

Zuverlässige Kugelhähne und Prüfungen bei Wasserstoffanwendungen

PETER WEGJAN

Durch zuverlässige Absperrarmaturen, die richtige Auswahl von Werkstoffen sowie standardisierte Druckprüfungen können Anwender die Betriebssicherheit in den bestehenden und neuen Einsatzbereichen von Wasserstoff erhöhen. Neben wasserstofftauglichen Spezialkugelhähnen und Bohrlochköpfen bietet Hartmann Valves jetzt auch Materialeignungsprüfungen und Dichtheitstests für das anspruchsvolle Medium Wasserstoff (H₂) an.

Spezialarmaturen, die dem anspruchsvollen Medium Wasserstoff gewachsen sind, kommen in der Petro-/Chemie bereits seit Jahrzehnten zum Einsatz.

Im Zuge der Energiewende soll Wasserstoff eine entscheidende Rolle spielen und wird zunehmend auch in anderen Anwendungsfeldern vorkommen (**Bild 1**): von der Strom-Erzeugung (wie Power-to-Gas), über den Transport (in Erdgasnetzen oder Wasserstoff-Pipelines) bis hin zur Verarbeitung und Mobilität.

ERWEITERTE ANWENDUNGSGEBIETE

Die Untergrundspeicherung von Wasserstoff in Kavernen stellt eine umweltfreundliche Lösung dar, um zukünftig große Energiemengen zum Ausgleich zwischen Erzeugung und Bedarf zu speichern. In allen Anwendungsbereichen ist ein sicherer Umgang mit Wasserstoff entscheidend, so dass zuverlässigen Absperrarmaturen eine besondere Bedeutung zukommt. Von erfahrenen Herstellern entwickelte H₂-Kugelhähne, die bereits erfolgreich im Einsatz sind und deren Wasserstofftauglichkeit sowie Erfüllung höchster Dichtheitsanforderungen nun auch in Testzertifikaten nachgewiesen werden können, stellen einen wichtigen Erfolgs- und Vertrauensfaktor in allen Wasserstoffanwendungen dar.

KONVENTIONELLE ERZEUGUNG UND „GRÜNER WASSERSTOFF“

Die konventionelle Herstellung erfolgt seit vielen Jahren überwiegend aus der Dampfreformierung von

Erdgas. Darüber hinaus wird Wasserstoff auch durch partielle Oxidation von Erdgas, flüssigen Kohlenwasserstoffen - oder in kohlereichen Ländern auch aus Kohle hergestellt. Diese konventionellen Verfahren sind mit günstigen Herstellkosten, aber auch mit einem hohen Anteil an klimaschädlichem CO₂ verbunden. Zu Neige gehende Ressourcen an fossilen Brennstoffen und die Bekämpfung des Klimawandels haben dazu geführt, dass Politik und Wissenschaft in der Energiewirtschaft seit Längerem auch nach neuen Wegen für die Erzeugung von Wasserstoff suchen. Immer mehr in den Fokus kommen daher Verfahren zur Gewinnung von „grünem Wasserstoff“, der ausschließlich durch regenerative Energieträger erzeugt wird. Ein wesentliches Verfahren zur Erzeugung von „grünem Wasserstoff“ ist die Wasserelektrolyse. Dieses als Power-to-Gas bezeichnete elektrochemische Verfahren nutzt Wind- und Sonnenenergie, um Wasserstoff aus Strom und Wasser herzustellen.

TRANSPORT VON WASSERSTOFF

Der erzeugte Wasserstoff kann auf unterschiedlichen Wegen transportiert werden. Der überwiegende Anteil wird zukünftig in Leitungsnetzen bei mittleren Drücken, per Fahrzeug in Druckbehältern bei extrem hohen Drücken oder flüssig bei niedrigen Drücken und sehr tiefen Temperaturen (-250 °C) vom Ort der Erzeugung zum Verbraucher transportiert. Bei den Leitungsnetzen gibt es die Möglichkeit, spezielle

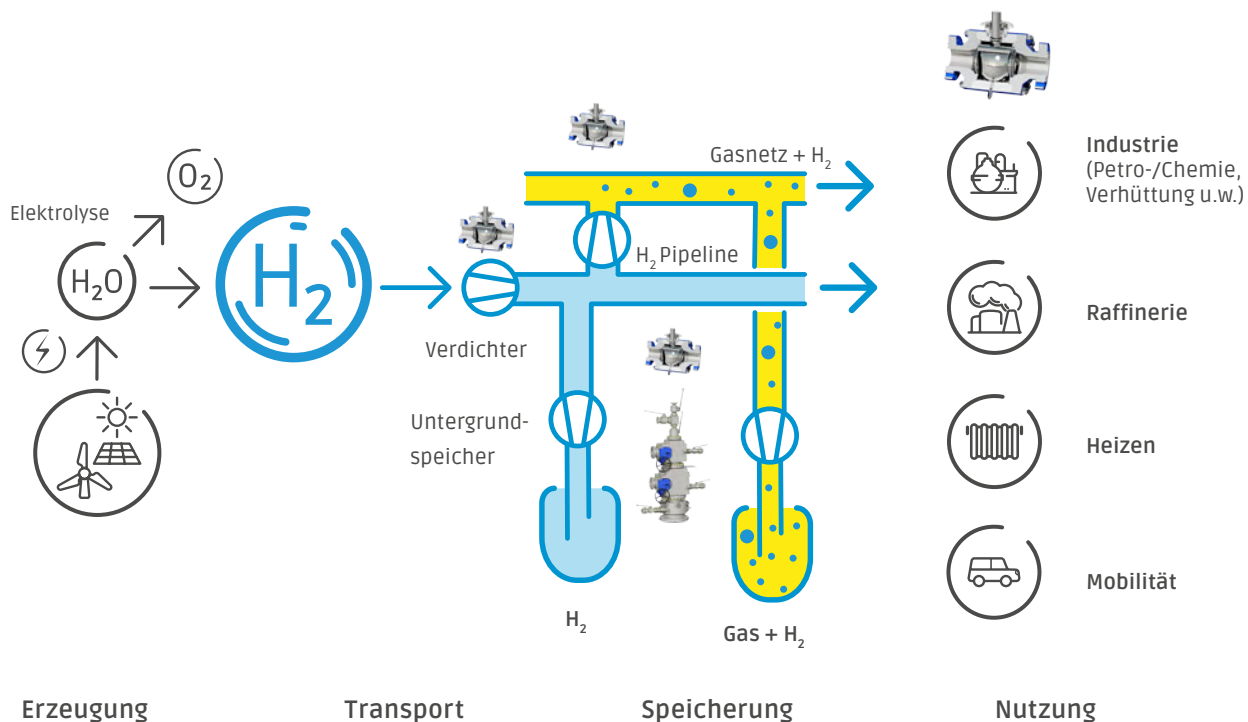


Bild 1: Überblick: Wasserstoff und Anwendungsfelder

Wasserstoffleitungen zu nutzen oder den Wasserstoff dem Erdgasnetz beizumischen. Die Beimischung zum Erdgas hat den Nachteil, dass der reine Wasserstoff nicht mehr direkt verfügbar ist, der Vorteil ist aber, dass das Erdgasnetz bereits flächendeckend ausgebaut ist. Für beide Netze muss der Wasserstoff auf den Leitungsdruck gebracht werden. Die dabei benötigten Kompressoren, Zuleitungen und Armaturen müssen für die Verwendung mit Wasserstoff ausgewählt sein, um die Sicherheit und Dichtheit stets zu gewährleisten.

SPEICHERUNG VON WASSERSTOFF

Die Erzeugung und die Nutzung von Wasserstoff liegen nicht nur örtlich, sondern auch zeitlich auseinander. Gegenüber dem Stromnetz, das sehr empfindlich auf Differenzen zwischen Erzeugung und Verbrauch reagiert, kann das Wasserstoff- und Erdgasnetz Schwankungen ausgleichen. Der große Vorteil von Wasserstoff ist, dass die chemische Energie als gasförmiges H_2 -Molekül gespeichert wird. Das bereits flächendeckend ausgebaute Gasnetz besitzt ein so großes Gesamtvolumen, dass es durch kleine Druckschwankungen schon enorme Mengen an Energie aufnehmen kann. Wird eine größere Menge eingespeist als entnommen, so steigt der Druck. Analog sinkt er, wenn die Entnahme überwiegt. Um allerdings Stunden, Tage, Wochen oder sogar den saisonalen Unterschied zwischen Sommer und Winter auszugleichen werden größere Speicher benötigt.

Ideal sind dafür unterirdische Kavernenspeicher im Salz. Dort wo großvolumige Salzvorkommen lagern, kann das Salz mit Wasser aufgelöst und so ein Hohlraum geschaffen werden. Diese Hohlräume sind dicht gegenüber Kohlenwasserstoffen sowie Wasserstoff und werden schon seit über 50 Jahren, zum Beispiel zur Speicherung der nationalen Erdölreserve Deutschlands, genutzt. Auch die saisonalen Unterschiede im Gasbedarf werden in Deutschland mit diesen Kavernen ausgeglichen.

Mit angeschlossenen Kavernenspeichern können sehr große Mengen Energie gespeichert werden. Die Kapazität einer einzelnen Kaverne ist dabei um mehr als Faktor 1000 größer als die weltgrößte Batterie von Tesla in Australien. Dabei ist sie in der Herstellung viel umweltfreundlicher, da sie keine Rohstoffe wie zum Beispiel Lithium oder Kobalt benötigt. Die Speicherung von Wasserstoff in Kavernen für Raffinerien wird seit Jahrzehnten erfolgreich genutzt. Beispiele hierfür sind Projekte in England und dem Süden von Nordamerika. In Deutschland findet man im Nordwesten optimale Bedingungen zur Herstellung von Kavernenspeichern. Gleichzeitig liegt dort auch ein Schwerpunkt der Erzeugung von Energie aus Offshore-Windparks in der Nordsee.

Die Bohrlochköpfe bilden an den Speichern die Schnittstelle zwischen den obertägigen Anlagen und dem unterirdischen Speicher. Sie werden an die besonderen Eigenschaften von Wasserstoff angepasst.

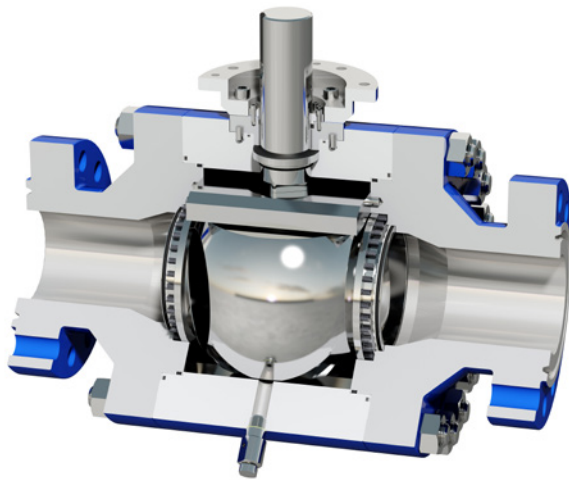


Bild 2: Metallisch-dichtender Kugelhahn

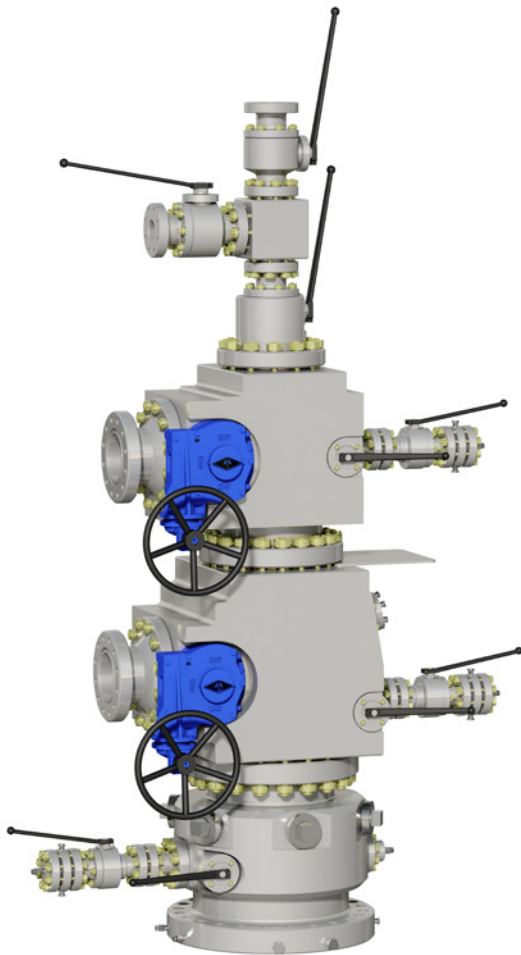


Bild 3: Solidblock-Design

Zur Speicheranlage gehört zudem noch eine Kompressorstation, die das Erdgas, beziehungsweise den Wasserstoff, von Pipelinedruck auf bis zu 250 bar zu komprimiert, um es in die Kavernen zu leiten. Wie auch bei der Erzeugung werden für diese Druckerhöhung Anlagen benötigt, die auf Wasserstoff ausgelegt sind.

Der Armaturenhersteller Hartmann liefert hier neben den Wellheads auch die Kugelhähne für die Rohrleitungen und die Kompressorstation. Durch die richtige Auswahl der metallischen Werkstoffe und die Druckprüfung mit Wasserstoff sind Sicherheit und Dichtheit stets gewährleistet.

NUTZUNG UND INDUSTRIELLE VERARBEITUNG

Wasserstoff ist seit über 100 Jahren ein wichtiger Grundstoff für unterschiedlichste Anwendungen. Jährlich werden ca. 19 Mrd. Nm³ Wasserstoff in Deutschland verbraucht (DWV 2015). Den größten Anteil haben dabei Raffinerien und die chemische Industrie mit ca. 85 Prozent (DENA 2016). Diese teilen sich auf in Raffinerieprozesse sowie die Ammoniak- und Methanolherstellung in der Chemie. Durch die sich ändernde Energiepolitik hin zu einer Dekarbonisierung der Energiewirtschaft, rückt Wasserstoff, der möglichst mit CO₂-armen Produktionsverfahren hergestellt wird, als Energieträger immer mehr in den Fokus. Hauptansatzpunkte für die zukünftige, zusätzliche Verwendung sind daher die Stahlindustrie, der Einsatz von H₂ mittels Brennstoffzellen für die Mobilität, stationäre Anwendungen sowie diverse portable Anwendungen.

KUGELHÄHNE – SICHERE ABSPERRUNG

Die langlebigen Spezialkugelhähne von Hartmann verfügen über eine rein metallische Abdichtung zwischen Kugel und Sitzring und sind auch bei Drücken bis 690 bar gasdicht. Sonderausführungen sind auch für Temperaturen bis 550 °C erhältlich (**Bild 2**). Auch bei hohen Schalzhäufigkeiten, bis zu 200.000 Schaltungen pro Jahr, bieten die Kugelhähne eine zuverlässige und wartungsarme Absperrung. Eine zusätzliche Sicherheit bietet die Option mit zwei Barrieren in Druckrichtung (DIB) oder auf Wunsch eine Twin Ball Valve (TBV) Ausführung, ein doppelter Kugelhahn mit entsprechend bis zu vier Barrieren in einer Armatur. Das Testen in der Rohrleitung kann bei entsprechender Armaturenauswahl mittels der Double Block and Bleed (DBB)-Funktion ermöglicht werden.

BOHRLOCHKÖPFE – SICHERE SCHNITTSTELLE ZUM SPEICHER

Bei der zukünftig angedachten großvolumigen Speicherung von Wasserstoff in Kavernen bilden Bohrlochköpfe die sichere Schnittstelle zwischen Untergrund und ober-tägiger Anlage. Die Hartmann-Bohrlochköpfe sind standardmäßig mit rein metallisch dichtenden Kugelhähnen nach API 6A ausgestattet, die im Standard eine doppelte

Abdichtung gegen den Bohrungsdruck (DIB) besitzen. Darüber hinaus können doppelte Abdichtungen an den Flanschverbindungen sowie zusätzliche metallische Dichtungen am Wellhead integriert werden. Um Flanschverbindungen zu reduzieren, ist auch ein Solidblock-Design, das heißt die Integration von mehreren Komponenten in einem Block, möglich (Bild 3). Weitere Sonderausführungen für Control Lines, Lastmessung mittels Dehnungsmessstreifen oder elektrische Pumpen sind verfügbar.

REFERENZEN – IM EINSATZ ERPROBT

In der asiatischen Petrochemie werden schon lange Wasserstoff-Kugelhähne eingesetzt, die auch bei extrem hohen Temperaturbereichen Gasdichtheit gewährleisten. So wurden von Hartmann beispielsweise DN 200 PN 420 Armaturen geliefert, die bei 184 bar bei 380 °C geschaltet werden, sowie DN 600 PN 420 Kugelhähne, die bei 191 bar und bei 426° C sicher schließen.

Ein Anwendungsbereich im Rahmen der erneuerbaren Energien, bei dem Wasserstoff abgesperrt wird, ist die Stromerzeugung im Power-to-Gas-Verfahren. Hartmann-Spezialkugelhähne sind unter anderem in der 2013 errichteten Pilotanlage im brandenburgischen Falkenhagen im Einsatz (Bild 4). Mittels Elektrolyse wird hier aus Strom und Wasser bis zu 360 Nm³/h Wasserstoff hergestellt, der in das Erdgasnetz eingespeist wird. Neben der Wasserstofftauglichkeit war eine zusätzliche Anforderung an die Absperrarmaturen, dass sie hohe Dichtheit über einen langen Betriebszeitraum gewährleisten und zugleich möglichst wartungsarm sein sollten. 24 speziell entwickelte Kugelhähne (DN 25 und DN 50 bis PN 100) sind in der Anlage erfolgreich im Einsatz.

Bohrlochköpfe von Hartmann sind bereits seit den 1990er Jahren in der Förderung von Öl und Gas sowie in der Speicherung von Öl, Gas und anderen Produkten im Einsatz. Darüber hinaus werden sie für



Bild 4: Wasserstoff-Armatur vor Auslieferung

tiefe geothermische Bohrungen eingesetzt und leisten dort einen wichtigen Beitrag zur regenerativen, nicht fluktuierenden Wärme- und Energieversorgung. In Deutschland befindet sich auch die erste europäische Speicherkaverne, die Helium mit seinen ebenfalls sehr kleinen Molekülen speichert und mit einem Hartmann-Bohrlochkopf ausgerüstet wurde.



Bild 5: Prüfung auf Wasserstoffversprödung und Auswertungsbogen (rechts)

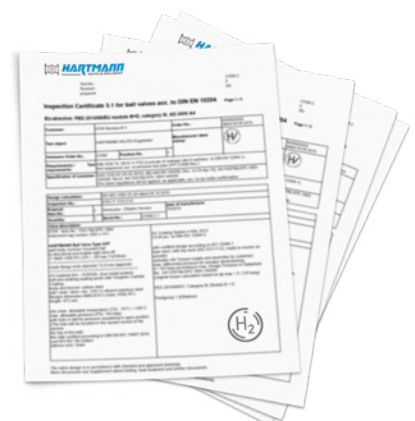




Bild 6: Dichtheitsprüfung

STANDARDISIERTE WASSERSTOFFPRÜFUNGEN

Um einen sicheren Betrieb zu gewährleisten, müssen alle Komponenten, die mit Wasserstoff in Berührung kommen, entsprechend geeignet und als Druckbehälter dicht sein. Einzusetzende Armaturen und Bohrlochköpfe müssen daher hinsichtlich der Materialeignung der metallischen Werkstoffe geprüft sowie auf ihre Dichtheit getestet und entsprechend ausgewählt werden. Hartmann bietet die beiden Wasserstoff-Prüfungen einzeln oder in Kombination sowohl für Hartmann-Kugelhähne und -Bohrlochköpfe als auch für Produkte anderer Hersteller an (basierend auf Dokumentationen). Durch diese fachgerechten Prüfungen, auch zur Aufwertung von Bestandsarmaturen, lässt sich nicht nur die Betriebssicherheit erhöhen, sondern auch der eigene Prüfungsaufwand reduzieren. Die nachgewiesene Wasserstofftauglichkeit der Werkstoffe und die Erfüllung höchster Dichtheitsanforderungen durch standardisierte Tests tragen zu einer zukunftstauglichen Anlage und langen Standzeiten der Armaturen bei - auch bei hohen Drücken.

MATERIALEIGNUNGSPRÜFUNG

Für alle metallischen Komponenten, die mit Wasserstoff in Berührung kommen, führt Hartmann standardisierte Materialeignungsprüfungen durch. Hierbei werden die metallischen Werkstoffe auf ihre Resistenz gegenüber Wasserstoffversprödung und damit auf ihre Einsatzfähigkeit für Wasserstoff beurteilt. Moleku-

larer Wasserstoff H_2 ist vergleichsweise beständig und wenig reaktiv, daher ist eine klassische Korrosion nicht zu erwarten. Die sogenannte Wasserstoffversprödung, d. h. die wasserstoffinduzierte Spannungsrissskorrosion (**Bild 5**) stellt für hochbelastete drucktragende Bauteile allerdings ein Risiko dar, das eine besondere Betrachtungsweise benötigt. Die Prüfung erfolgt basierend auf den Regelwerken: DGRL 2014/68/EU, API 6A, API 6D, ASME sowie der DIN EN ISO 15156 / NACE MR175. Betrachtet werden dabei die Kriterien, Härte, Oberflächenhärte, Duktilität sowie Wärmebehandlung und Gefüge.

TEST AUF WASSERSTOFF-DICHTHEIT

Als kleines Molekül kann Wasserstoff durch Dichtelemente der Armaturen diffundieren. Der umfassende H_2 -Dichtheitstest von Hartmann gibt Sicherheit, dass die Grenzwerte eingehalten und somit flüchtige Emissionen minimiert werden. Die Messung für die Dichtheit nach außen erfolgt dabei mittels Massenspektrometer. Als Prüfmedium wird Formiergas nach DIN EN ISO 14175 verwendet. Die Dichtheit wird in Anlehnung an DIN EN ISO 15848 gemessen (mit entsprechenden Grenzwerten). So kann unter Einhaltung der Sicherheitsanforderung mit dem Originalmedium Wasserstoff getestet werden (**Bild 6**). Die Mischung im Formiergas sorgt dafür, dass die untere Explosionsgrenze in der Mischung mit Luft nicht erreicht werden kann. Gleichzeitig sorgt die hohe Sensitivität des Massenspektrometers dafür, dass die Mischung keinerlei Nachteile hinsichtlich der Messgenauigkeit hat. So können auch kleinste Leckagen im ppm-Bereich sicher detektiert werden.

Autor



PETER WEGJAN

Hartmann Valves GmbH

29229 Celle

Tel.: +49 5141 3841-0

p.wegjan@hartmann-valves.com

Wasserstoff: flüchtig, farblich und leistungsfähig

Eigenschaften

Wasserstoff...

- steht im Periodensystem an erster Stelle
- ist das häufigste Element des Universums, aber nicht in der Erdrinde
- ist Bestandteil des Wassers und der meisten organischen Verbindungen
- ist ein chemisch gebundenes Element und kann ausschließlich durch spezifische Umwandlungsverfahren gewonnen werden
- ist ungiftig, nicht reizend
- brennt nahezu farblos
- verbrennt zu H₂O
- ist höchst wärmeleitfähig
- hat eine versprödende Wirkung auf einigen Materialien

Zahlen

Wasserstoff...

- hat die geringste Atommasse mit 1,00784 u
- hat eine Dichte von 0,09 kg/m³
- verflüssigt sich bei unter -252,76 °C
- hat eine massebezogene Energiedichte von 33,33 kWh/kg
- ist 15 Mal leichter als Luft
- verbrennt mit mehr als 2.000 °C
- gefriert bei -259,19 °C
- wird mit einem Druck von 700 bar im Mobilitätsbereich gespeichert. Das entspricht dem Druck von 2 Kleinwagen, verteilt auf die Fläche von 1 Briefmarke.¹
- wurde 1766 vom englischen Chemiker und Physiker Henry Cavendish entdeckt
- 96,5 % des irdischen Wasserstoffs ist in Meerwasser gebunden
- Ca. 97 % CO₂ wird bei der Verwendung von grünem Wasserstoff in der Stahlproduktion im Vergleich zur Hochofenroute eingespart.²
- 11.000 m³ Wasserstoff pro Stunde soll der Bedarf in der geplanten Wasserstoff-DRI-Demoanlage von ArcelorMittal betragen.²

Farbenlehre

Je nach seiner Herstellungsart trägt Wasserstoff verschiedene Farben: grau, blau, türkis oder grün. Sie geben Aufschluss über die Produktionsweise und insbesondere über die Herkunft der zur Wasserstoffherstellung verwendeten Energie.

Grüner Wasserstoff wird ausschließlich aus regenerativen Energieträgern erzeugt. Dazu wird vorrangig das Verfahren der Wasserelektrolyse genutzt, bei dem Wasser mit Strom in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff aufgespalten wird. Weitere Möglichkeiten, grünen Wasserstoff zu erzeugen, bestehen in der Vergasung und Vergärung von Biomasse sowie der Reformierung von Biogas. Damit ist die Wasserstoffherzeugung CO₂-neutral. Jedoch ist die Produktion heute vergleichsweise kostenintensiv.

Türkiser Wasserstoff wird durch Methanpyrolyse hergestellt, bei dem Methan in einem thermochemischen Verfahren in festen Kohlenstoff und Wasserstoff zerlegt wird. Sofern die Wärmeerzeugung des Hochtemperaturreaktors aus regenerativen Energieträgern bereitgestellt wird, handelt es sich bilanziell um ein CO₂-neutrales Verfahren. Die Kohlenstoffsicherung ist noch herausfordernd und das Verfahren noch in der Pilotphase.

Blauer Wasserstoff ist in Bezug auf den Einsatz der Primärenergie gleichzusetzen mit der Herstellung von grauem Wasserstoff. Der Unterschied der Farbkennzeichnung liegt darin, dass das freigeordnete CO₂ unterirdisch mit Hilfe der CCS-Technik (Carbon Capture Storage) gespeichert oder in der Industrie weiterverarbeitet wird. Die Herstellung ist relativ günstig und durch CCS bilanziell CO₂-neutral. Allerdings sind die Langzeitauswirkungen von CCS umstritten und die Abhängigkeit von fossilen Energieträgern besteht weiter.

Grauer Wasserstoff zeichnet sich dadurch aus, dass die Produktion mittels fossiler Energieträger erfolgt. Gängigstes Verfahren in Deutschland ist die Dampfreformierung, bei der Erdgas unter Einfluss von Wasserdampf und Wärme in Wasserstoff und CO₂ umgewandelt wird. Auch die Elektrolyse mit dem aktuellen deutschen Strommix wird aufgrund hoher CO₂-Emissionen als grau bezeichnet. Die großtechnische Produktion von grauem Wasserstoff ist kostengünstig. Nachteile bestehen im Ausstoß von CO₂-Emissionen und in der weiteren Abhängigkeit von fossilen Energieträgern.

1 KPMG Whitepaper: Wasserstoff - Energieträger einer klimaneutralen Wirtschaft?, 2020

2 Agora Energiewende, Wuppertal Institut: Klimaneutrale Industrie: Schlüsseltechnologien und Politikoptionen für Stahl, Chemie und Zement. Berlin, 2019