

Gasqualität von Wasserstoff in umgewidmeten Erdgasrohrleitungen

Erik Schönfeldt*

Planung Anlagen und Netz

Gasnetz Hamburg GmbH

Hamburg, Deutschland

*erik.schoenfeldt@gasnetz-hamburg.de

Kurzfassung – Der Wasserstofftransport in Rohrleitungen stellt in verschiedensten Anwendungsfällen eine kostengünstige Variante dar. Sowohl Fernleitungs- als auch Verteilnetzbetreiber haben daher das wirtschaftliche Bestreben, vorhandene Erdgasrohrleitungen für den Wasserstofftransport umzuwidmen. Lokale Gasverteilnetze können aufgrund des teilweisen sehr hohen Alters der Rohrleitungen und den in der Vergangenheit transportierten Gasen starke Verunreinigungen aufweisen, welche die Gasqualität von Wasserstoff in umgewidmeten Erdgasrohrleitungen beeinflussen können. Die Ergebnisse zeigen, dass aktuell gängige Methoden zur Analytik von Erdgas nur bedingt für die Analyse von hochreinem Wasserstoff geeignet sind und explizit für Wasserstoff angepasste Analyseverfahren benötigt werden. Die Arbeit stellt eine empirische Grundlage für die Umwidmung von Erdgasverteilnetzen für den Wasserstofftransport dar.

Stichworte – Gasqualität, Kohlenwasserstoffe, Stadtgas Verunreinigungen, Wasserstoff

NOMENKLATUR

DN	Nenndurchmesser (mm)
DVGW	Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V.
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FNB	Fernleitungsnetzbetreiber
GC-FPD	Gaschromatographie mit flammenphotometrischem Detektor
GC/MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
GDRA	Gas-Druckregelanlage
GNH	Gasnetz Hamburg GmbH
GÜST	Gasübernahmestation
PGC	Prozessgaschromatograph
VNB	Verteilnetzbetreiber
XRD	Röntgendiffraktometrie

I. EINLEITUNG

Die technischen Herausforderungen der Wasserstoffreinheit wurden bisher nur eingeschränkt in Modellversuchen wissenschaftlich untersucht und lassen sich nicht umfassend auf die praktische Anwendung eines

Verteilnetzbetreibers übertragen. Daher wurde die Gasqualität von Wasserstoff in umgewidmeten Erdgasrohrleitungen im Netzgebiet der Gasnetz Hamburg GmbH (GNH) im Rahmen einer Abschlussarbeit untersucht. Darauf basierend werden Maßnahmen für die Umwidmung von Erdgasrohrleitungen für den Wasserstofftransport am Beispiel des Hamburger Gasnetzes abgeleitet.

II. VERUNREINIGUNGEN IN ERDGASROHRLEITUNGEN

Zunächst werden die möglichen Verunreinigungen, die in den Erdgasrohrleitungen des Hamburger Gasnetzes auftreten können, die relevanten Grenzwerte für die Gasqualität von Wasserstoff sowie Aspekte der Reinigung von Rohrleitungen und die Auswirkungen von Verunreinigungen beschrieben.

A. Anlagenbauteile

Verschiedenste Bauteile und Komponenten im Anlagenbau von Gas-Druckregelanlagen (GDRA) müssen mit Schmiermitteln versehen sein, um einen sicheren Betrieb zu gewährleisten. Die dafür verwendeten Schmierstoffe werden weitestgehend aus Kohlenwasserstoffen hergestellt, welche im Betrieb in das Gasnetz eingetragen werden und die Gasqualität beeinflussen können [1]. Dieser Eintrag von Kohlenwasserstoffen in das Erdgasnetz und die damit verbundene Relevanz für die Betrachtung der Gasqualität von Wasserstoff in umgewidmeten Erdgasrohrleitungen ist nach aktuellem Kenntnisstand nicht näher betrachtet.

B. Stadtgas

Das sogenannte Stadtgas ist ein wasserstoffreiches Brenngas, das bei der trockenen Destillation (auch Kohlevergasung oder Pyrolyse genannt) aus Kohle gewonnen wurde. Der ehemalige Transport von Stadtgas im Hamburger Gasnetz ist für eine Vielzahl unterschiedlicher Kohlenwasserstoffe, die bei der Herstellung des Stadtgases aus dem Steinkohleteer ausgasen, verantwortlich. Unter anderem sind Benzole, Alkane, Phenole sowie gesättigte und ungesättigte (poly-) cyclische, aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Schwefelwasserstoff als mögliche Nebenprodukte der Stadtgasherstellung bekannt [2, 3, 4]. In [3] wird gezeigt, dass Naphthalin, welches lokal bis 1992/1993 in einige lokale Gasverteilnetze eingetragen wurde, auch nach über 20 Jahren in Spuren in den Gasnetzen nachweisbar ist [5]. Erhöhte Schwefelkonzentrationen sowie Benzenwerte sind auch heute noch beim Ausbau von alten Rohrleitungen nachweisbar [3, 5]. Stadtgas wurde – obwohl in Hamburg-Neuengamme bereits seit 1910 Erdgas gefördert werden konnte – in Hamburg nach dem Zweiten Weltkrieg

weiterhin produziert und bis Anfang der 1970er Jahre in das Hamburger Rohrleitungsnetz eingespeist [6, 3].

C. Erdgas

Erdgas wird in so genannten Gasübernahmestationen (GÜST) von den Fernleitungsnetzbetreibern (FNB) in das Hamburger Gasnetz eingespeist. In den GÜST sind Prozessgaschromatographen (PGC) verbaut, die kontinuierlich die gastechnische Zusammensetzung des Erdgases am Einspeisepunkt messtechnisch erfassen. Dabei werden lediglich Kohlenwasserstoffe mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen (C_6H_n) nachgewiesen. Kohlenwasserstoffe, die mehr als sechs Kohlenstoffatome besitzen, werden nicht nachgewiesen, da der Einfluss dieser so genannten C_6+ Kohlenwasserstoffe für die Berechnung des Brennwertes nur einen sehr geringen Einfluss kleiner 0,3 % aufweist [7, 8].

Die geltenden Lieferbedingungen gemäß Arbeitsblatt G260 sind mit den getroffenen Maßnahmen erfüllt [7]. Weitere Erkenntnisse hinsichtlich von Verunreinigungen, welche über die GÜST mit dem Erdgas in das Hamburger Gasnetz eingespeist werden könnten, sind nicht bekannt.

D. Erdgasspeicher

Da der Erdgasverbrauch Deutschlands aufgrund der unterschiedlichen Jahreszeiten starken Schwankungen unterliegt und das Erdgas in der Vergangenheit weitestgehend kontinuierlich über Rohrleitungen nach Deutschland transportiert wurde, werden außerhalb der Heizperiode deutschlandweit verschiedenste Erdgasspeicher gefüllt [9]. Im Hamburger Gasnetz sind in dieser Betrachtung zwei Gasspeicher relevant:

- Porenspeicher Reitbrook, Hamburg
- Kavernenspeicher Kraak, Mecklenburg-Vorpommern

Der Porenspeicher in Hamburg-Reitbrook wurde in 665 bis 800 Metern Tiefe in porösem Gestein sowie in Kalk- und Sandstein, aus dem zuvor Öl- und Gasvorkommen gefördert wurden, gegründet. Das durch die Förderung entstandene Leervolumen wurde bis 2014 als Untertagegasspeicherung verwendet [9]. Beim Entspannen des Gases von einem Speicherdruck von 75 bis 80 bar auf einen Einspeisedruck konnten feuchte Anreicherungen aus Erdöl, Wasser und weiteren Stoffen in Kondensatfanganlagen abgeschieden werden [10]. Die Kondensate wurden unter anderem auf die in Tabelle I gezeigten Stoffe untersucht. Darüber hinaus sind keine weiteren Erkenntnisse vorhanden.

TABELLE I: UNTERSUCHUNG DER RESTSTOFFE DER KONDENSATFANGANLAGE, ALLERMÖHER DEICH 17, PROBEAUFNAHME 29.11.2010.

Parameter	Symbol	Einheit	Wert	Methode
Konsistenz	-	-	flüssig	-
pH-Wert	-	-	5,5	DIN 38404 C5
Temperatur	-	°C	20	DIN 38404 C4
Wassergehalt	-	%	0,7	DIN 51777
Chlor (gesamt)	Cl	%	< 0,01	DIN 51727
Schwefel	S	%	0,26	DIN 51727
Arsen	As	mg/kg	< 1,00	DIN EN ISO 11885

Parameter	Symbol	Einheit	Wert	Methode
Blei	Pb	mg/kg	< 1,00	DIN EN ISO 11885
Cadmium	Cd	mg/kg	< 0,10	DIN EN ISO 11885
Chrom	Cr	mg/kg	< 1,00	DIN EN ISO 11885
Kupfer	Cu	mg/kg	< 1,00	DIN EN ISO 11885
Nickel	Ni	mg/kg	< 1,00	DIN EN ISO 11885
Quecksilber	Hg	mg/kg	< 0,10	DIN EN 1483
Thallium	Tl	mg/kg	< 0,40	DIN EN ISO 17294
Zink	Zn	mg/kg	23	DIN EN ISO 11885

Der Kavernenspeicher in Kraak, welcher weiterhin betrieben wird, speichert das Erdgas, verdichtet auf bis zu 196 bar, untertage in etwa 1000 Metern Tiefe in ausgespültem Salzgestein. Auch für diesen Gasspeicher sind beim Entspannen des Erdgases auf einen Einspeisedruck von 80 bar in das Fernleitungsnetz Kondensatfanganlagen vorhanden, die in Wasser gelöstes Erdgas, Glykol und Altöl abscheiden [11]. Es ist nicht näher bekannt, in welchen Konzentrationen die Stoffe abgeschieden werden und ob weitere metallische oder nichtmetallische Bestandteile in dem eingespeisten Erdgas enthalten sind.

E. Biogas

Im Hamburger Gasnetz wird seit 2011 im Hafengebiet Köhlbrandhöft durch die Hamburger Energiewerke GmbH eine Biogasanlage betrieben, die aus dem Hamburger Abwasser in Faultürmen mittels Vergärungsprozessen, auch Methanisierung genannt, aus organischem Material so genanntes Biogas herstellt [12, 13]. Bei dem Prozess der Vergärung findet unter Einsatz von Bakterien ein anaerober Abbau der organischen Stoffe des Abwassers statt. Dabei entstehen im Wesentlichen etwa zwei Drittel Methan und ein Drittel Kohlenstoffdioxid. Neben den Hauptbestandteilen an CH_4 und CO_2 treten üblicherweise viele weitere Verunreinigungen entsprechend Tabelle II auf, die vor der weiteren Verarbeitung entfernt werden müssen [1].

TABELLE II: ZUSAMMENSETZUNG VON BIOGAS AUS VERGÄRUNGSPROZESSEN. [1]

Stoff	Einheit	Anteil
Methan	Mol.-%	50...80
Wasserstoff	Mol.-%	0...2
Kohlenstoffdioxid	Mol.-%	15...50
Stickstoff	Mol.-%	0...5
Sauerstoff	Mol.-%	0...1
Schwefelwasserstoff	mg/m ³	100...1000
Ammoniak	mg/m ³	0...100
Chlor	mg/m ³	0...100
Fluor	mg/m ³	0...100
Siloxane	mg/m ³	0...50

Vor der Einspeisung in das Hamburger Gasnetz wird das Biogas zunächst aufbereitet und Bestandteile wie Kohlenstoffdioxid, Stickstoff, Schwefelwasserstoff, Wasser und Siloxanverbindungen abgeschieden. Die chemische

Zusammensetzung des Rohgases wird monatlich analysiert. Das in das Gasnetz eingespeiste Gas wird, vergleichbar wie in den GÜST, lediglich hinsichtlich der für die Brennwertbestimmung relevanten Gasbestandteile analysiert.

F. Odoriermittel

Das im Hamburger Gasnetz transportierte Erdgas wird mit so genanntem Odoriermittel angereichert, um das geruchlose Erdgas bei einem Gasleck wahrnehmen zu können. Dies ist für den Bereich der öffentlichen Gasversorgung eine notwendige Forderung gemäß dem deutschen Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW) Arbeitsblatt G280 [14]. Das seit 2018 bei GNH eingesetzte Odoriermittel Spotleak© 1005 ist schwefelhaltig; dabei ist das ganze Gasnetz unabhängig von der Druckstufe odoriert. Bei der Odorierung von Rohrleitungen ist hinreichend bekannt, dass sich elementarer Schwefel sowie weitere Schwefelverbindungen im Rohrleitungsnetz anreichern [15]. Es zeigt sich, dass es beim Wechsel des Odoriermittels oder der Inbetriebnahme neuer Leitungsabschnitte zu Sorption, also der selektiven Aufnahme des Odoriermittels an den Rohrwänden, kommt und es somit eine längere Zeit dauert bis die erforderliche Odoriermittelkonzentration eingestellt ist [1]. Dies zeigt, dass grundlegend schwefelhaltige Verunreinigungen im gesamten Hamburger Gasnetz vorhanden sein können.

G. Rohrstäube

Es ist allgemein bekannt, dass sich pulverförmige oder fest anhaftende Verunreinigungen, so genannte Rohrstäube – in der Literatur unter anderem als Black Powder bezeichnet – in den Rohrleitungen ablagern. Rohrstäube entstehen überwiegend aufgrund von feuchtigkeitsbedingter Korrosion der Rohrleitungen oder weiterer gasführender Komponenten. Die Korrosionsprozesse werden dabei unter anderem durch Schwefelverbindungen begünstigt. Die Rohrstäube sind daher häufig schwefelhaltig und bestehen überwiegend aus Eisenoxiden, -sulfaten, -sulfiden oder sonstigen mineralischen Verbindungen. Eisensulfide sind dabei ein Indikator für Korrosionsprozesse, die auf Schwefelwasserstoff zurückzuführen sind [4, 15]. Auf Basis der Fachliteratur ist nicht klar, inwiefern Rohrstäube oder sonstige Ablagerungen einen negativen Einfluss auf die Gasqualität von Wasserstoff haben können.

In bisherigen Untersuchungen bei GNH konnte in den Proben zweier Rohrstäube unter anderem elementarer Schwefel nachgewiesen werden. Grundsätzlich zeigt sich zudem, dass in beiden Proben polycyclische aromatische sowie heteroaromatische Kohlenwasserstoffe, die als höherwertige Kohlenwasserstoffe ebenfalls dem Erdgas beziehungsweise dem Erdöl zuzuordnen sind, nachgewiesen werden können. Im Detail konnten unter anderem Undecan (C₁₁H₂₄) und verschiedene Naphthalinverbindungen nachgewiesen werden.

H. Anforderungen an die Reinheit von Wasserstoff

Die Anforderung an die Reinheit von Wasserstoff hängt maßgeblich vom Verwendungszweck ab und lässt sich hinsichtlich der notwendigen Reinheit grob in die stoffliche und energetische Nutzung als auch die Brennstoffzellenanwendung unterteilen. DIN EN 17124 und ISO 14687 regeln die Anforderungen für Wasserstoff als Kraftstoff für Straßenfahrzeuge. Das DVGW Regelwerk ist im DVGW Arbeitsblatt G260 an die geltenden Normen angeglichen und unterteilt Wasserstoff in die Gruppen A und D. Dabei weist Gruppe D niedrigere Grenzwerte auf als

Gruppe A, da Gruppe D an die Grenzwerte für die Anwendung in Brennstoffzellen abgestimmt ist.

TABELLE III: WASSERSTOFFREINHEIT GEM. DVGW G260 [7]

Stoff	DVGW G260 Gruppe A	DVGW G260 Gruppe D
Wasserstoff	≥ 98%	≥ 99,97%
Wasser	50 mg/m ³	5 µmol/mol
Methan	-	100 µmol/mol
Weitere KW	-	2 µmol/mol
Sauerstoff	10 ppm/Mol.-%	5 µmol/mol
Helium	-	300 µmol/mol
Stickstoff	-	300 µmol/mol
Argon	-	300 µmol/mol
Kohlendioxid	4 Mol.-%	2 µmol/mol
Kohlenmonoxid	0,1 Mol.-%	0,2 µmol/mol
Schwefel	30 mg/m ³	0,004 µmol/mol
Formaldehyd	-	0,2 µmol/mol
Ameisensäure	5 mg/m ³	0,1 µmol/mol
Halogenverbindungen	-	0,05 µmol/mol
Staub	-	1 mg/kg
Silizium	0,3 bis 1 mg/m ³	-

I. Auswirkung von Verunreinigungen

Die typischen Verunreinigungen in Gasverteilnetzen sind insbesondere für die Anwendung von Wasserstoff in Brennstoffzellen relevant. Verunreinigungen wie Schwefel, Ammoniak, höherwertige Kohlenwasserstoffe und verschiedene Halogene können zu irreversiblen Schäden von Brennstoffzellen führen, da die Elektroden oder Membranen der Brennstoffzellen zum Beispiel durch elementaren Schwefel oder Schwefelverbindungen angegriffen werden können [1, 16, 5]. Reversible Schäden können die aktiven Zentren der Brennstoffzellen, wie zum Beispiel den Katalysator, blockieren und führen zu Leistungsminderung der Brennstoffzelle [17, 18]. Als weitere Stoffe, die zu irreversiblen Schäden in Brennstoffzellen führen können, sind Kohlenstoffmonoxid, Formaldehyd und Ameisensäure bekannt [1, 19, 5].

Zusätzlich zu dem schädigenden Einfluss für die Brennstoffzellenanwendung ist stets die stoffliche Verwendung von Wasserstoff in der (chemischen) Industrie zu betrachten, die individuellen Anforderungen an die Reinheit unterliegt.

J. Reinigen von Rohrleitungen

Gashochdruckleitungen mit einem Nennbetriebsdruck größer 1 bar sind so auszuführen, dass sie molchbar sind [20]. Die Reinigung durch Molchen sollte nach Möglichkeit vor der Umwidmung von Erdgasleitungen für den Wasserstofftransport erfolgen, damit optimale Randbedingungen für eine hohe Gasqualität des Wasserstoffs gegeben sind [4]. Grundsätzlich werden Reinigungsmolche ab einem Rohrdurchmesser von DN80 angeboten [21]. Dabei sind für molchbare Rohrleitungen Rohrbogenradien

$R > 5 \cdot d_{Nenn}$ erforderlich [22]. Dies stellt ein großes Problem für die Umwidmung von Nieder- und Mitteldrucknetzen kleiner 1 bar Nennbetriebsdruck durch Verteilnetzbetreiber dar, da diese häufig Formteile mit geringeren Rohrbogenradien einsetzen [4, 5, 22].

III. BESTEHENDE PROJEKTE

In einem Forschungsprojekt des FNB Nowega GmbH wurde gezeigt, dass hydromechanisches Reinigen von Rohrleitungen zu einer Steigerung der Gasqualität führen kann. Dabei wurde Stickstoff durch eine Fernleitung transportiert und anschließend eine Reinheit von 99,998% festgestellt. Im Anschluss an den hydromechanischen Reinigungsprozess konnte eine Steigerung der Reinheit auf 99,9996% festgestellt werden. Vor dem Reinigen konnten etwa 0,002% Methan sowie weniger als 0,001% höherwertige Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden. Schwefel wurde weder vor noch nach dem Reinigen nachgewiesen [14, 23]. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass FNB nicht direkt die Allgemeinheit mit Erdgas versorgen und das Erdgas deshalb gemäß DVGW Arbeitsblatt G280 nicht odorisiert werden muss.

Ein wegweisendes Wasserstoffprojekt hinsichtlich der Gasqualität in umgewidmeten Erdgasrohrleitungen wird seit Januar 2021 im Energiepark Bad Lauchstädt im Rahmen des 7. Energieforschungsprogramms im Programmteil Reallabor der Energiewende durchgeführt. Im Rahmen des Projektes wird untersucht, welche auf Erdgas basierenden Rückstände in den umgewidmeten Rohrleitungen in den Wasserstoff übergehen. Dabei wird eine Hochdruck-Stahlleitung von über 20 km Länge, die vor der Verwendung mit Erdgas und auch mit odorisiertem Stadtgas betrieben wurde, umgewidmet. Die Ergebnisse werden bis 2023 erwartet [5].

Mit Stand Juni 2022 ist kein Forschungsprojekt bekannt, das die Umwidmung von Erdgasrohrleitungen hinsichtlich der Gasqualität für den Wasserstofftransport für VNB untersucht.

IV. ZWISCHENFAZIT

Der wissenschaftliche Kenntnisstand im Schwerpunkt eines Verteilnetzbetreibers ist bisher nicht eindeutig, da bisher lediglich Modellversuche unter Laborbedingungen oder von FNB durchgeführt wurden.

Es wird davon ausgegangen, dass einige Begleitstoffe und Verunreinigungen in den Erdgasrohrleitungen den Transport von hoch reinem Wasserstoff der Gruppe D gemäß DVGW Arbeitsblatt G260 ohne weitere Reinigungsschritte unmöglich machen. Wasserstoff der Gruppe A hingegen kann laut aktuellem Stand mit umgewidmeten Erdgasrohrleitungen zur Verfügung gestellt werden. [4, 5] Insbesondere der Zusammenhänge über die zeitlichen Desorptionsprozesse in den Rohrleitungen sowie deren Abhängigkeit vom Druck, der Temperatur und der Fließgeschwindigkeit des transportierten Gases und die daraus resultierende Verringerung der Gasqualität sind bisher nicht ausreichend untersucht worden [5].

Darüber hinaus sind aus Sicht der GNH als VNB mit Netzabschnitten, die bis zu 100 Jahre alt sind, eine Vielzahl an Einflussfaktoren bekannt, die zu Verunreinigungen des bestehenden Rohrleitungsnetzes führen. Der Einfluss dieser Verunreinigungen ist in den untersuchten Quellen nicht quantifiziert, sodass keine Aussage darüber getroffen werden kann, wie diese sich auswirken. Es wird davon ausgegangen, dass der Grad an Verunreinigungen in den Rohrleitungen

historisch und aufgrund des Alters bedingt lokal unterschiedlich ist.

V. VERSUCHSAUFBAU UND DURCHFÜHRUNG

Kernelement der Untersuchung sind Rohrstücke unterschiedlichen Alters und unterschiedlicher Druckstufen, die bei Wartungs- und Instandhaltungsarbeiten aus dem Hamburger Gasnetz entnommen wurden. Um eine Grundlage zu schaffen, die Gasqualität von Wasserstoff in umgewidmeten Rohrleitungen zu bewerten, wurde eine Versuchsreihe in drei Versuchsschritten durchgeführt:

- 1) Werkstoffanalytische Untersuchung der Rohrrinnenwände auf Ablagerungen von Verunreinigungen
- 2) Zeitstandversuch mit statischem Wasserstoff Gasdruck über einen Zeitraum von zwei Wochen
- 3) Strömungsdynamischer Versuch, bei dem der Wasserstoff in einem Zyklus durch das Rohrstück strömt

Für den Versuchsschritt 1) wurden zehn Proben aus den Rohrstücken oder Ablagerungen aus Rohrstäuben entnommen. Zur Analyse der Proben wurden bis zu vier unterschiedliche Werkstoffprüfungsverfahren eingesetzt:

- Gaschromatographie mit flammenphotometrischem Detektor (GC-FPD) für den Nachweis auf Schwefelverbindungen
- Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC/MS) für den Nachweis von organischen Stoffen
- Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) für den Nachweis der vorhandenen Elemente
- Röntgendiffraktometrie (XRD) für den Nachweis der vorhandenen chemischen Verbindungen

Für die Versuchsschritte 2) und 3) wurde ein Aufbau in Anlehnung an die EN ISO 10715 verfolgt, die eine Probenahmeanleitung für Erdgas liefert. Dafür wurden die Rohre schweißtechnisch mit Kopfplatten verschlossen und Stutzen für das Anschließen weiterer Anlagenkomponenten vorgesehen. Abbildung 1 zeigt schematisch den Aufbau sowie die angeschlossenen Anlagenbaukomponenten.

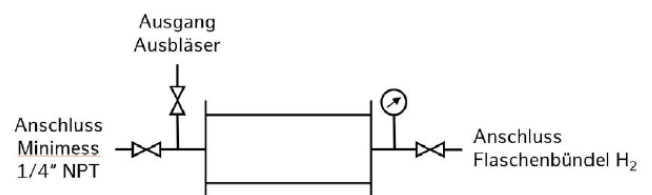


ABBILDUNG 1: SCHEMA DES ANLAGENBAUS FÜR DIE EINZELNEN PRÜFSTÜCKE.

In Versuchsschritt 2) wurden die Prüfstücke ausreichend mit Argon gespült und mit Wasserstoff 6.0 gefüllt. Für Versuchsschritt 3) durchströmte der Wasserstoff, ebenfalls nach vorherigem Spülen mit Argon, lediglich einmalig das Prüfstück. Der Wasserstoff wurde für die Versuchsschritte 2) und 3) mit drei Methoden untersucht:

- Quantitative Analyse auf Erdgasbestandteile im Wasserstoff mittels GC/MS

- Qualitative Analyse des Gehalts an Schwefelverbindungen im Wasserstoff entsprechend DIN 51855-7 mittels gaschromatographischer Trennung und elektrochemischem Detektor
- Quantitative Analyse weiterer Gasbestandteile im Wasserstoff mittels GC/MS. Dafür wird das zu untersuchende Gas in einem nicht akkreditierten Verfahren zunächst in Cyclohexan angereichert, um die Nachweisgrenze zu senken, und anschließend für die Untersuchung im GC/MS verdampft.

VI. ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

In Versuchsschritt 1) konnten Siloxanverbindungen verschiedene höherwertige Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Biphenyl, Dibenzofuran, Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren sowie Pyren und deren Derivate nachgewiesen werden. Dabei gelang entgegen der Erwartungen nur in einem der Rohrstäube der Nachweis von Schwefelverbindungen. Die nachgewiesenen Kohlenwasserstoffe sind typisch für alte Erdgasrohrleitungen.

Die weiteren Versuchsschritte zeigen, welche der in Versuchsschritt 1) nachgewiesenen Stoffe bei statischem Gasdruck in Versuchsschritt 2) und bei strömungsdynamischen Wasserstofftransport in Versuchsschritt 3) nachweisbar sind. Dabei gab es keinen Hinweis auf Erdgasbestandteile oberhalb der Nachweisgrenze von 0,001 Mol.-% im Wasserstoff. Das Vorhandensein einiger Schwefelverbindungen konnte nicht quantitativ bestimmt werden, da es bei dem eingesetzten Verfahren der GC-FPD zu Messwertüberlagerungen der Schwefelkomponenten mit dem Wasserstoff kam. Weitere Schwefelverbindungen konnten nicht oberhalb der Nachweisgrenze der GC-FPD von 0,1 mg/Nm³ nachgewiesen werden. Qualitativ konnten verschiedene aliphatische Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden. Nicht im Wasserstoff nachweisbar waren (polycyclische) aromatische Kohlenwasserstoffe, obgleich sie in den Voruntersuchungen im Versuchsschritt 1) an den Innenwänden der Rohrleitungen nachgewiesen werden konnten. Siloxanverbindungen konnten in allen Versuchsschritten nachgewiesen werden.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass auf Basis des gewählten Versuchsaufbaus Wasserstoff der Gruppe A im Hamburger Gasnetz voraussichtlich bereitgestellt werden könnte, ohne weitere Aufreinigungsschritte durchführen zu müssen. Damit stellen die Versuchsergebnisse eine Grundlage für den Transport von Wasserstoff in umgewidmeten Erdgasrohrleitungen dar und zeigen gleichzeitig auf, dass aktuell gängige Analysemethoden für Erdgas nur bedingt für die Analyse von hoch reinem Wasserstoff geeignet sind.

VII. AUSBLICK

Die Ergebnisse der Arbeit ergeben technische und wissenschaftliche Zusammenhänge, die weitreichender zu untersuchen sind.

Die gegebenen Grundlagen zeigen, dass weitreichendere Versuche mit größeren Stichproben, umfassenderen statistischen Methoden und insbesondere für die Analytik von Wasserstoff angepasste Verfahren notwendig sind. Forschungsergebnisse des DVGW aus der Umwidmung eines lokalen Verteilnetzes werden im Jahr 2023 erwartet.

Im Falle einer flächendeckenden Umstellung des Hamburger Gasnetzes ist zu ermitteln, inwiefern bestehende Rohrleitungen molchbar sind, um die Gasqualität von Wasserstoff in umgewidmeten Erdgasrohrleitungen grundlegend zu steigern.

LITERATUR

- [1] G. Cerbe und B. Lendt, Grundlagen der Gastechnik, 8.Auflage, München: Carl Hanser Verlag, 2016.
- [2] Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW), „Zur Geschichte der Gaserzeugung in Deutschland - Gaserzeugung von Stadtgas um 1890,“ [Online]. Available: <https://www.dvgw.de/der-dvgw/geschichte/gaserzeugung-1890>.
- [3] M. Asendorf, Geschichte der Hamburger Gaswerke, Hamburg: Hans Christians Verlag, 1988.
- [4] J. Schütz, K. Kröger und T. van Almsick, „H₂ im Netz - Voruntersuchungen zu Gasbeschaffheitsaspekten bei Transport und Verteilung von Wasserstoff mit Hilfe der bestehenden Erdgasinfrastruktur,“ 2021. [Online]. Available: <https://www.dvgw.de/themen/forschung-und-innovation/forschungsprojekte/dvgw-forschungsprojekt-h2-im-netz>.
- [5] U. Lubenau und D. Baumann, „Wasserstoffqualitätsanforderungen - Anforderungen der ISO/DIS 14687 bzw. DIN EN 17124 an die verschiedenen Wasserstoffqualitäten und Auswirkungen hinsichtlich H₂- und H₂-Gemischtransport sowie resultierende Vermarktungs- und Einsatzmöglichkeiten für Gase,“ DBI - Gastechnologisches Institut gGmbH Freiberg, Leipzig, 2020.
- [6] S. Disko-Schmidt, „Gasversorgung für die moderne Stadt - 175 Jahre Gasnetz - Energieversorgung als Aspekt der modernen Stadtentwicklung,“ [Online]. Available: <https://geschichtsbuch.hamburg.de/epochen/industrialisierung/>. [Zugriff am 20. 03. 2022].
- [7] Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW), „DVGW Arbeitsblatt G 260 - Gasbeschaffenheit,“ September 2013.
- [8] Deutsches Institut für Normung e.V. (DIN), „DIN EN ISO 6975:2005 - Erdgas - Erweiterte Analyse - Gaschromatographisches Verfahren,“ 2005.
- [9] Bundesverband der Energie- und Wasserwirtschaft e.V (BDEW), „Monatlicher Erdgasverbrauch in Deutschland 2021 - Vorjahresvergleich,“ 2022. [Online]. Available: https://www.bdew.de/media/original_images/2022-02-24_11h34_58.png.
- [10] C. C. Troebst, „Wo Hamburgs Gas auf seinen Einsatz wartet,“ 2007. [Online]. Available: <https://www.welt.de/wams/print/article840789/Wo-Hamburgs-Gas-auf-seinen-Einsatz-wartet.html>.
- [11] I. Klebau und HanseWerk AG, „Sicherheitsbericht und Alarm- und Gefahrenabwehrplan - Informationen für die Öffentlichkeit - Erdgasspeicher Krank,“ August 2019. [Online]. Available: https://www.hansewerk.com/content/dam/revu-global/hansewerk/documents/unternehmen/Speichervermarktung/Sicherheitsbericht/Sicherheitsbericht-Volk_Rev-2.pdf.
- [12] Hamburg Energie, „Biogas made in Hamburg,“ September 2019. [Online]. Available: <https://www.hamburgenergie.de/ueberuns/magazin/2011-biogas-made-in-hamburg/>. [Zugriff am 11. 04. 2022].
- [13] Gasnetz Hamburg GmbH, *Biogaseinspeisung*.
- [14] Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. (DVGW), „DVGW Arbeitsblatt G 280 - Gasodorierung,“ 2018.
- [15] U. Lubenau, A. Oßmann, F. Graf und J. Schütz, „Schwefel in der Erdgasinfrastruktur und Erdgasanwendung,“ DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V., 2020.
- [16] P. Kurzweil und O. Schmid, Brennstoffzellentechnik - Grundlagen, Materialien, Anwendungen, Gaserzeugung, Wiesbaden: Springer Vieweg, 2016.
- [17] J. Töppler und J. Lehmann, Wasserstoff und Brennstoffzellen, Band 2, Berlin : Springer Vieweg, 2017.

- [18] Ingenieurbüro für Brennstoffzelle Wasserstofftechnologie und Elektromobilität (EMCEL), „Wie wirkt sich Wasserstoffverunreinigung auf eine Brennstoffzelle aus?“, April 2018. [Online]. Available: <https://emcel.com/de/wasserstoffverunreinigung-in-brennstoffzellen/>. [Zugriff am 22. 04. 2022].
- [19] R. Van Basshuysen und R. Bauer, Erdgas und erneuerbares Methan für den Fahrzeugantrieb, Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015.
- [20] Deutscher Verein des Gas und Wasserfaches e.V. (DVGW), „DVGW Arbeitsblatt G 463 - Gashochdruckleitungen aus Stahlrohren für einen Auslegungsdruck von mehr als 16 bar; Errichtung,“ 2021.
- [21] Rosen Swiss AG, „Ultimate Clean - Specialized Pipeline Cleaning Tool,“ 2022. [Online]. Available: <https://www.rosen-group.com/global/solutions/products/product/ultimate-clean.html>. [Zugriff am 29. 04. 2022].
- [22] H. B. Horlacher und U. Helbig, Rohrleitungen 2 - Einsatz, Verlegung, Berechnung, Rehabilitation, 2018.
- [23] D. Hoeveler, F. Adämmer und F. Howe, „Vorbereitende Maßnahmen zur Umstellung einer Gashochdruckleitung auf den Betrieb von Wasserstoff,“ *Energie I Wasser-Praxis*, p. 3:26–31, 2022.