

GT-200237

29 januari 2021

De invloed van waterstof op de zachte materialen in RNB gasdrukregelininstallaties

Literatuuronderzoek



**Partner
for
Progress**



GT-200237

29 januari 2021

De invloed van waterstof op de zachte materialen in RNB gasdrukregelininstallaties

Literatuuronderzoek

© 2021 Kiwa N.V.

Alle rechten voorbehouden.
Niets uit deze uitgave mag
worden vervoelvoudigd, opge-
slagen in een geautomati-
seerd gegevensbestand, of
openbaar gemaakt, in enige
vorm of op enige wijze, hetzij
elektronisch, mechanisch,
door fotokopieën, opnamen, of
enig andere manier, zonder
voorafgaande schriftelijke toe-
stemming van de uitgever.

Kiwa Technology B.V.
Wilmersdorf 50
PO Box 137
7300 AC Apeldoorn

Tel. 088 998 35 21
technology@kiwa.nl

www.kiwatechnology.com

Colofon

Titel

De invloed van waterstof op de
zachte materialen in RNB gasdrukre-
gelinstallaties

Projectnummer Projectmanager Projectleden

004P001903
N. Vleugels
R. Valk, M. van der Laan en N. Vleu-
gels

Opdrachtgever Contact persoon Kwaliteitsborging Auteur

Netbeheer Nederland
J. Jonkman
K. Pulles en J. Havinga
M. van der Laan en N. Vleugels

**Dit rapport is niet openbaar en slechts verstrekt aan de op-
drachtgever van het contractonderzoekproject. Eventuele
verspreiding daarbuiten vindt alleen plaats door de op-
drachtgever zelf.**



Voorwoord

Om onze afhankelijkheid van fossiele brandstoffen te verminderen, is er wereldwijd grote belangstelling ontstaan voor waterstofgas. Waterstof is een schone energiedrager en geschikt voor zowel mobiele toepassingen (bijvoorbeeld waterstofauto's) als stationaire toepassingen (zoals gasdistributie). Waterstof zal naar verwachting in de komende decennia steeds vaker voor verschillende doeleinden worden gebruikt.

Dit rapport beschrijft een literatuuronderzoek naar de effecten van waterstof op de zachte materialen in RNB gasdrukregelininstallaties welke worden bedreven met een maximale druk van 8 bar(o). Dit onderzoek is door Kiwa Technology uitgevoerd in opdracht van Netbeheer Nederland. Het onderzoek bouwt voort op het onderzoek naar de toekomstbestendigheid van gasdistributienetwerken in een koolstofdioxide (CO₂) neutrale en duurzame energievoorziening.

Het onderzoek is mede tot stand gekomen dankzij de inbreng van een aantal interviews. De vertegenwoordiger van elk bedrijf/project staat hieronder genoemd in willekeurige volgorde:

Jos Raak (Raak Group);
Hielke Wartman (Wigersma-Sikkema);
Hans Arp (Honeywell);
Claudio Imboccioli (Pietro Florentini);
Phillip Brain (Hy4Heat, Kiwa United Kingdom (UK)).

Deze mensen hebben een actieve bijdrage geleverd aan het onderzoek door aan te geven waar zij staan in de waterstoftransitie, actief deel te nemen aan de discussies die ontstonden tijdens de interviews en door informatie en input aan te leveren.

Dit rapport is met name tot standgekomen door gebruik te maken van het Waterstof handboek van (National Aeronautics and Space Administration) NASA [1], het National Fire Protection Association (NFPA) Waterstof technologie Code (2011) [2] en ISO/TR 15916 Basismetingen voor de veiligheid van waterstofsysteem (2015) [3].



Samenvatting

Dit onderzoek is uitgevoerd om inzicht te krijgen in de invloed van waterstof op de zachte materialen in RNB gasdrukregelinstallaties. Het beoogde doel is **het in kaart brengen van eventuele tekortkomingen van deze materialen, die dan een belemmering kunnen vormen om de distributie van waterstof zo veilig en betrouwbaar mogelijk te laten plaatsvinden.**

Uit deze literatuurstudie blijkt dat de zachte materialen, welke in de RNB gasdrukregelinstallaties zijn toegepast en in deze studie zijn aangetroffen, ook geschikt zijn voor de distributie van waterstof.

Volgende stap is de inventarisatie van de risico's van verhoogde permeatie t.o.v. de toepassing bij aardgas en het stimuleren van de totstandkoming van een certificatieschema voor waterstof, zowel voor nieuwe als huidige toegepaste materialen en componenten.

Een gasdrukregelinstallatie is onder te verdelen in de volgende onderdelen:

- afsluiters (inlaat, inregel en uitlaatafsluiter);
- veiligheidsklep en -afsluiter;
- druk- en flowregelaars;
- leidingen onder druk en atmosferische druk;
- druk- (manometer), debiet- of flowmeetpunten;
- flensverbindingen met pakkingen;
- schroef en knelverbindingen;
- stoffilters;
- benodigdheden om het montagewerk te vergemakkelijken, zoals smeermiddelen.

Deze onderdelen werken onder (relatief) lage druk (max 8 bar) en normale temperaturen (-20 tot +60°C). Onder zachte materialen worden de polymeren verstaan: rubbers en plastics, smeermiddelen (hoofdbestanddeel olie), epoxyharsen en lijmen.

Wanneer zachte materialen in een RNB gasdrukregelinstallatie in contact komt met waterstof kunnen er ten opzichte van aardgas andere aspecten op het gebied van risico's of juiste werking van componenten optreden. Het risiconiveau ten opzichte van aardgas is in tabel 1 weergegeven.

Tabel 1. Samenvatting mogelijke primaire risico's en aanduiding van het relatieve risico's van waterstof op zachte materialen t.o.v. hun toepassing bij aardgas. Groen is geen extra risico, geel weinig extra risico en oranje: matig risico.

Mogelijke gevolgen	Primaire risico's van de invloed van waterstof op zachte materialen in gasdrukregelinstallaties		Risiconiveau t.o.v. aardgas
Lekkage; Vervuiling van het Waterstofgas;	Kleine omvang van het molecuul;	Permeatie (§3.2 en II.2.2);	Oranje
		Trillingen (§3.2);	Groen
	Interacties met materialen;	Fysisch: spanningsrelaxatie en/of blijvende vormverandering (§3.2), slijtage en frictie (§3.2.1); Chemisch (§3.1, §3.3.1 en §II.3), veroudering (§3.3.2).	Groen

*onder normale omstandigheden.

Dit literatuuronderzoek wijst uit dat er in RNB gasdrukregelinstallaties geen materiaal interacties zijn met waterstof omdat er geen hoge drukken (> 900 bar) en/of extreme



temperaturen in voorkomen. Alleen extreme condities zouden kunnen resulteren in volumeverandering en compressieverschillen in de materialen die kunnen leiden tot degradatie. De effecten van waterstof op de degeneratie van zachte (en ook op overige) materialen zijn verwaarloosbaar bij lage druk (≤ 8 bar) en relatief langzame drukvariaties.

Er zijn geen officiële richtlijnen voor het wel of niet mogen toepassen van smeermiddelen in gasdistributiesystemen gedefinieerd in NEN 1059 [4] en EN 1775 [5]. Smeermiddelen, gebaseerd op bijvoorbeeld siliconen, fluoride, veroorzaken geen chemische reactie met waterstof, ongeacht de concentratie. Tetrahydrothiofeen (THT), de in Nederland gebruikte geurstof in aardgas, is net als waterstof niet corrosief. De combinatie van THT en waterstof vormt geen aanvullend risico voor de levensduur van de toegepaste smeermiddelen in vergelijking met aardgas.

Het is geen probleem om de zachte materialen die op dit moment in de RNB gasdrukregelininstallaties toegepast worden voor de distributie van waterstof te blijven gebruiken. Wel moet rekening worden gehouden met de mogelijk hogere permeatie van waterstof, eventueel door het treffen van aanvullende (ventilatie) maatregelen. Specifiek bewijs dat er geen problemen te verwachten zijn blijft lastig, want er is geen systematisch en compleet overzicht van de toegepaste materialen beschikbaar, ook niet bij leveranciers en fabrikanten. Een test- en certificeringstraject specifiek voor toepassingen met waterstof kan meer zekerheid bieden.

De aanbevelingen van dit rapport zijn:

- Stimuleer de totstandkoming van een certificatieschema voor waterstof, zowel voor nieuwe als voor reeds bestaande/toegepaste materialen en componenten. Maak bij nieuwe stations met een waterstoftoepassing gebruik van componenten en materialen met deze certificering. Dat geeft de grootst mogelijke zekerheid.
- Neem binnen dit certificatieschema tenminste de volgende materiaaleigenschappen voor de afzonderlijke typen zachte materialen mee in de beoordeling:
 - compatibiliteit (zwellings- en extractie);
 - mechanische eigenschappen (vooral spanningsrelaxatie en/of blijvende vormverandering);
 - en permeatie/lekkage voor gebruik in waterstofgasdrukregelininstallatie toepassingen (temperatuur en druk bereik).

Hierbij heeft een permeatietest de voorkeur als materiaaleigenschap test en de lekkagetest heeft de voorkeur als component test.

- Bij de overstap naar waterstof moeten de grenzen van de maximale lekkage en de minimale ventilatie opnieuw worden bepaald.
- De lopende (pilot)projecten op het gebied van waterstofgasstations hoeven niet 'on hold' te worden gezet totdat dit certificatieschema klaar is. In deze literatuurstudie zijn namelijk geen problemen naar voren gekomen voor de combinatie van zachte materialen en waterstof. Voorwaarde daarbij is dat alle toegepaste materialen goedgekeurd zijn voor gebruik met aardgas.
- Inventariseer de risico's van eventueel verhoogde waterstof permeatie (materialen waar permeatie een rol speelt, zie bijlage I) op basis van ervaring met pilotprojecten en eventueel aangevuld met laboratoriumexperimenten en overweeg daarna of aanpassing van product- of systeemnormen nodig is.
- In de literatuur zijn geen aanwijzingen gevonden dat waterstof de functie van een smeermiddel verslechtert of verbetert. Als er onderdelen zijn in een gasdrukregelininstallatie die smeermiddelen bevatten die in contact kunnen komen met het gas, wordt geadviseerd ook de invloed van eventuele degradatie van de smeermiddelen op hun beoogde functie (afdichten en verminderen van slijtage) te beoordelen.



Summary

This research was carried out to gain insight into the influence of hydrogen on soft materials in RNB gas pressure regulation installations. The intended aim is to **identify possible shortcomings of these materials, which could form an obstacle and ensure that distribution of hydrogen takes place as safely and reliably as possible.**

This literature study shows that the soft materials used in the RNB gas pressure control installations and found in this study, are also suitable for the distribution of hydrogen.

The next step is to identify the risks of increased permeation compared to the application with natural gas and stimulate the development of a certification scheme for hydrogen, both for new and currently used materials and components.

 A gas pressure regulation installation can be distinguished in the following parts:

- valves (inlet, balancing and outlet valve);
- safety valve and safety shut-off valve;
- pressure and flow regulators;
- pipes under pressure and without pressure;
- pressure (manometer), flow or flow measuring points;
- flange connections with gaskets;
- screw and compression connections;
- dust filters;
- supplies to facilitate assembly, such as lubricants.

These parts work under (relatively) low pressure (max 8 bar) and normal temperatures (-20 till +60°C). Soft materials include the polymers: rubbers and plastics, lubricants (main constituent oil), epoxy resins and adhesives.

When soft materials in an RNB gas pressure regulation installation come into contact with hydrogen, other aspects in terms of risks or the correct functioning of components can occur compared to natural gas. The risk level with regard to natural gas is shown in table 1.

Possible hazards associated with the use of hydrogen in which soft materials can play a role are identified below, see table 1, and compared with natural gas.

Table 1. Summary of possible primary risks and indication of the relative risks of hydrogen on soft materials compared to their application with natural gas. Green is no extra risk, yellow little extra risk and orange: moderate risk.

Possible consequences	Primary risks of the influence of hydrogen on soft materials in gas pressure regulation installations		Risk level compared to natural gas
Leakage; Contamination of the hydrogen;	Small size of the molecule	Permeation (§3.2 and §II.2.2);	Orange
		Vibrations (§3.2);	Green
	Interactions with materials;	Physically: Stress relaxation and/or permanent shape change (§3.2) and Abrasion and wear (§3.2.1);	Green
		Chemically (§3.1, §3.3.1 and §II.3) and ageing (§3.3.2).	Yellow

* under normal circumstances.



This literature study shows that in gas pressure regulation installations for regional network operators (RNB) there are no material interactions with hydrogen possible because of the absence of high pressures (> 900 bar) and / or extreme temperatures. Only extreme conditions could result in volume change and compression differences in the materials that could lead to degradation. The effects of hydrogen on the degeneration of soft (and also other) materials are negligible at low pressure (≤ 8 bar) and relatively slow pressure variations.

Lubricants, based on silicone, fluoride, etc., do not cause a chemical reaction with hydrogen, regardless of the concentration. Tetrahydrothiophene (THT), the odorant in natural gas used in the Netherlands, is, just like hydrogen, non-corrosive. The combination of durability and hydrogen does not pose an additional risk to the life of the lubricants used compared to natural gas.

It is no problem to continue to use the current soft materials in the RNB's. However, the possibly higher permeation of hydrogen must be taken into account, possibly by taking additional (ventilation) measures. Specific proof that there are no problems remains difficult, because there is no systematic and complete overview of the materials used, not even from suppliers and manufacturers. A test and certification process specifically for applications with hydrogen can offer more certainty.

The recommendations of this report are:

- Encourage the development of a certification scheme for hydrogen, both for new and for existing / applied materials and components. At new stations with a hydrogen application, use components and materials with this certification. This provides the greatest possible certainty.
- Within this certification scheme, at least include the following material properties for the individual types of soft materials in the assessment:
 - compatibility (swelling and extraction);
 - mechanical properties (especially stress relaxation and/or permanent set change) and;
 - permeation/leakage for use in hydrogen gas pressure regulation installation applications (temperature and pressure range).

A permeation test is the preferred material property test and the leakage test is preferred as a component test.

- When switching to hydrogen, the limits of the maximum leakage and minimum ventilation must be redetermined.
- Current (pilot) projects in the field of hydrogen gas stations do not have to be put on hold until this certification scheme is ready. This literature study did not reveal any problems for the combination of soft materials and hydrogen. A condition for this is that all materials used are approved for use with natural gas.
- Make an inventory of the risks of possibly increased hydrogen permeation (compared to natural gas) based on experience with pilot projects and possibly supplemented with laboratory experiments and then consider whether adjustment of product or system standards is necessary.
- Make an inventory of the risks of possibly increased hydrogen permeation (materials where permeation plays a role, see appendix I) based on experience with pilot projects and possibly supplemented with laboratory experiments and then consider whether adjustment of product or system standards is necessary.
- No indications have been found in the literature that hydrogen deteriorates or improves the function of a lubricant. If there are parts in a gas pressure regulating installation that contain lubricants and come into contact with the gas, it is recommended to also assess the influence of any degradation of the lubricants on their intended function (sealing and reducing wear).



Inhoudsopgave

1	Introductie	8
1.1	Aanleiding	8
1.2	Doelstelling	9
1.3	Aanpak	9
1.4	Onderzoeksvragen en leeswijzer	9
2	Zachte materialen in gasdrukregelinstallaties	11
2.1	Gasdrukregelinstallatie	11
2.2	Veiligheid	11
2.2.1	Het effect van THT op de installatie	12
2.3	Zachte materialen	13
2.3.1	Materialen in een gasdrukregelinstallatie, geschikt voor aardgas	14
2.3.2	Geschikte materialen voor waterstof	15
2.3.3	Testmethoden	17
2.3.4	Keuringseisen en normen	18
3	Veiligheidsoverwegingen in gasdrukregelinstallaties	21
3.1	Algemeen	21
3.2	Lekkage en permeatie	21
3.2.1	Frictie en slijtage	22
3.3	Vervuiling van het waterstof	23
3.3.1	Waterstofcompatibiliteit met polymeren	23
3.3.2	Effecten van veroudering	24
3.4	Conclusie	24
4	Conclusie en aanbevelingen	26
4.1	Conclusie	26
4.1.1	Conclusie per deelvraag	26
4.1.2	Conclusie hoofdvraag	27
4.2	Aanbeveling	27
5	Begrippenlijst, afkortingen en symbolen	29
6	Referenties	30
I	Bijlage – Invloed van waterstof op zachte materialen	32
I.1	Algemeen	32
I.2	Rubbers	32
I.3	Plastics	33
I.4	Smeermiddelen	34
I.5	Epoxyharsen	35
I.6	Lijmen	35



II	Bijlage - Basis eigenschappen van waterstof	36
II.1	Algemene eigenschappen	36
II.1.1	Uiterlijk en algemene kenmerken	36
II.1.2	Atomaire en moleculaire eigenschappen	36
II.2	Thermo-fysische eigenschappen van waterstof	38
II.2.1	Dispersie	38
II.2.2	Transport verschijnselen: permeatie, diffusie en oplosbaarheid van waterstof in polymeren	38
II.2.3	Viscositeit	39
II.2.4	Warmtecapaciteit, thermische conductiviteit en de Joule Thomson coëfficiënt	39
II.3	Mogelijke reacties met waterstof en zachte materialen	40
III	Bijlage - Overige waterstof-gerelateerde risico's voor zachte materialen	42
III.1	Algemeen	42
III.2	Risico's van vloeibaar waterstof	42
III.3	Risico's van hoge druk	42
III.3.1	Snelle gasdecompressie	42
III.3.2	Metaalverbrossing	43
III.4	Risico's van hoge temperatuur	43
III.5	Risico's van vervuilende componenten in waterstof en THT	44
III.5.1	Corrosieve gassen	44
III.5.2	Verdunners	44
III.5.3	Oplosmiddelen	45
III.5.4	Condensaat en smeermiddelen	45
III.6	Risico's van veroudering	45
III.7	Conclusies en verdere aandachtspunten	45



1 Introductie

1.1 Aanleiding

Uit het KIWA rapport GT-170272, *Toekomstbestendige gasdistributienetten* [6], uit 2018, blijkt dat met kleine aanpassingen het huidige gasnet geschikt is te maken voor het distribueren van waterstof. Er worden door diverse netbeheerders verschillende pilots¹ voorbereid waarbij waterstof in de bebouwde omgeving gedistribueerd zal gaan worden. De onderzoeksgroep waterstof van NBNL (Netbeheer Nederland) onderzoekt welke aanpassingen gedaan moeten worden om waterstofgas op een veilige manier te distribueren. Dit is in meer detail uitgewerkt in een onderzoeksprogramma genaamd HyDelta², waar dit specifieke onderzoek ook zijn oorsprong heeft.

Om waterstofgas veilig te kunnen distribueren is het noodzakelijk om het gedrag en het effect van waterstof op het materiaal goed te kennen. De netbeheerders willen voor hun gehele netwerk weten wat de risico's van waterstofdistributie zijn. Een onderdeel daarvan is het kennen van de risico's van het gebruik van waterstof in een bestaande gasdrukregelininstallatie³. Hierbij spelen diverse aspecten een rol zoals de werking van de veiligheden, regelaars, dichtheid afsluiters etc. (de componenten zijn immers nu alleen ontwikkeld voor gebruik met aardgas).

De werking van de 'harde componenten' in een gasdrukregelininstallatie wordt momenteel onderzocht in een andere opdracht van NBNL⁴ en valt buiten de scope van dit onderzoek. Een ander aspect betreft de mechanische eigenschappen van de zachte materialen in de toegepaste regelaars en veiligheden. Onder zachte materialen worden alle materialen verstaan in een gasdrukregelininstallatie die in aanraking kunnen komen met het gas en niet van metaal zijn. Hieronder vallen plastics, rubbers, composieten, epoxyharsen, smeermiddelen (assemblage) en lijmen. De materialen vallen onder de verzamelnaam polymeren, op basis van hun hoofdbestanddeel. Een belangrijk aspect is dat deze zachte materialen vaak uit meerdere ingrediënten bestaan. Dit wordt gedaan om de functie te optimaliseren, het productieproces te verbeteren en/of kosten te besparen. Smeermiddelen speciaal in gebruik om metalen onderdelen te smeren maar niet direct in contact komen met een gas, vallen buiten de scope van dit onderzoek.

De materialen moeten worden beoordeeld rekening houdend met de, om economische redenen gewenste, lange technische levensduur van minstens 20-40 jaar. Het rapport *Toekomstbestendige gasdistributienetten* [6] onthoudt zich van specifieke conclusies (zie hoofdstuk 7.1) over de geschiktheid van polymeren in combinatie met 100% waterstofgas. In [6] wordt geconstateerd dat er onvoldoende informatie in de literatuur beschikbaar is om het gedrag van deze materialen op de langere termijn te kunnen beoordelen. Dit heeft als consequentie dat hierdoor de risico's onbenoemd blijven en niet goed kunnen worden ingeschat. Ondanks onderzoek [6], blijven er vragen over de mogelijke interacties van waterstofgas met polymeren wanneer deze aan elkaar worden blootgesteld. Het is dus de vraag wat de levensduur is van het materiaal. Het definiëren van nieuwe test limieten valt buiten de scope van dit onderzoek.

In dit onderzoek wordt met 'waterstof' altijd bedoeld waterstofgas (H₂ (g)).

Dit onderzoek betreft alleen waterstof in gasdrukregelininstallaties welke in beheer en eigendom zijn van de RNB's. Het effect van extreme drukverschillen, gebruik in gasdrukregelininstallaties voor opslag in vaartuigen of voor opslagtanks etc. blijft buiten

¹ Programma Aardgasvrije Wijken (PAW) van het Rijk: www.aardgasvrijewijken.nl

² www.hydelta.nl/

³ Let op: betreft lage drukken ~8 bar (dus niet te verwarren met literatuur waar vaak wordt geschreven over hoge druk waterstof, het gaat dan om ~900 bar en hoger)

⁴ Kiwa, GT-200308 Gasdrukregelstation voor waterstof, December, status concept, 2020



beschouwing. De gevaren van de specifieke combinatie van externe factoren (stormen, aanslagen e.d.) en waterstof blijven ook buiten beschouwing.

Waterstof is net zo geurloos als ongeodoriseerd aardgas (zonder zwavelverbindingen). Om er voor te zorgen dat weglekkend waterstof wordt opgemerkt, moet er net als bij aardgas ook aan waterstof een geurstof, zoals tetrahydrothiofeen (THT), worden toegevoegd. De karakteristieke geur van THT wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van zwavel in het molecuul. Bij ontleding komen zwavelhoudende verbindingen vrij, die zich kunnen her-rangschikken in molecuulverbindingen, die een nadelig effect zouden kunnen hebben op de materiaaleigenschappen van de zachte materialen of op ze kunnen neerslaan. In dit onderzoek wordt onderzocht of waterstof zelf THT kan ontleden en of dit nadelige effecten zou kunnen hebben op de zachte materialen en of dit proces kan optreden in RNB gasdrukregelininstallaties bij de gangbare bedrijfscondities. De scope van dit onderzoek beperkt zich alleen tot THT.

1.2 Doelstelling

Het doel van het onderzoek is om meer duidelijkheid te geven over de invloed die waterstof heeft op de toegepaste zachte materialen in een gasdrukregelininstallatie bij de in de RNB gasdistributie voorkomende drukken en temperaturen. Tevens wordt de eventuele invloed van de combinatie van waterstof met het odorant THT op de zachte materialen onderzocht.

1.3 Aanpak

In eerste instantie is getracht door middel van interviews met leveranciers van gasdrukregelininstallaties en -apparatuur tot een zo compleet mogelijke lijst van toegepaste zachte materialen te komen. Omdat uit de interviews een beperkte en weinig gedetailleerde lijst voortkwam, is vervolgens de lijst aangevuld en verder uitgewerkt met een selectie van zachte materialen die genoemd worden in de literatuur en daarin aangeduid zijn als geschikt of compatibel met waterstof. Voor dit onderzoek zijn actuele ISO standaarden gebruikt, over aardgastoeepassingen, materiaaleigenschappen ([7], [8] en [9] etc.) van polymeren in gas en waterstofsysteem eigenschappen [3]. Tevens zijn diverse handboeken ([1], [2], [6] en [10] etc.) geraadpleegd, aangevuld met o.a. wetenschappelijke artikelen uit de ScienceDirect database.

Aan de hand van de generieke opbouw van een gasdrukregelininstallatie is geanalyseerd waar de zachte materialen zijn toegepast, welke functie ze (moeten) vervullen en welke eigenschappen ze daarvoor moeten hebben (Hoofdstuk 2.1). Beoordeeld is in hoeverre de in de literatuur gebruikte testmethoden en gemelde resultaten uitsluitend geven over de mate waarin de geïdentificeerde functies en eigenschappen door waterstof worden beïnvloed (zowel qua noodzakelijke kwaliteit als qua bestendigheid). Indien relevant is dit vergeleken met aardgas/methaan. Dit levert een overzicht van de geschikte materialen en de eventuele onzekerheden, deze is opgenomen in bijlage I.

1.4 Onderzoeksvragen en leeswijzer

Hoofdvraag:

- Zijn zachte materialen in de bestaande gasdrukregelininstallaties van RNB's geschikt voor de distributie van waterstof, inclusief THT?

Deelvragen:

- Welke zachte materialen zijn aanwezig in een standaard¹ (aardgas) gasdrukregelininstallatie? Aan welke condities worden deze blootgesteld en waar kunnen risico's optreden? Van welke materialen kunnen deze zachte materialen worden gemaakt? Hoe weten we of deze materialen in een waterstofomgeving voldoen? (Hoofdstuk 2 en bijlage I);

¹ In de Nederlands gasdrukregelstations conform de NEN 1059:2019 en de eerdere versies van de norm.



- Welke specifieke eigenschappen heeft waterstof die, in vergelijking met aardgas, tot aanvullende risico's bij de toegepaste zachte materialen kunnen leiden? (Bijlage II);
- Welke risico's zijn er aanwezig in gasdrukregelininstallaties met waterstof? Zijn deze risico's (op basis van literatuur en chemische/natuurkundige processen) reëel? (Hoofdstuk 4);
- Welke andere risico's van waterstof zijn bekend uit andere situaties die mogelijk van belang kunnen zijn in de gasdrukregelininstallaties? (Vallen buiten de scope van dit onderzoek, bevindigen zijn opgenomen in bijlage III.).

De hoofdstukindeling is gebaseerd op de deelvragen. Het laatste hoofdstuk beantwoordt de hoofdvraag, deelvragen en er zijn aanbevelingen in opgenomen.

Bijlage I bevat een lijst met zachte materialen die wel of niet geschikt zijn bevonden voor aardgas en/of waterstof applicaties. Bijlage II geeft een overzicht van de thermofysische eigenschappen en de verbrandingseigenschappen van waterstof en geeft achtergrondinformatie bij hoofdstukken 3 en 4. Bijlage III beschrijft de overige waterstof-gerelateerde risico's voor zachte materialen.



2 Zachte materialen in gasdrukregelininstallaties

In dit hoofdstuk wordt aan de hand van een standaard (aardgas) gasdrukregelininstallatie beschreven in welke onderdelen zachte materialen aanwezig zijn en aan welke condities deze worden blootgesteld. Paragraaf 2.2 en 2.3 gaan dieper in op het soort materiaal waar de zachte materialen van gemaakt zijn (vooral componenten die al veel in de aardgas- en waterstofindustrie worden toegepast) en zal verder ingaan op de vraag of op dit moment bekend is of het materiaal voldoet of niet.

2.1 Gasdrukregelininstallatie

Een gasdrukregelininstallatie regelt het vereiste debiet en de gasdruk vanuit het hoge druk distributienet (max 8 bar) naar een lagere druk. Een bijbehorende functie is de gasdrukbeveiliging. Deze voorkomt dat de druk in het achterliggende netwerk ontoelaatbaar hoog wordt als de gasdrukregeling defect raakt. [10] [11]

Tabel 2 geeft een lijst met onderdelen in een gasdrukregelininstallatie met zachte materialen. Bij elk van de onderdelen is de mogelijke functie van de zachte materialen weergegeven. De zachte materialen kunnen zowel in een statische als dynamische¹ toepassing zitten. Een afdichting moet bijvoorbeeld voldoende elasticiteit bezitten (om de afdichting te handhaven) en voldoende plasticiteit bezitten (om oneffenheden op te vullen). De derde kolom geeft aan van welk type materiaal het onderdeel is gemaakt. In deze tabel zijn niet de benodigdheden die nodig zijn om het assembleren te vergemakkelijken genoemd, zoals smeermiddelen en tape (heeft een afdichtingsfunctie). Het is afhankelijk van de werkinstructie aan de monteur of en welk smeermiddel bij de montage wordt gebruikt. Dit is daarom in dit rapport niet uitputtend onderzocht.

Tabel 2. Overzicht onderdelen in gasdrukregelininstallatie met zachte materialen, functie van de zachte materialen en type materiaal.

Onderdelen in gasdrukregelininstallaties	Functie zachte materialen	Type materiaal
Veiligheidsafsluiters (inlaat, inregel en uitlaatafsluiter);	Afdichting: dynamisch en statisch, wrijving: geleidingen (klep-steel en assen);	Plastic, rubber, metaal;
Drukregelaars;	Afdichting: dynamisch;	Rubber;
Leidingen onder druk, zonder druk en verbindingstukken;	Afdichting: dynamisch en statisch;	Plastics, composieten, epoxyhars, tape, smeermiddel;
Druk (manometer), debiet of (in sommige gevallen) flow meetpunten;	Afdichting: dynamisch en statisch;	Rubber;
Flensverbindingen met pakkingen;	Afdichting: statisch;	Plastic, rubber, metaal;
Stoffilters;	Scheiding;	Plastics.

Afdichting, betekent lekkage vrij, binnen gestelde grenzen.

2.2 Veiligheid

De meest voorkomende gevaren, gerelateerd aan gastechnische werkzaamheden, in aardgas gasdrukregelininstallaties, gedefinieerd door VIAG (VeiligheidsInstructie Aard-Gas) en ATEX (ATmosphere EXplosible) zijn:

- Aardgascondensaat (brand-of explosie gevaar; gezondheidsschade door inademen of huidcontact kankerverwekkend; milieuverontreiniging.) Aardgascondensaat is

¹ Statische toepassing betreft het verbinden van twee delen die geen of weinig onderlinge beweging vertonen, dynamische toepassing betreft tussen twee delen die min of meer vrij ten opzichte van elkaar (moeten kunnen) bewegen



- een olieachtige vloeistof met een doordringende geur en ontstaat doordat aardgas verontreinigingen bevat die niet kunnen worden verwijderd. Voor een deel bestaat aardgascondensaat uit benzeen en het daaraan verwante xyleen en toluen (alle drie kankerverwekkend).
- Ongecontroleerde uitstroming van gas; explosieve atmosfeer. Het laatste heeft vooral te maken met concentratie gas en de conditie gas (druk, temperatuur). [6]

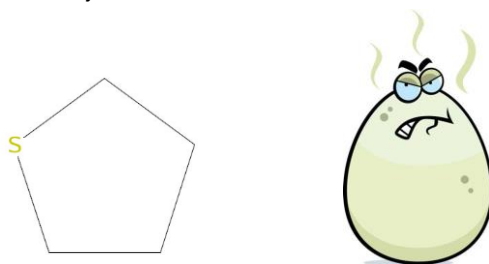
Mogelijke gevaren zijn volgens ISO/TR 15916 [3], in willekeurige volgorde:

- gaslekage en permeatie (§3.2);
- thermische of elektrische ontstekingsbronnen en brand;
- hoge druk waterstof (§III.3);
- vervuiling van het waterstof §III.5;
- falen van kritische apparatuur;
- effect op ventilatie van opstellingsruimte.

Bij de hierboven beschreven gevaren kunnen de zachte materialen in de installatie een rol spelen of zelfs een (hoofd)oorzaak zijn. Onderzoek van NASA dat dateert uit 1997 [1], leert ons dat de meeste ongelukken in de ruimtevaart ontstaan door gaslekage. Waterstof ongelukken in ammoniak fabrieken ontstaan vooral door gebrekkige afdichting bij flenzen. En waterstof ongelukken, algemeen in de industrie, ontstaan vooral door onopgemerkte lekkages [1]. Om oorzaken of uit te sluiten of aan te wijzen als veroorzaker is het van belang het gedrag van materialen goed te kennen.

2.2.1 *Het effect van THT op de installatie*

Om te herkennen wanneer er aardgas vrijkomt, en om zo brand of explosie te voorkomen, wordt er een geurstof in zeer kleine hoeveelheden¹ toegevoegd (18 mg/m³) aan toegevoegd, namelijk THT (C₄H₈S), zie figuur 1. THT is in deze concentratie een kleurloos gas dat zwavel bevat. THT bevindt zich in de gasfase omdat het een dampspanning heeft van 24 mbar bij 20°C.



Figuur 1. THT molecuul (links) en heeft een karakteristieke geur Gaswet [12].

THT is in RBN gasdrukregelinstallatie omstandigheden een stabiel molecuul en zal niet reageren met de zachte materialen. Omdat zowel waterstof als THT ook geen chemische interactie met elkaar hebben is het mengsel ook inert.

De temperatuur waarbij THT ontleedt (thermische ontleding bij 640°C [13]) ligt veel hoger dan de ontledingstemperatuur van de meeste zachte materialen in lucht (neem bijvoorbeeld nitril rubber ontledingstemperatuur ~360°C [14]). Er is daarom geen reden om aan te nemen dat de zachte materialen zelf een ontledingsreactie door THT veroorzaken.

Het proefschrift van Pack [15] geeft aan dat geurstof, zoals THT, corrosie op zwavelbasis kan versnellen. Dit betekent dat THT zou kunnen reageren met ijzer (Fe) waardoor er ijzersulfide (FeS) en C₄H₄ zouden kunnen ontstaan. Er is geen reden om aan te nemen dat FeS (poeder) de zachte materialen zou kunnen aantasten. Maar neergeslagen poeder kan wel degelijk de functie ervan verslechteren (verstopen, niet goed afsluiten etc.).

¹ NEN 7244-1



Er is geen openbare literatuur gevonden die specifiek onderzoek doet naar de effecten van vloeibare THT (bij hoge concentraties THT) op de (zachte) materialen, zoals bijvoorbeeld bij een storing in een doseerinstallatie.

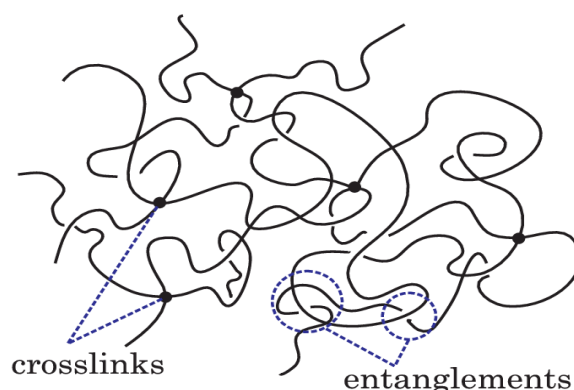
THT wordt al jaren gebruikt in gasdrukregelinstallaties en uit de gasindustrie zijn geen signalen van aantasting gekomen die door THT werden veroorzaakt. Dit betekent dat geconcludeerd mag worden dat THT geen effect heeft op nu voor aardgas in gebruik zijnde zachte materialen, onder de bedrijfscondities die optreden in gasdrukregelinstallaties.

Zie §II.3.1.1 staan mogelijke reacties met THT verder beschreven die mogelijk stroomopwaarts optreden.

2.3 Zachte materialen

Niet-metalen onderdelen worden ook wel de zachte onderdelen genoemd. De zachte materialen en eventuele hulpmiddelen vallen allemaal (soms deels) binnen de groep polymeren. Polymeren worden vaak beschreven aan de hand van hun hoofdbestanddeel. Plastics, veelal het granulaat, kan uit één bestanddeel bestaan, maar voor de productie (veelal spuitgieten en extrusie) is het bijna uitgesloten dat het eindproduct uit één bestanddeel bestaat (vulmiddelen, losmiddel, antioxidanten, impact verbeteraars etc.), bij rubbers is dit helemaal onmogelijk. Neem bijvoorbeeld acrylonitril rubber (NBR), elk bestanddeel (vulstof, antioxidanten, weekmaker etc.) heeft invloed op de eigenschappen van het rubber. Naast dat het pure rubber (monomeer ratio) gevarieerd kan worden. Neem bijvoorbeeld NBR, NBR met een laag acrylonitrilgehalte % is beter bestand tegen lagere temperatuur dan NBR met een hoog acrylonitrilgehalte [9]. Een laag nitrilgehalte biedt alleen minder weerstand tegen koolwaterstofverbindingen¹. Naast het pure rubber spelen vulstoffen (bijvoorbeeld koolstof/roet), weekmakers en antioxidanten n ook een belangrijke rol. Een ander belangrijk aspect van rubber is de hoeveelheid (ook soort en locatie) van kruisverbindingen. [9]

Kruisverbindingen zijn een sterke (covalente) chemische verbinding die twee polymeerketens aan elkaar koppelt. Rubberen ketens worden veelal met polysulfide ketens (zwavelbruggen) aan elkaar verbonden. De mate van en het type kruisverbinding versus keten verwickelingen zijn van belang voor hoe het rubber zich gedraagt. Dit betekent dat wanneer je een rubber uitrekt of indrukt deze zonder beschadiging weer terugveert naar zijn originele vorm (rubber elasticiteit).



Figuur 2. Rubber polymeer ketens schematisch weergegeven kruisverbindingen (Engels: crosslink) versus verwickelingen. [16]

Als er eenmaal kruisverbindingen zijn aangebracht is het niet meer mogelijk om het materiaal te smelten. Bij thermoplasten (plastics) kan dit wel, naarmate de temperatuur wordt verhoogd wordt het materiaal plastischer en zachter. Er bestaan ook plastics met

¹ Methaan, CH₄ (hoofdbestanddeel in aardgas) is een voorbeeld van een koolwaterstof.



(heel veel) kruisverbindingen (thermoharders), deze kunnen ook niet smelten. Als de temperatuur hoog genoeg wordt zullen deze materialen (geldt ook voor rubbers) ontleeden. Wordt de temperatuur veel te laag, dan wordt het materiaal hard en bros. Elk polymeer heeft zijn eigen unieke transitietemperatuur. Dit betekent dat de bedrijfstemperatuur van het materiaal onder gebruiksomstandigheden niet boven de smelt- (en ontleed-) temperatuur en onder de taai-bros (T_g) overgang van het materiaal mag komen. Op basis van materiaaleigenschappen zijn de polymeren onder te verdelen in drie groepen. Alle drie de groepen zijn terug te vinden in gasdrukregelinstallaties, zie ook §2.1:

- thermoplasten, plastics (diafragma, tapes);
 - lijmen;
- thermoharders, plastics (diafragma, leidingen);
 - epoxyharsen;
 - lijmen;
- rubbers (afdichtingen, diafragma, zegels).

De selectie van het materiaal zal afhangen van de functie en de bedrijfscondities waarin het moet werken.

Daarnaast zijn er ook combinaties mogelijk:

- composieten (combi), zoals vezelversterkte materialen, rubber combinaties met polyester, nylon, katoen of zijde etc..

Smeermiddelen hebben een andere functie dan de materialen hierboven beschreven. Smeermiddelen bevatten geen kruisverbindingen, zodat de moleculen juist wel makkelijk over elkaar heen kunnen schuiven. Smeermiddelen worden daarom gebruikt om wrijving en slijtage bij contact met onderdelen die bewegen te beheersen (vaker te verminderen). Een aantal smeermiddelen heeft alleen een functie tijdens montage. Vloeibare smeermiddelen kunnen op basis van de olie worden ingedeeld in synthetisch/semisynthetische minerale of milieuvriendelijke (biologisch afbreekbare) oliën. De meeste smeermiddelen bevatten 5-30% additieven om hun prestaties te verbeteren. [17]

Composiet bestaat uit meerdere materialen, waarvan de bulk vaak bestaat uit rubber of plastics waar wel meer bekend van is. Veel membranen kunnen worden ondergebracht onder de verzamelnaam composieten, omdat het deel van het membraam dat zorgt voor de selectieve doorlaatbaarheid van het materiaal, niet altijd stevig genoeg is. Een extra laag materiaal wordt dan toegevoegd. De laag kan zijn gelijmd maar dat is niet altijd het geval. Tijdens dit onderzoek is onbekend gebleven welke composieten zich bevinden in gasdrukregelinstallaties. Regelmembranen bevatten veelal intern lagen van organische of kunstvezels. Het is denkbaar dat beide lagen anders reageren met waterstof waardoor er delaminatie kan ontstaan. Uit de interviews is gebleken dat men bezig is met de doorontwikkeling van materiaal (composiet) dat beter bestand is tegen H_2S . Meer hierover in §III.5 Corrosieve gassen.

2.3.1 *Materialen in een gasdrukregelinstallatie, geschikt voor aardgas*

De meest gebruikte rubbers in aardgassystemen zijn:

- acrylonitril rubber (NBR) [18] [19];
- gehydrogeneerde NBR (HNBR) [19];
- fluor rubber (FKM) [19];
- Tetrafluoroethylene/propylene (FEPM) [19];
- perfluor rubber (FFKM) [19];
- styreen butadiene rubber (SBR) (vooral 'vroeger' veel toegepast).

Binnen deze rubber families bestaan variaties in monomeer ratio's, kruisverbinding chemie en samenstelling (vulstof, weekmaker, antioxidanten etc.). Bij elk van deze materialen geldt een compromis van eigenschappen, waarbij vooral temperatuur en weerstand tegen koolwaterstoffen en H_2S (zuur corrosief gas) een grote rol spelen.

Voor de volgende rubbers geldt van minst reactief naar meer reactief. [19]:



FEPM = FFKM > FKM > HNBR > NBR >>SBR

Voor hoge temperaturen zijn met name de fluor rubbers (FKM, FFKM en FEPM) geschikt, [18] volgorde:

SBR > NBR = HNBR > FKM > FFKM > FEPM.

Deze volgorde is bepaald aan hand van de T_g van de materialen.

Gasdrukregelinstallaties moeten goed kunnen werken onder alle weersomstandigheden (8.1.2 NEN 1059:2019). Dit betekent temperaturomstandigheden tussen de -20 tot -60°C . De toegepaste zachte materialen moeten binnen dit temperatuurbereik hun elasticiteit en afdichtende werking behouden.

Voor het temperatuurbereik in een gasdrukregelinstallatie met waterstof zijn de fluor (maximale bedrijfstemperatuur FKM = 225°C [19]) familie rubber en plastics overgequalificeerd vergeleken met bijvoorbeeld NBR (maximale bedrijfstemperatuur NBR = 120°C [19]).

SBR is in het verleden veel toegepast in de gasindustrie. Dit materiaal was aanvankelijk slecht bestand tegen koolwaterstoffen en zuren. Daarnaast is het enigszins permeabel voor gastoeepassingen. Het wordt nu niet meer toegepast vanwege de ontwikkeling en kostprijs van NBR. Het voordeel van SBR is dat het geschikt is voor gebruik bij lage temperaturen (vanwege de lage T_g). SBR laat in combinatie met waterstof geen significant effect zien op de fysieke eigenschappen en zwelt in ieder geval minder dan 10%. SBR in methaan daarentegen zwelt meer dan 60% en heeft ernstige effecten op de fysieke eigenschappen. (zie ISO 7620 [9] voor meer details over de classificering, bij 4 weken blootstelling) Dit betekent dat SBR resistenter is tegen waterstof, dan tegen aardgas. De permeatie blijft wel een zorg. Het is ook de ervaring van Kiwa uit het verleden dat SBR problemen geeft met permeatie door aardgas. Omdat waterstof een kleiner molecuul is en de kans op permeatie hierdoor wordt vergroot, wordt geadviseerd SBR niet te gebruiken in waterstoftoepassingen. (let op: in de loop der tijd zijn ook SBR rubbers verder geoptimaliseerd en kunnen inmiddels wel aan de eisen voldoen.)

De huidige materiaalselectie is gebaseerd op goede ervaringen uit de aardgasindustrie. Uit de interviews is gebleken dat in de gasindustrie het nog gebruikelijk is om te werken met smeermiddelen bij de assemblage van de installatie. Daarbij worden vooral vloeibare smeermiddelen (smeermiddelen bestaan ook in vaste vorm en gasvormig) gebruikt. Silicone olie blijkt in de praktijk goed te werken. Dit laatste is ook bevestigd door NASA [1]. Het gebruik van smeermiddelen wordt overigens zoveel mogelijk beperkt. NEN 1059 [4] of EN 1775 [5] bevatten hieromtrent overigens geen richtlijnen.

2.3.2 *Geschikte materialen voor waterstof*

De interviews gaven inzicht in hoe diverse partijen op dit moment nadenken over toepassing van waterstof in stations. Leveranciers zijn ook bezig met hun eigen onderzoeken, zodat ze kunnen aantonen dat hun product ook goed en veilig werkt met waterstof, maar daarvan zijn de resultaten met betrekking tot zachte materialen nog niet bekend.

NASA [1] heeft in het verleden veel onderzoek gedaan naar waterstof. Zij bevestigen dat testtechnieken alleen toelaatbaar zijn, om de compatibiliteit te bewijzen met waterstof, als de materialen daadwerkelijk worden blootgesteld aan de condities waarin ze hun functie moeten vervullen (juiste druk en temperatuur). NASA laat weten dat alleen de materialen moeten worden geselecteerd waarvan we weten hoe ze reageren bij rek, druk en temperatuur in combinatie met waterstof. Zij concluderen dat de volgende plastics en rubbers (merknamen in bijlage I) specifiek geschikt zijn in waterstof:



- CR (chloroprene rubber);
- PET (polyethyleen tereftalaat);
- PCTFE (polychlorotrifluoroethyleen);
- FKM (fluoriated rubber); [20]
- PTFE (polytetrafluoroethyleen);
- NBR (acrylonitril rubber);
- PA (polyamide).

De selectie van de door NASA aanbevolen materialen [1] is opgenomen in de materiaallijst in bijlage I. Uit de sectie 'geadviseerde materialen' blijkt dat een groot aantal soorten rubber geschikt wordt geacht. Geschikt als er is voldaan aan gespecificeerde randvoorwaarden qua temperatuur en druk. NASA geeft ook aan dat men voorzichtig moet zijn bij de selectie van materialen, omdat de eigenschappen (kwaliteit) gerapporteerd in literatuur sterk kunnen variëren.

In bijlage I is een lijst opgenomen van materialen die wel of niet geschikt zijn bevonden voor aardgas en waterstof applicaties. Ondanks dat een rubbersoort in de praktijk in detail (verschil in merk, productie proces, grondstof leveranciers, recept etc.) kan verschillen van wat hier als representatief materiaal is gekozen, is het geaccepteerd om op basis van deze gegevens een materiaal te selecteren. Keuringen volgens gestandaardiseerde normen zullen deze keuze dan moeten bevestigen. De lijst in bijlage I is tot stand gekomen door gebruik te maken van het Waterstof handboek van (National Aeronautics and Space Administration) NASA [1], ISO/TR 15916 Basismetingen voor de veiligheid van waterstofsysteem (2015) [3] en ISO 7620 (2015) [9]. Te allen tijde wordt geadviseerd om voor een daadwerkelijke installatie een materiaal te kiezen dat vergelijkbaar (bestandsdelen, productie etc.) is met het materiaal dat reeds voldoet. Als er twijfel bestaat zullen de eigenschappen opnieuw in kaart moeten worden gebracht en zal opnieuw moeten worden beoordeeld of het materiaal geschikt is voor de bedoelde toepassing.

Deze lijst, zie bijlage I, bevestigt bijvoorbeeld dat NBR een sterke voorkeur verdient, omdat het zowel in gebruik met aardgas als met waterstof voldoet aan de gestelde classificering. Deze classificatie is gebaseerd op (waarbij in de lijst in bijlage I de aanduiding 1 het minste effect aangeeft en 4 het meeste effect):

- mate van compatibiliteit (mate zwelling en extractie van componenten),
- mate van verschil in hardheid en effect op mechanische eigenschappen.
- Indien permeatie een rol speelt, is dit aangegeven met P. De classificering is overgenomen van ISO 7620 [9], aangevuld met ISO 11111-4 [7]. Aangevuld met merknamen, indien vernomen uit de literatuur en aangevuld met signalen uit de praktijk (interviews en Kiwa ervaring).

Vezelversterkte epoxyharsen, lijmen en componenten opgebouwd uit verschillende materialen (composieten) zijn tijdens de literatuurstudie niet naar voren gekomen als veelgebruikte materialen in gasdrukregelinstallaties, wel in de waterstofinfrastructuur [20] [1]. Dit is ook niet naar voren gekomen in de interviews.

Volgens Barth et al. [20] zijn de volgende materialen ook geschikt voor waterstofleidingen (veelal ook beschikbaar in verschillende lagen) en leidingsystemen (>100 bar):

- HDPE (high-density poly ethylene);
- PVC (poly vinyl chloride);
- epoxyhars, versterkt met glas-, polyamide-, basalt- of koolstofvezel.

Bij smeermiddelen is het ook van belang dat het materiaal niet kan reageren met het gas of met de zachte onderdelen. Indien dit bij hoge druk in orde is, dan is dat bij lagere drukken ook in orde.

ISO 11114-2 *Gas Cilinders – Compatibiliteit van de cilinder en klep materialen met gas – Deel 2: niet metaal materialen* [8] geeft een overzicht van de interactie van diverse materialen met diverse gassen. Smeermiddelen die bestaan uit koolwaterstof, fluor koolwaterstof (beide vloeistof) [1] en uit molybdeendisulfide zijn geschikt. Smeermiddelen die NASA [1] geschikt acht vallen vooral onder de semisynthetische categorieën (met mineralen fluoride en silicone) categorieën:



- gefluoreerd smeermiddel;
- PTFE pasta;
- phenylmethyl silicone olie en lithium zeep;
- fluorosilicone smeermiddel;
- perfluorinated polyether;
- dimethyl-diphenyl polysiloxaan
- Synthetic polyol ester;
- perfluorether basis olie en een PTFE;
- vet op PTFE-basis met PTFE-verdikker;
- chlorotrifluoroethyleen (PCTFE) (Halocarbon Series 6.3® olie);
- PCTFE (Kel-F® olie).

EPDM is een ander polymeer dat in de industrie (algemeen) veel wordt gebruikt, ook voor afdichtingen. EPDM komt weinig tot niet in de gasindustrie voor, omdat het materiaal slecht tegen koolwaterstoffen bestand is, EPDM (4 weken blootstelling [9] in aardgas) absorbeert de koolwaterstoffen waardoor het dan 60% zwelt t.o.v. zijn originele gewicht. Dit is precies de reden waarom EPDM ongeschikt is voor aardgastoeepassingen¹. Hetzelfde geldt voor op silicone gebaseerde rubbers, SBR, BR, IR/NR en EPM.

ISO/TR 7620 [9] laat zien dat waterstof geen interactie (geen significant verschil in fysieke eigenschappen, <10% zwellings en minder dan 10 punten verschil in hardheid) heeft met de volgende rubbers:

NR/IR, BR, SBR, IIR, EPDM, NBR, CR, CSM, T, silicone rubbers, FKM (HNBR, EPM, ACN etc. zijn niet getest)

ISO 11114-2 [7] geeft alleen voor de silicone gebaseerde rubbers aan dat deze erg gevoelig zijn voor permeatie i.c.m. waterstof. Dit is ook geconstateerd bij plastics: PTFE en PP.

NBR (en HNBR²) en FKM worden beide ook als geschikt geacht voor gebruik in aardgas.

Of de eigenschappen volstaan voor een bepaald gebruik, zal blijken als het relevante certificeringstesten heeft doorstaan. Meer over permeatie in paragraaf (§3.2).

2.3.3 Testmethoden

In gasdrukregelininstallaties zijn de volgende eigenschappen het meest relevant, met in achtneming van de druk- en temperatuureffecten:

1. Permeatie (mate van lekkage);
2. De weerstand van materialen tegen het waterstof en /of andere corrosieve gassen;
3. Compressie/relaxatie weerstand;
4. Mechanische eigenschappen en hardheid;
5. Weerstand tegen veroudering (zuurstof/UV) (en de weerstand tegen ozon).

Om te beoordelen of een materiaal geschikt is wordt er gekeken naar het temperatuurbereik. [19] Belangrijkste functie van al deze materialen is dat ze voldoende afdichtende werking kunnen bieden tegen het gas, gedurende lange tijd (>40 jaar).

Het effect van druk wordt gebruikelijk getest door het rubber, een visco-elastisch materiaal, bloot te stellen aan druk- en rek-spanningsrelaxatietesten. Het materiaal wordt dan gedurende langere tijd belast met een druk of rek. Door continu de kracht te registreren (of verschil in volume bij indrukking: compressietest) die nodig is om een rubber een bepaald percentage ingedrukt of uitgerekt te houden wordt de mate van spanningsrelaxatie bepaald. Materialen met een hoge spanningsrelaxatie, dus relatief grote krachtafname in de tijd, zullen in de praktijk in afdichtende toepassingen eerder kans op lekkage geven.

¹ Kiwa ervaring

² Kiwa ervaring



Thermoplasten of thermoharders (plastics) hebben niet die visco-elastische eigenschappen. Dit betekent dat voor plastics vooral kruiptesten relevant zijn, naast standaard rek-trek testen.

Temperatuureffecten kunnen bij deze materialen op twee manieren worden meegenomen, 1) test uitvoeren bij temperatuur representatief voor de bedrijfsomstandigheden. En 2) de meting te herhalen (referentie) na conditionering gedurende een bepaalde tijd bij een bepaalde temperatuur (standaard veroudering).

De weerstand (compatibiliteit) van zachte materialen (en smeermiddelen) wordt bepaald door het materiaal bloot te stellen aan het gas voor een bepaalde tijd en dan het verschil in massa en volume te meten. Bij de swelling test wordt er gemeten hoeveel gas het materiaal kan absorberen. Bij dit absorptie proces kan (hoeft niet) het materiaal gaan zwellen. Bij swelling kan een ander fenomeen voorkomen waarbij uit het materiaal onderdelen (die niet goed vastzitten, in het net, zie figuur 2, §2.3) worden geëxtraheerd. Afhankelijk van de functie van deze onderdelen kunnen de materiaaleigenschappen drastisch veranderen. Bijvoorbeeld bij rubber, als alle antioxidanten en weekmakers uit het materiaal worden geëxtraheerd, kan dit ten koste gaan van de levensduur van het rubber. Ahmed et al. [18] en Patel et al. [21] laten zien dat er rubbers zijn die speciaal worden gebruikt juist vanwege zijn zwel-eigenschappen. Voor een drukregelinstallatie is deze functie mogelijk niet relevant, omdat het effect van zwellen in waterstof minimaal is (zie bijlage I).

Andere minder relevante testen die deze materialen karakteriseren zijn: de vulkanisatie (kruisverbindingen) kenmerken, slijtage testen, elasticiteitsmodulus, torsie modulus, snelle decompressie testen. [21] Deze testen zijn vooral belangrijk om onderscheid te kunnen maken tussen de verschillende materialen. Materialen kunnen ook onderscheiden worden aan de hand van wrijving en slijtage eigenschappen (tribologie). [21] Aangezien er in gasdrukregelinstallatie ook onderdelen zitten die contact onderhevig zijn aan wrijving, zoals bij klepstelen en assen in regelaars, en een aantal onderdelen zijn die constant aan- en af moeten worden gekoppeld wordt deze eigenschap ook meegenomen. Het is op het moment niet standaard om de zachte onderdelen te testen op slijtage en frictie eigenschappen. Lees meer over dit onderwerp in §3.2.

Er is geen literatuur gevonden waarin combinatie testen voorkomen, zoals rubber en smeermiddel met gas. Het is wel gebruikelijk deze materialen apart van elkaar te testen.

2.3.4 Keuringseisen en normen

Een aantal van deze testen is gestandaardiseerd in normen waarbij de norm soms specifieke testen eist afhankelijk van de functie. De huidige keuringseisen voor aardgas op zachte materialen zijn weergegeven in tabel 3. De laatste twee normen (in tabel 3) gelden specifiek voor hangers voor olieputten.

In 2019 is door Kiwa een nieuw Gastec QA-certificaat KE 214 [22] geïntroduceerd *Geschiktheid voor bijmenging tot en met 100% waterstof*. Als fabrikanten hun producten willen certificeren met dit certificaat moet het product al voorzien zijn van een Gastec QA-certificaat. Het is ook mogelijk beide keurmerken gelijktijdig te behalen in één traject. De volgende typen zachte materialen die hieraan voldoen zijn: NBR, polyoxymethyleen (POM) en methacrylate esterlijm. In verband met mogelijke concurrentie bleek het niet mogelijk om de merknamen van de materialen te achterhalen. Ook wordt er bij Kiwa UK, binnen het project Hy4Heat¹, gewerkt aan certificatieschema's, maar ook die zijn op dit moment niet concreet.

In bijlage I wordt een nadere toelichting gegeven over de diverse soorten rubbers, plastics, smeermiddelen en epoxyharsen die redelijkerwijs in gasdrukregelinstallaties kunnen worden verwacht. Daaruit blijkt dat bij elke rubbervorm het effect van blootstelling

¹ www.hy4heat.info



aan methaan groter of gelijk is dan het effect van blootstelling aan waterstof. Met andere woorden: er is geen rubber bekend dat sterker reageert op en minder geschikt is voor waterstof dan methaan (hoofdcomponent van aardgas).

Op basis van literatuuronderzoek is een overzicht gemaakt (zie bijlage I) van materialen waarvan aangegeven wordt dat ze geschikt zijn voor toepassing met waterstof. Deze lijst omvat een groot aantal materialen, waaronder alle veelgebruikte rubbers. Neem bijvoorbeeld SBR en EPDM. Beide materialen zijn beter resistent tegen waterstof, dan tegen aardgas. Daarentegen zijn deze materialen gevoeliger voor permeatie. Geadviseerd wordt om dit te evalueren voordat ze worden gebruikt bij waterstoftoepassingen¹.

Tabel 3. Overzicht zachte materialen: keuringseisen en normen.

Product	Keuringseis	Norm
Anaerobisch afdichtmateriaal	KE 31-1	NEN-EN 751-1
Niet-uithardend afdichtmateriaal	KE 31-2	NEN-EN 751-2
Niet-gesinterde banden van PTFE	KE 31-3	NEN-EN 751-3
Visco-elastische band (uitwendige bekleding)	KE 87	NEN-EN 12068, NEN-ISO 527-3:1995 ISO 21809-3:2016
Pijpwikkelband (uitwendige bekleding)	KE 87	
Rubber afdichting (installaties)	KE 81	NEN-EN 682 [23]
Rubber afdichtingen en diafragma's (distributie)	KE 192	NEN-EN 549 [24]
Geschiktheid voor bijmenging tot en met 100% waterstof	KE 214 [22]	NEN 7239:2018 [6], EN 331:2015, KE 69-1, KE 210
Rubber geschikt voor gascilinders		NEN-EN-ISO 11114-2 [7]
Aardolie-, petrochemische en aardgasindustrie - Niet-metalen materialen die in contact komen met media die verband houden met olie- en gasproductie - Deel 2: Elastomeren		ISO 23936-2:2011
Kwalificatie van niet-metalen afdichtingsmaterialen en fabrikanten		NORSOK, M-710, 2001

Het is niet uitgesloten dat er in gasdrukregelininstallaties zeer incidenteel ook nog andere soorten zachte materialen zijn toegepast (exoten). Van deze eventuele exoten kan niet bij voorbaat worden gesteld dat deze geschikt zijn voor waterstof, daar is een norm met geschikte testen voor nodig.

Er zijn risico's van eventueel verhoogde waterstofpermeatie (vergeleken met aardgas) op vooral rubbers gevonden in de literatuur. Er is geen literatuur gevonden dat waterstof het materiaal kan aantasten (binnen de bedrijfscondities van gasdrukregelininstallaties) [7] [9] Dit werd ook bevestigd in de interviews. Het primaire risico wat hierdoor kan optreden is of het materiaal geschikt blijft om het zijn werkingen te behouden, bijvoorbeeld goed blijft afdichten. Als dit niet het geval is, zou het gevolg kunnen zijn dat er (ongewenst) ophoping van waterstof buiten de installatie plaats gaat vinden. Echter de ophoping van vrijgekomen waterstof, is weer afhankelijk van de ventilatie en dit geldt ook voor aardgas.

Bij certificering voor geschiktheid voor aardgas wordt hier op getest door middel van lekkagetesten op componenten². Als deze voldoen, voldoen deze ook aan de permeatie eisen voor aardgas.

¹ Kiwa ervaring

² Huidige lek test certificeringstesten (ISO 2782-1 (diffentiële druk) en 2 (constante druk):2016) voor aardgas worden uitgevoerd met helium. Voor permeatie geldt dat waterstof kleiner (atoom massa) is dan helium en dus meer permeabel is. Testen met helium, inert gas, heeft, naast dat detectie gemakkelijk is, de voorkeur omdat het veiliger is vergeleken met bijvoorbeeld meten in lucht, zuurstof en waterstof. Bij de overstap naar waterstof moeten de grenzen van de maximale permeatie en de minimale ventilatie opnieuw worden bepaald. Deze exercitie valt buiten de scope van dit onderzoek



Het advies is om de totstandkoming van een certificatieschema voor waterstof, zowel voor nieuwe als voor reeds bestaande/toegepaste materialen en componenten, te stimuleren. Maak bij nieuwe stations met een waterstoftoepassing gebruik van componenten en materialen met deze certificering. Dat geeft de grootst mogelijke zekerheid. Daarnaast is het van belang dat dit certificatieschema minimaal de volgende materiaaleigenschappen (individuele zachte materialen) meeneemt in de beoordeling voor gebruik in waterstof in gasdrukregelininstallaties:

- compatibiliteit (zwellings- en extractie);
- mechanische eigenschappen en hardheid;
- permeatie/lekkage test;
- veroudering.



3 Veiligheidsoverwegingen in gasdrukregelininstallaties

In dit hoofdstuk worden de risico's behandeld die door de markt worden ervaren als mogelijk relevant. Dat zijn bijvoorbeeld degradatie van materialen, chemische reacties tussen waterstof en onderdelen van het gasstation, permeatie en lekkage. Daarnaast wordt beoordeeld in hoeverre deze risico's (op basis van literatuur en chemische/natuurkundige processen) reëel zijn.

3.1 Algemeen

Personeel dat met waterstof werkt of gaat werken, moet vertrouwd raken met de fysieke (kenmerken van zachte materialen die kunnen veranderen zonder dat de chemische samenstelling verandert of wordt vernietigd), chemische (verandering in de chemische samenstelling) en specifieke gevaren van waterstof. De medewerker moet in staat zijn deze 'veranderingen' bij verschillende condities te herkennen. Zodat er geen onzekerheid op kan treden over het materiaal gedrag en er geen rem zit op een verdere uitrol van het waterstof netwerk(en).

Zoals in hoofdstuk 2 al reeds geïntroduceerd zijn er een aantal gevaren die kunnen optreden in een gasdrukregelininstallatie. De volgende paragrafen gaan over de mogelijke gevaren die waterstof veroorzaakt op de zachte materialen.

Het waterstof handboek van NASA [1] en ISO/TR 15916 [3] geven een uitgebreid overzicht van alle (vooral veiligheids-gerelateerde) fysieke en thermo-fysische eigenschappen van waterstof, in de gasfase (onder normale omstandigheden) en vloeistoffase. Thermo-fysische eigenschappen en de verbrandingseigenschappen van waterstof verschillen met die van aardgas en zullen mogelijke gevaren met zich mee brengen, deze staan genoemd in §3.2. De thermo-fysische eigenschappen waarin waterstof verschilt van andere brandstoffen zijn niet bij iedereen bekend. Bijlage II dient als naslagwerk waarin o.a. de thermo-fysische- en verbrandingseigenschappen van waterstof verder worden uitgelegd.

Indien er geen zachte materialen voorkomen zal alleen worden beschreven hoe de risico's zo veel mogelijk beperkt kunnen worden.

3.2 Lekkage en permeatie

Waterstof heeft door het kleinere molecuul een grotere diffusie en permeatie door het dichte zachte materiaal in vergelijking met aardgas, vooral methaan (zie ook bijlage §II.2.2). Het heeft ook een hoger debiet in geval van een lek (convectie-druk gedreven stroming) in het systeem. Lekkage ontstaat over het algemeen (randen) alleen bij kleppen, flenzen, membranen, pakkingen en verschillende typen afdichtingen en fittingen. De oorzaak is vaak te vinden in verminderende spanningsrelaxatie en/of blijvende vormverandering van materialen, waardoor het materiaal niet meer goed af kan sluiten (er lekt gas weg) en zijn functie niet goed meer kan vervullen. Permeatie ontstaat als er door het dichte materiaal een flux (diffusie) gaat bewegen, die de orde grootte van lekkage bereikt. De diffusie flux is de bewegingssnelheid van de waterstof over een oppervlakte-eenheid ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\text{ s}^{-1}$) (Fick's diffusiewet). [25]

Als er lekkage plaatsvindt blijft het vaak onopgemerkt als er geen gasdetectie apparaat in de buurt is of als THT niet wordt geroken. Leidingen en afdichtingen moeten geschikt zijn voor waterstofgebruik gedurende de levensduur van het systeem. Daarom hebben lasverbindingen (altijd) de voorkeur waar lekken niet kunnen worden getolereerd. Waar een verbinding of een afdichting periodiek moet worden losgekoppeld of geopend, moet ervoor worden gezorgd dat de vorming van ontvlambare mengsels en de aanwezigheid van ontstekingsbronnen wordt voorkomen. Bij de overstap naar waterstof



moeten de grenzen van de maximale lekkage en de minimale ventilatie opnieuw worden bepaald. Deze exercitie valt buiten de scope van dit onderzoek.

Materialen zoals NBR (bestaat niet uit poriën, maar is een vast materiaal) worden over het algemeen geschikt geacht in aardgas-systemen. Op basis van permeabiliteit bij toepassing met aardgas, betekent dat nog niet dat ze ook voldoen voor waterstof (omdat het een kleiner molecuul is), zie tabel 4. Deze tabel is een goede eerste stap om te bepalen of de risico's groter of gelijk zijn in vergelijking met aardgas. Uit de tabel volgt dat sommige (zoals bijvoorbeeld EPDM en SBR) materialen in aardgas vooral ongeschikt waren, zie §2.3.2, omdat ze zwellen en de mechanische eigenschappen teveel veranderen. Voor waterstof geldt dit effect niet, wel blijkt dat permeatie door het materiaal een risico kan vormen (zie §2.3.2). Bij welke waarde de permeatie wel of niet voldoet is buiten de scope van dit onderzoek gebleven.

Tabel 4. Permeabiliteit waterstof versus aardgas: selectie van veel gebruikte materialen in gasdrukregelininstallaties.

	Permeabiliteit [(mol H ₂ / (m s MPa)) * 10 ⁹]	
	Aardgas (volgens bijlage I)	Waterstof
NBR	Geschikt	1.6-6.9 [20]
FKM (Viton-A®)	Geschikt	3.5-7.3 [20]
EPDM	Ongeschikt*	14-17 [20]
PCTFE (Kel-F®)	Geschikt	0.31 [19]
PTFE	Geschikt	3.2 [19]
SBR	Ongeschikt*	1.3 [20]
PVC	Geschikt	0.026-0.65 [20]
PP	Geschikt	3.1 [20]

*slecht bestand tegen koolwaterstoffen.

De bevindingen in tabel 4 zijn in lijn met de resultaten gepresenteerd in ISO 11114-2 [7], het werk van NASA [1] en het werk van Barth et al. [20]. Uit deze resultaten blijkt dat meerdere rubbers geschikt zijn in gebruik met waterstof, bijlage I. Als vuistregel bij swelling geldt, hoe meer swelling, hoe meer lekkage en permeatie mogelijk wordt, als het rubber hier niet voor is ontworpen. Als de swelling wordt beperkt, betekent dat er minder aanvullende risico's zijn vergeleken met aardgas.

In GT-180202 [26] in 2018 zijn permeatie (gedefinieerd met de unit cc/h) metingen uitgevoerd met waterstof en methaan op één NBR rubber en drie huisdruk(combi)regelaars, waaruit bleek dat er in geen enkel geval sprake was van een lekkage. Dit is geheel in lijn met de gevonden literatuur waardes in bijlage I bij NBR rubber.

Literatuuronderzoek heeft uitgewezen dat de units bij permeabiliteit en permeatie kunnen verschillen en daarbij moet dus goed worden gelet op de betekenis. Vooral als waardes met elkaar worden vergeleken. Daarnaast is waterstof transport door het zachte materiaal een diffuus proces en moet niet worden verward met de werking van moleculaire zeef, met poriën. [20] [25]

3.2.1 *Frictie en slijtage*

Deze studie heeft geen bewijs kunnen vinden dat waterstof meer slijtage of frictie veroorzaakt ten opzichte van aardgas. Ook de aanname dat slijtage wordt versneld door chemische aantasting (vooral aan het oppervlak) van het materiaal door waterstof wordt weerlegd omdat alle materialen genoemd in bijlage I, tot categorie I behoren.

In Duitsland is onderzoek uitgevoerd naar trillingen in gasstations. In Duitsland is aandacht voor trillingen in gasstations, vanwege een ongeval uit 2002 waarbij een hogedrukleiding in een verdeelstation brak met een grote gasbrand tot gevolg. De waarschijnlijke oorzaak was dat de bouten van een flensverbinding waren losgeraakt door trillingen. Indien aardgas wordt vervangen door waterstof verandert de geluidssnelheid van het gas aanzienlijk. Dit verandert ook de akoestische omstandigheden in de



pijpleidingen en de akoestische resonantieomstandigheden. Dit kan leiden tot mechanisch falen als de frequenties van akoestische trillingen samenvallen met de eigenfrequentie van het station. [27]

3.3 Vervuiling van het waterstof

In het vorige hoofdstuk is geconcludeerd dat waterstof weinig tot geen reactie vertoont met de zachte materialen. Al deze conclusies zijn gebaseerd op blootstelling van pure of bijna pure waterstof. In de praktijk zijn er (soms) onzuiverheden in waterstof [6]. Onzuiverheden kunnen zijn ontstaan bij het productieproces of tijdens het transport door de leidingsystemen. De concentratie en het soort vervuiling bepaalt de interactie met het materiaal en levert dus een extra risico op. Welke onzuiverheden aanvaardbaar zijn en in welke mate hangt af van waar het gas voor wordt gebruikt en van de materiaalkeuze.

In bijlage II.3 worden een aantal mogelijke chemische reacties besproken tussen waterstof en andere stoffen die in een gasdrukregelinstallatie aanwezig zijn en potentieel de zachte materialen (kunnen) aantasten. Uit de beschouwing volgt dat voor zover deze reactie met waterstof al plaatsvindt, het hoogstwaarschijnlijk is dat de reactieproducten geen grote invloed hebben op de zachte materialen. Bij verhoogde temperaturen (>640°C) zullen de meeste zachte materialen en THT al ontleden/ontleed zijn.

Algemene vuistregel is hoe hoger de concentratie corrosief gas, hoe sneller de effecten te merken zijn. Dit betekent in een waterstof omgeving, dat het waterstof optreedt als een verdunner en de effecten van een lage concentratie corrosief gas (vervuiling) pas op de langer termijn te merken zijn. Naarmate de concentratie corrosief gas stijgt zullen de effecten van degradatie van het materiaal worden versneld. Literatuur waar bijvoorbeeld het effect van corrosieve gassen worden onderzocht gaat uit van veel hogere concentraties om het effect relatief snel te kunnen zien.

Als gasdrukregelinstallaties worden gereed gemaakt voor waterstof en worden aangesloten op een netwerk systeem waar aardgas in het verleden in heeft gezeten, is het wenselijk om aan te nemen dat er nog kleine concentraties aardgas in het systeem zijn achtergebleven. Om deze reden is het aanbevolen om nu (zonder aanvullende geschiktheidstesten) ook aardgas geschikte zachte materialen te blijven gebruiken.

ISO 14687 [28] is ontwikkeld om de kwaliteitskenmerken van waterstofbrandstof te specificeren om uniformiteit te garanderen van waterstofbrandstofproducten die voor verschillende toepassingen worden geproduceerd.

Filters kunnen worden gebruikt om onzuiverheden uit het waterstof te verwijderen. [10] [3]

De beste manier om de mix met waterstof en een eventueel oxidatie middel te voorkomen is door ze apart te houden. De volgende technieken worden het meest gebruikt om dit te bewerkstelligen [3]: zuiveren, verwijdering, ventilatie en overdruk. Het is gebruikelijk om het systeem eerst te spoelen met een inert gas (stikstof, CO₂), voordat het nieuwe gas (waterstof) kan worden getransporteerd.

Mogelijke vervuilingen worden behandeld in bijlage III.5. Zolang we met 100% waterstof te maken hebben zijn er geen aanvullende risico's (mits er rekening is gehouden met permeatie).

3.3.1 Waterstofcompatibiliteit met polymeren

Polymeren, net als de meeste metalen, worden in het algemeen beschouwd als chemisch inert voor waterstof onder atmosferische druk en temperaturen tussen de -20 en 60°C (zie bedrijfstemperatuur van gasdrukregelinstallaties). Eventuele schade is primair het gevolg door mechanisch falen. Dit wordt bevestigd door het werk van Patel et al. [21] en Barth et al. [20].



Voor smeermiddelen geldt dat de weerstand tegen afschuiving een belangrijke eigenschap is. Voor smeermiddelen geldt ook dat ze tijdsafhankelijk zijn, dat betekent dat met de tijd de functie van het smeermiddel zal verslechteren. In de literatuur zijn geen aanwijzingen gevonden dat waterstof de functie van een smeermiddel verslechtert of verbetert. Als er onderdelen zijn die smeermiddelen bevatten en in contact komen met het gas, wordt geadviseerd ook het effect van de frictie- en slijtage-eigenschappen te beoordelen, zodat het kan worden uitgesloten (zie ook §III.5.4).

3.3.2 *Effecten van veroudering*

Opvallend is dat veroudering, door de aanwezigheid van zuurstof, in combinatie met waterstof niet veel is onderzocht. Alleen Salehi et al. [29] laat zien dat waterstof weinig effect heeft op degradatie veroorzaakt door veroudering.

Als rubber langdurig wordt blootgesteld aan lucht, vooral bij hoge temperaturen, kan dat ten koste gaan van de elasticiteit. Dit betekent dat het rubber niet meer terug kan keren naar zijn originele staat als de druk/spanning wordt verwijderd. Dit proces wordt veroudering genoemd. [18] In gasdrukregelininstallaties is dat vooral een eenzijdige blootstelling. In aardgas zit <100 ppm zuurstof en in standaard industrieel waterstofgas zit 10 ppm [6]. Dit effect is verwaarloosbaar t.o.v. dat van de atmosferische lucht aan de buitenkant van het systeem. Dit betekent dat een rubber in een waterstofomgeving minder vatbaar is voor veroudering. Uit bijlage I bleek dat de meeste rubbers minder interactie vertoonden met waterstof dan met aardgas, dit betekent als er geen of minder zwellen plaatsvindt in het materiaal, er minder inwendige spanningen kunnen plaatsvinden, hetgeen betekent dat het rubber minder snel stuk gaat. Veroudering door zuurstof daarentegen blijft wel plaatsvinden.

Een ander mogelijk effect is dat waterstof in de loop van de tijd het materiaal weker maakt. Vluchtige/losse additieven verdwijnen langzaam uit het materiaal. Het plastic wordt zachter en kan plastisch vervormen (wat een verandering in de T_g betekent). Barth et al. [20] laat in zijn werk zien dat dit theoretisch kan gebeuren, maar geeft aan dat dit voor materialen zoals HDPE en PA11 geen effect heeft. Barth et al. [20] raadt aan om hier meer onderzoek naar te doen.

3.4 **Conclusie**

Het zachte materiaal loopt het meeste risico door blootstelling met waterstof als er verandering optreedt bij de volgende materiaaleigenschappen:

- mate permeabiliteit (mate van weerstand om het gas door te laten);
- mate zwellen;
- mate van verminderde spanningsrelaxatie en/of blijvende vormverandering.

De mate wordt verder beïnvloed door mogelijke vervuilingen in het gas en veroudering. Frictie en slijtage lijken een minder grote rol te spelen. Extreme bedrijfscondities spelen hier geen rol, omdat deze in die mate niet voorkomen bij RNB installaties.

Onderzoek heeft uitgewezen dat meer typen materialen geschikt zijn voor waterstof dan voor aardgas. Dit komt vooral omdat rubbers en plastics minder zwellen in waterstof dan bij aardgas.

Limieten voor maximale lekkage (m.b.t. veiligheid) van waterstof zouden opnieuw moet worden vastgesteld, maar dit valt buiten de scope van dit onderzoek.

De temperaturen waarbinnen de materialen goed moeten functioneren liggen tussen de -20 en +60°C (gebaseerd op de extremen in het weer). Daarnaast moet er ook rekening worden gehouden met de akoestische omstandigheden in de pijpleidingen en de akoestische resonantieomstandigheden. Dit kan leiden tot mechanisch falen als de frequenties van akoestische trillingen samenvallen met de eigenfrequentie van het station. Dit effect zou de veerkracht van de polymeren kunnen beïnvloeden.



Op dit moment is er geen aanleiding om trillingen mee te nemen in de beoordeling van de zachte materialen, omdat de mechanische eigenschappen nauwelijks veranderen door in contact te zijn met alleen waterstof.

Tabel 5. Samenvatting mogelijke primaire risico's en aanduiding van het relatieve risico's van waterstof op zachte materialen t.o.v. hun toepassing bij aardgas. Groen is geen extra risico, geel weinig extra risico en oranje: matig extra risico.

Oorzaak	Gevolg	Risico inschatting t.o.v. aardgas
Fysisch interactie: permeatie (§3.2 en II.2.2); *Zwelling (§2.3)	Lekkage	Oranje
Fysisch interactie: spanningsrelaxatie en/of blijvende vormverandering (§2.3.2);		Geel
Fysisch interactie: frictie en slijtage (§3.2.1);		Geel
Chemische interactie: veroudering (§3.3.2);		Geel
Chemische interactie: corrosief gas (§III.5.1);	Vervuiling van het gas	Geel
Chemische interactie: waterstofcompatibiliteit (§III.5);		Geel

*zwelling kan zoveel chemisch als fysisch worden geïnitieerd.



4 Conclusie en aanbevelingen

4.1 Conclusie

4.1.1 Conclusie per deelvraag

Welke zachte materialen zijn aanwezig in een standaard (aardgas) gasdrukregelinstallatie? Aan welke condities worden deze blootgesteld en waar kunnen risico's optreden? Van welke materialen kunnen deze zachte materialen worden gemaakt? Hoe weten we of deze materialen in een waterstofomgeving voldoen? (Hoofdstuk 2 en bijlage I);

Zachte materialen in een gasdrukregelinstallatie bevinden zich in veiligheidsafsluiters (inlaat, inregel en uitlaatafsluiter), druk regelaars, leidingen onder druk, zonder druk en verbindingstukken, druk (manometer) debiet of (in sommige gevallen) flow meetpunten, flensverbindingen met pakkingen en stoffilters. Deze materialen (behalve stoffilters) hebben vooral een afdichtingsfunctie; dynamisch of statisch. Type materialen zijn plastics, rubbers, composieten. Hulpmiddelen zoals tapes en smeermiddelen zijn ook benoemd.

Voor een lijst met zachte materialen in gasdrukregelinstallaties verwijzen we naar bijlage I, met de classificatie 1 t/m 4. In deze lijst zit geen enkel type materiaal dat minder geschikt is voor waterstof dan voor aardgas, behalve in de mate van permeabiliteit. Deze lijst is zo compleet mogelijk met de huidige kennis. Echter, het is niet zeker in hoeverre deze lijst compleet is, omdat de fabrikanten niet volledig konden (of wilden) aangeven welke materialen ze precies gebruiken.

We weten van aanwezige materialen in een gasdrukregelinstallatie dat ze geschikt zijn voor aardgas, omdat ze dat al jaren zijn en omdat ze gecertificeerd zijn. Ze zijn dan in principe automatisch ook geschikt voor waterstof, mits de permeatie niet te groot is. Voor andere zachte materialen, zoals smeermiddelen en plastics is gebleken dat dit geen verschil uitmaakt.

Welke specifieke eigenschappen heeft waterstof die, in vergelijking met aardgas en andere gassen, tot aanvullende risico's bij de toegepaste zachte materialen kunnen leiden? (Hoofdstuk 2 en bijlage II);

De verschillen zitten met name in de thermofysische eigenschappen, nl. dispersie, viscositeit en warmte capaciteit. De verbrandingseigenschappen verschillen ook. Mogelijke primaire risico's bevinden zich in (alleen de eerste twee gelden specifiek voor waterstof vergeleken met aardgas):

- Ontvlambaarheid (thermische effecten, druk effecten, makkelijke ontsteking van gas mixen.);
- Kleinere molecuul (lagere viscositeit, hogere permeabiliteit);
- Interacties met materialen;
- Verstikkingsgevaar als de zuurstof wegvalt.

Welke risico's zijn er aanwezig in gasdrukregelinstallaties met waterstof? Zijn deze risico's (op basis van literatuur en chemische/natuurkundige processen) reëel? (Hoofdstuk 3);

De risico's die door de markt worden ervaren zijn: grotere kans op lekkages, falen van kritische apparatuur, ontstaan van overdruk, vervuiling van het waterstof, waterstofbranden, mogelijke ongeschikte materialen in de apparatuur. De risico's zijn er, maar in vergelijking met aardgas niet groter. Wel moeten de situaties zo veel mogelijk beheerst worden. Bijvoorbeeld het aanbieden van zo puur mogelijke waterstof en ervoor



zorgen dat het station niet aan extreme omstandigheden wordt blootgesteld (maar dat geldt ook voor aardgas).

Welke andere risico's van waterstof zijn bekend uit andere situaties die mogelijk van belang kunnen zijn in de gasdrukregelininstallaties? (Vallen buiten de scope van dit onderzoek, bevindigen zijn opgenomen in de bijlage III).

Materiaaleigenschappen bij hoge druk (>~900 bar = extreme conditie), hoge druk verschillen, hoge temperaturen en vloeibaar waterstof en vervuiling van waterstof, moeten los worden gezien van materiaaleigenschappen bij lage druk (~8 bar) en normale temperaturen. Problemen zoals die ontstaan bij snelle gascompressie en metaal verbrossing treden niet op bij drukken van 8 bar of lager. Omstandigheden zijn denkbaar waarbij het gasnetwerk nog reeds vervuild is met restanten aardgas, waaronder corrosieve gassen, zoals met H₂S, waardoor de zachte materialen alsnog kunnen worden aangetast (al is de concentratie sterk verdund). Dit wordt verder versterkt door verhoogde druk en temperatuur. Ongewenst zwellen en ophopingen van condensaat zijn ook niet wenselijk en zorgen voor aantasting van de zachte materialen in het systeem.

4.1.2 *Conclusie hoofdvraag*

Zijn de zachte materialen in de bestaande gasdrukregelininstallaties geschikt voor de distributie van waterstof, inclusief THT?

Als bestaande materialen zijn gecertificeerd voor aardgas zijn ze ook geschikt voor waterstof. Aan een keuringseis losstaand van de waterstof keuringseis KE214¹ wordt nog gewerkt. Waterstof veroorzaakt geen (extra) chemische reacties (bij gasdrukregelininstallatie condities) als het in aanraking komt met zachte materialen vergeleken met aardgas. Er zijn geen aanvullende risico's, mits de materialen niet in aanraking komen met corrosieve gassen en niet worden blootgesteld aan extreme omstandigheden. Onder omstandigheden kan wellicht verhoogde lekkage vanwege de grotere permeatie niet acceptabel zijn, het risico valt echter buiten de scope van dit onderzoek.

Indien dit materiaal niet reeds is gecertificeerd voor gebruik bij aardgas, zal het ontwerp en de functie opnieuw moeten worden beoordeeld op eisen m.b.t. fysisch-mechanische eisen (vooral spanningsrelaxatie en/of blijvende vormverandering).

Smeermiddelen en andere zachte onderdelen veroorzaken ook geen interactie met waterstof, ongeacht de concentratie.

THT, een veel gebruikte geurstof in aardgas, is net als waterstof niet corrosief en reactief. THT zal om deze reden dan ook niet reageren met waterstof zoals het nu ook al niet doet met aardgas. Zowel waterstof als THT zijn neutraal. Dit betekent dat in RNB omstandigheden het onmogelijk is dat THT uiteen kan vallen om bijvoorbeeld H₂S te vormen (zie §3.3 en bijlage §III.5.1).

4.2 **Aanbeveling**

De keuze van materiaal op basis van beperkte parameters kan misleidend zijn. Daarom moet de afdichtingsprestatie worden bepaald door een verscheidenheid aan fysio-mechanisch-chemische eigenschappen te evalueren.

Het advies dan ook is alle materialen te laten testen conform KE 214 'Geschiktheid voor bijmenging tot en met 100% waterstof' of door een vergelijkbaar certificatieschema.

De aanbevelingen van dit rapport zijn:

¹ Voor rubber wordt in CEN TC 208 een nieuw werkgroep gestart. Kiwa Nederland zal hier aan deelnemen.



- Stimuleer de totstandkoming van een certificatieschema voor waterstof, zowel voor nieuwe als voor reeds bestaande/toegepaste materialen en componenten. Maak bij nieuwe stations met een waterstoftoepassing gebruik van componenten en materialen met deze certificering. Dat geeft de grootst mogelijke zekerheid.
- Binnen dit certificatieschema is aanbevolen om de volgende materiaaleigenschappen (individuele zachte materialen) minimaal mee te nemen in de beoordeling:
 - compatibiliteit (zwellen en extractie);
 - mechanische eigenschappen (vooral spanningsrelaxatie en/of blijvende vormverandering) en;
 - permeatie/lekkage test voor gebruik in waterstof drukregelininstallatie toepassingen (temperatuur en druk bereik). (Permeatietest heeft de voorkeur als materiaaleigenschap test en lekkagetest de voorkeur als component test) Bij de overstap naar waterstof moeten de grenzen van de maximale lekkage en de minimale ventilatie opnieuw worden bepaald.
- De lopende (pilot)projecten op het gebied van waterstofgasstations hoeven niet 'on hold' te worden gezet totdat dit certificatieschema klaar is. Uit deze literatuurstudie zijn namelijk geen problemen naar voren gekomen voor de combinatie tussen weke delen en waterstof. Voorwaarde daarbij is dat alle toegepaste materialen goedgekeurd zijn voor gebruik met aardgas.
- Inventariseer de risico's van eventueel verhoogde waterstof permeatie (materialen waar permeatie een rol speelt, zie bijlage I) op basis van ervaring met pilot projecten en eventueel aangevuld met laboratorium experimenten en overweeg daarna of aanpassing van product- of systeemnormen nodig is.
- In de literatuur zijn geen aanwijzingen gevonden dat waterstof de functie van een smeermiddel verslechtert of verbetert. Als er onderdelen zijn in een gasdrukregelininstallatie die smeermiddelen bevatten die in contact kunnen komen met het gas, wordt geadviseerd ook de invloed van eventuele degradatie van de smeermiddelen op hun beoogde functie (afdichten en verminderen van slijtage) te beoordelen.



5 Begrippenlijst, afkortingen en symbolen

Begrippenlijst

Composiet – Een composiet is een materiaal dat is opgebouwd uit verschillende componenten. Vaak worden hiermee vezelversterkte kunststoffen bedoeld, maar ook membranen.

Ductiel/vervormbaarheid – van een materiaal bij uitrekking (tot breuk) of de vermindering van de dwarsdoorsnede van een monster. Materialen kunnen een ductiel-bros overgang hebben bij lage temperaturen.

Gasdrukregelininstallaties – station waarin het gas in druk wordt gereduceerd.

Glastransitie temperatuur – de glastemperatuur is de temperatuur waarbij een amorphe vaste stof zoals een glas of polymeer, bros wordt bij koeling, of zacht wordt bij verwarming. Bij polymeren gaat dit heel geleidelijk.

Kruisverbindingen – vertaald in het Engels 'crosslinks'. In de polymeerchemie is een kruisverbinding een verbinding die twee polymeerketens aan elkaar koppelt. Het proces waarbij deze kruisverbindingen ontstaan, noemt men ook wel vernetten. Wanneer een crosslink wordt gevormd door een specifiek molecuul, noemt men dat molecuul wel een kruisverbinder.

Normale omstandigheden – maximaal 8 bar en een temperatuur bereik van -20 tot +60°C

Permeabiliteit – is een maat voor het vermogen van een materiaal om vloeistoffen of gassen erdoor te laten. De standardeenheid van permeabiliteit is gelijk aan de passage van één kubieke centimeter vloeistof per seconde door een monster van één vierkante centimeter in dwarsdoorsnede onder een druk van één atmosfeer per centimeter dikte.

Polymeren – is een organische verbinding waarvan de moleculen bestaan uit een opeenvolging van identieke, of soortgelijke, delen (monomere eenheden) die chemisch aan elkaar zijn gekoppeld.

Vulkanisatie – is het proces waarbij men kruisverbindingen tussen verschillende monomeerketens bijmaakt. In de rubberindustrie wordt dit veelal gedaan met zwavel.

Waterstof – In dit onderzoek wordt met 'waterstof' altijd bedoeld waterstofgas (H_2 (g)), geen deuterium (2H_2), of tritium (3H_2), of atomair waterstof (H), of vloeibaar waterstof (H_2 (l)) tenzij duidelijk aangegeven.

Afkortingen

Afkortingen van alle rubbers, plastics, smeermiddelen, epoxyharsen en lijmen zijn weergegeven in bijlage I.

NBNL – Netbeheer Nederland
RNB – Regionale Netbeheerders
THT – Tetrahydrothiofeen .
 H_2S - waterstofsulfide

Symbolen

bar(o) – bar overdruk (t.o.v de atmosferische druk.)
°C – graden Celsius
s – seconden
~x – rond getal x, in dezelfde orde van grootte
mg – milligram
 m^3 – kubieke meter
 T_g – glastransitie temperatuur



6 Referenties

- [1] NASA, "Safety standard for hydrogen and hydrogen and hydrogen systems.," Washington, 1997.
- [2] NFPA, "Hydrogen Technologies Code," 2011.
- [3] ISO/TR 15916:2015, "Basic considerations for the safety of hydrogen systems".
- [4] NEN 1059:2019, "Nederlandse editie op basis van NEN-EN 12186 en NEN-EN 12279 - Gasvoorzieningsystemen - Gasdrukregel- en meetstations voor transport en distributie".
- [5] NEN-EN 1775:2007, "Gasvoorziening - Gasleidingen in gebouwen - Maximale werkdruk kleiner of gelijk aan 5 bar - Functionele aanbevelingen".
- [6] Kiwa, "Toekomstbestendige gasdistributenetten, GT-170272," pp. 1-92, 2018.
- [7] ISO 11114-2:2013, "Gas cylinders — Compatibility of cylinder and valve materials with gas contents — Part 2: Non-metallic materials".
- [8] ISO 11114-3:2010, "Gas cylinders — Compatibility of cylinder and valve materials with gas contents — Part 3: Autogenous ignition test for non-metallic materials in oxygen atmosphere".
- [9] ISO/TR 7620:2005, "Rubber materials — Chemical resistance".
- [10] Kiwa Training B.V., Gasstationstechniek GST/17a, 2020.
- [11] I. Fletcher, C. S. Cox, W. J. B. Arden and A. Doonan, "Modelling of a two-stage high-pressure gas reduction station:," *Appl. Math. Modelling*, vol. 20, pp. 742-749, 1996.
- [12] "Gasodorizer," [Online]. Available: <https://www.gasodorizer.com/what-is-natural-gas-odorization/>. [Accessed 02 10 2020].
- [13] European union, "Tetrahydrothiophene," ACHE, [Online]. Available: <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/2145/9>. [Accessed 01 10 2020].
- [14] Unknown, "O-ring-permeation," Marcorubber, [Online]. Available: <https://www.marcorubber.com/o-ring-permeation.htm>. [Accessed 01 10 2020].
- [15] D. Pack, "Elemental sulphur formation in Natural Gas Transmission Pipelines," University of Western Australia, 2005.
- [16] J. Davidson, Multiscale modeling and simulation of crosslinked polymers, University of Michigan, 2014.
- [17] "Wat are lubricants," Tribonet, [Online]. Available: www.tribonet.org/wiki/what-are-lubricants. [Accessed 19 10 2020].
- [18] S. Ahmed et al., "Numerical modeling and experimental study of elastomer seal assembly in downhole wellbore equipment: effect of material and chemical swelling," *Polymer testing*, vol. 89, p. 15, 2020.
- [19] T. Carroll, "Successful selection of oil and gas seals," *World Pumps, Oil & Gas*, no. September, pp. 28-30, 2016.
- [20] Barth et al., "Polymers for hydrogen Infrastructure and vehicle fuel systems," Sandia National Laboratories, 2013.
- [21] H. Patel et al., "Review of elastomers seal assembled in oil & gas wells: performance evaluation, failure mechanisms, and gaps in industry standards," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 179, pp. 1046-1062, 2019.
- [22] Gastec QA, "Keuringseis 214, Waterstofgas Certificering, Geschiktheid voor bijmenging tot en met 100% waterstofgas," Kiwa Netherlands B.V., Apeldoorn, 2019.
- [23] NEN-EN 682:2002, "Afdichtingen van elastomeer - Materiaaleisen voor afdichtingen van verbindingen in buizen en hulpstukken voor gas en vloeibare koolwaterstoffen".



- [24] NEN-EN 549:2019, "Rubber materials for seals and diaphragms for gas appliances and gas equipment".
- [25] R. Baker, *Membrane Technology and Applications*, vol. second edition, McGraw-Hill, 2004.
- [26] A. Kooijman, "Permeatie gAvilar," *Kiwa Technology*, 2018.
- [27] J. Lenz, "Wasserstoff in Erdgasanlagen. Schwingungstechnische Aspekte und Lösungen zum Betrieb," *GWF Gas und Energie*, april 2020.
- [28] ISO 14687:2019, "Hydrogen fuel quality — Product specification".
- [29] S. Salehi et al., "Performance verification of elastomer materials, in corrosive gas en liquid," *Polymer testing*, vol. 75, pp. 48-63, 2019.
- [30] "Grenswaarden," RIVM, [Online]. Available: <https://rvs.rivm.nl/normen/werkende/grenswaarden>. [Accessed 13 10 2020].
- [31] D. Shriver, P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller and F. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, 4th ed., Oxford University press, 2006.
- [32] "Wikipedia," 30 09 2020. [Online]. Available: <https://nl.wikipedia.org/wiki/Deuterium>.
- [33] "Hydrogen - element," *Newtondesk*, [Online]. Available: <https://www.newtondesk.com/hydrogen-element/>. [Accessed 01 10 2020].
- [34] M. Klopffer and B. Flaconnèche, "Transport properties of gases in polymers bibliographic review," *Oil Gas Science Technology*, vol. 56, pp. 223-244, 2001.
- [35] Y. Zheng et al., "A review on effect of hydrogen on rubber seals used in the high-pressure hydrogen infrastructure," *International journal of hydrogen energy*, vol. 45, pp. 23721-23738, 2020.
- [36] D. V. Schroeder, *Thermal Physics*, Addison Wesley Longman, 2000.
- [37] "Joule-Thomson effect," *Neutrium*, [Online]. Available: <https://neutrium.net/fluid-flow/joule-thomson-cooling/>. [Accessed 05 10 2020].
- [38] "Joule-Thomson effect," *Wikipedia*, [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Joule%E2%80%93Thomson_effect. [Accessed 06 10 2020].
- [39] "All reactions hydrogen," *MelScience*, [Online]. Available: <https://melscience.com/US-en/articles/all-reactions-hydrogen/>. [Accessed 12 10 2020].
- [40] Menon et al., "Polymer behaviour in high pressure hydrogen, helium and argon environments as applicable to the hydrogen infrastructure," pp. 1-13, 2017.
- [41] Noordermeer et al., "Cradle-to-cradle devulkanization," *Rubber World*, no. August, pp. 20-28, 2020.
- [42] J.A. Osara, "Thermodynamics of grease degradation," *Tribology International*, vol. 137, pp. 433-445, 2019.
- [43] M. V. Sandeep Kumar Dwivedi, "Hydrogen embrittlement in different materials: A review,," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 46, pp. 21603-21616, 2018.
- [44] ISO 26142:2010, "Hydrogen detection apparatus — Stationary applications".
- [45] H. Huldy, "Gasdoorlatendheid van kunststoffen en rubbers," TNO, Delft, 1967.
- [46] Fuijwara et al., "High-pressure gaseous hydrogen permeation test method-property of polymeric materials for high pressure hydrogen devices," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. July, 2020.
- [47] K.L. Simmons, W. Kuang, S.D. Burton, B.W. Arey, Y. Shin, N.C. Menon, D.B. Smith, "H-Mat hydrogen compatibility of polymers and elastomers," *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 1-11, 2020.



I Bijlage – Invloed van waterstof op zachte materialen

Onderdeel van Hoofdstuk 2, Zachte materialen in gasdrukregelininstallaties, beschrijving materialen

I.1 Algemeen

De eigenschappen van polymeren zijn niet alleen afhankelijk van hun molecuulstructuur, maar er zijn meerdere factoren. Molecuulgewicht (en molecuulgewicht distributie) van de polymeer ketens, verwerkingsgeschiedenis. Bijvoorbeeld de mate van kristalliniteit is afhankelijk van de snelheid waarin het wordt gekoeld van een gesmolten staat. Verwerkingstechnieken als extrusie, kunnen oriëntatie en uitstrekking van de polymeerketens veroorzaken, wat weer de eigenschappen beïnvloedt. Vulstoffen, weekmakers, vulkanisatie/crosslinkers en andere additieven worden ook toegevoegd om de eigenschappen aan te passen. Dit betekent dat het een uitdaging is om een bepaalde eigenschap specifiek te linken aan één soort polymeer.

Rubbers hebben het voordeel ten opzichte van plastics dat ze visco-elastische eigenschappen hebben. Een gevolg hiervan is dat ze vrij gevoelig zijn voor testcondities, zoals temperatuur en snelheid van testen (bij metalen is dit meestal niet het geval). Vandaar dat het gebruikelijk is in deze situaties dat aan rubbers een keurmerk (gestandaardiseerde situaties, passende bij de functie) wordt gehangen.

In de volgende paragrafen worden vier klassen, gebaseerd op hun microstructuur, van materiaal gepresenteerd.

Elk paragraaf bevat een tabel met een classificering overgenomen van ISO 7620 [9], aangevuld met ISO 11111-2 [7]. Classificatie is gebaseerd op de volgende punten (waarbij 1 het minste effect aan geeft en 4 het meeste effect). Hierin is meegenomen: mate van zwellings, mate van verschil in hardheid, effect op mechanische eigenschappen. Indien permeatie een rol speelt, is dit aangegeven met P. Aangevuld met merknamen, indien vernomen uit de literatuur.

Bij materialen in categorie 1 wordt geen chemisch (degradatie) reactie verwacht en het materiaal blijft fysisch in tact. Materialen die niet zijn opgenomen in ISO 7620 [9], en ISO 11111-2 [7], zijn door Kiwa beoordeeld op dit criteria. Als er geen aanleiding van chemische en fysische interactie van waterstof met het materiaal is, kan dit logischer wijs ook geen invloed hebben op de mechanisch eigenschappen. Dit geldt ook voor de mate van zwellings en hardheid. Als het volume significant veranderd en de mate van hardheid, heeft dit ook altijd een fysche en/of chemische oorzaak.

I.2 Rubbers

Rubbers zijn zeer uittrekbaar, met de eigenschap dat ze weer terug kunnen keren naar hun huidige vorm. Dit betekent dat ze uitstekend werken bij functies waar afdichting (zowel statisch als dynamisch) een rol speelt. Rubbers bevatten ook een mate van kristalliniteit. In de meeste commerciële applicaties wordt als vulstof koolstof gebruikt (vandaar de zwarte kleur). In de onderstaande tabel staan alle rubbers uitgeschreven en indien we deze tegenkwamen in de literatuur is er een merknaam aan toegevoegd.



Tabel 6. Rubbers.

Rubbers	Symbool	Merksnaam(en)	Classificatie (1 tot 4, zie I.1)	
			Aardgas/ methaan	Waterstof
Isoprene rubber, natuurlijk	NR		3 [9]	1P** [9]
Butadiene rubber	BR		2 [9]	1 [9]
Isoprene rubber, synthetisch	IR		Zie NR [9]	Zie NRP** [9]
Styreen butadiene rubber	SBR		3 [9]	1P** [9]
Isobutene-isoprene rubbers (butyl rubbers)	IIR		4 [9]	1 [9], 1P** [7], 1 [20]
Bromo- or chloro-isobutene-isoprene (halobutyl rubbers)	BIIR/CIIR		Onbekend [9]	Onbekend [9]
Ethylene-propylene-dieneterpolymers	EPDM		4 [9]	1 [9], 1P**
Ethylene-propylene copolymers	EPD		4 [9]	Onbekend [9], 1 [19]
Nitrile-butadiene rubbers	NBR* (Buna N)	Perbunan, Nipol 1042 ¹	1 [9]	1 [9], 1 [7], 1 [20]
Hydrogenated NBR	HNBR		1 [20]	1 [20]
Chloroprene rubbers	CR	Neoprene	1 [9]	1 [9], 1 [7] [20]
Chloropolyethylene rubbers	CM		Onbekend [9]	Onbekend [9]
Chlorosulphonyl-polyethylene rubbers	CSM		1 [9]	1 [9]
Acrylate copolymers	ACM		1 [7]	1P [7]
Ethyleneacrylaat rubbers	EAM		Onbekend [9], [7]	Onbekend [9], [7]
Ethylene-vinylacetaat rubbers	AVM		Onbekend [9]	Onbekend [9]
Epichlorohydrin polymers	CO		1 [9]	Onbekend [9]
Epichlorohydrin copolymers	ECO		1 [9]	Onbekend [9]
Polypropylene oxide rubbers	GPO		Onbekend [9]	Onbekend [9]
Polyester urethaan	AU		2 [9]	1 [9], 1 [7]
Polyether urethaan	EU		2 [9]	Onbekend [9]
Polysulfide rubbers	T		2 [9]	1 [9]
Methyl-Silicone rubber	MQ	Silastic	Onbekend	1 [20]
Silicone rubber/ methyl-vinyl-silicone rubber	Q/VMQ	Silastic	3 [9]	1 [9], 1 [7]
Phenyl-vinyl-methyl silicone rubber	PVMQ	Silastic	Onbekend	1 [20]
Fluorinated silicone rubber	MFQ		3 [9]	Onbekend [9], 1P [7]
Fluorinated methyl-vinyl-silicone	FVMQ		4 [7]	1P [7], 1 [20]
Fluorinated rubber	FKM	Viton [20], Tecnofloc	1 [9]	1 [9], 1 [7], 1 [20]
Perfluororubber	FFKM		Onbekend	1 [20]

¹ Afkortingen gebruikt volgens ISO 1629.

P = permeatie speelt een rol, indien onderzocht door [7] maar verwaarloosbaar gevonden.

[5] gebaseerd op methaan.

* Bleek ook uit de interviews.

P** Kiwa ervaring

Meest gebruikt in de gas en olie industrie, vroeger veel gebruikt.

De materiaaleigenschappen van rubbers kunnen variëren op de volgende punten:

- Raw rubber variaties
- Vulstoffen (roet en silica) en weekmakers
- Kruisverbindingen (crosslinking; zwavel en peroxides etc.)

In het werk van Barth et al. [20] wordt uitgegaan van toepassingen die alleen bij hoge drukken plaats kunnen vinden. De vuistregel bij hoge druk toepassingen ook voldoen bij lage drukken, andersom is dit niet altijd het geval.

I.3 Plastics

Polymeren bestaan uit lange moleculen die je kan voorstellen als lange ketens. Deze ketens kunnen in een wirwar door elkaar zitten (denk aan spaghetti), dan spreekt men

¹ Type rubber.



van een amorf polymeer. Wanneer de ketens mooi geordend naast elkaar zitten, spreekt men van een kristallijne fase. Bij polymeren zijn de ketens echter nooit allemaal perfect geordend, omdat ze kristalliseren in lamellen. Deze polymeren zijn dan semi-kristallijn. In de onderstaande tabel zijn alle polymeren semi-kristallijn behalve PVC en CPVC, want deze amorf. De reden waarom deze polymeren thermoplasten worden genoemd is, omdat bij verhitting deze polymeren zacht worden. (Let op: dit is anders bij rubbers en bij thermoharders).

Tabel 7. Thermoplasten en thermoharders.

Plastics	Symbool	Merk naam(en)	Classificatie (1 tot 4, zie I.1)	
			Aardgas/ methaan	Waterstof
Polytetrafluoroethylene	PTFE	Teflon, (tape) Griffon®	1 [7]	1P [7], 1P [20]
Polyimide	PI	Vespel® ^c	1 [7]	1 [7], 1 [20]
Polychlorotrifluoroethylene	PCTFE of PTFCE	Kel-F®	1 [7]	1 [1], 1 [7], 1 [20],
Polyvinylidene fluoride	PVDF		1 [7]	1 [7]
Polyamide (nylon) Polyamide6/polyamide11	PA	Rilsan® (PA11), Nylatron® ^b	1 [7], 1 [20]	1 [7], 1 [20]
Polypropylene	PP		1 [7]	1P [7], 1P [20]
Polyoxymethylene	POM		1 [7]	1 [7], 1 [22]
Polyethyleen tereftalaat);	PET	Dacron®	Onbekend	1 [1]
Polyetheretherketone	PEEK		1 [7]	1 [7], 1 [20]
Polypropylene sulfsulphide	PPS		1 [7]	1 [7]
Polyvinyl chloride	PVC*		1 [7]	1 [7]
Chlorinated polyvinyl chloride	CPVC		Onbekend	1 [7]

^a Afkortingen gebruikt volgens ISO 1629.

^b Nylatron is een handelsnaam voor een familie van nylon kunststoffen, meestal gevuld met molybdeen disulfide-smeermiddelpoeder.

^c Kan onversterkt zijn maar ook versterkt met materialen zoals PTFE, grafiet, koolstof vezel of molybdenum disulfide.

Meest gebruikt in de gas en olie industrie

I.4 Smeermiddelen

Een smeermiddel is een stof die gebruikt wordt voor smering om het langs elkaar glijden van twee oppervlakken, bijvoorbeeld in een motor, te vergemakkelijken. Er bestaan zowel vaste als vloeibare smeermiddelen. En gasvormig!!

Tabel 8. Smeermiddelen.

Smeermiddelen	Symbool	Merk naam(en)	Classificatie (1 tot 4, zie I.1)	
			Aardgas/ methaan	Waterstof
Hydrocarbon	HC		1 [7]	1 [7]
Fluorcarbon	FC	Dupont Krytox 240 AC®; Fluoramics OXY-8®; Bray Oil Braycote 601®; Braycote 640 AC®; Dupont GPL 206®	1 [7]	1 [7], 1 [1]
Chlorotrifluoroethylene	PCTFE of PTFCE	Halocarbon Series 6.3® olie; Kel-F® olie	Onbekend	1 [1]
Molybdeen disulfide	MoS ₂		1 [7]	1 [7]
Silicone baseert smeermiddel		DOW Corning DC-33®; Vestilube®;	Onbekend	1* [1]
Synthetic polyol ester		Houghton Cosmolube 5100®	Onbekend	1 [1]

*Uit de interviews naar voren gekomen.



I.5 Epoxyharsen

Epoxies zijn chemische gecrosslinkte, rigide materialen. Ze worden meestal bereid uit een vloeibare epoxyhars. De hars wordt gehard met een verharder, vaak bij hogere temperaturen.

In de literatuurstudie naar gasdrukregelinstallaties materialen is dit materiaal nog niet eerder naar boven komen drijven, maar in het werk van Barth et al. [20] viel dit materiaal type binnen de scope.

Tabel 9. Epoxies.

Epoxies	Symbool	Merk naam(en)	Classificatie (1 tot 4, zie I.1)	
			Aardgas/ me- thaan	Waterstof
Biphenol A diglycidyl ether, epichloroglydrin-bisphenol-A of epoxy hars	DGEBA	TDER EPON	Onbekend	1 [20]
E-glass (56 vol%) + epoxy	GFEP-56		Onbekend	1 [20]
C-fiber Toho HTA7 (60 vol%) + epoxy	GFEP-60		Onbekend	1 [20]

I.6 Lijmen

Tabel 10. Lijmen.

Lijmen	Symbool	Merk naam(en)	Classificatie (1 tot 4, zie I.1)	
			Aardgas/ me- thaan	Waterstof
Methylmethacrylaat	MMA		Onbekend	1 [22]



II Bijlage - Basis eigenschappen van waterstof

In deze bijlage worden de specifieke eigenschappen beschreven die waterstof heeft, in vergelijking met aardgas en andere gassen. Per eigenschap wordt beschreven of het aanvullende risico's met zich mee kan brengen in combinatie met de toegepaste zachte materialen.

II.1 Algemene eigenschappen

II.1.1 Uiterlijk en algemene kenmerken

Gasvormige waterstof is net als aardgas brandbaar, niet giftig en niet corrosief (tast dus geen materialen aan). Waterstof is kleurloos, geurloos, smaakloos en ondersteunt het leven niet (verstikkend), zie Figuur 3. [3] Waterstof heeft geen drempelwaarde (Threshold Limit Value) [1]. De drempelwaarde is de maximale toegestane concentratie van het gas in de individuele ademhaling zone van een werkende. [30] Met betrekking tot de brandbaarheid van waterstof zijn er wel aanvullende risico's, omdat waterstof andere verbrandingseigenschappen heeft, deze worden apart benoemd en beschreven in §II.3.2.



Figuur 3. Internationaal pictogram voor oxiderende chemicaliën (links) en gevaar voor verstikkende atmosfeer (NEN-EN-ISO 7010) (rechts).

Net als bij aardgas zal een odorant moeten worden toegevoegd aan het gas om het te kunnen herkennen (veiligheid). In beide gevallen is het toevoegen van een odorant noodzakelijk. THT (zie §2.2, laatste alinea) is onder normale omstandigheden een stabiel molecuul. Dit betekent dat geen aanvullende risico's aanwezig zijn met betrekking tot de zachte materialen, zolang het gas niet wordt blootgesteld aan een ontstekingsbron en/of een vlam. Of aan sterke oxidatoren (bijvoorbeeld fluorgas of chloorgas, zuurstof, waterstof peroxide, salpeterzuur, hypochlorieten (HClO) blootgesteld. Aangezien deze omstandigheden ook niet waarschijnlijk zijn in waterstof en aardgas gasdrukregelininstallaties brengt het geen aanvullende risico's met zich mee.

II.1.2 Atomaire en moleculaire eigenschappen

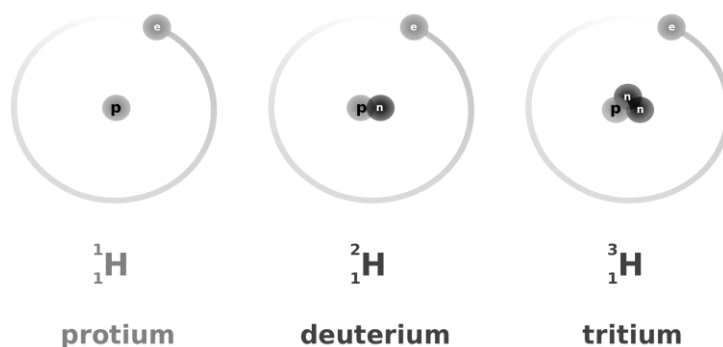
Waterstof is het meest voorkomende atoom in het universum en neemt de tiende plek in van het meest overvloedig in massa op aarde. Waterstof is een atoom en bestaat uit een vaste kern en bevat één elektron die snel om de kern heen draait. Deze twee delen houden het atoom in evenwicht, maar kunnen ook overspringen van het ene atoom naar het andere. Waterstof kan drie verschillende massa's hebben, genaamd: protium (H^1), deuterium (H^2) en tritium (H^3), zie figuur 4. Protium, heeft een atomaire massa die gelijk is aan 1 en komt het meeste voor (dit rapport zal het vooral over dit type waterstof gaan). Deuterium (16:100.000) en tritium¹ (1:10²¹) komen heel weinig voor, waarbij

¹ Kunstmatig wordt tritium geproduceerd om thermonucleaire wapens te maken.



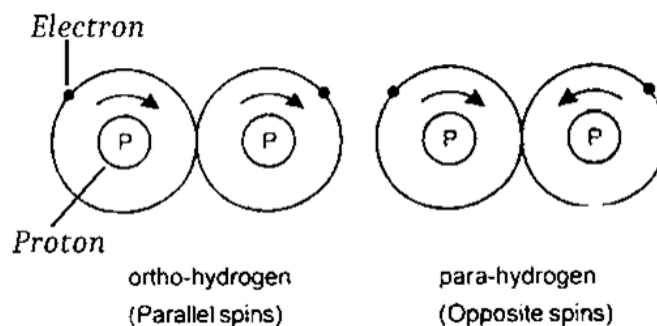
tritium radioactief is, (valt uiteen door bèta-straling) met een halfwaardetijd van 12,4 jaar. [31] [3] [1]

Ook al gaat het in dit hoofdstuk vooral over protium, de fysische en chemische eigenschappen zijn meestal vergelijkbaar, maar verschillen wel degelijk als protium wordt vervangen door deuterium of tritium (in §III.2 wordt dit verschil pas relevant). Men dient zich ervan bewust te zijn dat, wanneer we bijvoorbeeld spreken van waterstofbom of atoombom, kernexplosie, in alle gevallen het woord waterstof gebruikt kan worden, maar dat dit niets te maken heeft met het gedrag van protium. In distributienetten van de RNB's zal alleen protium gaan voorkomen. Hier mag geen verwarring over bestaan! Nogmaals: dit onderzoeksrapport richt zich alleen op protium, ook wel normaal waterstof genoemd.



Figuur 4. Protium, deuterium en tritium. [32]

Als zuivere stof bestaat waterstof als een molecuul namelijk H_2 , waarin twee waterstofatomen een covalente binding hebben gevormd. Er zijn twee manieren waarop de elektronen van waterstof rond kunnen draaien. Deze is ortho-spin, dus draaien van elkaar af (met parallelle rangschikking van het nucleaire spin van de twee atomen) en paramanier, draaien naar elkaar toe (antiparallel). Deze manieren van draaien zijn weergegeven in figuur 5. Bulkwaterstof in het bijzonder in zijn gasvormige vorm, is een mengsel van ortho en para-waterstof waarbij de temperatuur de evenwichts-hoeveelheden van elke vorm bepaalt. Onder normale omstandigheden (atmosferisch druk en temperatuur), bestaat waterstof voor 25% uit para-waterstof (75% ortho). Deze mix wordt ook wel normale waterstof mix genoemd. Onder niet normale omstandigheden heden bij $T = -273 \text{ }^\circ\text{C}$ is waterstof 100% para. De grote eigenschapverschillen tussen ortho-waterstof en para-waterstof komen dus eigenlijk alleen voor wanneer warmte belangrijk is (zoals enthalpie, soortelijk warmte capaciteit en thermische geleidbaarheid), terwijl andere eigenschappen van ortho-waterstof, zoals dichtheid, weinig verschillen van para-waterstof. [31] [3]



Figuur 5. Waterstof spin van elektronen ortho- (links) en para-waterstof (rechts) [33].

Ondanks deze complexiteit van verschillende situaties en molecuulverbindingen, blijft de chemie van waterstof en in het bijzonder de verbrandingschemie, vrijwel onveranderd in normale condities, en brengt geen aanvullende risico's met zich mee voor de



verschillende atomen en moleculaire vormen. Niet-nucleaire energie applicaties (zoals een regelstraat) gebruiken doorgaans materiaalgegevens die van toepassing zijn op normale waterstof.

De bijlage in Waterstof Handboek [1] en ISO/TR 15916 [3] geven een uitgebreid overzicht van alle (vooral veiligheids-gerelateerde) fysieke en thermo-fysische eigenschappen van waterstof, in de gasfase (onder normale omstandigheden) en vloeistoffase.

II.2 Thermo-fysische eigenschappen van waterstof

II.2.1 Dispersie

Waterstof heeft een hoog drijfvermogen en een grotere diffusie dan andere gassen. Onder normale temperatuur- en drukomstandigheden heeft waterstof een dichtheid van $0,08 \text{ kg/m}^3$ en een soortelijk gewicht van $0,07 \text{ kg/m}^3$ (lucht = 1). Daarom is waterstof ongeveer 15 keer minder zwaar dan lucht, waardoor het de lichtste van alle gassen is. De kleine omvang van het waterstofmolecuul geeft het een grotere diffusie dan dat van helium en ongeveer 3 keer dat van stikstof in lucht onder normale omstandigheden. Gasvormige waterstof diffundeert ook gemakkelijk door vaste stoffen. (Zie §3.2) [3]

Gevaren die geassocieerd worden met deze eigenschap zijn 1) fysiologisch, (ademhalingsproblemen en verstikkingsgevaar en 2) chemisch (ontsteking en branden). Deze effecten gelden ook voor aardgas (dichtheid is ongeveer gelijk aan die van waterstof). Deze eigenschap brengt dus geen aanvullende risico's met zich mee vergeleken met aardgas.

In het geval van gasvormige lekkages kan het effect van vloeistofdynamica de moleculaire diffusie domineren. Het drijfvermogen van waterstof wanneer het stijgt, veroorzaakt convectiestromen. Als gevolg van deze eigenschappen heeft waterstof de neiging zich te verspreiden en te diffunderen en ontvlambare mengsels met lucht te vormen. In een onbegrensde atmosfeer verdunnen deze mengsels uiteindelijk tot een niveau onder de onderste ontvlambaarheidsgrens. Maar het is niet vanzelfsprekend dat dit noodzakelijkerwijs heel snel zal gebeuren; randvoorwaarden kunnen een sterk effect hebben. [3]

Als waterstof zich eenmaal in een (gesloten) ruimte bevindt waar ook lucht (oxidator) is, is er wel degelijk een verschil met aardgas wanneer het een ontvlambaar mengsel kan vormen. Bij waterstof kan dit eerder gebeuren.

II.2.2 Transport verschijnselen: permeatie, diffusie en oplosbaarheid van waterstof in polymeren

Waterstof is een relatief klein molecuul dat kan oplossen in polymeer materialen (en andere vaste stoffen) en diffunderen door het materiaal. Transport van gassen door polymeer materialen is al veel en uitgebreid bestudeerd voor verschillende toepassingen. [34]

Over het algemeen functioneert de polymeer structuur als een barrière voor waterstof transport (is dus geen moleculair zeef met poriën). Dit proces wordt door twee thermodynamische eigenschappen gekenmerkt die verband houden met het materiaal en de diffunderende soort: diffusie (D) en de oplosbaarheid (S). De D beschrijft de snelheid waarmee een soort beweegt in het materiaal en de S beschrijft de hoeveelheid die het materiaal kan opnemen. Een derde eigenschap is het product van deze eigenschappen en wordt de permeabiliteit genoemd. De diffusie van waterstof door het materiaal is gerelateerd aan de concentratie in een bepaalde diffusie richting. Voor ideale gassen geldt dat de concentratie van het gas proportioneel is met de partiële druk van het gas. Dit effect wordt ook wel de Wet van Henry genoemd. [20] In II.2.2.1 wordt de wet verder uitgelegd.



Permeabiliteit heeft SI eenheid: mol H₂ / (m s MPa). Belangrijk is de permeabiliteit als gevolg van diffusie (dit beschrijven kan met de eerste wet van Fick) is niet te verwarren met permeabiliteit als gevolg van vloeistofstroom in poreuze vaste stoffen (deze kan beschreven worden met de wet van Darcy). [25]

Rubbers, zoals EPDM en NBR, voldoen aan de wet van Henry. Dit betekent dat waterstof moleculen door het rubber materiaal penetreren. De concentratie waterstofmoleculen is evenredig met oplosbaarheid van waterstof en de druk. [35] Dit betekent dat bij lage drukken (~8 bar) de opname van waterstof bij NBR verwaarloosbaar is (ongeach welke vulstof), in vergelijkingen met hoge drukken (~1000 bar).

II.2.2.1 *Wet van Henry*

De scheikundige Wet van Henry [36] wordt toegepast in alledaagse voorwerpen. Neem bijvoorbeeld koolzuurhoudende dranken, zij ervaren een element van druk. Hoe hoger de druk (en hoe lager de temperatuur) hoe meer gas in het water opgelost kan blijven. Als je de dop of een blikje frisdrank dicht laat, dan kan de CO₂ niet ontsnappen. Als de fles afkoelt lost de CO₂ nog beter op. Als de dop van een fles wordt genomen bruist en borrelt (CO₂ is lichter dan water) het en de druk wordt losgelaten. Oftewel, CO₂ ontsnapt en vermengt zich met de lucht. Naarmate het drankje warmer wordt, zal meer CO₂ verdwijnen. Net zolang tot de meeste CO₂ weg is en er geen belletjes meer te zien zijn. In dit voorbeeld hebben we het over een gas wat in een vloeistof wordt gedrukt bij ongeveer 2 bar (druk in een flesje frisdrank).

Op een vloeistof kan makkelijker een druk worden gelegd dan op een vaste stof. Meer druk is er nodig om gas door een rubber te laten gaan. Hoe makkelijk een gas door een materiaal gaat is behandeld in §3.2. Hoe permeabeler het materiaal hoe makkelijker de waterstof in het materiaal gaat zitten. Dit betekent dus net als bij het voorbeeld met frisdranken. Bij (<100 bar) drukken is het effect verwaarloosbaar. Het effect wordt pas zichtbaar bij >200 bar (NBR, [35]) drukken. Of de wet van Henry geldt voor alle rubbers is door de schrijver niet gevonden in de literatuur. Het lijkt onwaarschijnlijk dat de resultaten substantieel anders zijn dan voor NBR, omdat alle rubbers een netstructuur hebben en daarmee visco-elastische eigenschappen.

Dit effect treedt verwaarloosbaar op bij drukken ~8 bar.

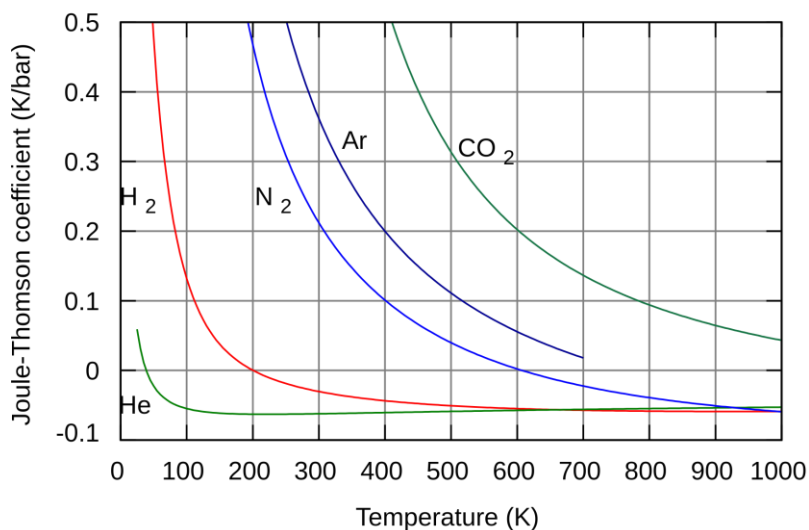
II.2.3 *Viscositeit*

De lagere viscositeit van waterstof (8,8 μPa.s) vergeleken met methaan (11,0 μPa.s) een effect van de kleine omvang van het molecuul, veroorzaakt een relatief hoge stroomsnelheid wanneer het gas door slecht sluitende materialen, fittingen of afdichtingen stroomt/lekt. Dit negatieve effect wordt tot op zekere hoogte gecompenseerd door de lage energiedichtheid van het gas in vergelijking met methaan van andere koolwaterstoffen. [3]

Hogere stroomsnelheid als er een lekkage is of permeatie door dichte materialen is wel degelijk een aanvullend risico. Permeabele materialen zullen tot het minimale moeten worden beperkt of er zal een andere materiaalkeuze moeten worden gemaakt.

II.2.4 *Warmtecapaciteit, thermische conductiviteit en de Joule Thomson coëfficiënt*

Bij een lekkage zou het Joule-Thomson-effect kunnen optreden, Beginnend bij omgevingstemperatuur zal de temperatuur van waterstof niet dalen (zoals bij aardgas) maar stijgen. Deze temperatuurstijging is niet voldoende om ontsteking te veroorzaken. [3] [1] Figuur 6 laat een grafiek zien van een aantal gassen. Als de Joule-Thomson coëfficiënt > 1 is dan zal het gas afkoelen, als de coëfficiënt <1 is, dan warmt het gas op. De Joule-Thomson coëfficiënt is gedefinieerd als de verhouding tussen de verandering in de temperatuur gedeeld door de verandering in de druk. [37]



Figuur 6: Joule –Thomson coëfficiënt voor verschillende gassen bij atmosferisch druk, 300 K = 27°C [38].

II.3 Mogelijke reacties met waterstof en zachte materialen

Deze paragraaf beschrijft dat waterstof niet zomaar reactief is. Dit betekent dat het niet reageert met andere chemicaliën onder normale omstandigheden. [39] Als het waarschijnlijk is dat zachte materialen ook reageren, voordat de reactie heeft plaatsgevonden zal dat worden aangegeven met W (waarschijnlijk), indien onwaarschijnlijk met OW.

Het meest bekende voorbeeld vindt niet plaats onder normale omstandigheden, is de reactie die plaatsvindt in een waterstof brandstofcel. In deze brandstofcel worden waterstof en zuurstof (O_2) (voornamelijk lucht) aan elkaar toegevoegd en gescheiden met behulp van een membraam met daarin een katalysator. De molecuul formule van de hele cel is beschreven in formule 1. [31]



Deze reactie kan ook plaatsvinden als er ontsteking of een vlam (550-600 °C) bij komt, dus ontstaat bij hoge temperaturen. Dus opgelet deze reactie resulteert in een explosie (detonatie). [31]

Waterstof kan reageren als het in de buurt is van sterke oxidatoren (W), alleen in de aanwezigheid van licht en warmte, uit de groep halogenen, zoals bromide, chloride en fluoride. [31]

De reactie van waterstof met stikstof kan alleen plaatsvinden d.m.v. warmte of een katalysator en dan ontstaat er ammoniak (NH_3), zie formule 2.



De reactie van waterstof met elementair zwavel (S_8), kan plaatsvinden bij >600 °C, kan er H_2S (gas) ontstaan, zie formule 3. Onder normale omstandigheden is zwavel stabiel (meest voorkomend en stabielst; S_8) en een vaste stof. [31]



H_2S kan dus niet zomaar ontstaan, realistisch is dat het zich al in het systeem (resten van het aardgas) bevindt. Zwavel kan hier uit worden geëxtraheerd door het *Frasch*



proces. In dit proces wordt de ondergrondse H₂S met oververhit water, stoom en perslucht naar de oppervlakte gedrukt. De geëxtraheerde zwavel wordt gesmolten en gekoeld. Een ander proces om het zwavel uit het proces te krijgen is het *Claus proces*. In dit proces wordt H₂S eerst geoxideerd in lucht bij 1000-1400 °C, zodat er een beetje SO₂ wordt gevormd. De SO₂ kan vervolgens reageren met de resterende H₂S bij 200-250 °C met een katalysator waarbij vloeibaar zwavel in water wordt opgenomen.



Watersulfide is een corrosief gas en zorgt voor de degradatie van vooral rubber materialen, zie III.5.1. Waterstofsulfide valt alleen uiteen bij een ontsteking of een vlam in combinatie met zuurstof. Dan wordt er SO₂ gas en water gevormd, zie formule 5. [31]



Het zwavel kan wel vrijkomen uit de THT door thermische ontleding bij 640°C [13]. Tijdens dit proces valt de THT uit elkaar en zal zo snel mogelijk willen her-rangschikken. Als er waterstof dicht in de buurt is zal er waterstofsulfide¹ (H₂S) ontstaan. Als er zuurstof (O₂) in de buurt is, kan er zwavel dioxide (SO₂) ontstaan. H₂S heeft ook de voorkeur bij deze temperaturen om met O₂ te reageren en SO₂ te vormen.

Als er ijzer (Fe) in de buurt is, kan er ijzersulfide (FeS) ontstaan. Behalve als er methaan (CH₄, hoofdcomponent in aardgas) in de buurt is, dan is de kans zeer gering dat de THT zich her-rangschikt met CH₄. Er komt pas een plek vrij (C-H verbinding) als de temperatuur boven de 1200°C is.

Zowel H₂S, als SO₂ hebben een nadelige effect op de installatie (corrosie) en hebben schadelijke milieueffecten. FeS zal neerslaan in poedervorm, een zwart bruine vaste stof.

Een andere reactie die bijvoorbeeld plaats kan vinden is de vorming van metaalhydrides. Bij een metaalhydride wordt waterstof chemisch gebonden aan de atomen van een metaal (Fe, Ti, Mg, Ni) (zie waterstof verbrossing bij metalen, in III.3.2) [31]



Bijna alle metalen en niet-metalen reageren bij hoge temperaturen met waterstof. Bij verhoogde temperaturen en drukken reduceert waterstof met de oxiden van de meeste metalen en veel metaalzouten tot de metalen. Bijvoorbeeld, waterstof en ijzeroxide reageren, waardoor metallisch ijzer en water ontstaat (formule 6). Een ander voorbeeld is dat waterstof palladiumchloride reduceert tot palladiummetaal en waterstofchloride (in gas vorm ook wel zoutzuur genoemd), zie formule 7. [31]



De bovenstaande reacties laten zien, dat de condities waarin waterstof reactief is, vooral extreem zijn.

¹ H₂S is ook een bijproduct uit het gas netwerk



III Bijlage - Overige waterstof-gerelateerde risico's voor zachte materialen

Naast de in de voorgaande hoofdstukken behandelde gevaren van waterstof die duidelijk relevant zijn voor de omstandigheden waaronder zachte materialen worden toegepast in de gasdrukregelininstallatie zijn er ook nog een aantal gevaren bekend die op het eerste gezicht minder relevant zijn voor deze toepassing. Deze gevaren spelen wel een rol bij andere toepassingen en worden hier voor de volledigheid genoemd, zodat er rekening mee kan worden gehouden bij incidentele en meer extreme situaties.

III.1 Algemeen

Hoofdstuk 4 beschrijft de materiaaloverwegingen voor één soort waterstofsysteem in gasdrukregelininstallaties. De overwegingen die dan van belang zijn bij het selecteren van de materialen hebben allemaal te maken met de omstandigheden waarin ze worden gebruikt, nl. temperatuur effect, druk effect, chemisch reactiviteit, permeabiliteit, porositeit en compatibiliteit.

Er zijn meerdere waterstofsysteemen, deze zijn onder te verdelen in twee categorieën, met twee verschillende karakteristieken:

- vloeibare waterstof (-250 °C);
- hoge druk waterstof (>900 bar).

Deze twee extreme condities zijn niet te vergelijken met het gedrag van waterstof onder normale condities (kamertemperatuur en onder atmosferische druk).

III.2 Risico's van vloeibaar waterstof

Er zijn veel materialen die niet geschikt zijn voor gebruik bij lage temperaturen, omdat ze dan bros worden en dan kunnen falen. Groot gevaar dat kan ontstaan is als er condens op de materialen ontstaat. Dit is gevaarlijk voor brandbare materialen, omdat er dan een explosief mengsel kan ontstaan. Dit betekent dat de volgende eigenschappen belangrijk zijn: 1) de transitie van taai naar bros als functie van temperatuur en 2) mate van plastische vervorming bij lage temperatuur.

Als er wordt gewerkt met koude vloeistoffen of koude (vooral metaal) oppervlaktes is er kans op een (cryogene) brandplekken door bevrozing. Die zelfde bevrozing kan er ook voor zorgen dat kleppen en uitlaten worden geblokkeerd en er drukopbouw plaats vindt. [1] Verdamping van vloeibaar waterstof, kan resulteren in een waterstof wolk als het heeft gelekt en heeft een andere dichtheid en zal zich dus anders in de ruimte bewegen. Het is mogelijk om door vloeibaar waterstof een elektrisch lading te leiden. NASA laat weten dat dit geen probleem vormt. Waterstof geleidt niet. In vloeibaar waterstof komt een andere verhouding para-ortho verhouding waterstof voor (zie §II.1.2 voor meer uitleg over de para/ortho configuratie van waterstof). Dit betekent dat eigenschappen verschillen met dat van waterstofgas. [1] [3]

III.3 Risico's van hoge druk

Bij hoge druk waterstof verandert de eigenschap van waterstof. Wat dan vooral verandert is de LFL in een waterstof-zuurstof mix, maar dit geldt pas bij >100 bar. De LHL in een waterstof-zuurstof mix is vanaf 4%. Bij hoge druk temperatuurverandering (15°C naar 300°C) daalt de LHL van 9,6% tot 9,1%. [1] Naast deze verandering komen ook andere veranderingen voor, zie de volgende subparagrafen.

III.3.1 Snelle gasdecompressie

Het wordt algemeen aanvaard in de waterstofenergie gemeenschap dat de meeste schade wordt toegebracht aan polymeren in waterstoftoepassingen door plotselinge



decompressie van waterstofgas onder hoge druk $\sim \geq 900$ bar. Het gaat dan om drukverschillen van $\sim > 100$ bar. Dit soort schade komt vaak voor, aangeduid als explosieve decompressiestoring (ED); ED is in verschillende onderzoeken onderzocht vanwege groeiende belangstelling voor hoge druk waterstoftoepassingen. Mechanisch wordt het waterstofgas geabsorbeerd in de polymeer matrix en ondergaat een plotselinge uitzetting tijdens de snelle verwijdering van externe druk, die bellen veroorzaakt in het materiaal en blaren veroorzaakt aan het oppervlak. Of in het ergste geval catastrofaal falen door afschilfering. [21] [18] [35]

Dit probleem treedt niet op bij drukken ~ 8 bar.

III.3.2 Metaalverbrossing

Dit onderwerp valt buiten de scope van dit rapport, maar omdat dit fenomeen wel degelijk een gevaar kan opleveren, maar niet in relatie mag worden gezien met de zachte materialen, verdient het kort wel onze aandacht.

Veel aandacht is er gegaan naar 'harde' componenten, want onder hoge druk en temperatuur, vertonen veel metalen (zoals sommige staalsoorten en titanium), verbrossing. Verbrossing veroorzaakt structurele (langer termijn effect als het systeem continu wordt gebruikt) schade doordat het waterstof reageert met het metaal en hydriden vormt. Waterstof verbrossing wordt ook wel waterstof-geïnduceerde corrosie genoemd. [1] Deze reactie vindt alleen plaats bij hoge drukken en/of temperaturen.

Waterstof verbrossing van metalen kan dus niet optreden bij van drukken van ~ 8 bar.

III.3.2.1 Hoge druk (> 1000 bar)

De reden waarom er veel onderzoek wordt uitgevoerd bij hoge drukken (> 1000 bar) is omdat huidige waterstoftechnologieën bij levering en distributie, brandstofstations en brandstofsysteemen voor auto's vooral plaatsvinden bij hoge drukken (extreme omgevingscondities). Vandaar dat veel onderzoek zich richt op hoge druk waterstof, omdat dan significante veranderingen plaatsvinden.

In het werk van Manon et al. [40] zijn de rubbers: FKM, NBR, EPDM en plastics: PTFE, POM en Nylon-11 blootgesteld aan hoge druk helium argon en waterstof (100 MPa = 1000 bar). Bij de rubbers werden in alle gevallen geen enorme veranderingen of schade aangetoond met helium. FKM rubber liet wel leegtes zien vlak bij de vulstof bij He/H₂ gas mix en NBR liet geen zichtbare degradatie (blaren, ?? leegtes) zien. Bij Ar/H₂ gas mix, was er niets te zien bij EPDM, maar wel duidelijke leegtes bij de vulstof van het NBR en nog meer bij FKM.

Dit probleem treedt niet op bij drukken ~ 8 bar.

III.4 Risico's van hoge temperatuur

Bij hoge temperatuur waterstof verandert de eigenschap van waterstof. Vuistregel is dat de LFL daalt naarmate de temperatuur wordt verhoogd. Bijvoorbeeld als temperatuur wordt verhoogd van 16°C naar 400°C daalt de LFL van waterstof-lucht van 9.0 naar 6.3% (bij 1 bar) [1].

Temperatuur degradatie kan ook voorkomen bij de zachte materialen, er zouden bijvoorbeeld haarscheurtjes op het oppervlak kunnen ontstaan en tekenen ontstaan van 'softening' (Mullins effect). [21] Een eigenschap van rubber is dat als de stress wordt gevarieerd het rubber daarna steeds verder kan uitrekken.

Dit effect treedt niet op als de bedrijfsomstandigheden ruimschoots onder de degradatie temperatuur van de zachte materialen blijft.



III.5 Risico's van vervuilende componenten in waterstof en THT

Mogelijke vervuiling in waterstof is weergegeven in [6]. De vijf meest voorkomende vervuilingen in technisch waterstof ($\leq 99\%$) zijn: stikstof/argon (verdunners), water, zuurstof, CO_2/CO (verdunners) ($<0.5\text{-}0.1\text{ ppmv}$).

Alle andere mogelijke vervuilingen komen alleen voor in een aardgas omgeving. Zij zullen vooral relevant worden bij bijmenging van waterstof of als er nog residu gas uit het aardgasnetwerk in het systeem zit.

THT valt natuurlijk niet onder vervuilingen. THT is een stabiel (§2.2.1) molecuul. Dit betekent dat THT onmogelijk uiteen kan vallen om met waterstof te kunnen reageren en H_2S te vormen.

III.5.1 Corrosieve gassen

Corrosieve gassen zoals H_2S en CO_2 (i.c.m pekel) zijn gassen die voorkomen in waterstof.

Het werk van Ahmed et al. [18] laat zien dat rubbers zoals EPDM en NBR chemisch aangevallen worden als ze worden blootgesteld aan corrosieve gassen zoals waterstof sulfidegas (H_2S) en koolstofdioxide (CO_2): In deze volgorde zijn de elastomeren van meer bestand tot minder bestand tegen H_2S : FFKM>FKM>FEPM>HNBR>NBR [21].

Het werk van Salehi et al. [29] laat zien dat, naast NBR, ook het netwerk van HNBR wordt aangetast door H_2S (0.7 bar en $100\text{ }^\circ\text{C}$), zoutzuur oplossing (HCl, $140\text{ }^\circ\text{C}$) en CO_2 met de aanwezigheid van pekel. CO_2 alleen heeft geen invloed op het rubber. [7] De experimentele studie van Salehi et al. [29] laat zien dat bij NBR, EPDM, FKM en PTFE in alle gevallen significante chemische en fysische degradatie optreedt door de blootstelling aan corrosieve gassen (H_2S en CO_2). De meeste degradatie was geobserveerd bij NBR. En dat de mate van degradatie afhankelijk is van de temperatuur en mate van blootstelling. CO_2 in combinatie met pekel gaf het meeste effect. $\text{CO}_2 > \text{H}_2\text{S} > \text{CH}_4$. Uit de aardgassamenstelling is bekend dat er kleine hoeveelheden H_2S in het systeem zitten. Uit een van de interviews kwam naar voren dat de mate van aantasting bij een NBR afdichting te snel gaat. Dit effect is ook aanwezig bij fluor rubbers, maar de degradatie zal vertragend optreden.

In hoofdstuk 2 is het principe van kruisverbindingen uitgelegd. Volgens Noordermeer et al. [41] is het mogelijk om deze kruisverbindingen selectief te verbreken met zwavel bevattende componenten. NBR is niet goed bestand tegen H_2S , omdat de nitril groep als eerste wordt aangevallen. Dit betekent dan ook dat als het H_2S gas het materiaal is binnengedrongen het zeer waarschijnlijk ook de zwavelbruggen aantast. Dit betekent dat ook het netwerk langzaam vervalst. Als langzaam alle nitril en zwavelbruggen reageren heeft dit desastreuze gevolgen voor de eigenschappen (vooral spanningsrelaxatie en/of blijvende vormverandering) van het rubber.

Andere chemicaliën in de olie en gas industrie zijn water, zuurstof, ozon, zuren, base, corrosie vertragers, mercaptanen (zwavel verbindingen), peroxides en pekel (vooral zware pekel, zout). Bij blootstelling kunnen er blaren, cracks, verandering in hardheid en verkleuring ontstaan. [18]

Patel et al. [21] benadrukt dat chemische degradatie wordt versneld en erger wordt bij hogere temperaturen. Methaan zal niet chemisch reageren met het rubber, maar het kan wel door het materiaal penetreren en andere fysieke interacties veroorzaken. [21]

III.5.2 Verdunners

Gassen kunnen zich ook gedragen als verdunners. Zoals bijvoorbeeld helium, koolstofdioxide, stikstof en argon. Dit zijn allemaal voorbeelden van inerte gassen. Deze



gassen dragen allemaal bij tot het verlagen van het ontvlambare bereik van waterstof in lucht.

Deze gassen gelden ook in een aardgasmix als verdunners. Er is geen aanvullend risico. [1]

III.5.3 Oplosmiddelen

De rubbers kunnen ook structureel afbreken als ze zwellen door het gevolg van een oplosmiddel. Zwelling kan resulteren in afdichtingsproblemen, extruderen, verlies van afdichting en verlies van mechanische sterkte door extractie van losse componenten, zoals bijvoorbeeld weekmakers en antioxidanten. [18] [21]

Let wel op: afhankelijk van de applicatie is meer of minder zwelling toe gestaan (dit betekent dat ook blijvende vormverandering een belangrijk toestand is om naar te blijven kijken). Volgens EN 549 [24] mag een afdichting en diafragma niet meer afwijken dan -5 en +10%.

III.5.4 Condensaat en smeermiddelen

Aardgascondensaat is een olieachtige vloeistof met een doordringende geur en ontstaat doordat aardgas verontreinigingen bevat die niet kunnen worden verwijderd. Aardgascondensaat hoopt zich op het netwerk, absorbeert vluchtige gassen en droogt niet uit. Smeermiddelen en condensaat kunnen zich ook gaan ophopen, waardoor net als met aardgascondensaat er verstoppingen kunnen ontstaan (druk op??bouw etc. en lekkage. Smeermiddel bestaat voor 85% uit olie, 10% verdikkingsmiddel, 5% additieven/vulstoffen. [42] Smeermiddelen zijn net als aardgas condensaat gevoelig voor organische oplosmiddelen, deze zijn soms wel nog te vinden in oude aardgassystemen.

Voor smeermiddelen geldt dat de weerstand tegen afschuiving een belangrijke eigenschap is. Voor smeermiddelen geldt ook dat ze tijdsafhankelijk zijn, dat betekent dat over tijd de functie van het smeermiddel zal verslechteren (dit zal een reden kunnen zijn waarom het smeermiddel zich makkelijk kan verplaatsen naar het laagste deel van het systeem). Dit resulteert erin dat op een gegeven moment het smeermiddel uiteenvalt en gaat vloeien. In de literatuur zijn geen aanwijzingen gevonden dat waterstof deze eigenschappen verslechtert of vermindert. Als er onderdelen zijn die smeermiddelen bevatten en in contact komen met het gas, wordt geadviseerd ook het effect van de frictie en slijtage eigenschappen mee te nemen.

III.6 Risico's van veroudering

De veroudering i.c.m. waterstof bij hoge druk (>1000 bar) is onderzocht door Salehi et al. [29], maar laat geen significante effecten zien.

Chemische veroudering ontstaat door oxidatie, door zuurstof- of ozon-aantasting. Chemische aantasting door bijvoorbeeld corrosieve gassen versnelt dit proces. Binnen een installatie zijn beide tot het minimale beperkt (vergelijkbaar of juist minder blootgesteld aan zuurstof en ozon). De veroudering zal dan met name afhangen van de corrosieve gassen in het systeem. Het effect op de materialen zal per geval moeten worden bekeken. Literatuur is hier niet over te vinden.

Bij hoge temperaturen wordt ook de microstructuur (kristalliniteit) van plastics veranderd. Het werk van Barth et al. [20] laat zien dat bij HDPE en PA11 geen effect van veroudering te zien was (80°C, 1 jaar lang). In dit werk wordt ook benadrukt dat de transporteigenschappen van materialen ook temperatuur-afhankelijk zijn.

III.7 Conclusies en verdere aandachtspunten

Tijdens de literatuurstudie zijn ook een aantal andere gevaren naar voren gekomen. Op het eerste gezicht zijn deze minder relevant voor een gasdrukregelinstallatie maar



wel voor andere toepassingen. Deze gevaren spelen wel een rol bij andere toepassingen en worden hieronder voor de volledigheid genoemd:

- vloeibaar waterstof;
- hoge druk;
 - Snelle gasdecompressie;
 - Metaalverbrossing;
- hoge temperatuur;
- vervuiling van het gas;
 - Corrosieve gassen;
 - Verdunners;
 - Oplosmiddelen;
 - Condensaat en smeermiddelen.
- Veroudering.

Door het benoemen van deze gevaren, kan er rekening worden gehouden bij incidentele en meer extreme situaties.

Materiaaleigenschappen bij hoge druk (1000 bar = extreme conditie) moeten los worden gezien van materiaaleigenschappen bij lage druk. Problemen zoals die ontstaan bij snelle gascompressie en metaalverbrossing treden niet op bij drukken van 8 bar of lager. Polymeren zijn bij hoge drukken al reeds goed gekarakteriseerd (~1000 bar) in niet permeabele omgevingen. Het beste om de permeatie te karakteriseren is door te kijken naar glastransitie temperatuur (T_g) en zijn afhankelijkheid met verhoogde druk, in combinatie met de variatie op de mechanische eigenschappen.

Waterstof in de vloeistoffase verschilt in zijn gedrag vergeleken met de gasfase en deze moeten dus ook los van elkaar worden gezien.

Bij waterstof kunnen vervuilingen (corrosieve gassen, oplosmiddelen, overschot van smeermiddelen) tot (grote) problemen leiden in het systeem. De verwachting is wel dat dit in mindere mate zal voorkomen, omdat waterstof als verdunner optreedt, vergeleken met aardgas.

THT valt natuurlijk niet onder vervuilingen. THT is een stabiel molecuul. Dit betekent dat THT onmogelijk uiteen kan vallen om H_2S te vormen of te kunnen reageren met waterstof.

Als er onderdelen zijn die smeermiddelen bevatten en in contact komen met het gas, wordt geadviseerd ook het effect van de frictie en slijtage eigenschappen mee te nemen.

De mate van veroudering is lager vergeleken met aardgas, omdat er minder zuurstof in het systeem aanwezig is. De mate van degradatie zal vooral de levensduur van het rubber bepalen. Dit zal afhangen van de (ongewenste) vervuiling in het systeem. En zal per geval moeten worden beoordeeld.