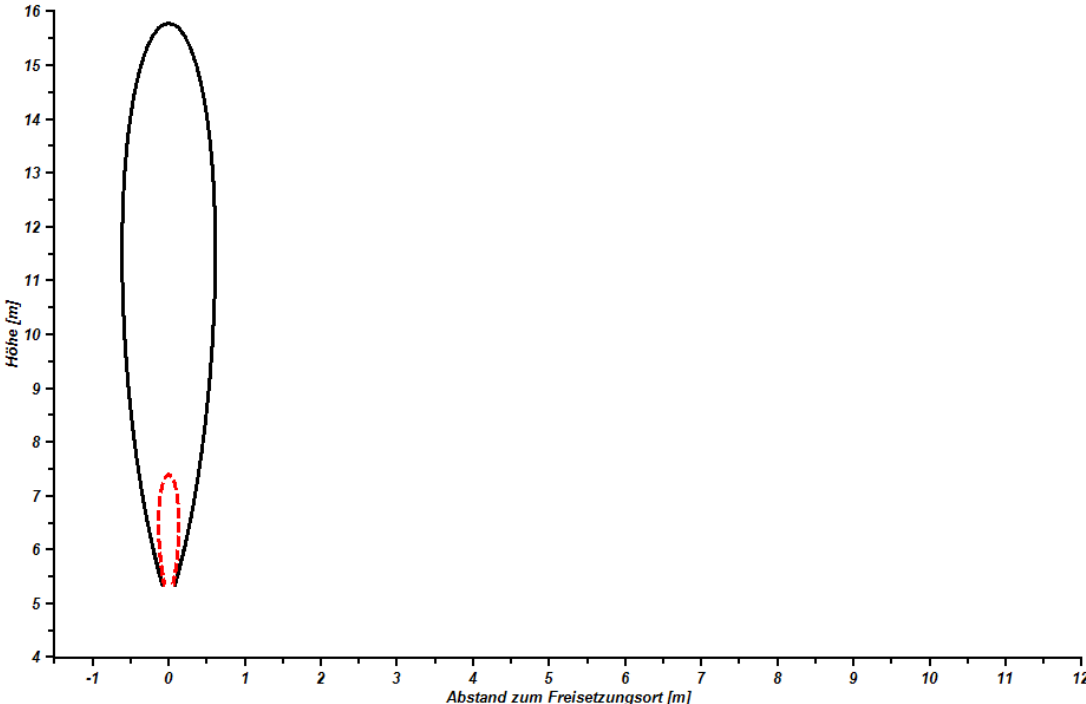
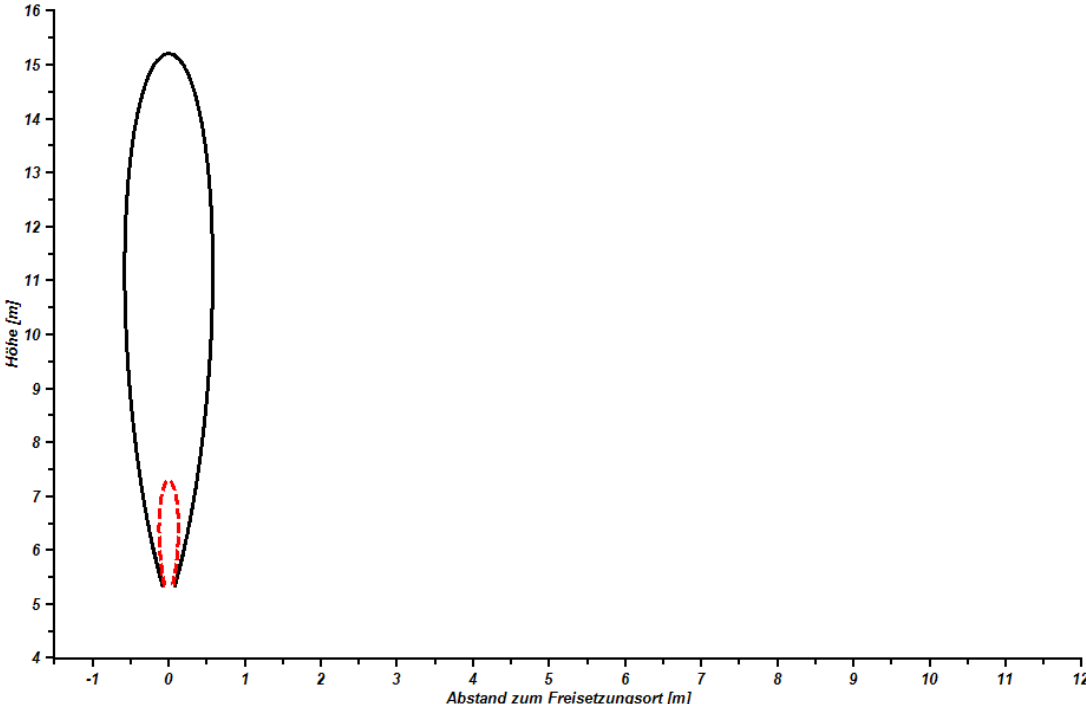




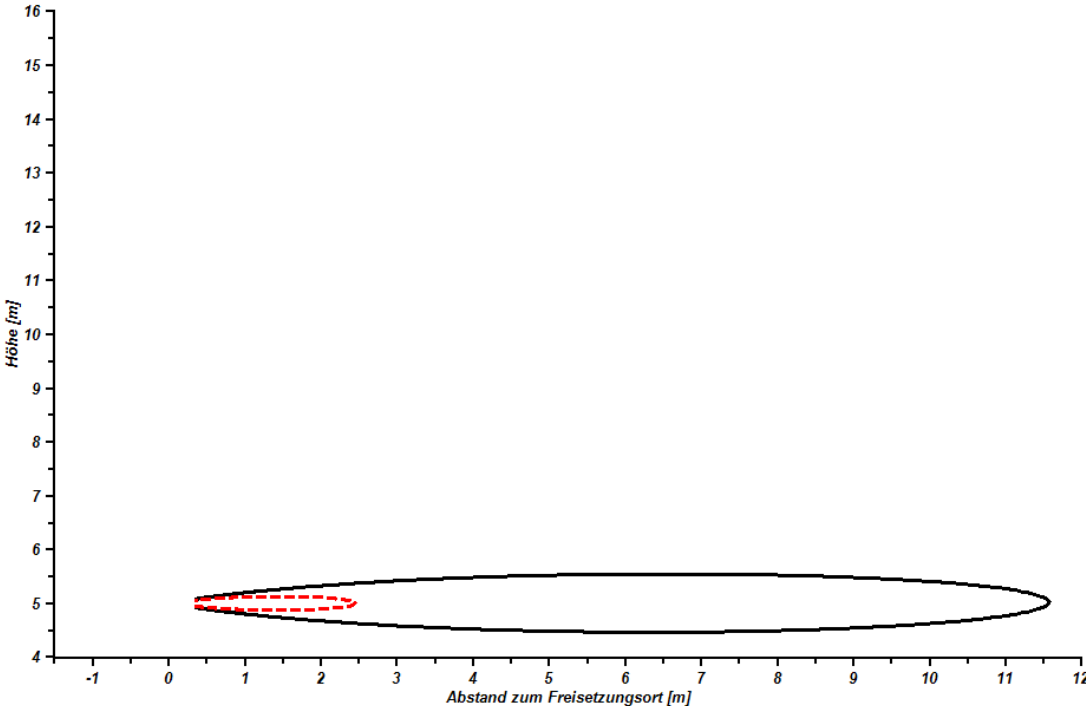
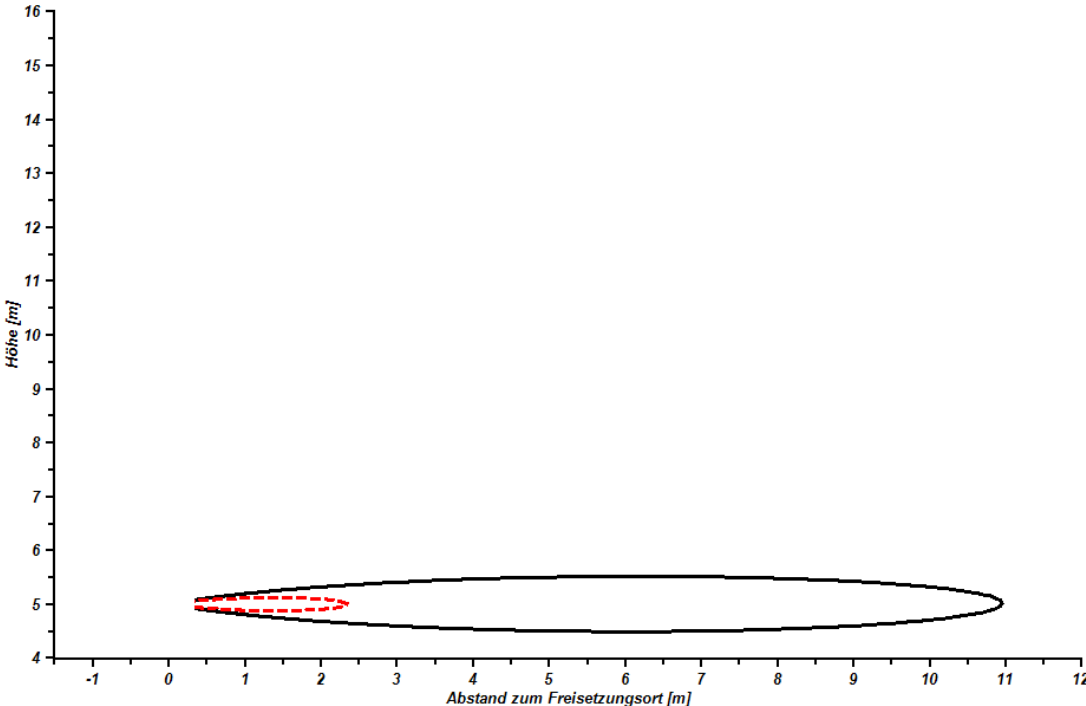
### Szenario 5:



**Szenario 6:**



**Szenario 7:**



**Szenario 8:**

