

HyDelta

WP 1C Leidingen en binneninstallaties (componenten)

D1C.3 vraagnummer 135 – De invloed van bestaande aardgasdistributienetten op de kwaliteit van waterstof

Status: definitief

Dit project is medegefinancierd door TKI Nieuw Gas | Topsector Energie uit de PPS-toeslag onder referentienummer TKI2020-HyDelta.

Document samenvatting

Corresponderende auteur

Corresponderende auteurs	Sjoerd Jansma Danny Rekers
Verbonden aan	Kiwa Technology B.V.
Emailadres	sjoerd.jansma@kiwa.com danny.rekers@kiwa.com

Document historie

Versie	Datum	Auteurs	Verbonden aan	Samenvatting van de wijzigingen
1	22-02-2022	S. Jansma, D. Rekers	Kiwa Technology	Concept t.b.v. EAG
2	11-03-2022	S. Jansma, D. Rekers	Kiwa Technology	Verwerking van opmerkingen EAG
3	31-03-2022	S. Jansma, D. Rekers	Kiwa Technology	Verwerking van opmerkingen Supervisory Group

Verspreidingsniveau

Verspreidingsniveau		
PU	Public	X
R1	Beperkt tot <ul style="list-style-type: none"> Partners inclusief Expert Assessment Group Andere deelnemers aan het project inclusief Sounding Board Externe entiteit gespecificeerd door het consortium 	
R2	Beperkt tot <ul style="list-style-type: none"> Partners inclusief Expert Assessment Group Andere deelnemers aan het project inclusief Sounding Board 	
R3	Beperkt tot <ul style="list-style-type: none"> Partners inclusief Expert Assessment Group 	

Document beoordeling

Partner	Naam
Kiwa Technology	Ernst van der Stok, Sander Lueb
RENDO	Johan Jonkman
Stedin	Dick Nieuwenhuizen, Tessa Hillen, Frank van Alphen
Enexis	Henk Smit
NEC, Kiwa, DNV, TNO, NBNL, Stedin, Alliander	HyDelta Supervisory Group

Samenvatting

In het kader van het nationale onderzoeksprogramma HyDelta is een onderzoek uitgevoerd naar de invloed van het gebruik van het bestaande aardgasdistributienet op de kwaliteit van waterstof. Hiervoor zijn de verontreinigingen, die die zullen plaatsvinden bij het gebruik van aardgasdistributienetten, in kaart gebracht en gemeten. De nadruk ligt in dit onderzoek op de opname van aardgascomponenten die vrijkomen vanuit de leidingmaterialen, en de vervuilingen die vanuit de omgeving de zuiverheid van het waterstofgas verlagen.

Het waterstofgas neemt geabsorbeerde aardgascomponenten, zoals THT en aromaten en alkanen, vanuit het leidingmateriaal op.¹

De desorptie van THT en andere aardgascomponenten daalt naarmate er meer waterstof door het gasnet heeft gestroomd. De hoeveelheden van deze stoffen die kunnen worden opgenomen door het waterstof per tijdseenheid is afhankelijk van de evenwichtsconcentratie én de tijd dat het gas stil staat en daarmee dus ook de mate van spoelen. De desorptiesnelheid is ook afhankelijk van de hoeveelheid THT, alkanen of aromaten in en aan het buismateriaal, deze nemen in de loop van de tijd zichtbaar af. Op basis van de verkregen resultaten zijn voor de verschillende buismaterialen desorptiesnelheden vastgesteld. Met deze desorptiesnelheden zijn voor ieder onderzocht buismateriaal desorptie-kentallen berekend, waarmee vervolgens berekend kan worden welke concentraties THT, aromaten en alkanen zijn te verwachten na verloop van tijd.

Na circa 50 dagen en circa 50 keer spoelen met het inwendig buisvolume bevindt het THT-gehalte zich in de meeste gevallen onder het minimale THT-gehalte voor odorisatie (10 mg/m³).

Welke concentraties van de aardgascomponenten in het waterstofgas toelaatbaar zijn, is afhankelijk van de toepassing.

Vervuilingen vanuit de omgeving zullen de zuiverheid van het waterstofgas verlagen bij kunststof leidingen. Dit wordt veroorzaakt door een onoverkomelijk natuurlijk proces genaamd permeatie. Permeatie treedt (vrijwel) niet op bij stalen leidingen. Permeatie is onafhankelijk van het type getransporteerd gas, waardoor ook het huidige aardgas wordt vervuild met componenten, zoals zuurstof, stikstof en water, uit de omgeving. Met de resultaten van dit onderzoek kan een inschatting worden gemaakt van de snelheid waarmee het waterstofgas vervuild. De basis voor de voorspelling voor het leidingmateriaal PVC (zowel hard als slagvast PVC) en PE (zowel 1^e, 2^e als 3^e generatie PE) is gelegd met de resultaten zoals weergegeven in de onderstaande tabel. De inschatting is daarnaast afhankelijk van de leidingdimensies, de temperatuur, en de verblijftijd van het waterstofgas in de leiding. Voor het onderzoek is rekening gehouden met een temperatuur van ~23°C als worst-case situatie. Uiteindelijk zal in overleg met de eindgebruiker beoordeeld moeten worden of de mate van vervuiling acceptabel is voor de beoogde toepassing.

Ter indicatie is een inschatting gemaakt van twee praktijkomstandigheden waarbij bewust de omstandigheden zo zijn gekozen dat de relatieve zuurstoftoename als gevolg van permeatie groot zal zijn. Dit betreffen twee dunwandige leidingen met een kleine diameter en een laag waterstofgehalte (lage gasdruk). Daarbij is aangenomen dat de buis volledig is afgesloten van het distributienet waardoor geen diffusie van het zuurstof door het leidingnet op kan treden. Voor een DN 16 PE-leiding met 20 mbar zuiver waterstofgas neemt het zuurstofgehalte in het waterstof in de eerste

¹ In dit rapport wordt THT aangeduid als aardgascomponent, omdat deze stof, hoewel het niet van nature in aardgas aanwezig is, voor het distributienetwerk onlosmakelijk is verbonden met aardgas en in ISO 6976 als zodanig is opgenomen.

24 uur toe van 0% naar 0,296%. Voor een DN 16 PVC-leiding met 20 mbar zuiver waterstofgas neemt het zuurstofgehalte in het waterstof gedurende de eerste 24 uur toe met 0,077%. Voor leidingen met een grotere diameter, grotere wanddikte, of hogere waterstofdruk zal de relatieve zuurstoftoename (veel) lager zijn.

Tabel 1. Conservatief gekozen permeatiecoëfficiënt voor de verschillende materialen.

Component	PVC	PE	Eenheid
Zuurstof	19,1	77,7	[(ml·mm)/(m ² ·dag·bar)]
Stikstof	19,1	23,3	[(ml·mm)/(m ² ·dag·bar)]
Water	3,06	0,17	[(ml·mm)/(m ² ·dag)]

Inhoudsopgave

Document samenvatting	2
Samenvatting.....	3
Inhoudsopgave	5
1 Aanleiding.....	8
1.1 Algemeen.....	8
1.2 Probleemstelling.....	8
1.3 Onderzoeksvraag 135 en doelstelling	9
1.4 Werkwijze	9
1.5 Leeswijzer	9
1.6 Symbolenlijst	10
2 Theoretische achtergrond	11
2.1 Literatuurstudie desorptie THT	11
2.2 Modellerings van de desorptiesnelheid van THT.....	11
2.3 Permeatie	12
2.3.1 Permeatiecoëfficiënt atmosferische gassen en water	13
2.3.2 Permeatiesnelheid voor leidingsystemen	14
2.3.3 Vertragingstijd	16
2.3.4 Temperatuur.....	17
2.3.5 Solubiliteit.....	18
3 Methode.....	19
3.1 THT.....	19
3.1.1 Materialen	19
3.1.2 Bemonstering en gasanalyse.....	20
3.2 Atmosferische gassen.....	22
3.2.1 Materialen	22
3.2.2 Opstelling.....	22
3.2.3 Permeatiemetingen.....	23
3.3 Water.....	24
3.3.1 Materialen	24
3.3.2 Opstelling.....	24
3.3.3 Permeatiemetingen.....	25
4 Resultaten metingen	26
4.1 Desorptie THT.....	26
4.1.1 Desorptie van THT uit de buiswand naar H ₂	26

4.1.2	Desorptie van alkanen uit de buiswand naar H ₂	28
4.1.3	Desorptie van aromaten uit de buiswand naar H ₂	29
4.1.4	Desorptie van THT uit de buiswand naar de mantelbuis	30
4.1.5	Desorptie van alkanen uit de buiswand naar de mantelbuis	31
4.1.6	Desorptie van aromaten uit de buiswand naar de mantelbuis.....	32
4.1.7	Snelheid van desorptie per oppervlak van THT uit de buiswand naar H ₂	33
4.1.8	Kinetisch model voor desorptiesnelheid	34
4.2	Permeatie atmosferische gassen	35
4.3	Permeatie water	39
5	Beschouwing resultaten	41
5.1	Looptijd desorptie THT, aromaten en alkanen.....	41
5.1.1	Desorptie THT	41
5.1.2	Desorptie aromaten en alkanen.....	41
5.1.3	Desorptiesnelheid.....	41
5.1.4	Vervuiling stalen leidingen	41
5.2	Invloed eindkappen permeatie-experimenten	42
5.3	Referentiemeting waterpermeatie is ongeschikt.....	42
5.4	Verskil tussen zuurstof- en stikstofpermeatiemetingen	42
5.5	Waterpermeatie van PE niet in evenwicht.....	43
5.6	Vergelijking met de literatuurstudie permeatie.....	43
5.7	Doorberekenen scenario's	44
5.7.1	Scenario 1 – 2km PE50 leiding boven grondwaterniveau	44
5.7.2	Scenario 2 – 2km PE50 leiding onder grondwaterniveau	45
5.7.3	Scenario 3 – 5km PVC-A leiding onder grondwaterniveau	46
5.7.4	Scenario 4 – 5km PVC-A leiding onder grondwaterniveau	47
5.7.5	Scenario 5 – Toename zuurstofgehalte 1m PE-leiding en PVC-leiding (ø16mm).....	47
6	Conclusies en beantwoording van de onderzoeksvraag en aanbevelingen	49
6.1	Desorptie uit leidingmateriaal.....	49
6.2	Permeatie vanuit de omgeving	49
6.3	Aanbevelingen desorptie THT en overige componenten.....	50
6.4	Aanbevelingen permeatie water	51
7	Referenties	52
	Referenties Literatuurstudie THT	53
I	Overzicht van vragen HyDelta WP1C	55
II	Overzicht samenstelling Expert- and Assessment Group (EAG) deelvraag 135.....	56
III	Meetgegevens THT desorptie	57

IV	Permeatie- en diffusiecoëfficiënt uit de literatuur	60
V	Afleiding voor berekening van de permeatie.....	62
VI	Resultaten permeatiemetingen atmosferische gassen en water	64
VI.1	Permeatie stikstof	64
VI.2	Permeatie zuurstof.....	65
VI.3	Waterpermeatie.....	66
VII	Gebruikte meetapparatuur	68

1 Aanleiding

1.1 Algemeen

Dit onderzoek is uitgevoerd in het kader van het nationale onderzoeksprogramma HyDelta. Dit programma is gericht op het veilig inpassen van waterstof in de bestaande infrastructuur voor gastransport en gasdistributie en heeft als doel om barrières voor innovatieve waterstofprojecten weg te nemen. Het volledige onderzoeksprogramma is ingedeeld in werkpakketten. Voor een toelichting op de verschillende werkpakketten zie [hydelta.nl](https://www.hydelta.nl).

1.2 Probleemstelling

Gedurende de distributie van waterstof door het gasnet kunnen verschillende vervuilingen de kwaliteit van het waterstof beïnvloeden. De vervuilingen bestaan uit twee verschillende categorieën, namelijk vervuilingen die al in het aardgasnet aanwezig zijn en vervuilingen afkomstig uit de omgeving. Er zijn vijf verschillende mechanismen die van invloed zijn op de waterstofgaskwaliteit, namelijk:

1. Gedurende enkele decennia stroomt het THT als odorant van aardgas door het aardgasnet². Gedurende deze periode is het THT in de buiswand opgenomen. Wanneer wordt overgeschakeld op een THT-vrij gas, zal het THT over tijd uitdampen en het waterstofgas vervuilen. Volgens opgave door Stedin is dit effect ook waargenomen bij de projecten in Rozenburg en Uithoorn.
2. Daarnaast kan THT makkelijk aan een oppervlak hechten. In dit geval dringt het THT niet de buiswand binnen, maar adsorbeert het aan het oppervlak. Wanneer wordt overgeschakeld op een THT-vrij gas, zal het THT loslaten van het binnenoppervlak en het waterstofgas daarbij vervuilen.
3. De atmosfeer bestaat uit verschillende gassen zoals zuurstof en stikstof. Deze gassen permeëren door de buiswand tot binnenin de buis waardoor het getransporteerde waterstofgas wordt vervuild.
4. Het leidingsysteem kan in contact komen met bijvoorbeeld grondwater³. Door permeatie komt het water vanuit de omgeving in het leidingsysteem, waardoor het getransporteerde waterstofgas wordt vervuild.
5. Door de overstap van aardgas naar waterstofgas zal het gasdebiet en mogelijk ook de stromingsrichting van het gas veranderen, bijvoorbeeld gedurende de werkzaamheden voorafgaande de overstap. Door deze verschillen in gasstroom kan mogelijk vaste vervuiling aanwezig in het gasnet opstuiven en zo verschillende systemen vervuilen. Dit kan zowel in het aardgasdistributienet als het toekomstige waterstofdistributienet optreden. Deze probleemstelling heeft een zeer grote overlap met onderzoeksvraag 173 (Hydelta, Werkpakket 1B) en zal daarin worden meegenomen.

² Dit onderzoek omvat de aardgasdistributienetten van de Regionale Netbeheerders. Niet de Hoge druk Transport Leidingen (HTL), Regionale Transport Leidingen (RTL) en binneninstallaties. HTL en RTL zijn op dit moment uit staal vervaardigd.

³ Een inwaterend lekkage is een ander proces dan permeatie van water. Hier ontbreekt namelijk een fysieke barrière. Inwaterende lekken vallen buiten dit onderzoek.

1.3 Onderzoeksvraag 135 en doelstelling

Deze rapportage geeft antwoord op de onderzoeksvraag 135 uit het werkpakket 1C *Leidingen en binneninstallaties*⁴.

De onderzoeksvraag is als volgt:

Welke invloed heeft het gebruik van het bestaande aardgasnet op de kwaliteit van waterstof?

Het doel is als volgt:

Het in kaart brengen en meten van de verontreinigingen die het gevolg zijn van het gebruik van aardgasdistributienetten voor de distributie van waterstof.

1.4 Werkwijze

De uitvoering van dit onderzoek is afgestemd met een Expert- and Assessment Group (EAG), deze bestaat uit deelnemers vanuit de netbeheerders (zie bijlage II).

1.5 Leeswijzer

Allereerst zijn literatuurbronnen geraadpleegd om inzicht te krijgen in de beschikbare informatie rondom het permeatiemechanisme en de vervuiling van getransporteerd gas te verkrijgen. De bevindingen uit de literatuurstudie staan beschreven in hoofdstuk 2. Uit de literatuurstudie zijn een aantal onzekerheden naar voren gekomen die in meer detail zijn onderzocht. De onderzoeksmethodiek staat beschreven in hoofdstuk 3. Het resultaat van het uitgevoerde onderzoek staat in hoofdstuk 4 en is besproken in hoofdstuk 5. De conclusie en aanbevelingen staan beschreven in hoofdstuk 6. De volgende hoofdstukken van het rapport zijn elk onderverdeeld in twee hoofdcategorieën:

- I. De experimenten voor het bepalen van de desorptie van THT en het uitdampen van het THT en andere aardgascomponenten is in één experimentele opstelling uitgevoerd waardoor veel overlap zit tussen beide methodieken. Voor de andere aardgascomponenten zijn de in aardgas voorkomende alkanen en aromaten gekozen omdat deze ook uit de buiswand kunnen desorberen. De literatuurstudie, meetopstelling, resultaten, en bevindingen zijn daarom in dezelfde paragrafen besproken.
- II. Het permeatiemechanisme voor de atmosferische componenten en het (grond)water is sterk vergelijkbaar. Daarom is veel overlap in de literatuurstudie en worden deze in één paragraaf besproken (§2.3). Bij de overige hoofdstukken zijn de atmosferische gassen en het water wel in aparte paragrafen behandeld.

⁴ De overige vragen uit dit werkpakket zijn opgenomen in Bijlage I.

1.6 Symbolenlijst

Symbool	Beschrijving	Eenheid
A	Oppervlakte	m ²
bar(a)	bar absoluut	-
bar(o)	bar overdruk	-
CO ₂	Chemisch symbool voor koolstofdioxide	
D _c	Diffusiecoëfficiënt	cm ² /s
D _e	Buitendiameter van de buis	mm
D _i	Binnendiameter van de buis	mm
D _m	Diameter van de mediaan van de buis	mm
e	Wanddikte	mm
HDPE	hogedichtheidpolyetheen	-
k ₀ , k ₁	tijd afhankelijke desorptie-kengetallen	-
L	Lengte van de buis	m
LLDPE	Lineair lagedichtheidpolyetheen	
N ₂	Chemisch symbool voor stikstof	
O ₂	Chemisch symbool voor zuurstof	
P _c	Permeatiecoëfficiënt, de eenheid varieert per omstandigheid	(ml·mm)/(m ² ·dag·bar) of (ml·mm)/(m ² ·dag)
PE100	Derde generatie HDPE	-
PE50	Eerste generatie HDPE	
PE80	Tweede generatie PE (dit kan zowel HDPE als MDPE zijn)	
PVC	polyvinylchloride	-
PVC-A	Slagvast PVC met acrylaat als verbeteraar	
PVC-CPE	Slagvast PVC met gechloreerd PE als verbeteraar	
PVC-U	Hard PVC (Unplasticized)	
Q	De permeatiesnelheid, de eenheid varieert per omstandigheid	ml/dag of g/dag
Q _t	gedesorbeerde hoeveelheid component	μg
r _{THT}	desorptie snelheid van THT	μg/(m ² ·dag)
SDR	Standaard dimensie ratio van de buis, de verhouding tussen de diameter en de wanddikte	-
THT	tetrahydrothiofeen, odorant	-
T _{lag}	Vertragingstijd	uur
α, β	hoeveelheid afhankelijke desorptie-kengetallen	-
ΔP	Drukverschil van het permeaat aan weerszijde van de barrière	bar
Δt	tijdsverschil	dag

2 Theoretische achtergrond

2.1 Literatuurstudie desorptie THT

Een literatuurstudie naar de desorptie van THT middels zoekopdrachten op ScienceDirect heeft geen artikelen opgeleverd die analoog zijn aan vraag 135 van HyDelta Werkpakket 1C. Referenties [20] t/m [31] zijn de artikelen, die enige raakvlakken zou kunnen hebben met dit vraagstuk. Deze bleken uiteindelijk geen informatie te bevatten omtrent de opname van THT door waterstof vanuit bestaande aardgasleidingen.

2.2 Modelleren van de desorptiesnelheid van THT

Desorptie is een verschijnsel waarbij een stof vrijkomt uit of via een oppervlak. Dit proces is het tegengestelde van adsorptie en absorptie. Dit gebeurt als een systeem zich bevindt in de stand van het sorptie-evenwicht tussen de vrije fase of gasfase en het ad- of absorberend oppervlak; dit is de evenwichtsconcentratie van THT in het betreffende gas. Wanneer de concentratie of druk van een stof in de vrije fase wordt verlaagd, zal een deel van de gead-/geabsorbeerde stof vrijkomen.

Adsorptie is het proces waarbij een component zich vanuit de omgeving aan een oppervlak van de vaste stof hecht. De component kleeft dan dus aan het oppervlak vast.
Bij absorptie is de component in staat om na adsorptie in het inwendige van de vaste stof te trekken.
Desorptie is de afgifte van de component van de vaste stof naar de omgeving. Dit is het omgekeerde proces van adsorptie.

Het veranderen van de vrije fase van het mengsel aardgas naar het enkelvoudige en zuivere waterstof verandert het evenwicht waardoor er zich aardgascomponenten van de wand en uit het buismateriaal naar het waterstof zullen desorberen. Afhankelijk van de hoeveelheid componenten die zich aan de wand heeft gehecht en de binding van die componenten tot het materiaal zal dit initieel zorgen voor een snel evenwicht. Daarna zal de snelheid van het vrijkomen van componenten worden begrensd door de snelheid van permeatie uit het materiaal. Afhankelijk van het soort materiaal van de gasbuis zullen de aardgascomponenten vrijkomen van met name de wand (bijvoorbeeld stalen gasbuizen), uit een (ondiep) deel van de buiswand of permeëren uit de gehele buiswand.

De hoeveelheid THT (of andere aardgascomponent) die per tijdseenheid uit de buiswand desorbeert, wordt berekend volgens onderstaande vergelijking:

$$r_{THT} = \frac{m_{THT,t}}{A_{buis} \cdot \Delta t_{bemonstering}}$$

vergelijking 1

Hierin is:

r_{THT} THT-desorptiesnelheid ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{dag}$)

$m_{THT,t}$ THT hoeveelheid voor het buisvolume van de huidige bemonstering (μg); concentratie maal volume

A_{buis} inwendig buisoppervlak (m^2)

$\Delta t_{bemonstering}$ tijdsverschil tussen de huidige en de vorige bemonstering cq spoeling (dag)

Voor het modelleren van de desorptiesnelheid van THT (en de andere aardgascomponenten) wordt gebruik gemaakt van de Elovich vergelijking [1].

$$\frac{dQ_t}{dt} = \alpha \cdot e^{\beta \cdot Q_t}$$

vergelijking 2

Hierin is:

Q_t de gedesorbeerde hoeveelheid THT (μg)

α en β materiaal en hoeveelheid afhankelijk desorptie-kengetallen (-)

Omdat het bij de experimenten gaat om een evenwichtstoestand (bij bemonstering), wordt deze vergelijking gecombineerd met de gelineariseerde (geïntegreerde) vorm:

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$$

vergelijking 3

Tot een vereenvoudigd eerste orde model:

$$r_{THT} = e^{k_0 + k_1 \cdot \ln(t)}$$

vergelijking 4

Hierin is:

k_0 en k_1 materiaal en tijd afhankelijke desorptie-kengetallen (-)

Bij metingen door Kiwa is het uitgangspunt dat het leidingmateriaal volledig verzadigd is met THT doordat dit jarenlang in gebruik is geweest als regulier distributienet met een nominale THT-waarde van 18 mg/m^3 in het gedistribueerde gas. Doordat er sprake is van een stilstaande hoeveelheid waterstof en metingen bij constante temperatuur en druk konden worden uitgevoerd, kan de snelheid waarmee THT vrijkomt vanuit een specifiek leidingmateriaal naar waterstof op een nauwkeurige wijze worden vastgesteld. Op basis van deze resultaten kan een inschatting worden gemaakt hoe lang het duurt voordat een leiding als schoon kan worden veronderstelt. Naast het vrijkomen van THT worden bij dit onderzoek ook nog andere veel voorkomende aardgascomponenten gevolgd die het waterstof mogelijk kunnen vervuilen; deze zijn onderverdeeld in (de gesommeerde hoeveelheden van) aromaten en alkanen. In algemene teksten zal daarom vaak "aardgascomponenten" worden gebruikt in plaats van THT apart te noemen.⁵

2.3 Permeatie

Permeatie is een natuurlijk proces waarbij een vloeistof, gas of damp door een vaste stof beweegt. Dit proces wordt gedreven door een verschil in concentratie. Zo is bij het gasdistributienet de concentratie van zuurstof aan de buitenkant van het gasnet hoger dan daarbinnen. Hierdoor zal zuurstof van buiten het gasnet naar binnen permeëren. Andersom zal het getransporeerde gas (bijvoorbeeld waterstofgas of biomethaan) vanuit het gasnet naar buiten permeëren (geen onderdeel van dit onderzoeksprogramma). De snelheid waarmee de permeatie plaatsvindt wordt bepaald door de weerstand van het materiaal hiertegen. Zo hebben metalen een (veel) hogere

⁵ In dit rapport wordt THT aangeduid als aardgascomponent, omdat deze stof, hoewel het niet van nature in aardgas aanwezig is, voor het distributienetwerk onlosmakelijk is verbonden met aardgas en in ISO 6976 als zodanig is opgenomen.

weerstand tegen permeatie dan kunststoffen. De weerstand van een materiaal tegen permeatie wordt uitgedrukt in de permeatiecoëfficiënt (P_c). De P_c is een materiaaleigenschap onafhankelijk van de dimensies van het object, maar sterk afhankelijk van het type permeaat (de vloeistof, gas of damp), het concentratieverschil (voor gassen is dit gelijk aan het partieel drukverschil) en de temperatuur. De invloed van temperatuur wordt separaat besproken in §2.3.4.

Permeatie is een ander proces dan lekkage. Bij een lekkage ontbreekt een fysieke barrière die het leidingmedium scheidt van de omgeving. Bijvoorbeeld door de aanwezigheid van een gat. Bij permeatie is altijd een fysieke barrière aanwezig waar het permeaat doorheen moet dringen, zoals bijvoorbeeld de buiswand.

2.3.1 Permeatiecoëfficiënt atmosferische gassen en water

De P_c van verschillende leidingmaterialen kan op basis van literatuur en voorgaande onderzoeken worden ingeschat. Voor de huidige studie is besloten om de invloed van permeatie te richten op de leidingmaterialen PE en PVC, omdat:

1. het Nederlands gasdistributienet voor 83% uit de kunststoffen PE en PVC (zowel hard als slagvast PVC) bestaat tegenover 14% staal [2]. Het grootste deel van de leidingen bestaan dus uit kunststof.
2. metalen een hogere weerstand tegen permeatie hebben dan kunststoffen [3]. Door alleen de kunststoffen te beschouwen wordt het meest permeatiegevoelige materiaal beschouwd.

Met de literatuurstudie zijn verschillende permeatie- en diffusiecoëfficiënten voor PVC en PE gevonden en gebundeld in bijlage IV. De uitkomsten zijn samengevat in tabel 2. Opvallend is dat de permeatiecoëfficiënt van één literatuurbron duidelijk verschilt van de andere bronnen. Deze is daarom in de tabel apart benoemd.

Tabel 2. Permeatiecoëfficiënten zoals gevonden met de literatuurstudie. De volledige lijst is gegeven in bijlage IV.

Component	PVC	PE	Eenheid
Zuurstof	1,93-10,0 (en één bron 774)	38,9-77,7	[(ml·mm)/(m ² ·dag·bar)]
Stikstof	0,84 (één bron)	15,3-23,3	[(ml·mm)/(m ² ·dag·bar)]
Koolstofdioxide	7,74-38,7 (en één bron 1161)	134,2-272	[(ml·mm)/(m ² ·dag·bar)]
Water	1,20-36,8 (en één bron 4900)	0,10-7,30	[(ml·mm)/(m ² ·dag)]

Er zitten echter wel een aantal beperkingen aan de permeatiecoëfficiënten zoals gevonden met de literatuurstudie:

- Zo wordt in de literatuur het permeatiegedrag van vooral nieuw geproduceerde en tevens ongebruikte materialen beschreven. Terwijl in het distributienet ook oudere materialen aanwezig zijn.
- Het exacte type materiaal is vaak onvoldoende gespecificeerd. Zo worden materialen aangeduid met 'PVC'. Maar wordt niet vermeld of hier een slagvastverbeteraar van het type CPE of A is toegevoegd. Ook voor PE wordt geen onderscheid gemaakt in verschillende generaties (zie kader hieronder). Daarom zijn de resultaten in tabel 2 gebundeld onder PVC en PE.

- De permeatiecoëfficiënt loopt sterk uiteen. Zo is voor de permeatie van zuurstof door PVC als laagste waarde 1,93 [(ml·mm)/(m²·dag·bar)] waargenomen en als hoogste waarde 774 [(ml·mm)/(m²·dag·bar)]. Dit is een factor 400 verschil.
- Een aantal van de materialen bestudeerd in de literatuur zijn bedoeld voor het verpakken van levensmiddelen en/of medicijnen ([4], [5] en [6]). Ondanks dat hiervoor ook PE en PVC worden toegepast is het niet gegeven dat de materialen ook gelijk zijn aan het PE en PVC zoals toegepast voor leidingsystemen. Zo kan bijvoorbeeld de dichtheid of de samenstelling verschillen, omdat andere toevoegstoffen zijn gebruikt, en kan het permeatiegedrag daardoor verschillen.

Kortom, er is ruimte voor verbetering rondom de vertaling van de literatuur naar de praktijksituatie, in het bijzonder voor de oudere leidingmaterialen. Daarom zijn voor dit onderzoek permeatiemetingen aan (oude) gasbuizen uitgevoerd.

De benaming voor de polyethen materialen verschilt. In de literatuur wordt het materiaal gecategoriseerd op basis van de dichtheid van het PE. Dus LDPE is lage dichtheid PE (hiervan bestaat ook de variant LLDPE), MDPE is gemiddelde dichtheid PE, en HDPE is hoge dichtheid PE. De materialen uit het gasdistributienet worden gecategoriseerd op basis van de spanning die de materialen kan verdragen of de generatie van het materiaal. Ter verduidelijking is het verband tussen de literatuuraanduiding en de gasnetaanduiding hieronder weergegeven.

- PE 50 (ook wel PE 63 genoemd), 1^e generatie PE, bestaat uit HDPE.
- PE 80, 2^e generatie PE, bestaat uit zowel MDPE als HDPE.
- PE 100 en PE 100-RC, 3^e generatie PE, bestaat uit HDPE.

Let wel, dit verband is niet exact, want de termen kunnen nog wel door elkaar worden gebruikt en er zit wat overlap in afhankelijk van de exacte definities.

2.3.2 Permeatiesnelheid voor leidingsystemen

De snelheid waarmee een gasvormig medium door een buiswand in evenwicht permeëert wordt berekend aan de hand van vergelijking 5 [7]:

$$Q = \frac{P_c \cdot A \cdot \Delta P}{e}$$

Vergelijking 5

Hierbij is:

- Q de permeatiesnelheid in ml/dag;
- P_c de permeatiecoëfficiënt in (ml·mm)/(m²·dag·bar(a));
- A het oppervlakte in m²;
- ΔP het drukverschil van het permeaat aan weerszijde van de buiswand in bar(a) (absolute druk), dit wordt ook wel het partieel drukverschil genoemd;
- e is de wanddikte in mm.

In de praktijk is het systeem voor enkele decennia in gebruik. Hierdoor krijgt het systeem voldoende tijd om met de omgeving een evenwicht te bereiken.

Vergelijking 5 kan voor een buis worden herschreven tot vergelijking 6. De afleiding staat gegeven in bijlage V:

$$Q = \frac{P_C \cdot (\pi \cdot (SDR - 1) \cdot L \cdot \Delta P)}{1000}$$

Vergelijking 6

Hierbij is:

- *SDR* de standaard dimensie ratio van de buis, ofwel de verhouding tussen de diameter en de wanddikte van de buis;
- *L* de lengte van de buis in m.

De concentratie van de componenten aanwezig in de atmosfeer bedraagt:

- 78,08% stikstof (N₂)
- 20,95% zuurstof (O₂)
- 0,93% argon (Ar)
- 0,038% koolstofdioxide (CO₂)
- 0,002% sporengassen

Het drukverschil van het permeaat aan weerszijde van de buiswand verschilt dus per component. Binnen in de gasbuis, gevuld met waterstof, zijn deze componenten niet aanwezig, zodat de absolute druk gelijk is aan 0 bar(a). In de omgeving heerst atmosferische druk (ongeveer 1 bar(a)). Hierdoor is voor stikstof het drukverschil (ΔP) ongeveer 0,78 bar en voor zuurstof is dit ongeveer 0,21 bar. Het drukverschil van koolstofdioxide is vele malen kleiner dan het drukverschil van stikstof en zuurstof. De netto bijdrage van het koolstofdioxide aan de vervuiling van het gasnet zal dus beperkt zijn. Daarom is in overleg met de Expert- and Assessment Group en begeleidingsgroep voor deelvraag 135 WP1C besloten om de invloed van koolstofdioxide niet verder mee te nemen in dit onderzoek. Om dezelfde reden worden sporengassen niet verder meegenomen in dit onderzoek. Argon wordt niet als vervuiling gezien, waardoor alleen de permeatie van stikstof en zuurstof verder wordt beschouwd.

In opdracht van de netbeheerders Coteq Netbeheer, Enduris, Enexis, Liander, RENDO Netwerken, Stedin en Westland Infra heeft Kiwa Technology in 2020 en 2021 twee rapporten opgeleverd waarin de permeatie van water door een PE100 leiding is onderzocht ([8], [9]). Uit dit onderzoek volgt dat geen verband is gevonden tussen de invloed van de waterdruk en de permeatiesnelheid van het water door de HDPE buiswand. Hierbij zijn waterdrukken tot 10 bar(o) onderzocht. Wel is de sterke invloed van temperatuur aangetoond waarbij hogere temperaturen resulteerde in hogere permeatiesnelheden. De invloed van temperatuur staat beschreven in §2.3.4.

Omdat de waterdruk geen invloed heeft op de permeatiesnelheid wordt deze component niet meegenomen in de berekening. De snelheid waarmee het water door een buiswand permeëert wordt berekend aan de hand van vergelijking 7 en vergelijking 8:

$$Q = \frac{P_C \cdot A}{e}$$

Vergelijking 7

$$Q = \frac{P_C \cdot (\pi \cdot (SDR - 1) \cdot L)}{1000}$$

Vergelijking 8

Om dezelfde reden is ook de eenheid van de permeatiecoëfficiënt voor water verschillend van de eenheid van de gassen. Hier ontbreekt namelijk een druk afhankelijke component (bar).

Wanneer de permeatiecoëfficiënt (P_C) van een materiaal bij een bepaalde omstandigheid bekend is, kan de permeatiesnelheid aan de hand van vergelijking 6 en vergelijking 8 voor verschillende leidingsystemen worden berekend. Enkele scenario's zijn als voorbeeld doorberekend in §5.7.

2.3.3 Vertragingstijd

Bij aanvang van het permeatie-experiment zal de afname of toename van de vervuiling niet meteen worden waargenomen. Dit komt omdat de vervuiling eerst door het materiaal moet diffunderen. De tijd die nodig is om door de buiswand te gaan wordt "*time-lag*" (vrij vertaald "vertragingstijd") genoemd. In de praktijk heeft dit weinig invloed voor het systeem. De gasleidingen worden voor enkele decennia gebruikt en dit is vele malen meer dan de verwachte vertragingstijd. Hierdoor zal over het grootste deel van de gebruiksduur een evenwicht optreden en zal de buiswand verzadigd zijn met de componenten. Voor de experimenten is het echter wel belangrijk rekening te houden met de vertragingstijd. Dit kan de testtijd namelijk aanzienlijk beïnvloeden. Op basis van de diffusiecoëfficiënt wordt de vertragingstijd (t_{lag}) bepaald met vergelijking 9 [10]:

$$t_{lag} = \frac{e^2}{6 \cdot D_C} \cdot \frac{1}{10^2 \cdot 60 \cdot 60}$$

Vergelijking 9

Met:

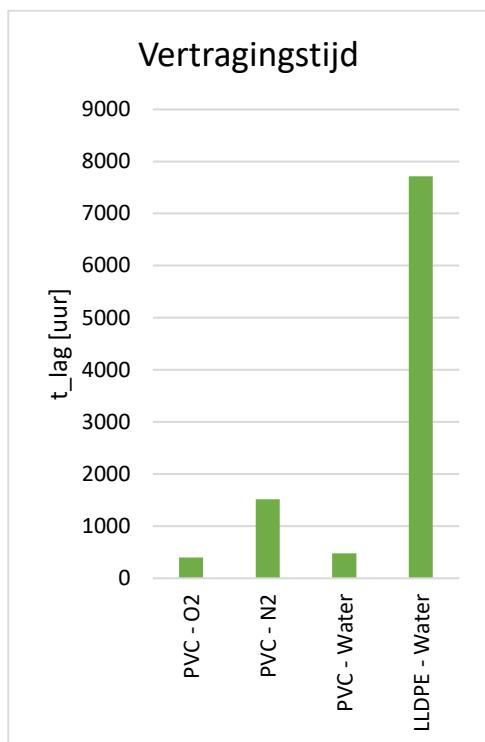
- e is de dikte van het proefmonster (= wanddikte van de buis) in mm;
- D_C is de diffusiecoëfficiënt in cm^2/s ;
- t_{lag} is de vertragingstijd in uur.

Als vuistregel wordt aangenomen dat het permeatie-experiment drie keer de vertragingstijd moet duren. Dit is de tijd die nodig is om in het evenwicht te komen.

De vertragingstijd is enkel afhankelijk van de diffusiecoëfficiënt en de dikte van het materiaal. Het experiment kan niet worden versneld door de gasdruk van het testgas te verhogen. Wel kan het proces worden versneld door de temperatuur te verhogen, waardoor de diffusiecoëfficiënt toeneemt.

Vier uit de literatuurstudie verkregen diffusiecoëfficiënten zijn gegeven in bijlage IV en figuur 1. Deze zijn gebruikt om de vertragingstijd te bepalen voor twee verschillende systemen:

- Voor PE een SDR 11 DN 110 buis ($e = 10$ mm);
- Voor PVC een SDR 41 DN 110 buis ($e = 2,7$ mm).



Figuur 1. De berekende doorlooptijd voor het beoogde experiment op basis van diffusiecoëfficiënten verkregen uit de literatuur, zie bijlage IV.

De doorlooptijd van PVC is voldoende laag om de experimenten binnen de doorlooptijd van het HyDelta-programma af te kunnen ronden. De doorlooptijd van de experimenten van PE met water is te hoog. Deze inschatting is echter gebaseerd op één bron en betreft een ander type PE (LLDPE ipv HDPE zoals voor gasbuizen wordt gebruikt). Daarom zijn toch de waterpermeatiemetingen voor de PE-buizen ingezet.

2.3.4 Temperatuur

De permeatiesnelheid van de verschillende componenten door het leidingmateriaal is sterk afhankelijk van de bewegelijkheid van de moleculen. Zowel de beweging van de polymeerketens als de beweging van het permeaat. De beweging van moleculen is weer sterk afhankelijk van de temperatuur. Een hoge temperatuur betekent veel energie en dus een grote beweging van de moleculen. Hierdoor is de permeatiesnelheid ook hoger bij hogere temperaturen. Hierbij nemen zowel de diffusiesnelheid van bijvoorbeeld water [11], als de permeatiesnelheid van water door verschillende materialen [8], [9], [11] toe bij een verhoging van de temperatuur. Hetzelfde zal het geval zijn voor de permeatiesnelheid van de atmosferische gassen.

In de praktijk nemen de leidingen vooral de temperatuur van de bodem aan. In Nederland is de bodemtemperatuur op 100 cm diepte tussen de 5°C en 18°C, en is gemiddeld ongeveer 11°C [12]. De experimenten zijn bij kamertemperatuur uitgevoerd, wat daarom als worst-case situatie mag worden gezien.

2.3.5 Solubiliteit

Gedurende het permeatieproces lost iets van het permeaat op in het materiaal. Wanneer het permeaat is opgelost, is het in staat om door het materiaal te diffunderen (lees: bewegen) wat uiteindelijk resulteert in de permeatie van de component. De mate waarin het permeaat in het materiaal kan oplossen wordt aangeduid met de solubiliteitscoëfficiënt. Uit de literatuur volgt dat de permeatiesnelheid van water afhankelijk is van de tijd. Dit komt door een interactie van het materiaal met het water gedurende het permeatieproces. De permeatiesnelheid van water door een droog materiaal is anders dan de permeatiesnelheid van water door een nat materiaal. Uit [4] volgt dat de permeatiesnelheid van water door nat PVC hoger is dan door droog PVC. Andersom laat [5] zien dat de permeatiesnelheid van water door LDPE lager is voor nat PE dan voor droog PE. Dit is ook waargenomen voor een PE100 gasbuis, zoals beschreven in [8] en [9]. [13] beschrijft dat de verandering in permeatiesnelheid wordt veroorzaakt door clustervorming van het water binnen de polymeerstructuur. Het verschil tussen PE en PVC is dat PE vooral een apolair materiaal is en daarmee weinig affiniteit heeft met het polaire water. Hierdoor hebben de waterclusters een hoge affiniteit met elkaar en zal een watermolecuul zich moeilijker van het cluster afsplitsen en verder door het materiaal diffunderen. PVC is een polair materiaal. Dit heeft een hogere affiniteit met water waardoor de clustervorming het permeatieproces minder zal vertragen.

In de praktijk is het systeem voor enkele decennia in gebruik. Hierdoor krijgt het systeem voldoende tijd om met de omgeving een evenwicht te bereiken. De verwachting is dan ook dat de permeatiesnelheid door een nat systeem het meest relevant is voor de praktijksituatie. Belangrijk is dat de experimenten voldoende lang worden ingezet om uiteindelijk de permeatie door het nat materiaal te kunnen bepalen. Hierbij is de aanname gedaan dat de omgeving stabiel blijft ten opzichte van de buis. Voor een leiding, die bijvoorbeeld in een bodem met sterk fluctuerend grondwaterniveau ligt, kan de inschatting dus verschillen van de praktijksituatie.

3 Methode

3.1 THT

Voordat de beproevingen zijn gestart, is er een literatuurstudie uitgevoerd en is er met Stedin overleg geweest. Stedin voert namelijk op de testlocatie te Rozenburg ook experimenten uit die relatie met de opname van THT hebben. Stedin meet aan grotere systemen onder praktijkomstandigheden. Kiwa meet aan kleinere systemen (lengtes tot circa 1 meter) onder laboratoriumomstandigheden. De metingen van Kiwa resulteren in rekenparameters waarmee andere systemen ook beoordeeld kunnen worden.

3.1.1 Materialen

Om desorptie van THT uit leidingmaterialen te onderzoeken zijn de volgende leidingmaterialen bij de gasnetbeheerders opgevraagd.

- Slagvast PVC
- Hard PVC
- PE 80
- PE 100
- Staal

De leidingdelen moesten minimaal 10 jaar oud zijn en een maximale diameter hebben van DN 250. Het is aan de gasnetbeheerders gevraagd om buizen zo snel mogelijk af te doppen en naar Kiwa te sturen. Op dit proces is geen toezicht geweest. De aangeleverde buizen zijn na ontvangst te Kiwa zo snel mogelijk en langdurig met THT-houdend aardgas gespoeld (van GOS N084 Kiwa Gastec) om de balans van de THT en andere aardgascomponenten in het buismateriaal zo min mogelijk te verstoren. Dit is gedaan totdat er voldoende monsters zijn ontvangen. Alle buismaterialen zijn voor het onderzoek voldoende gespoeld met THT-houdend aardgas.

Voor een weergave van de testopstelling zie figuur 2 en figuur 3.

In tabel 3 is een overzicht van de ontvangen buizen die zijn ingezet voor dit onderzoek. Het materiaal PE100 bleek niet leverbaar, daarvoor in de plaats is PE50 onderzocht. Bij 5 van de 12 monsters zijn mantelbuizen toegepast; deze zijn vóór het spoelen met aardgas aangebracht. Daar waar een mantelbuis is toegepast, kan onderscheid gemaakt worden in THT (en aromaten en alkanen) dat aan de binnenkant van de buiswand kleeft en de aardgascomponenten die in het buismateriaal zijn opgenomen. De aardgascomponenten zullen namelijk uit de buismaterialen 'dampen'. Voor permeabele materialen gebeurt dit zowel aan de binnenkant als aan de buitenkant. De vastgekleefde aardgascomponenten zitten alleen aan de binnenkant van de buis. De concentratie die in de mantelbuis wordt gemeten is dus alleen het THT dat in het buismateriaal is opgenomen. Voor staal is dit niet van toepassing, omdat bij dit materiaal de aardgascomponenten alleen aan de buiswand kan kleven en niet of nauwelijks wordt opgenomen.

Tabel 3. Gebruikte testmaterialen

Materiaal	Diameter (DN) [mm]	Aanlegjaar	Mantelbuis	Kiwa-nummer
Slagvast PVC	110	2003	ja	PVC 2021-091
Slagvast PVC	110	2000	nee	PVC 2021-092
Slagvast PVC	160	1979	nee	PVC 2021-114
Slagvast PVC	32	1984	ja	PVC 2021-120
Hard PVC	160	1971	nee	PVC 2021-122
Hard PVC	110	1968	ja	PVC 2021-123
PE 50 ⁶	50	Onbekend	ja	PE 2021-417
PE 80	32	1987	ja	PE 2021-416
PE 80	50	1973	nee	PE 2021-418
Staal	150	1973	nvt	OV 2021-124
Staal	60	1987	nvt	OV 2021-121
Staal	100	1993	nvt	OV 2021-122

3.1.2 Bemonstering en gasanalyse

Voorafgaande aan de 1^e bemonstering zijn de buizen met circa 10 maal het inwendig volume met H₂ (5.0 – 99.999% zuiver waterstofgas) gespoeld om zoveel mogelijk van het aanwezige aardgas uit de leidingdelen te verwijderen. Na deze eerste spoeling is minimaal één dag gewacht voor de eerste bemonstering.

Direct na de eerste en iedere volgende bemonstering zijn de buizen met minimaal 5 maal het inwendig volume met H₂ gespoeld, waarna gastoevoer naar de buisdelen en mantelbuizen zijn ingesloten (dus stilstaand gas). Dit om te voorkomen dat de verzadigingsconcentratie bereikt wordt en het desorptieproces tot stilstand komt.

Om verdunning van het gasmonster met het spoelgas te minimaliseren zijn de buizen met een diameter van 32 mm bemonsterd met een 3 liter TedlarBag, de overige buizen en de mantelbuizen zijn bemonsterd met een 5 liter TedlarBag. De inhoud van de buisdelen en mantelbuizen zijn met een lichte overdruk waterstof in de TedlarBag-monsterzakken gedrukt. Dezelfde werkwijze en TedlarBag-volume is per buis voor iedere volgende bemonstering aangehouden.

Van de binnenbuizen zijn gasmonsters genomen na 1 dag, 4, 8, 14, 21, 28 en 50 dagen. De gasmonsters zijn geanalyseerd op THT, aromaten C6-C11 en alkanen C5-C15.

De mantelbuizen zijn gespoeld en gevuld met stikstof (5.0 - 99.999% zuiver). Deze zijn bemonsterd op dag 14, 21, 28 en 50.

De verkregen gasmonsters zijn geanalyseerd met een GC-analyse methode voor hogere (aardgas-) koolwaterstoffen; met een FID-detector op THT, alkanen en aromaten.

⁶ Hoewel in het verleden de termen PE50 en PE63 werden gebruikt voor vergelijkbare materialen, wordt in dit rapport alleen PE50 gebruikt.

Hieronder zijn de linker- en rechterzijde van de buisdelen met eindkappen en vijf buizen met mantelbuizen te zien.



Figuur 2. Vulzijde



Figuur 3. Bemonsteringszijde

Zowel de gasbuizen als de mantelbuizen zijn aan twee zijden afgesloten met een kogelkraan, en zijn na spoelen onder circa 100 mbar overdruk afgesloten. De gasmeter, die te zien is in figuur 2, is gebruikt om het spoelvolume af te lezen. De temperatuur tijdens de meetperiode was $21^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$.

3.2 Atmosferische gassen

3.2.1 Materialen

De kunststof buisstukken zijn deels aangeleverd door de deelnemers van de Expert- and Assessment Group en deels afkomstig uit de materialenbank van het Kenniscentrum Gasnetbeheer. Ieder buisstuk heeft een unieke intern referentienummer van Kiwa gekregen, zie tabel 4. De buizen vervaardigd uit PE 50, PVC-CPE en hard PVC gebruikt geweest in het gasdistributienet. De PVC-A, PE 100 en PE 100-RC buizen zijn nieuw.

Tabel 4. Buizen gebruikt voor de permeatiemetingen aan atmosferische gassen.

Type buis	Diameter (DN) [mm]	Wanddikte (e) [mm]	Lengte (L) [m]	Aanlegjaar	Kiwa-nummer
PE 50	110	11,1	0,99	Onbekend	PE 2019-229
PE 100-RC	110	10,6	1,69	(nieuw)	PE 2021-349
PE 100	110	11,1	1,40	(nieuw)	PE 2021-350#03
PE 100	110	11,6	1,24	(nieuw)	PE 2021-350#04
PVC-A	110	2,9	0,92	(nieuw)	PVC 2021-019
PVC-CPE	110	2,7	1,02	1991	PVC 2019-003
Hard PVC	110	3,2	1,43	1970	PVC 2016-066
Hard PVC	110	3,2	0,72	1970	PVC 2018-005

3.2.2 Opstelling

De PE buisstukken zijn aan weerszijde afgesloten met een elektrolas eindkap (type: KapSet E+ PE 100). Iedere eindkap is over een lengte van 0,165 m over de buis aangebracht. De PVC buisstukken zijn aan weerszijde afgesloten met een metalen eindkap (type: Multijoint 3207+ met NBR afdichtring). Iedere eindkap is over een lengte van 0,105 m over de buis aangebracht. Op beide type eindkappen zijn verbindingen aangebracht zodat de inhoud van de buis doorspoelbaar is met een gas en zodat gasmonsters genomen kunnen worden. De opstelling is weergegeven in figuur 4. De invloed die de eindkappen op de meetresultaten (kunnen) hebben is beoordeeld en beschreven in §5.2.



Figuur 4. Vier PE-buizen waarin 500 mbar(o) waterstofgas is aangebracht.

3.2.3 Permeatiemetingen

De buizen zijn gevuld met waterstofgas (5.0 H₂, 99,999% zuiver) met een overdruk van 500 mbar. Gedurende het experiment nam de druk iets af als gevolg van permeatie van het waterstof naar de omgeving. Er is voor gezorgd dat de waterstofdruk altijd op overdruk is gebleven door, waar nodig, tussentijds de buizen met zuiver waterstofgas bij te vullen. De resultaten zijn gecorrigeerd voor het verloop in druk door telkens het werkelijk partieel drukverschil te gebruiken in de berekening. Daarnaast is gecorrigeerd voor het tussendoor bijvullen van zuiver waterstofgas door de afname van het zuurstof- en stikstofgehalte als gevolg van het bijvullen te bepalen, en de afname bij de opvolgende metingen op te tellen. Tevens is erop toegezien dat het zuurstofgehalte en stikstofgehalte in de buizen voldoende laag blijft zodat het partieel drukverschil voldoende hoog blijft. Dit voorkomt dat de permeatiesnelheid afneemt omdat langzaam een evenwicht met de omgeving wordt bereikt.

Over een periode van 96 dagen zijn op tien verschillende momenten het gehalte van de componenten zuurstof en stikstof in het waterstofgas bepaald met behulp van gaschromatografie. Hierbij wordt met een gasspuit een monster van 5 ml uit het systeem genomen en in de gaschromatograaf gebracht en geanalyseerd. De gaschromatograaf is in staat de componenten zuurstof en stikstof voldoende te onderscheiden en te detecteren. Daarom is het gehalte van de componenten zuurstof en stikstof per meting met één gasanalyse bepaald. Het verlies van waterstof als gevolg van de monsternamming heeft een verwaarloosbare invloed op de meting. Het inwendige volume van het systeem betrof minimaal 6,0 liter. Een monsternamming van 5,0 ml bedraagt dus ~0,1% van het totaal inwendig volume van de buis.

De componenten zuurstof en stikstof zijn in de atmosfeer aanwezig. Tijdens de monsternamming en het aanbrennen van het gasmonster op de gaschromatograaf wordt een meeton nauwkeurigheid verkregen als gevolg van vervuiling van het gasmonster door de atmosfeer. Deze meeton nauwkeurigheid is inzichtelijk gemaakt door dezelfde meetprocedure te hanteren voor een 99,999% zuiver waterstofgas als referentie. Hierbij zijn de componenten zuurstof en stikstof

waargenomen in een gehalte van respectievelijk 0,02% en 0,04%. Dit is de maat voor de meetnauwkeurigheid. Hier zijn de resultaten voor gecorrigeerd.

Voorafgaande iedere serie gasmetingen zijn minimaal drie referentiemetingen uitgevoerd met een of meerdere referentiegassen. Vervolgens zijn de gasmonsters van de buizen geanalyseerd en tot slot is nog minimaal één referentiemeting geanalyseerd. De drie gehanteerde referentiegassen hadden een zuurstofgehalte van 0,027%, 0,246% en 2,30% en een stikstofgehalte van 0,093%, 0,911%, en 8,54%. De resultaten van de gasanalyses van de buizen zijn met de referentiemetingen gecorrigeerd.

3.3 Water

3.3.1 Materialen

Een vergelijkbare serie buizen als beschreven in §3.2.1 is voor dit onderzoek gebruikt, zie tabel 5. Ook in dit geval is een PVC-A buis en zijn de PE 100 en PE 100-RC buizen nieuw en zijn de overige buizen gebruikt geweest in het gasdistributienet.

Tabel 5. Buizen gebruikt voor de permeatiemetingen met water.

Type buis	Diameter (DN) [mm]	Wanddikte (e) [mm]	Lengte (L) [m]	Aanlegjaar	Kiwa-nummer
PE 50	110	2,9	1,14	1992	PE 2017-307
PE 50	110	6,4	1,36	1970	PE 2018-184
PE 100-RC	110	7,1	1,31	(nieuw)	PE 2021-338
PE 100	110	11,1	1,40	(nieuw)	PE 2021-350#01
PE 100	110	11,1	0,99	(nieuw)	PE 2021-350#02
PVC-A	110	3,2	1,03	(nieuw)	PVC 2020-001
PVC-A	110	2,7	1,04	1991	PVC 2018-070
PVC-CPE	110	2,9	0,87	Onbekend	PVC 2019-149
PVC-CPE	110	3,2	1,15	1990	PVC 2017-108
Hard PVC	110	3,7	0,87	1972	PVC 2018-086
Hard PVC	110	3,0	1,16	1964	PVC 2020-013

3.3.2 Opstelling

De PE buisstukken zijn aan weerszijde afgesloten met een elektrolas eindkap (type: KapSet E+ PE100). Iedere eindkap is over een lengte van 0,165 m over de buis aangebracht. De PVC buisstukken zijn aan weerszijde afgesloten met een gelijmde eindkap (type: Kap PVC-U PN16 d110). Iedere eindkap is over een lengte van 0,075 m over de buis aangebracht. Op beide type eindkappen zijn verbindingen aangebracht zodat de inhoud van de buis doorspoelbaar is met een gas of vloeistof. De buizen zijn in een gesloten ruimte geplaatst met een droogmiddel om invloed van de lokale luchtvochtigheid tot een minimum te beperken. Ook in zuiver waterstofgas is geen vocht aanwezig. De opstelling is weergegeven in figuur 5. De invloed die de eindkappen op de meetresultaten hebben, is beoordeeld en beschreven in §5.2.



Figuur 5. Een deel van de PVC- en PE-buizen waarin water is aangebracht.

3.3.3 Permeatiemetingen

De buizen zijn gevuld met water op atmosferische druk en vervolgens afgesloten met een Swagelok plug. Als gevolg van permeatie gaat het water door de buiswand naar buiten, waar het door de droogkorrels wordt afgevangen⁷. Hierdoor neemt de massa over tijd af. Over een periode van 120 dagen zijn op zestien verschillende momenten de massa's van de buizen bepaald.

Om de massabepalingen te valideren is een PVC buis (Kiwa-nummer PVC 2016-116) met gelijmde eindkappen niet gevuld met water en gedurende de meetserie meegewogen. Deze massa zou over tijd constant moeten blijven. Het bleek dat de massa iets afnam. Vermoedelijk omdat iets aan water in de buiswand aanwezig is dat naar de omgeving permeëert vanwege de lage luchtvochtigheid. De validatiemeting is daarmee ongeschikt. Dit is besproken in §5.3.

⁷ Het permeatiegedrag van het water van binnen de buis naar buiten is gelijk aan het permatiegedrag van water van buiten de buis naar binnen toe. Permeatie is namelijk een concentratiegedreven proces en in beide gevallen is het concentratieverschil gelijk.

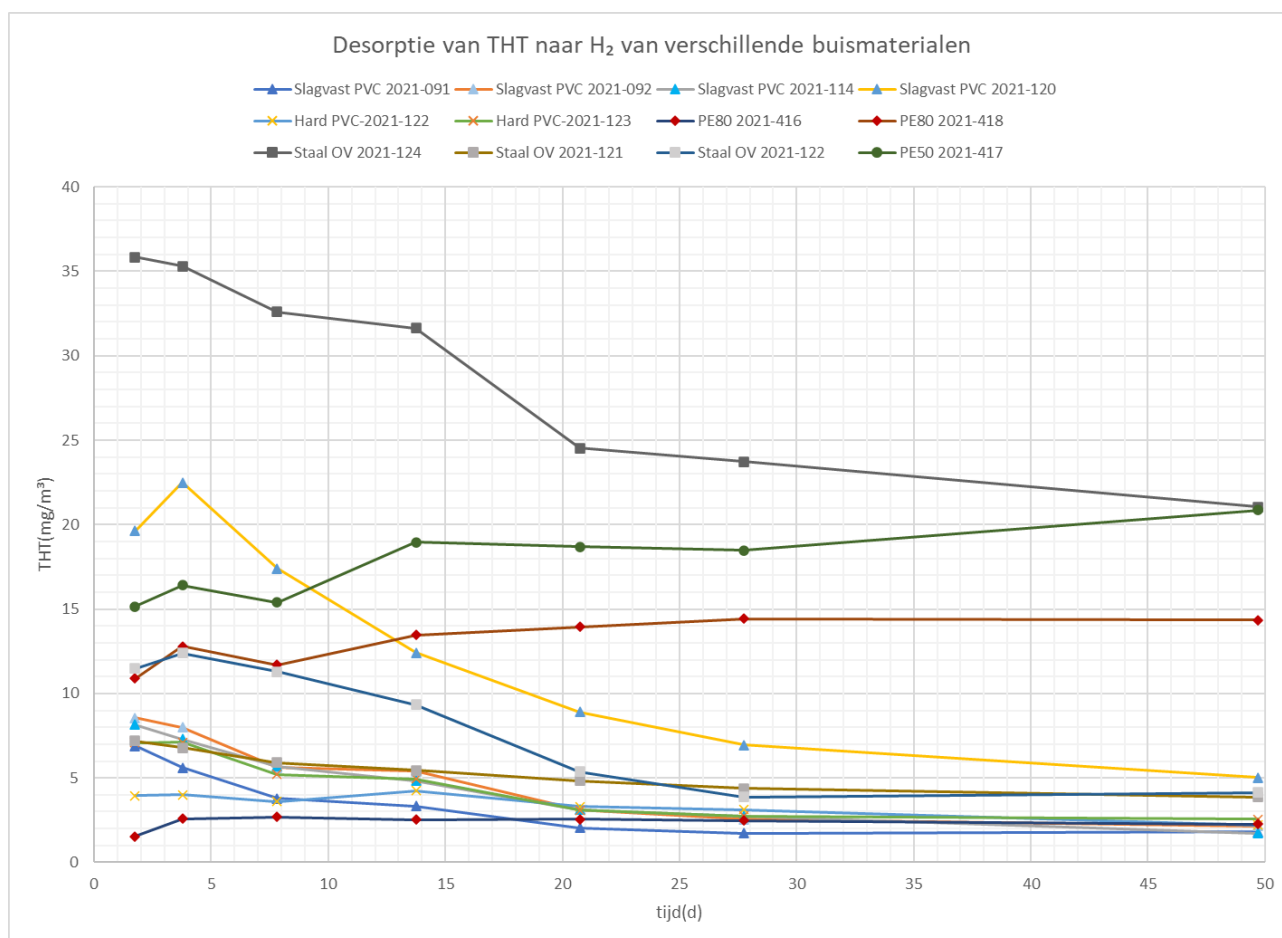
4 Resultaten metingen

4.1 Desorptie THT

De THT, alkanen en aromaten die uit de buiswand desorberen zijn in de volgende paragrafen voor iedere buis grafisch weergegeven voor zowel voor de desorptie naar het waterstof in de buizen (eerste drie paragrafen) als naar het stikstof buiten in de mantelbuizen (de drie paragrafen erna).

4.1.1 Desorptie van THT uit de buiswand naar H₂

De desorptie van THT uit de buiswand voor de verschillende materialen wordt in figuur 6 getoond door de analyseresultaten van iedere bemonstering uit te zetten tegen de tijd. Let op, na iedere monsternamen wordt de inhoud gespoeld, de meetpunten zijn concentraties aan het einde van de meetperiode.



Figuur 6. THT-desorptie in H₂ gespoelde gasbuizen.

Behalve voor PE50 en PE80, wordt het gehalte aan THT in de gasbuis steeds lager. De stalen gasbuis “OV 2021-124” neemt relatief gezien minder snel af dan de overige materialen. Hierbij worden concentraties bereikt die hoger zijn dan de waarde van 18 mg/m³ THT, zoals die nominaal in aardgas voorkomt (aangenomen wordt dat dit de evenwichtsconcentratie bij aardgas betreft). De toepassing van het zuivere waterstof als vrije fase resulteert voor PE en staal dus in een hogere evenwichtsconcentratie voor THT.

Let op: na elke meting wordt de gasbuis gespoeld met zuiver waterstofgas (5.0 H₂, 99,999% zuiver). Vervolgens blijft dit waterstofgas in de gasbuis stil staan tot de volgende meting. Doordat de meetinterval toeneemt, heeft het waterstofgas dus meer tijd om THT uit de buis te absorberen (en

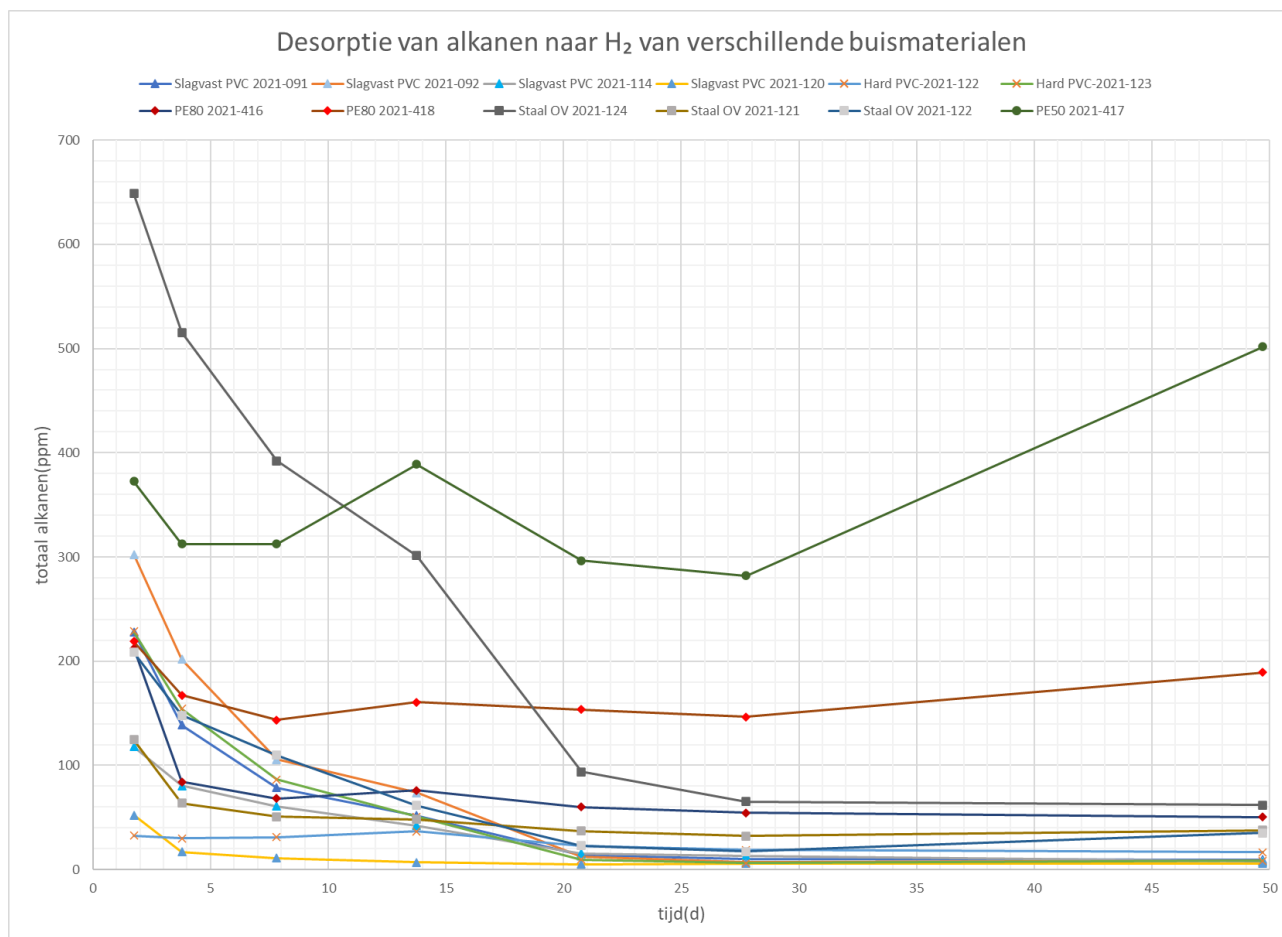
zo de evenwichtsconcentratie te bereiken). Als de concentratie echter gelijk blijft bij de volgende meting, of zelfs daalt, kan worden gezegd dat er effectief steeds minder THT uit de buiswand komt; zie §4.1.7.

Verder is bij de drie stalen leidingen een vettige aanslag (aan de binnenkant van de leiding) waargenomen; deze kan de relatief hoge afgifte van THT mogelijk verklaren.

De resultaten voor desorptie van de THT naar H₂ worden vermeld in tabel 15 in bijlage III.

4.1.2 Desorptie van alkanen uit de buiswand naar H₂

De desorptie van de in aardgas aanwezige alkanen uit de buiswand voor de verschillende materialen wordt in onderstaande figuur 7 getoond. Dit betreft de som van de alkanen C5 (pentaan isomeren) tot en met C15 (pentadecaan isomeren).



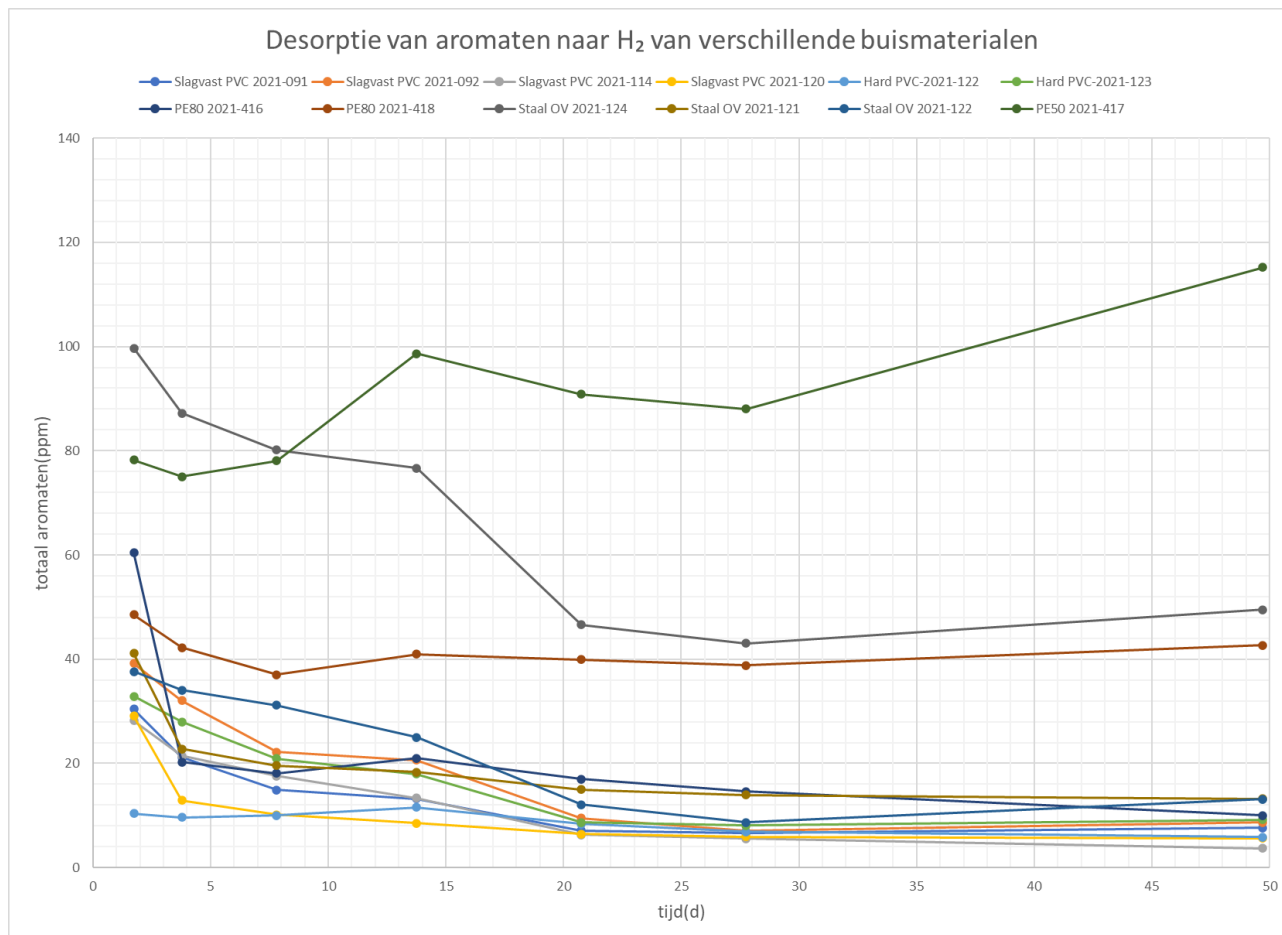
Figuur 7. Alkanen-desorptie in H₂ gespoelde gasbuizen.

De desorptie van de aardgas-alkanen in de gasbuizen laten grotendeels hetzelfde beeld zien als de resultaten voor THT; behalve bij PE50 en PE80 nemen alle gehalten in de loop van de tijd af (in deze twee gevallen is de desorptiesnelheid hoger dan de verversingsfrequentie). Ook “Staal OV 2021-124” laat deze afnemende trend zien voor de desorptie van alkanen uit de buiswand. Mogelijk is er een “competitie-effect” met THT er de oorzaak van dat bij PE50 en PE80 bij de laatste meting (50 dagen) een hogere evenwichtswaarde heeft dan de voorgaande meting (28 dagen).

De resultaten voor desorptie van de alkanen naar H₂ worden vermeld in tabel 16 in bijlage III.

4.1.3 Desorptie van aromaten uit de buiswand naar H₂

De desorptie van de in aardgas aanwezige aromaten uit de buiswand voor de verschillende materialen wordt in onderstaande figuur 8 getoond. Dit betreft de som van de aromaten C6 (benzeen) tot en met C11 (PAKs).



Figuur 8. Aromaten-desorptie in H₂ gespoelde gasbuizen.

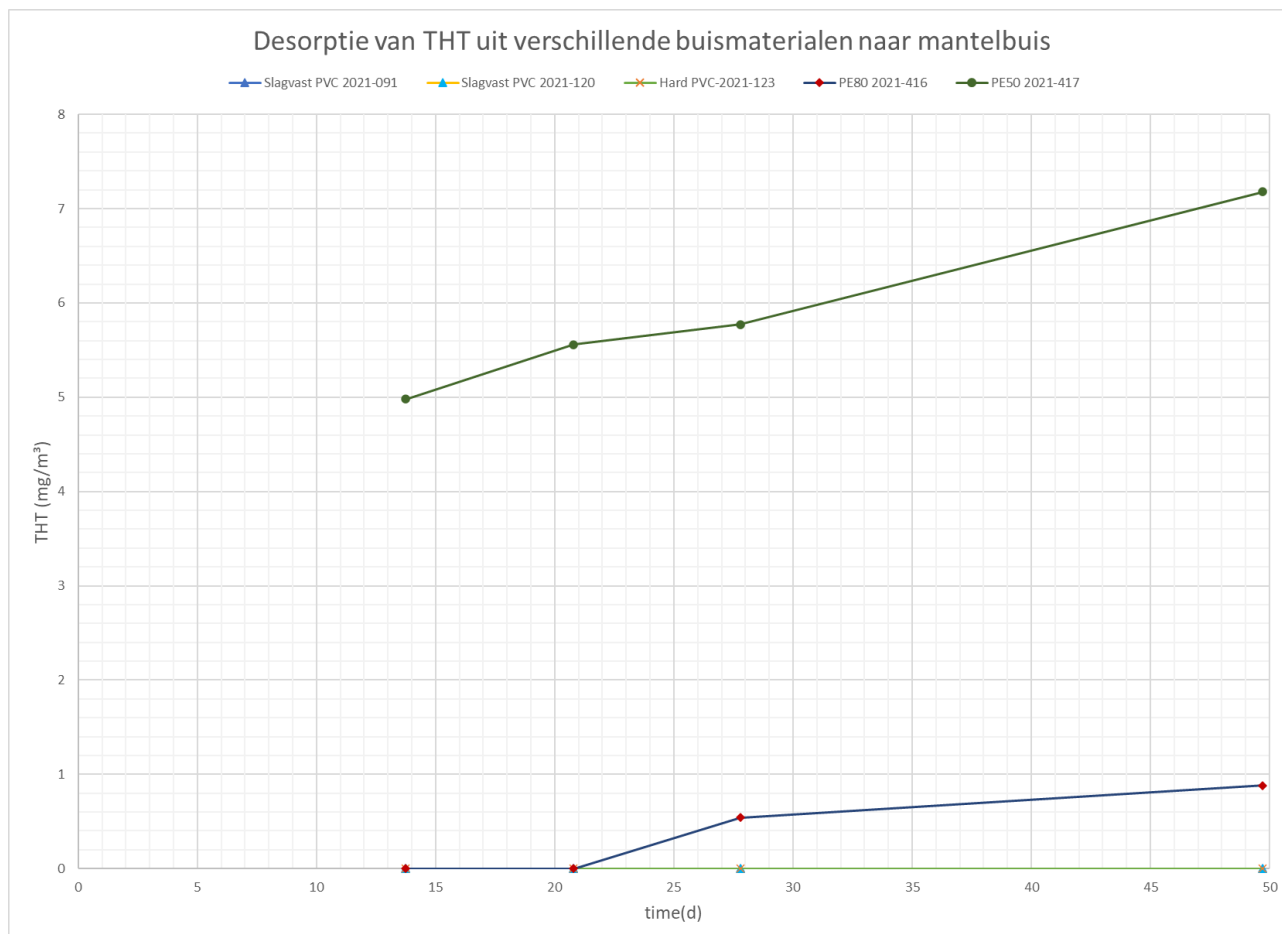
De desorptie van de aardgas-aromaten in de gasbuizen laten grotendeels hetzelfde beeld zien als de resultaten voor THT en de alkanen. Mogelijk is er, net als bij de alkanen, een “competitie-effect” met THT de oorzaak van dat bij PE50 en PE80 bij de laatste meting een hogere evenwichtswaarde heeft dan de voorgaande meting.

De resultaten voor desorptie van de aromaten naar H₂ worden vermeld in

tabel 17 in bijlage III

4.1.4 Desorptie van THT uit de buiswand naar de mantelbuis

De desorptie van THT uit de buiswand naar de mantelbuis voor de verschillende materialen wordt in onderstaande figuur 9 getoond.



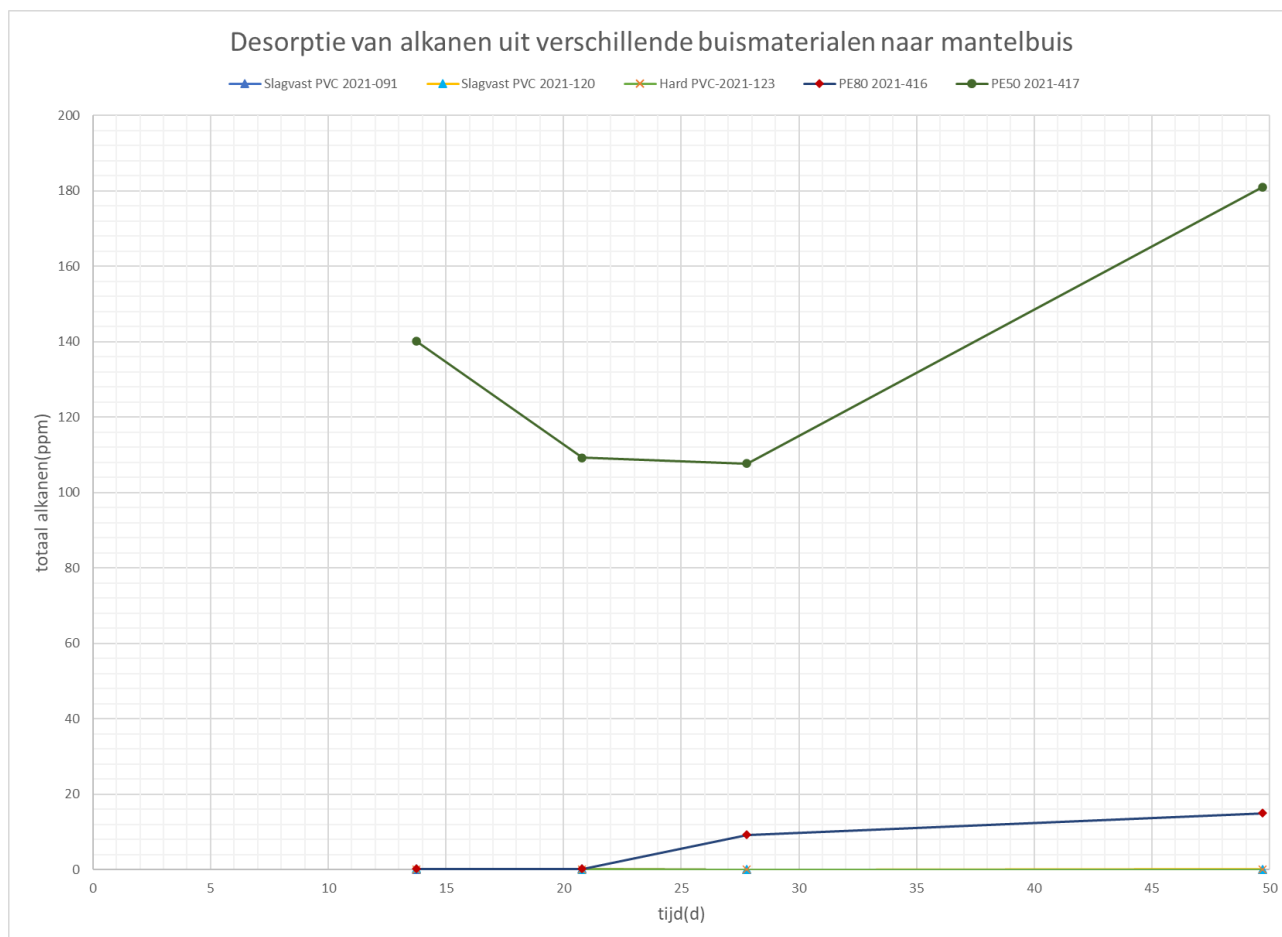
Figuur 9. THT-desorptie naar mantelbuis.

Alleen PE50 en PE80 laten desorptie van THT aan de buitenkant van de buis (uit de buiswand) zien. De PVC-monsters tonen geen desorptie van THT in de meetperiode.

De resultaten voor desorptie van de THT naar de mantelbuis worden vermeld in Tabel 18 in bijlage III.

4.1.5 Desorptie van alkanen uit de buiswand naar de mantelbuis

De desorptie van de in aardgas aanwezige alkanen uit de buiswand naar de mantelbuis voor de verschillende materialen wordt in onderstaande figuur 10 getoond. Dit betreft de som van de alkanen C5 (pentaan isomeren) tot en met C15 (pentadecaan isomeren).



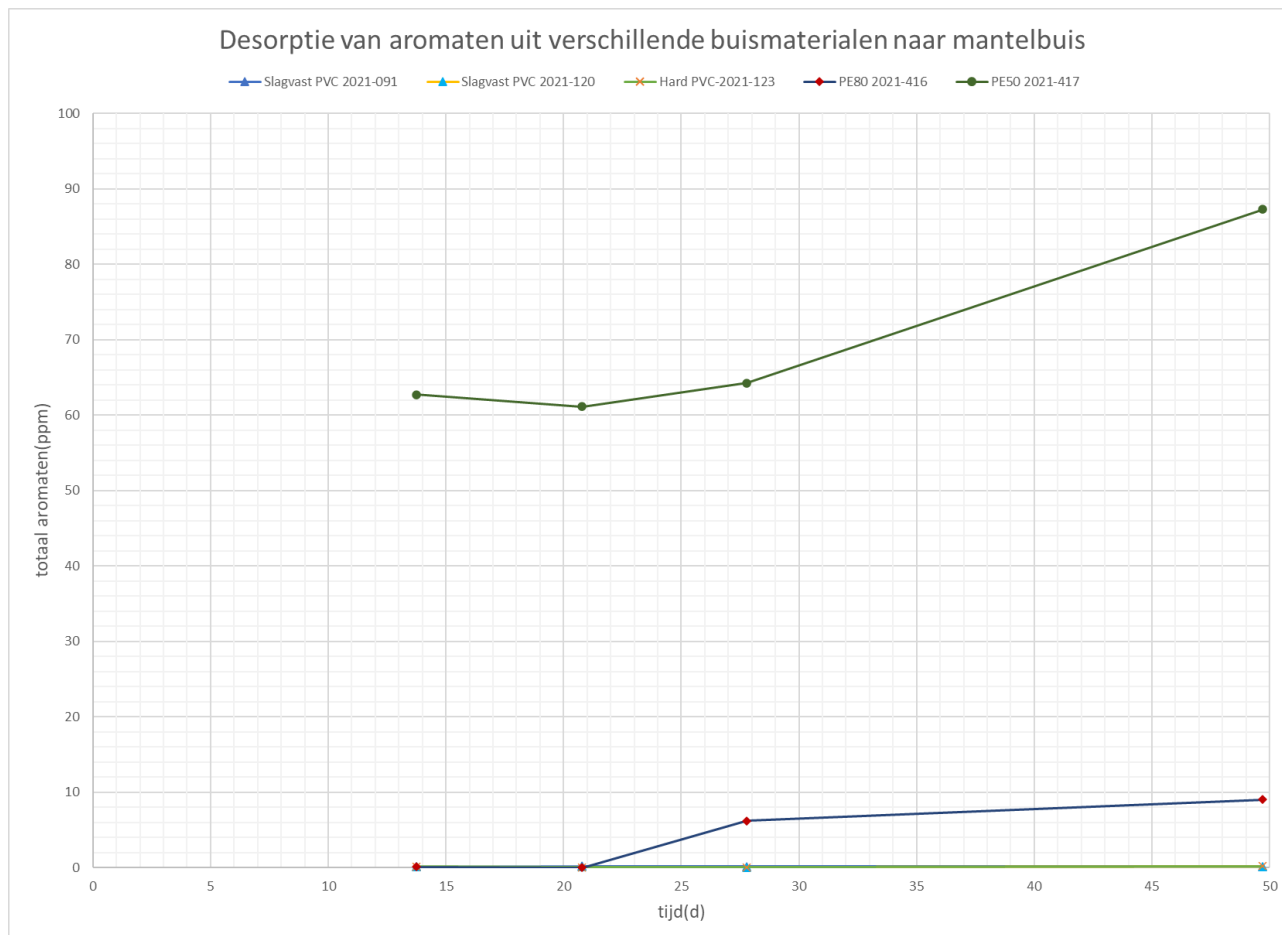
Figuur 10. Alkanen-desorptie naar mantelbuis.

Alleen PE50 en PE80 laten desorptie van alkanen aan de buitenkant van de buis (uit de buiswand) zien. De PVC-monsters tonen geen desorptie van alkanen in de meetperiode.

De resultaten voor desorptie van de alkanen naar de mantelbuis worden vermeld in tabel 19 in bijlage III.

4.1.6 Desorptie van aromaten uit de buiswand naar de mantelbuis

De desorptie van de in aardgas aanwezige aromaten uit de buiswand naar buiten voor de verschillende materialen wordt in onderstaande figuur 11 getoond. Dit betreft de som van de aromaten C6 (benzeen) tot en met C11 (PAKs).



Figuur 11. Aromaten-desorptie naar mantelbuis

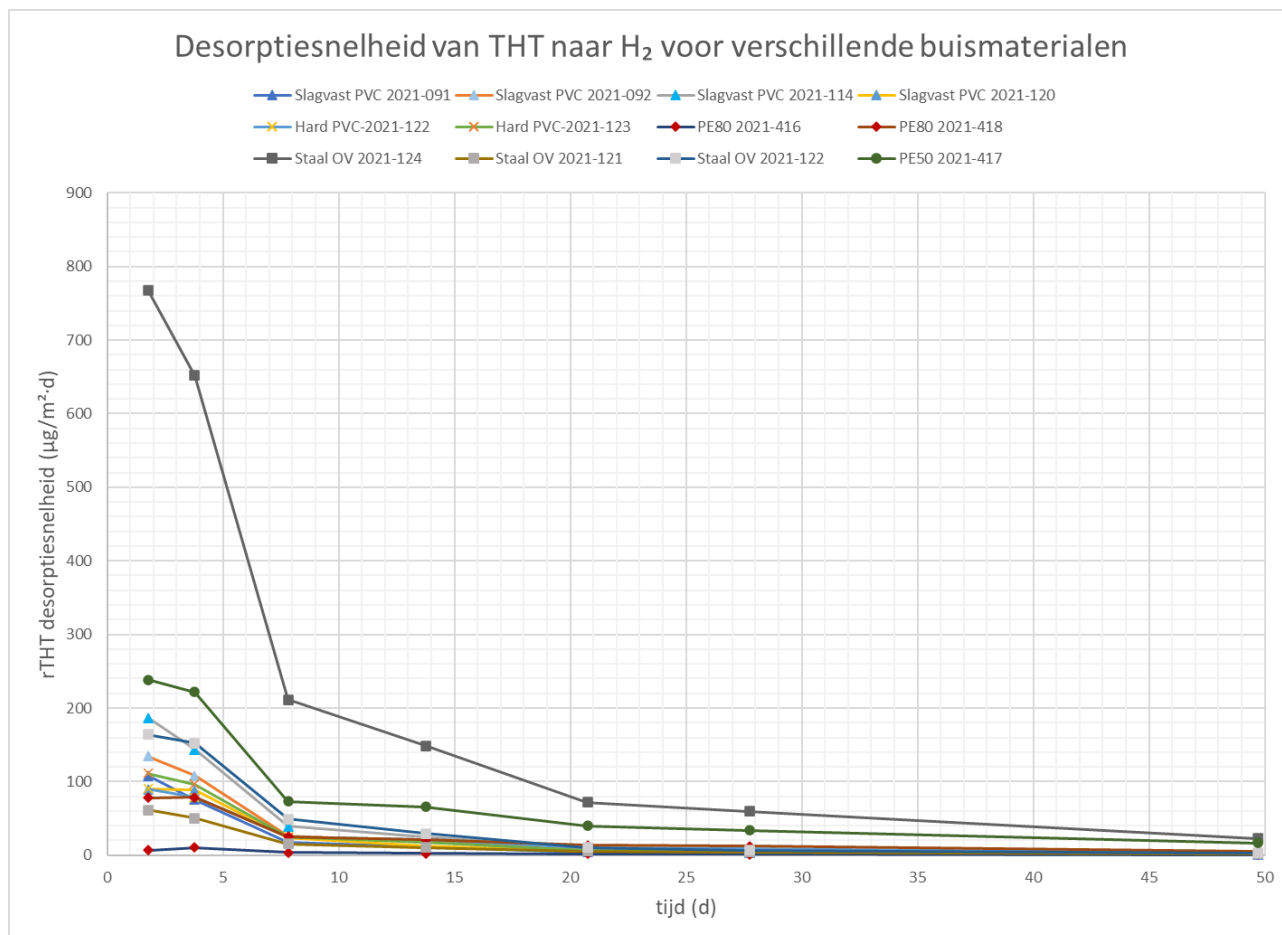
Alleen PE50 en PE80 laten desorptie van aromaten aan de buitenkant van de buis (uit de buiswand) zien. De PVC-monsters tonen geen desorptie van aromaten in de meetperiode.

De resultaten voor desorptie van de aromaten naar de mantelbuis worden vermeld in tabel 20 in bijlage III.

4.1.7 Snelheid van desorptie per oppervlak van THT uit de buiswand naar H₂

De snelheid van desorptie van THT van de buiswand wordt berekend volgens vergelijking 1; hierbij wordt de hoeveelheid THT berekend per oppervlakte van de binnenwand van de buis in de tijd tussen de bemonsteringen cq H₂-spoelingen voor de verschillende materialen. Deze vergelijking is analoog aan van vergelijking 7 (§2.3.2), waarbij de hoeveelheid THT wordt berekend met behulp van het inwendig buisvolume en de gevonden concentratie.

De resultaten voor de desorptiesnelheid van THT worden in onderstaande figuur 12 getoond.

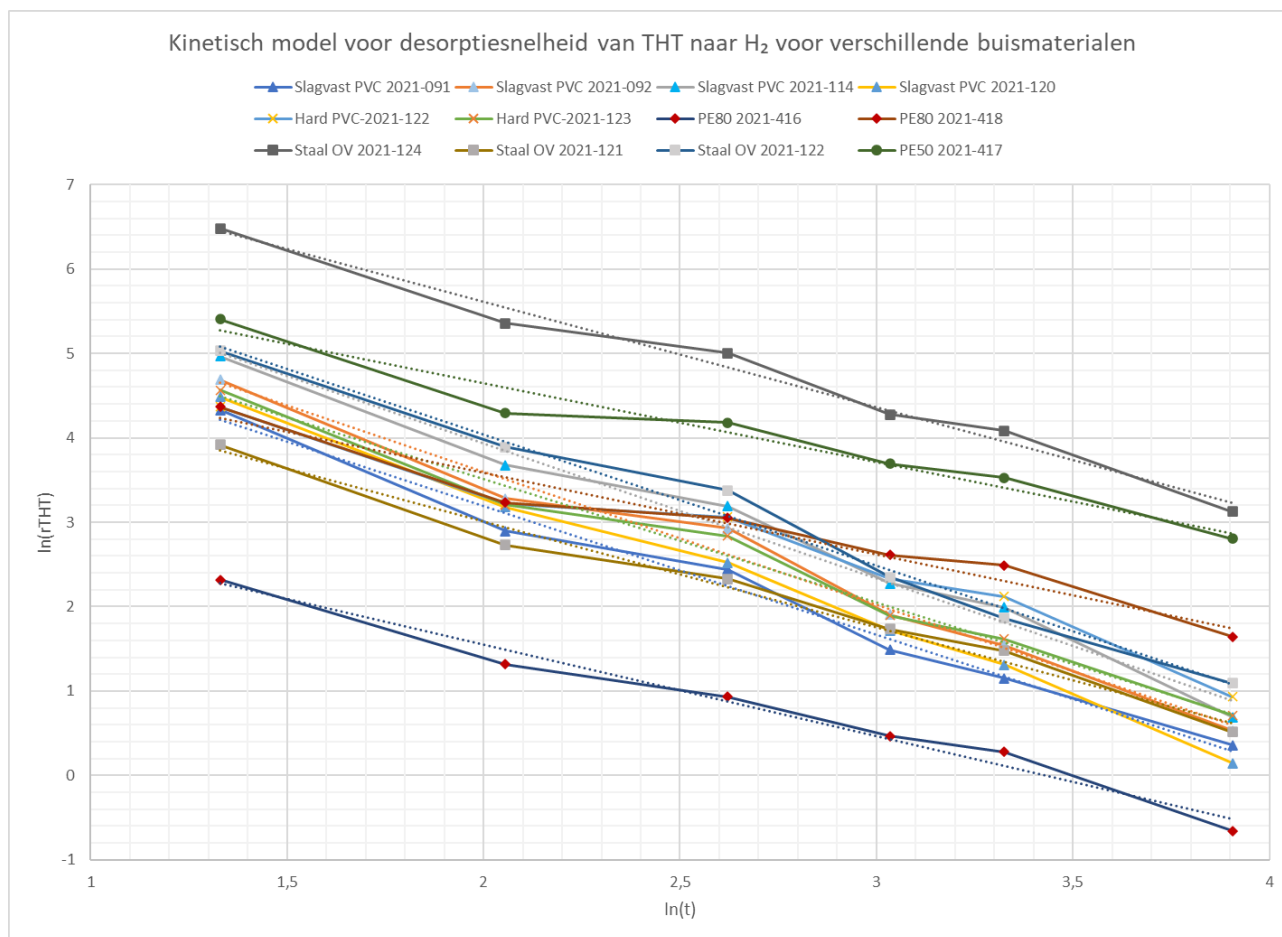


Figuur 12. Desorptiesnelheid van THT in H₂ gespoelde gasbuizen.

De snelheid waarmee THT uit de (binnen-) buiswand desorbeert, is voor alle materialen na 50 dagen afgenomen tot onder 25 µg/(m²·d).

4.1.8 Kinetisch model voor desorptiesnelheid

In onderstaande grafiek (figuur 13) zijn de afhankelijke grootheden voor de desorptie van THT tegen elkaar uitgezet (de desorptiesnelheid tegen de tijd), om de desorptie-kentallen te bepalen zoals beschreven in vergelijking 4. Bij deze regressie zijn de resultaten van de eerste bemonstering weggelaten, omdat dit voor alle materialen leidt tot een verbetering van de correlatiecoëfficiënt. De grafische weergave is alleen opgenomen voor THT. Voor hogere alkanen en aromaten is op een zelfde wijze de desorptie-kentallen (k_0 en k_1) bepaald.



Figuur 13. Representatie van kinetisch model voor de desorptiesnelheid van THT

Voor deze resultaten zijn de desorptie-kentallen berekend en voor THT weergegeven in onderstaande tabel 6, evenals de gevonden correlatiecoëfficiënt voor het gekozen model. Met behulp van deze kentallen en vergelijking 4 kan worden berekend welke hoeveelheid THT per tijdseenheid uit één van de onderstaande materialen desorbeert.

Tabel 6. THT desorptiekentallen

Kiwa-nummer	Buis#	k_0^{THT}	k_1^{THT}	correlatie
Slagvast PVC 2021-091	7	6,247	-1,526	99,4%
Slagvast PVC 2021-092	8	6,750	-1,575	99,3%
Slagvast PVC 2021-114	11	7,127	-1,597	99,3%
Slagvast PVC 2021-120	3	6,680	-1,642	99,7%
Hard PVC-2021-122	9	6,026	-1,237	98,0%
Hard PVC-2021-123	6	6,439	-1,463	99,3%
PE80 2021-416	1	3,720	-1,086	99,2%
PE80 2021-418	4	5,515	-0,965	98,1%
Staal OV 2021-124	10	8,106	-1,249	99,3%
Staal OV 2021-121	2	5,517	-1,254	99,4%
Staal OV 2021-122	12	7,142	-1,552	99,4%
PE50 2021-417	5	6,512	-0,932	98,2%

Voorbeeldberekening voor PE50 (2021-417) na 100 dagen:

$$r_{\text{THT}} = e^{6.512 - 0.932 \cdot \ln(100)} = 9.2 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$$

vergelijking 10

Dus na 100 dagen zal uit dit leidingmateriaal in één dag, bij stilstaand gas, maximaal 9,2 µg THT per vierkante meter inwendig oppervlakte desorberen. Eén meter van deze PE50-buis heeft een inwendig oppervlak van 0,138 m² en een inwendig volume van 1520 mm³. Dus in één dag, bij stilstaand gas, zal per meter buis 1,3 µg THT desorberen. De toename van de concentratie in het gas is afhankelijk van de hoeveelheid gas die door de betreffende leiding stroomt. Geen stroming zorgt voor een oplappende concentratie THT.

Bij de berekende kentallen wordt uitgegaan van ongeveer 50 keer spoelen van de volledige leidinginhoud verdeeld over een periode van 50 dagen met een maximale stilstandtijd van twee dagen. Afhankelijk van het debiet dat door de leiding stroomt, kan dan worden berekend welke gehalte THT (en andere aardgascomponenten) zich in het waterstof zal gaan bevinden. Met een min of meer constante doorstroming van waterstofgas zal voorkomen worden dat de evenwichtsconcentratie wordt bereikt en daardoor zullen werkelijke waarden lager liggen.

Voor de in aardgas voorkomende alkanen en aromaten zijn op dezelfde manier de desorptiekentallen berekend; deze zijn te vinden in tabel 21 en tabel 22 in bijlage III.

Op basis van de verkregen resultaten kan er geen significant onderscheid worden gemaakt voor de desorptiekentallen van de onderzochte materialen staal, PE en PVC.

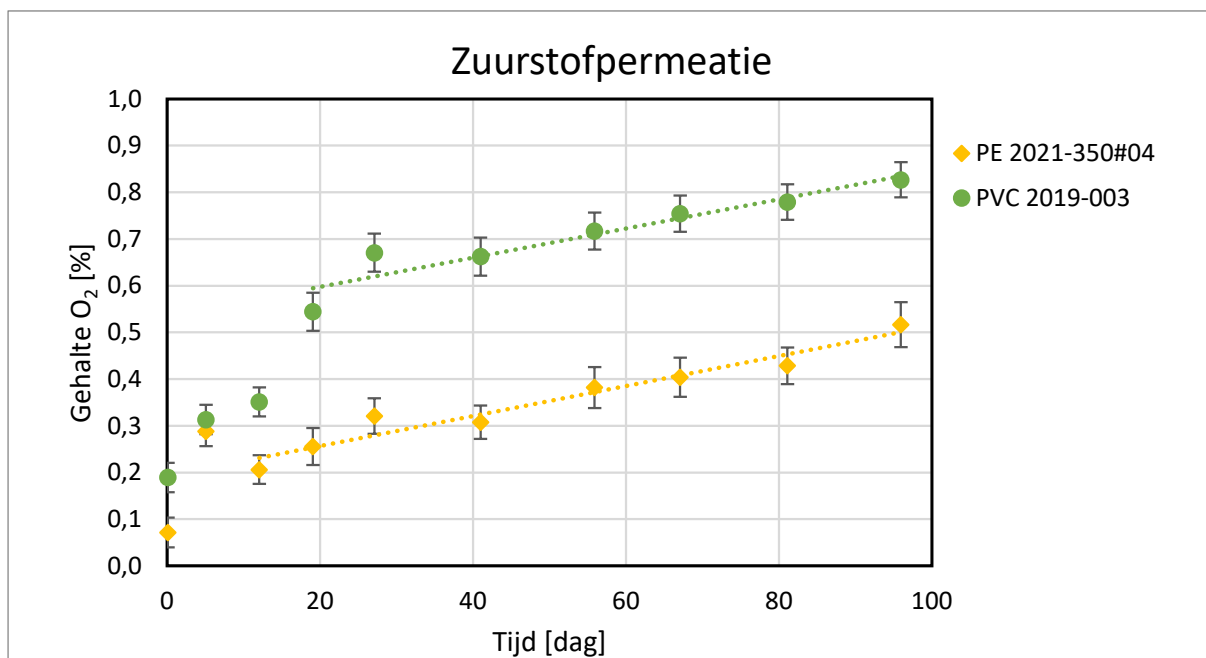
4.2 Permeatie atmosferische gassen

Twee voorbeelden van de resultaten van de zuurstofpermeatie zijn gegeven in figuur 14 en van de stikstofpermeatie zijn gegeven in figuur 15. Een volledig overzicht van de resultaten staat gegeven in bijlage VI. De balken in de grafiek geven de meetnauwkeurigheid weer die zijn veroorzaakt door de aanwezigheid van de componenten in de atmosfeer ten tijde van de monsternamen en monsterinjectie in de gaschromatograaf. Voor de opstelling van PVC 2021-019 is tussentijds de

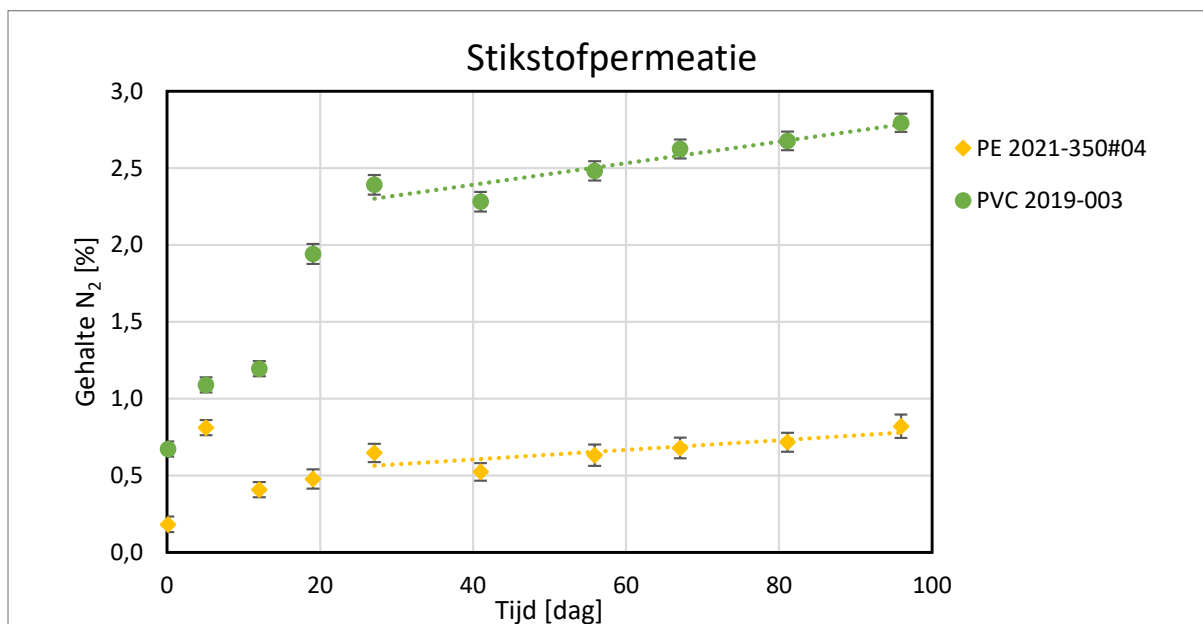
meting een sluimerende lekkage waargenomen. Daarop is de buis na 40 dagen opnieuw ingezet. De resultaten zijn gecorrigeerd voor de systeemdruk en het tussentijds toevoegen van zuiver waterstofgas om de opstelling op overdruk te houden.

De helling in figuur 14 en figuur 15 is een maat voor de permeatiesnelheid, zie stippellijnen. Niet alle meetpunten zijn gebruikt om de permeatiesnelheid te bepalen. Hier zijn drie criteria voor gehanteerd:

- Om de betrouwbaarheid van de helling goed in te kunnen schatten zijn minimaal vijf aaneengesloten meetpunten nodig. Uitzondering hierop is PVC 2021-019 vanwege het opnieuw inzetten van de meting na 40 dagen.
- Het systeem heeft tijd nodig om te stabiliseren en een evenwicht te bereiken. Daarom zijn de laatste meetpunten gebruikt.
- Met het selecteren van de meetpunten is geprobeerd zo veel mogelijk meetpunten mee te nemen in de hellingbepaling zonder inbreuk te doen op de nauwkeurigheid van de regressielijn (stippelijijn). De nauwkeurigheid wordt weergegeven met de Pearson correlatiecoëfficiënt (R^2), zie tabel 7 en tabel 8.



Figuur 14. Het verloop van het geaccumuleerde zuurstof aan de binnenkant van de verschillende buizen in de tijd.



Figuur 15. Het verloop van het geaccumuleerde stikstof aan de binnenkant van de verschillende buizen in de tijd.

De helling verkregen uit figuur 14 en figuur 15 en bijlage VI is gebruikt om de permeatiesnelheid van de zuurstof/stikstof door de buiswand en de permeatiecoëfficiënt van het materiaal te bepalen. Hierbij is, met gebruik van, vergelijking 5 gecorrigeerd voor de dimensies van de buis inclusief het gedeeltelijk afschermen van de buis door de eindkappen, en de gasdruk van de atmosferische componenten. De resultaten zijn gegeven in tabel 7 en tabel 8. Hierbij valt op dat de nauwkeurigheid van de zuurstofmetingen anders is dan van de stikstofmetingen. Dit wordt besproken in §5.2.

Hoe dichter de correlatiecoëfficiënt bij de waarde van 1 ligt. Hoe beter de regressielijn (stippelijijn in figuur 14 en figuur 15) overeenkomt met de ruwe meetdata. Voor de stikstofmetingen van PE 2021-349 en PVC 2018-005 laat de correlatiecoëfficiënt te wensen over. Hierbij ligt de correlatiecoëfficiënt dermate ver van de waarde 1 verwijderd dat deze resultaten niet kunnen worden gebruikt voor het bepalen van de permeatiesnelheid en de permeatiecoëfficiënt (in de tabellen aangegeven met rood). De correlatiecoëfficiënt boven de 0,8 is als nauwkeurig beoordeeld (in de tabellen aangegeven met groen). De correlatiecoëfficiënten kleiner dan 0,8 moeten bedachtzaam worden geïnterpreteerd.

Tabel 7. De permeatiesnelheid en correlatiecoëfficiënt van de verschillende metingen doorberekend naar de permeatiecoëfficiënt voor de zuurstofmetingen.

Permeatie zuurstof O ₂						
Kiwa-nummer	Type buis	Aantal meetpunten	Helling [% (STP)/dag]	Correlatiecoëfficiënt (R ²) [-]	Permeatiesnelheid [ml/(m·dag)]	Permeatiecoëfficiënt [(ml·mm)/(m ² ·dag·bar)]
PE 2019-229	PE50	8	4,88E-03	0,897	0,394	70,6
PE 2021-349	PE100RC	5	3,75E-03	0,591	0,289	46,8
PE 2021-350#03	PE100	5	3,09E-03	0,965	0,245	41,7
PE 2021-350#04	PE100	8	3,22E-03	0,949	0,292	49,9
PVC 2021-019	PVC-A	4	2,09E-03	0,946	0,207	9,4
PVC 2019-003	PVC-CPE	7	3,11E-03	0,895	0,337	12,9
PVC 2016-066	Hard PVC	7	4,19E-03	0,993	0,463	19,1
PVC 2018-005	Hard PVC	5	8,44E-04	0,577	0,100	4,6

Tabel 8. De permeatiesnelheid en correlatiecoëfficiënt van de verschillende metingen doorberekend naar de permeatiecoëfficiënt voor de stikstofmetingen.

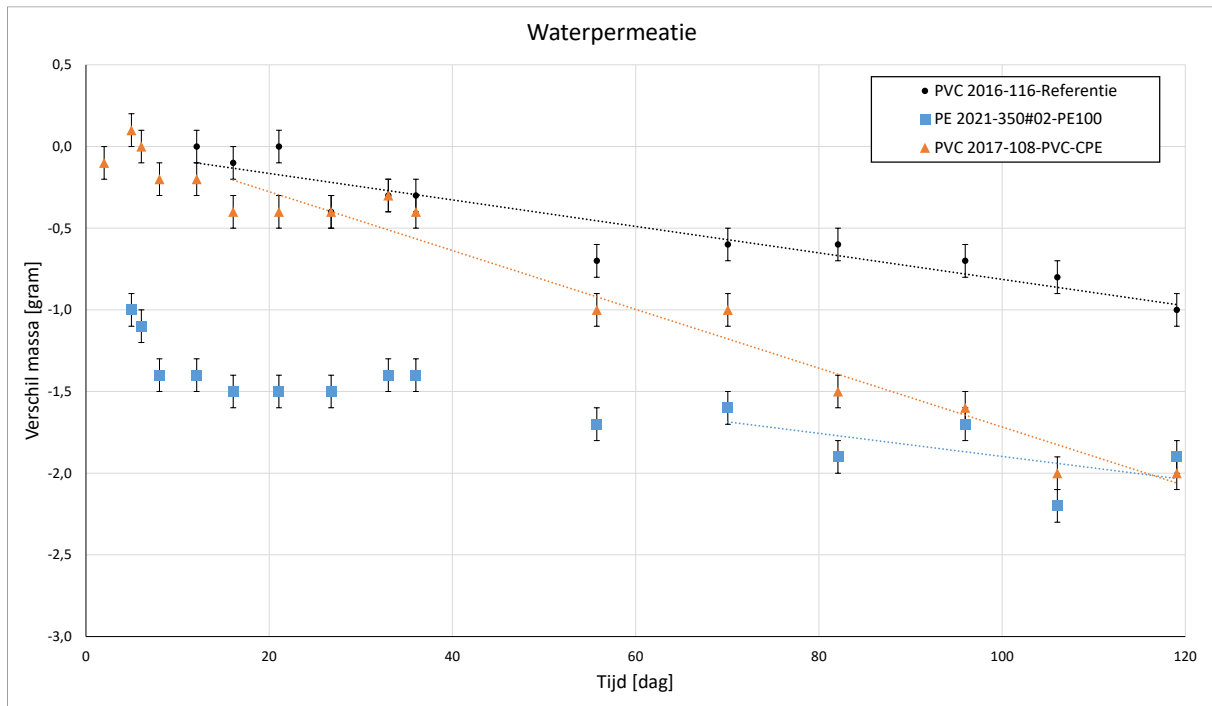
Permeatie stikstof N ₂						
Kiwa-nummer	Type buis	Aantal meetpunten	Helling [% (STP)/dag]	Correlatiecoëfficiënt (R ²) [-]	Permeatiesnelheid [ml/(m·dag)]	Permeatiecoëfficiënt [(ml·mm)/(m ² ·dag·bar)]
PE 2019-229	PE50	7	4,62E-03	0,796	0,373	17,9
PE 2021-349	PE100RC	5	6,01E-03	0,169	n.b.*	n.b.*
PE 2021-350#03	PE100	5	2,75E-03	0,493	0,218	10,0
PE 2021-350#04	PE100	6	3,13E-03	0,659	0,284	13,0
PVC 2021-019	PVC-A	4	6,05E-03	0,978	0,598	7,3
PVC 2019-003	PVC-CPE	7	9,31E-03	0,841	1,009	10,3
PVC 2016-066	Hard PVC	7	1,56E-02	0,995	1,728	19,1
PVC 2018-005	Hard PVC	5	4,34E-05	0,000	n.b.*	n.b.*

*n.b. *, de correlatiecoëfficiënt ligt dermate ver van de waarde van 1 verwijderd dat de regressielijn de meetdata slecht beschrijft. Daarom zijn de vervolgberekeningen onnauwkeurig en daarom niet uitgevoerd.*

4.3 Permeatie water

Drie resultaten van de waterpermeatie zijn als voorbeeld gegeven in figuur 16. Een volledig overzicht van de resultaten staat gegeven in bijlage VI. De balken in de grafieken geven de meetnauwkeurigheid van 0,1 gram weer, veroorzaakt door de nauwkeurigheid van de massabalans.

De helling in figuur 16 en bijlage VI geeft de permeatiesnelheid weer, zie stippellijnen. Niet alle meetpunten zijn gebruikt om de permeatiesnelheid te bepalen. Hier zijn dezelfde drie criteria voor gehanteerd als de criteria voor de atmosferische gassen (zie §4.2).



Figuur 16. Het verloop van het verlies aan water van de verschillende buizen in de tijd.

De helling verkregen uit figuur 16 en bijlage VI is gebruikt om de permeatiesnelheid van het water door de buiswand en de permeatiecoëfficiënt van het materiaal te bepalen. Hierbij is gecorrigeerd voor de dimensies van de buis inclusief de eindkappen. De resultaten zijn gegeven in tabel 9.

Hoe dichter de correlatiecoëfficiënt bij de waarde van 1 ligt. Hoe beter de regressielijn (stippelijne in figuur 16) overeenkomt met de ruwe data. Voor de PE-metingen laat de correlatiecoëfficiënt te wensen over. Hierbij ligt de correlatiecoëfficiënt dermate ver van de waarde 1 verwijderd dat deze resultaten niet kunnen worden gebruikt voor het bepalen van de permeatiesnelheid en de permeatiecoëfficiënt (in de tabellen aangegeven met rood). Dit is verder besproken in §5.5. De correlatiecoëfficiënt boven de 0,8 is als nauwkeurig beoordeeld (in de tabellen aangegeven met groen). De correlatiecoëfficiënt kleiner dan 0,8 moeten bedachtzaam worden geïnterpreteerd.

De permeatiecoëfficiënt van PVC 2018-086 is hoger dan permeatiecoëfficiënt van de andere PVC-buizen. Hier is geen verklaring voor gevonden.

Tabel 9. De permeatiesnelheid en correlatiecoëfficiënt van de verschillende metingen doorberekend naar de permeatiecoëfficiënt voor de watermetingen.

Waterpermeatie						
Kiwa-nummer	Type buis	Aantal meetpunten	Helling [g/dag]	Correlatiecoëfficiënt (R ²) [-]	Permeatiesnelheid [g/(m·dag)]	Permeatiecoëfficiënt [(g·mm)/(m ² ·dag)]
PVC 2016-116	Referentie	12	-8,12E-03	0,87	n.b.*	n.b.*
PE 2017-307	PE50	5	-6,21E-03	0,31	n.b.**	n.b.**
PE 2018-184	PE50	8	-8,98E-03	0,77	0,01	0,17
PE 2021-348	PE100RC	5	-3,03E-03	0,15	n.b.**	n.b.**
PE 2021-350#01	PE100	5	-4,64E-03	0,29	n.b.**	n.b.**
PE 2021-350#02	PE100	5	-7,06E-03	0,35	n.b.**	n.b.**
PVC 2020-001	PVC-A	11	-2,85E-03	0,22	n.b.**	n.b.**
PVC 2018-070	PVC-A	11	-3,32E-02	0,99	0,04	0,30
PVC 2019-149	PVC-CPE	11	-1,36E-02	0,94	0,02	0,16
PVC 2017-108	PVC-CPE	11	-1,80E-02	0,95	0,02	0,17
PVC 2018-086	Hard PVC	11	-1,97E-01	0,96	0,28	3,06
PVC 2020-013	Hard PVC	11	-2,11E-02	0,97	0,02	0,19

n.b., dit betref de referentiemeting waarbij geen water in de buis is aangebracht.*

*n.b.**, de correlatiecoëfficiënt ligt dermate ver van de waarde van 1 verwijderd dat de regressielijn de meetdata slecht beschrijft. Daarom zijn de vervolgberekeningen onnauwkeurig en daarom niet uitgevoerd.*

5 Beschouwing resultaten

5.1 Looptijd desorptie THT, aromaten en alkanen

Het is zichtbaar in de resultaten van de desorptie van alle gemeten aardgascomponenten dat deze, hoewel steeds minder, na 50 dagen nog uit het buismateriaal blijft desorberen. Wanneer naar de desorptie-snelheid wordt gekeken, is te zien dat deze na circa 50 dagen zeer laag is. Op basis hiervan geeft verdere monsternamen, of vervolging van het experiment, geen aanvullende informatie.

5.1.1 Desorptie THT

THT kleeft als het ware aan de binnenwand van de leiding én THT wordt opgenomen door kunststof leidingmateriaal. Wanneer er in een dergelijke leiding gas stroomt zonder THT komt het THT vrij van de binnenwand en uit het leidingmateriaal. In geval van staal is er alleen sprake van het aan de binnenwand klevende THT.

Op basis van de metingen met mantelbuis (bij twee PE-buizen) is te zien dat er sprake is van desorptie van THT uit het buismateriaal. Deze concentraties zijn echter in alle gevallen kleiner dan 10 mg/m^3 . De hoeveelheid THT die vrijkomt in waterstof is met name het THT dat aan de wand kleeft.

Bij PVC is er geen meetbare hoeveelheid THT in de mantelbuis vastgesteld. Het PVC buismateriaal lijkt alleen THT te bevatten dat aan de binnenwand kleeft.

5.1.2 Desorptie aromaten en alkanen

Op basis van de metingen in de buizen is te zien dat de concentraties aromaten en alkanen na iedere serie spoelingen blijven dalen, behalve bij de PE50 buis. Bij beschouwing van de metingen in de mantelbuis wordt er met name bij de PE50 buis een duidelijke hoeveelheid alkanen en aromaten gemeten. De aromaten en alkanen lijken grotendeels te kleven aan de binnenwand van het buismateriaal. Of de concentraties aromaten en alkanen schadelijk zijn voor waterstofstoestellen zal nader onderzocht dienen te worden.

5.1.3 Desorptiesnelheid

Op basis van de verkregen resultaten is een desorptiesnelheid vastgesteld van hoeveelheid THT, aromaten en alkanen per m^2 per dag. De hoeveelheden van deze stoffen die kunnen worden opgenomen door het waterstof is afhankelijk van de evenwichtsconcentratie (en dus van de mate van spoelen oftewel gasverbruik). Tijdens de metingen is niet vastgesteld of de daadwerkelijke evenwichtsconcentratie bereikt is. Op vaste momenten zijn alle buizen bemonsterd. Stel dat een evenwichtsconcentratie is bereikt voordat er een monster werd genomen, dan is de desorptiesnelheid voor dat tijdsinterval feitelijk te laag. Doordat in het begin korte perioden zijn gekozen voor de monsternamen is dit effect naar verwachting klein. De desorptiesnelheid is ook afhankelijk van de hoeveelheid THT, alkanen of aromaten in het buismateriaal, deze nemen in de loop van de tijd zichtbaar af.

5.1.4 Vervuiling stalen leidingen

In de drie ontvangen stalen leidingen is in meer of mindere mate een vettige aanslag waargenomen. Het is goed mogelijk dat dit vuil zorgt voor een hogere desorptie van aardgascomponenten, bovenop de desorptie die is te verwachten als het gevolg van de hechting van componenten aan de buiswand. Met name bij monster OV 2021-124 lijkt de vervuiling een groot aandeel te hebben in de gemeten concentraties aardgascomponenten. Het onderscheid tussen de hoeveelheden die zijn vrijgekomen vanaf de buiswand en de hoeveelheden vanuit de vettige aanslag is niet onderzocht

5.2 Invloed eindkappen permeatie-experimenten

Gedurende de permeatie-experimenten van zowel de atmosferische gassen als van het water kunnen de eindkappen een invloed hebben op de meting. De onderzochte componenten zouden namelijk ook door of langs de eindkap naar binnen of naar buiten kunnen treden. Hier wordt een beperkte invloed verwacht omdat de wanddiktes van de eindkappen een stuk hoger zijn dan van de buizen.

Zo heeft de PVC-U eindkap een wanddikte van ongeveer 8 mm ten opzichte van de wanddikte van de buizen van maximaal 3,7 mm en heeft de PE elektroslasmof een wanddikte van 15 mm ten opzichte van maximaal 11,6 mm van de buizen. En wanneer de wanddikte verdubbeld neemt de permeatiesnelheid met de helft af, zie vergelijking 6 en vergelijking 8 in §2.3.2.

De eindkap voor de metingen aan atmosferische gassen door PVC uit een metaal vervaardigd (wat een veel hogere weerstand tegen permeatie heeft dan kunststoffen). Wel kan iets van de atmosferische gassen door het NBR permeëren, maar het totale oppervlak van de rubber afdichting staat niet in verhouding tot het oppervlak van de buis. Tot slot is het oppervlak van de buizen groter dan het oppervlak van de eindkap. Uit vergelijking 6 en vergelijking 8 in §2.3.2 is af te leiden dat hierdoor ook de bijdrage op de totale permeatie groter is voor de buizen in vergelijking met de eindkappen.

5.3 Referentiemeting waterpermeatie is ongeschikt

Voor de waterpermeatiemetingen is een zonder water gevulde buis over tijd gelijk met de onderzochte buizen gewogen. Het doel van deze referentiemeting is om te kunnen corrigeren voor een verandering van de massabepaling als gevolg van fluctuaties in de omgeving, zoals bijvoorbeeld de luchtdruk. In dit geval fluctueerde de referentiemeting niet, maar nam de massa van de referentiebuis voor alle opvolgende meetpunten af, zie figuur 16. Dit is vermoedelijk veroorzaakt door het droogmiddel in de afgesloten ruimte. De buis is lange tijd opgeslagen in de opslagruimte van Kenniscentrum Gasnetbeheer. Daar heeft het een evenwicht bereikt met het vocht uit de omgeving, (de luchtvochtigheid schommelt normaal rond de 40% RH tot 60% RH). Door het droogmiddel in de afgesloten ruimte is de luchtvochtigheid sterk gedaald. Hierdoor treedt nog iets van vocht uit de buiswand, waardoor de massa over tijd afneemt.

Daarnaast is de buis niet gespoeld met een droog gas en is ook geen droogmiddel in de buis geplaatst. Daardoor zal vocht dat aanwezig is in de buis ook in de buiswand trekken en naar buiten toe permeëren. Dit verklaart waarom de massa constant afneemt en niet lijkt te stabiliseren (wat wordt verwacht wanneer de buis steeds verder opdroogt).

5.4 Verschil tussen zuurstof- en stikstofpermeatiemetingen

Zoals in §3.2.3 beschreven is de gasanalysetechniek in staat om zuurstof en stikstof voldoende te scheiden en afzonderlijk te detecteren. Hierdoor zijn de gehalte van zuurstof en stikstof uit hetzelfde gasmonster bepaald. Ook zijn de referentiegassen samengesteld uit een combinatie van zuurstof en stikstof. Dus ook de referentiewaarden zijn uit hetzelfde referentiemonster gehaald. Hierdoor is geen verschil in fluctuaties tussen zuurstof en stikstof als gevolg van lokale omstandigheden, zoals bijvoorbeeld de monstername of de atmosferische luchtdruk of de opstelling te verwachten. Toch wordt er een verschillende nauwkeurigheid verkregen wanneer de resultaten van zuurstof uit tabel 7

worden vergeleken met de resultaten van stikstof uit tabel 8. Zo is de correlatiecoëfficiënt van dezelfde buizen voor bijna alle zuurstofmetingen hoger dan voor de stikstofmetingen.

Dit verschil kan worden verklaard omdat het gehalte aan zuurstof met gaschromatografie nauwkeuriger wordt bepaald dan het gehalte aan stikstof. Dit is terug te zien in de spreiding tussen de referentiemetingen die per meetserie is uitgevoerd (ruwe data is niet gepubliceerd). De spreiding voor het zuurstof is minder dan 3% en daarmee lager dan de spreiding voor het stikstof, minder dan 5%. Daarnaast is ook de ruwe data van de gaschromatografie voor zuurstof meer gunstig dan voor stikstof. Het chromatogram resulteert voor zuurstof in een gunstige scherpe hoge piek terwijl voor stikstof een bredere lagere piek wordt verkregen.

5.5 Waterpermeatie van PE niet in evenwicht

De waterpermeatiemetingen voor PVC resulteerde in bijna alle gevallen in een hoge nauwkeurigheid, zie tabel 9. Uitzondering was de meting aan PVC 2020-001, waarbij in het begin een zeer grote afname in massa was, maar na 20 dagen geen verandering meer werd gemeten.

Voor de PE-buizen resulteerde de waterpermeatiemetingen in bijna alle gevallen in een lage nauwkeurigheid. Dit wordt zeer waarschijnlijk veroorzaakt door de vertragingstijd (zie §2.3.3). Waar de PVC-buizen al een evenwicht hebben bereikt in het permeatieproces is dit evenwicht voor de PE-buizen nog niet bereikt. De buiswand van het PE is aan de binnenkant nog niet volledig verzadigt met het water. Zonder de opstelling te veranderen is de enige aanpak om hiervoor te corrigeren het langer doormeten van de PE-buizen. Dit past echter niet binnen de planning van het HyDelta 1.0. In overleg met de Expert- and Assessment Group en begeleidingsgroep wordt de opstelling wel aangehouden.

Voor de metingen aan PE is slechts één resultaat voldoende nauwkeurig om een permeatiecoëfficiënt te bepalen. De verkregen permeatiecoëfficiënt kan dus niet worden vergeleken met andere resultaten, wat de betrouwbaarheid van het resultaat drukt. Wel kan de waarde worden vergeleken met het resultaat van het onderzoek dat in opdracht van de netbeheerders Coteq Netbeheer, Enduris, Enexis, Liander, RENDO Netwerken, Stedin en Westland Infra door Kiwa Technology in 2020 en 2021 is uitgevoerd [8] [9]. Hierbij is de waterpermeatiecoëfficiënt voor een PE100 buis vastgesteld op 0,081 [(g·mm)/(m²·dag)]. Dit is relatief vergelijkbaar met de gevonden coëfficiënt van 0,17 [(g·mm)/(m²·dag)].

5.6 Vergelijking met de literatuurstudie permeatie

De permeatiecoëfficiënten verkregen voor PVC en voor PE zijn vergeleken met de resultaten van de literatuurstudie in respectievelijk tabel 10 en tabel 11.

Voor PVC ligt de permeatiecoëfficiënt van zuurstof hoger dan met de literatuurstudie is verwacht. Voor stikstof ligt de permeatiecoëfficiënt een stuk hoger dan verwacht, maar deze verwachting berust ook op één bron. De waterpermeatiecoëfficiënt verschilt sterk. Hierbij wordt over het algemeen een lagere waarde gemeten dan op basis van de literatuur is verwacht, op de meting aan PVC 2018-086 na. De hoge permeatiecoëfficiënten die in de literatuur voor de permeatie van zuurstof (774 [(ml·mm)/(m²·dag·bar)]) en water (4900 [(g·mm)/(m²·dag)]) zijn gevonden zijn onrealistisch voor het gasdistributienet.

Voor PE ligt de permeatiecoëfficiënt van zuurstof binnen de verwachting op basis van de literatuur. Voor stikstof overlapt de verwachting van de literatuurwaarde met de gemeten waarde iets, maar ligt de gemeten waarde in een aantal gevallen lager. De waterpermeatiecoëfficiënt is enkel gebaseerd op de buis PE 2018-184, maar ligt wel binnen de verwachting van de literatuurstudie.

Tabel 10. Vergelijking van de permeatiecoëfficiënten zoals gevonden in de literatuur met de meetresultaten voor PVC.

Component	PVC literatuur	PVC meting	Eenheid
Zuurstof	1,93-10,0 (en één bron 774)	4,6-19,1	[(ml·mm)/(m ² ·dag·bar)]
Stikstof	0,84 (één bron)	10,3-19,1	[(ml·mm)/(m ² ·dag·bar)]
Water	1,20-36,8 (en één bron 4900)	0,16-0,30 (met eenmalig 3,06)	[(ml·mm)/(m ² ·dag)]

Tabel 11. Vergelijking van de permeatiecoëfficiënten zoals gevonden in de literatuur met de meetresultaten voor PE.

Component	PE literatuur	PE meting	Eenheid
Zuurstof	38,9-77,7	41,7-70,6	[(ml·mm)/(m ² ·dag·bar)]
Stikstof	15,3-23,3	10,0-17,9	[(ml·mm)/(m ² ·dag·bar)]
Water	0,10-7,30	0,17 (één meting)	[(ml·mm)/(m ² ·dag)]

5.7 Doorberekenen scenario's

Door de verschillende permeatiemetingen zijn de permeatiecoëfficiënten van verschillende gasdistributiematerialen bepaald. Deze permeatiecoëfficiënten kunnen worden gebruikt om de verwachte vervuiling door de componenten zuurstof, stikstof en water door permeatie uit de omgeving als gevolg van de distributie van waterstofgas te bepalen. De berekening is voor vier scenario's als voorbeeld uitgevoerd.

De resultaten van de permeatiemetingen geven een handvat waarmee een voorspelling kan worden gemaakt van de te verwachte mate van vervuiling als het gevolg van de distributie van waterstofgas. Deze inschatting is gebaseerd op permeatiemetingen aan meerdere type materialen. Wees bedacht op het feit dat voor de experimenten enkele meters aan leidingen zijn onderzocht. In de praktijk zijn duizenden kilometers leidingen aanwezig. Daarom vragen we terughoudendheid bij het interpreteren van de resultaten en deze niet als representatief voor het gehele distributienet te beschouwen. De resultaten zijn enkel indicatief te hanteren.

Voor de scenario's wordt aangenomen dat de buis zich geheel boven of onder het grondwaterpeil bevindt en daardoor ongehinderd aan de atmosfeer of het grondwater wordt blootgesteld. De invloed van de omliggende grond op bijvoorbeeld de aanvoer van verse lucht of het (deels) afdekken van de buis ligt valt buiten dit onderzoek.

5.7.1 Scenario 1 – 2km PE50 leiding boven grondwaterniveau

In een eerste generatie (PE50) leiding van twee kilometer is 4 bar(o) zuiver waterstofgas aanwezig. Het betreft een buis met een uitwendige diameter van 160 en een SDR-klasse van 11 en een wanddikte van 14,5 mm. De leiding bevindt zich boven het grondwaterniveau. Door een beperkte gasafname staat het waterstofgas in de leiding over het weekend nagenoeg stil. De stilstandtijd bedraagt 48 uur. Hoeveel nemen de gehalten aan zuurstof en stikstof in het waterstofgas toe?

Aangenomen dat de luchtdruk precies 1 atmosfeer bedraagt. Omdat lucht voor 20,95% uit zuurstof bestaat en voor 78,08% uit stikstof is het partieel drukverschil met het zuiver waterstofgas respectievelijk 0,21 bar(a) en 0,79 bar(a).

De gemeten permeatiecoëfficiënt voor zuurstof door PE50 bedraagt 70,6 [(ml·mm)/(m²·dag·bar)] en de gemeten permeatiecoëfficiënt voor stikstof door PE50 bedraagt 17,9 [(ml·mm)/(m²·dag·bar)]. Voor de berekening is gebruik gemaakt van vergelijking 6, zie §2.3.2.

$$Q_{O_2} = \frac{PC \cdot (\pi \cdot (SDR - 1) \cdot L \cdot \Delta P)}{1000} =$$

$$\frac{70,6 \frac{ml \cdot mm}{m^2 \cdot dag \cdot bar} \cdot (\pi \cdot (11 - 1) \cdot 2000m \cdot 0,21bar)}{1000} = 941,6 \text{ ml/dag}$$

De totale toename aan zuurstof in het leidingsysteem bedraagt over twee dagen 1883,3 ml.

$$Q_{N_2} = \frac{PC \cdot (\pi \cdot (SDR - 1) \cdot L \cdot \Delta P)}{1000} =$$

$$\frac{17,9 \frac{ml \cdot mm}{m^2 \cdot dag \cdot bar} \cdot (\pi \cdot (11 - 1) \cdot 2000m \cdot 0,79bar)}{1000} = 889,8 \text{ ml/dag}$$

De totale toename aan stikstof in het leidingsysteem bedraagt over twee dagen 1779,6 ml.

Het leidingsysteem heeft een inwendig volume van 26.919 liter. Bij een druk van 4 bar(o) is dus 134.595 liter (136 m³) waterstofgas aanwezig (STP). De relatieve toename van het stikstof en het zuurstof is dus respectievelijk 13,99 ppmV en 13,22 ppmV (0,001399% en 0,001322%).

5.7.2 Scenario 2 – 2km PE50 leiding onder grondwaterniveau

In een eerste generatie (PE50) leiding van twee kilometer is 4 bar(o) zuiver waterstofgas aanwezig. Het betreft een buis met een uitwendige diameter van 160 en een SDR-klasse van 11 en een wanddikte van 14,5 mm (gelijk aan scenario 1). De leiding bevindt zich onder het grondwaterniveau. Door een beperkte gasafname staat het waterstofgas in de leiding over het weekend nagenoeg stil. De stilstandtijd bedraagt 48 uur. Hoeveel vocht treedt er door de buiswand naar binnen?

De gemeten permeatiecoëfficiënt voor water door PE50 bedraagt 0,17 [(g·mm)/(m²·dag)]. Voor de berekening is gebruik gemaakt van vergelijking 8, zie §2.3.2.

$$Q_{H_2O} = \frac{PC \cdot (\pi \cdot (SDR - 1) \cdot L)}{1000} = \frac{0,17 \frac{g \cdot mm}{m^2 \cdot dag} \cdot (\pi \cdot (11 - 1) \cdot 2000m)}{1000} = 10,7 \text{ g/dag}$$

De totale toename aan water in het leidingsysteem bedraagt over twee dagen 21,4 gram.

In het leidingsysteem is bij een druk van 4 bar(o) 134.595 liter (136 m³) waterstofgas aanwezig (STP). De relatieve toename van het water in waterstofgas is dus 0,16 g/m³. (Ter indicatie: voor aardgas bij 4 bar(o) met een dauwpunt van -10°C en een temperatuur van 10°C zou door de permeatie van het water het dauwpunt stijgen naar -8,8°C, gebruik gemaakt van de Arden Buck vergelijking zoals beschreven in [8])

5.7.3 Scenario 3 – 5km PVC-A leiding onder grondwaterniveau

In een slagvast PVC-leiding (PVC-A) van vijf kilometer wordt 100 mbar(o) zuiver waterstofgas gedistribueerd. Het betreft een buis met een uitwendige diameter van 63 mm en een SDR-klasse van 41 en een wanddikte van 1,5 mm. De leiding bevindt zich boven het grondwaterniveau. De stroomsnelheid van het waterstofgas bedraagt 5 m³_n/uur. Hoeveel nemen de gehalten aan zuurstof en stikstof in het waterstofgas toe?

Aangenomen dat de luchtdruk precies 1 atmosfeer bedraagt. Omdat lucht voor 78,08% uit stikstof bestaat en voor 20,95% uit zuurstof is het partieel drukverschil met het zuiver waterstofgas respectievelijk 0,79 bar(a) en 0,21 bar(a).

Het leidingsysteem heeft een inwendig volume van 14.102 liter. Bij een druk van 100 mbar(o) is dus 15.513 liter waterstofgas aanwezig (STP). De verblijftijd van het waterstofgas in de leiding bedraagt 3,1 uur (waterstofvolume (STP)/stroomsnelheid).

De gemeten permeatiecoëfficiënt voor zuurstof door PVC-A bedraagt 9,4 [(ml·mm)/(m²·dag·bar)] en de gemeten permeatiecoëfficiënt voor stikstof door PVC-A bedraagt 7,3 [(ml·mm)/(m²·dag·bar)]. Voor de berekening is gebruik gemaakt van vergelijking 6, zie §2.3.2.

$$Q_{O_2} = \frac{PC \cdot (\pi \cdot (SDR - 1) \cdot L \cdot \Delta P)}{1000} =$$

$$\frac{9,4 \frac{ml \cdot mm}{m^2 \cdot dag \cdot bar} \cdot (\pi \cdot (41 - 1) \cdot 5000m \cdot 0,21bar)}{1000} = 1253 ml/dag$$

De totale toename aan zuurstof in het leidingsysteem bedraagt over de verblijftijd 162 ml.

$$Q_{N_2} = \frac{PC \cdot (\pi \cdot (SDR - 1) \cdot L \cdot \Delta P)}{1000} =$$

$$\frac{7,3 \frac{ml \cdot mm}{m^2 \cdot dag \cdot bar} \cdot (\pi \cdot (41 - 1) \cdot 5000m \cdot 0,79bar)}{1000} = 3629 ml/dag$$

De totale toename aan stikstof in het leidingsysteem bedraagt over de verblijftijd 469 ml.

In het leidingsysteem is 15.513 liter waterstofgas (STP) aanwezig. De relatieve toename van het zuurstof en stikstof is dus respectievelijk 10,45 ppmV en 30,24 ppmV (0,001045% en 0,003024%).

5.7.4 Scenario 4 – 5km PVC-A leiding onder grondwaterniveau

In een slagvast PVC-leiding (PVC-A) van vijf kilometer wordt 100 mbar(o) zuiver waterstofgas gedistribueerd. Het betreft een buis met een uitwendige diameter van 63 mm en een SDR-klasse van 41 en een wanddikte van 1,5 mm (gelijk aan scenario 1). De leiding bevindt zich onder het grondwaterniveau. De stroomsnelheid van het waterstofgas bedraagt 5 m³_n/uur. Hoeveel vocht treedt er door de buiswand naar binnen?

Het leidingsysteem heeft een inwendig volume van 14.102 liter. Bij een druk van 100 mbar(o) is dus 15.513 liter waterstofgas aanwezig (STP). De verblijftijd van het waterstofgas in de leiding bedraagt 3,1 uur (waterstofvolume (STP)/stroomsnelheid).

De gemeten permeatiecoëfficiënt voor water door PVC-A bedraagt 0,30 [(g·mm)/(m²·dag)]. Voor de berekening is gebruik gemaakt van vergelijking 8, zie §2.3.2.

$$Q_{H_2O} = \frac{PC \cdot (\pi \cdot (SDR - 1) \cdot L)}{1000} = \frac{0,30 \frac{g \cdot mm}{m^2 \cdot dag} \cdot (\pi \cdot (41 - 1) \cdot 5000m)}{1000} = 188 \text{ g/dag}$$

De totale toename aan water in het leidingsysteem bedraagt over de verblijftijd van het gas 24,4 gram.

In het leidingsysteem is 15.513 liter waterstofgas (STP) aanwezig. De relatieve toename van het water in waterstofgas is dus 1,57 g/m³. (Ter indicatie: voor aardgas bij 100 mbar(o) met een dauwpunt van -10°C en een temperatuur van 10°C zou door de permeatie van het water het dauwpunt stijgen naar -8,3°C, gebruik gemaakt van de Arden Buck vergelijking zoals beschreven in [8])

5.7.5 Scenario 5 – Toename zuurstofgehalte 1m PE-leiding en PVC-leiding (ø16mm)

Uit vergelijking 6 volgt dat de permeatie van zuurstof door de leiding afhankelijk is van de lengte van de leiding en de SDR-klasse van de leiding, en daardoor afhankelijk van de wanddikte en diameter van de leiding. Naast de lengte en SDR-klasse zijn geen buisdimensies in de vergelijking aanwezig. Wanneer de SDR-klasse van verschillende buizen gelijk zijn, is de permeatiesnelheid van het zuurstof per meter buis dus ook gelijk. Anders geformuleerd: er permeëert per meter een gelijke hoeveelheid zuurstof door een DN16 buis als door een DN650 buis, zolang de SDR-klasse maar gelijk is. Wel is de relatieve toename van het zuurstofgehalte voor de DN16 buis groter, omdat het inwendig leidingvolume kleiner is. Bij het doorrekenen van scenario 5 zijn twee situaties gekozen waarbij de relatieve zuurstoftoename zeer hoog zal zijn. Namelijk een dunwandige buis met een kleine diameter en een laag waterstofgehalte (lage gasdruk). Tevens is aangenomen dat de buis volledig is afgesloten van het distributienet waardoor geen diffusie van het zuurstof door het leidingnet op kan treden. Dit is een benadering van de meest ongunstige omstandigheid die in de praktijk kan optreden waarbij de relatieve zuurstoftoename het grootst zal zijn.

Scenario 5a. In een PE-leiding van één meter is 20 mbar(o) zuiver waterstofgas aanwezig. Het betreft een leiding met een uitwendige diameter van 16 mm en een wanddikte van 2,3 mm (2,3 mm is de kleinste wanddikte voor PE op basis van EN 1555-2:2021 [14]; de werkelijke SDR-waarde wordt hiermee 6,96). De leiding bevindt zich boven het grondwaterniveau. Door een beperkte gasafname staat het waterstofgas in de leiding voor 24 uur stil. Hoeveel neemt het gehalte aan zuurstof in het waterstofgas toe?

Scenario 5b. In een PVC-leiding van één meter is 20 mbar(o) zuiver waterstofgas aanwezig. Het betreft een leiding met een uitwendige diameter van 16 mm en een wanddikte van 2,0 mm (2,0 mm is de kleinste wanddikte voor PVC op basis van NEN 7230:2019⁸ [15]; de werkelijke SDR-waarde wordt hiermee 8). De leiding bevindt zich boven het grondwatervniveau. Door een beperkte gasafname staat het waterstofgas in de leiding voor 24 uur stil. Hoeveel neemt het gehalte aan zuurstof in het waterstofgas toe?

Aangenomen dat de luchtdruk precies 1 atmosfeer bedraagt. Omdat lucht voor 20,95% uit zuurstof bestaat is het partieel drukverschil met het zuiver waterstofgas 0,21 bar(a).

De permeatiecoëfficiënt voor PE bedraagt 77,7 [(ml·mm)/(m²·dag·bar)] en de gemeten permeatiecoëfficiënt voor zuurstof door PVC bedraagt 19,1 [(ml·mm)/(m²·dag·bar)]. Voor de berekening is gebruik gemaakt van vergelijking 6, zie §2.3.2, en tabel 12.

$$Q_{PE,O_2} = \frac{PC \cdot (\pi \cdot (SDR - 1) \cdot L \cdot \Delta P)}{1000} =$$

$$\frac{77,7 \frac{ml \cdot mm}{m^2 \cdot dag \cdot bar} \cdot (\pi \cdot (6,96 - 1) \cdot 1m \cdot 0,21bar)}{1000} = 0,31 \text{ ml/dag}$$

De totale toename aan zuurstof in de PE-leiding bedraagt over één dag 0,31 ml.

$$Q_{PVC,O_2} = \frac{PC \cdot (\pi \cdot (SDR - 1) \cdot L \cdot \Delta P)}{1000} =$$

$$\frac{19,1 \frac{ml \cdot mm}{m^2 \cdot dag \cdot bar} \cdot (\pi \cdot (8 - 1) \cdot 1m \cdot 0,21bar)}{1000} = 0,09 \text{ ml/dag}$$

De totale toename aan zuurstof in de PVC-leiding bedraagt over één dag 0,09 ml.

Het PE-leidingsysteem heeft een inwendig volume van 0,10 liter. Bij een druk van 20 mbar(o) is dus 0,10 liter waterstofgas aanwezig (STP). De relatieve toename van het zuurstof is dus 2964,6 ppmV (0,29646%).

Het PVC-leidingsysteem heeft een inwendig volume van 0,11 liter. Bij een druk van 20 mbar(o) is dus 0,12 liter waterstofgas aanwezig (STP). De relatieve toename van het zuurstof is dus 772,9 ppmV (0,07729%).

⁸ In NEN 7230:2019 is de kleinste diameter van de PVC-leiding 50 mm. Dit is groter dan de diameter van 16 mm gebruikt voor de berekening. In de praktijk kunnen oude PVC-leidingen met deze diameter nog aanwezig zijn.

6 Conclusies en beantwoording van de onderzoeksvraag en aanbevelingen

6.1 Desorptie uit leidingmateriaal

Bij de distributie van waterstofgas door het huidige aardgasdistributienet neemt het waterstofgas de stoffen THT, aromaten en alkanen vanuit het leidingmateriaal op.

De desorptie van THT en andere aardgascomponenten daalt naarmate er meer waterstof door het gasnet stroomt. De hoeveelheden van deze stoffen die kunnen worden opgenomen door het waterstof per tijdseenheid is afhankelijk van de evenwichtsconcentratie én de tijd dat het gas stil staat en daarmee dus ook de mate van spoelen. De desorptiesnelheid is ook afhankelijk van de hoeveelheid THT, alkanen of aromaten in en aan het buismateriaal, deze nemen in de loop van de tijd zichtbaar af.

Op basis van de verkregen resultaten zijn voor de verschillende buismaterialen desorptiesnelheden vastgesteld. Met deze desorptiesnelheden zijn voor ieder onderzocht buismateriaal desorptiekengetallen berekend. Bij de berekening van deze kentallen wordt uitgegaan van ongeveer 50 keer spoelen van de volledige leidinginhoud verdeeld over een periode van 50 dagen met een minimale stilstandtijd van twee dagen. Na circa 50 dagen en circa 50 keer spoelen met het inwendig buisvolume bevindt het THT-gehalte zich in de meeste gevallen onder het minimale THT-gehalte voor odorisatie (10 mg/m³).

Afhankelijk van het debiet dat door de leiding stroomt, kan dan worden berekend welke gehalte THT (en andere aardgascomponenten) zich in het waterstof na een bepaalde tijd zal gaan bevinden. Met een min of meer constante doorstroming van waterstofgas zal voorkomen worden dat de evenwichtsconcentratie wordt bereikt en daardoor zullen werkelijke concentraties THT, aromaten en alkanen mogelijk veel lager liggen. Een hoge doorstroming van waterstofgas zal de vervuiling beperken.

Welke concentraties van de aardgascomponenten in het waterstofgas toelaatbaar zijn, is afhankelijk van de toepassing.

6.2 Permeatie vanuit de omgeving

Door het distribueren van waterstofgas binnen het huidige aardgasdistributienet zullen vervuilingen vanuit de omgeving de zuiverheid van het waterstofgas verlagen. Dit wordt veroorzaakt door een onoverkomelijk natuurlijk proces genaamd permeatie. Met de resultaten van dit onderzoek kan een inschatting worden gemaakt van de mate waarmee het waterstofgas wordt vervuild. De basis voor de voorspelling is gelegd met de resultaten zoals weergegeven in tabel 13 en tabel 14. Als conservatief gekozen vaste waarde kan gebruik worden gemaakt van de permeatiecoëfficiënten zoals gegeven in tabel 12.

Tabel 12. Conservatief gekozen permeatiecoëfficiënt voor de verschillende materialen.

Component	PVC	PE	Eenheid
Zuurstof	19,1	77,7	[(ml·mm)/(m ² ·dag·bar)]
Stikstof	19,1	23,3	[(ml·mm)/(m ² ·dag·bar)]
Water	3,06	0,17	[(ml·mm)/(m ² ·dag)]

De inschatting van de mate van vervuiling is naast de permeatiecoëfficiënt afhankelijk van de omstandigheden zoals leidingdimensies, temperatuur, en de verblijftijd van het waterstofgas. Voor het onderzoek is rekening gehouden met een temperatuur van ~23°C als worst-case situatie. Uiteindelijk zal in overleg met de eindgebruiker en de eindgebruikersmarkt beoordeeld moeten worden of de mate van vervuiling acceptabel is voor de beoogde toepassing. Een, nog op te stellen, Ministeriele Regeling waarin de kwaliteit van het te leveren waterstof is vastgelegd zal deze afstemming beter mogelijk maken. Deze manier van vastleggen van de kwaliteit van het geleverde gas is dan gelijkwaardig aan de huidige werkwijze bij aardgas [wetten.nl – [Regeling – Regeling gaskwaliteit – BWBR0035367 \(overheid.nl\)](#)] [16]]

Ter indicatie is een inschatting gemaakt van twee praktijkomstandigheden waarbij bewust de omstandigheden zo zijn gekozen dat de relatieve zuurstoftoenames als gevolg van permeatie groot zullen zijn. Daarbij is aangenomen dat de buis volledig is afgesloten van het distributienet waardoor geen diffusie van het zuurstof door het leidingnet op kan treden. Dit betreffen twee dunwandige leidingen met een kleine diameter en een laag waterstofgehalte. Voor de DN 16 e 2,3 PE-leiding met 20 mbar zuiver waterstofgas neemt het zuurstofgehalte in het waterstof in de eerste 24 uur toe van 0% naar 0,296%. Voor de DN 16 e 2,0 PVC-leiding met 20 mbar zuiver waterstofgas neemt het zuurstofgehalte in het waterstof gedurende de eerste 24 uur toe met 0,077%. Voor leidingen met een grotere diameter, grotere wanddikte, of hogere waterstofdruk zal de relatieve zuurstoftoename (veel) lager zijn.

Tabel 13. De permeatiecoëfficiënten als uitkomst van de literatuurstudie en de permeatiemetingen aan PVC materialen. Deze coëfficiënten kunnen worden gebruikt om de snelheid waarmee de zuiverheid van het waterstofgas over tijd afneemt in te schatten.

Component	PVC literatuur	PVC meting	Eenheid
Zuurstof	1,93-10,0 (en één bron 774)	4,6-19,1	$[(\text{ml}\cdot\text{mm})/(\text{m}^2\cdot\text{dag}\cdot\text{bar})]$
Stikstof	0,84 (één bron)	10,3-19,1	$[(\text{ml}\cdot\text{mm})/(\text{m}^2\cdot\text{dag}\cdot\text{bar})]$
Water	1,20-36,8 (en één bron 4900)	0,16-0,30 (met eenmalig 3,06)	$[(\text{ml}\cdot\text{mm})/(\text{m}^2\cdot\text{dag})]$

Tabel 14. De permeatiecoëfficiënten als uitkomst van de literatuurstudie en de permeatiemetingen aan PE materialen. Deze coëfficiënten kunnen worden gebruikt om de snelheid waarmee de zuiverheid van het waterstofgas over tijd afneemt in te schatten.

Component	PE literatuur	PE meting	Eenheid
Zuurstof	38,9-77,7	41,7-70,6	$[(\text{ml}\cdot\text{mm})/(\text{m}^2\cdot\text{dag}\cdot\text{bar})]$
Stikstof	15,3-23,3	10,0-17,9	$[(\text{ml}\cdot\text{mm})/(\text{m}^2\cdot\text{dag}\cdot\text{bar})]$
Water	0,10-7,30	0,17 (één meting)	$[(\text{ml}\cdot\text{mm})/(\text{m}^2\cdot\text{dag})]$

6.3 Aanbevelingen desorptie THT en overige componenten

Het is zinvol om naast de kentallen zoals vastgesteld in dit onderzoek ook de kentallen vast te stellen voor ander type materialen (bijvoorbeeld PE100, maar ook andere buismaterialen van staal, PE en PVC met bijvoorbeeld andere aanlegjaren).

Voor verbetering van de methodiek is het ook raadzaam per materiaal vast te stellen op welke wijze de verzadigingsconcentratie zich opbouwt. Deze verzadigingsconcentratie is afhankelijk van de hoeveelheid te onderzoeken stof in of aan het buismateriaal (en deze verandert in de loop der tijd), de druk en de temperatuur. Op deze manier wordt meer inzicht verkregen op het desorptiegedrag bij een frequentere spoeling. Na iedere monsternamen wordt gestart met een concentratie te

onderzoeken stof van nul. Hoe snel een bepaalde concentratie bereikt wordt is op dit moment onbekend.

Voor het specifieke geval van stalen leiding is het zinvol om het “piggen” in combinatie met een schoonmaakmiddel te onderzoeken voor de verwijdering van verontreinigingen. Dit omdat uit de metingen blijkt dat er bij een onderzochte buis een concentratie THT > 18 mg/m³ desorbeert.

6.4 Aanbevelingen permeatie water

Zoals in § 5.5 wordt gesteld is er op basis van de waterpermeatiemetingen aan PE-buizen slechts voor één buis de permeatiecoëfficiënt nauwkeurig te bepalen. Om dit voor meerdere PE-buizen te kunnen doen moet langer worden doorgemeten. De resterende doorlooptijd laat zich lastig inschatten en kan variëren van 2 tot 10 maanden. De meetopstelling voor de waterpermeatiemetingen met de zes PE-buizen zijn op het moment van schrijven nog intact.

7 Referenties

- [1] N. K. Suprakas Sinha Ray, „Adsorption equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics,” *Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification*, 2020.
- [2] C. Pulles en E. Polman, „Overzicht graafschade gas in 2018 en 2019 - GT-200121,” *Nethbeheer nederland en Kiwa Technology*, 2020.
- [3] TWI, „What is permeation?,” [Online]. Available: <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/what-is-permeation>. [Geopend januari 2022].
- [4] S. Marais, E. Bureau, F. Gouanvé, E. B. Salem, Y. Hirata, A. Andrio, C. Cobat en H. Atmani, „Transport of water and gases through EVA/PVC blend films – Permeation and DSC investigations,” *Polymer Testing*, vol. 23, pp. 475-486, 2004.
- [5] S. Marais, Y. Hirata, C. Cabot, S. Morin-Grognet, M.-R. Gardaa, H. Atmani en F. Poncin-Epaillard, „Effect of a low-pressure plasma treatment on water vapor diffusivity and permeability of poly(ethylene-co-vinyl alcohol) and polyethylene films,” *Surface & Coatings Technology*, vol. 201, pp. 868-879, 2006.
- [6] G. M. Flaco, A. T. Poortinga en S. M. Oversteegen, „Transport of nitrogen gas in glassy maltodextrins,” *Journal of Membrane Science*, pp. 480-488, 2013.
- [7] F. Scholten en M. Wolters, „Methane permeation through advanced high-pressure plastics and composite pipes,” *Plastic Pipes XIV*, 2008.
- [8] S. J. Michiel van der Laan, „Invloed van waterpermeatie bij PE leidingen op het waterdauwpunt van aardgas - GT-200172,” *Kiwa technology in opdracht van Coteq Netbeheer, Enduris, Enexis, Liander, RENDO Netwerken, Stedin, en Westland Infra*, 2020.
- [9] S. Jansma, „Waterpermeatie door HDPE leidingen - GT-210060-2,” *Kiwa Technology in opdracht van Coteq Netbeheer, Enduris, Enexis, Liander, RENDO Netwerken, en Westland Infra*, 2021.
- [10] E. C. Suloff, „Permeability, Diffusivity, and Solubility of Gas and Solute Through Polymers - Chapter 4,” *Thesis - Virginia Polytechnic Institute and State University*, 2002.
- [11] P. Hülsmann, K.-A. Weiß en M. Köhl, „Temperature-dependent water vapour and oxygen permeation through different polymeric materials used in photovoltaic-modules,” *Progress in Photovoltaics*, 2012.
- [12] Koninklijk Nederlands Meteorologisch Instituut, „Bodemtemperaturen,” [Online]. Available: <https://www.knmi.nl/nederland-nu/klimatologie/bodemtemperaturen>.
- [13] X. Nguyen, M. Sipek en Q. nguyen, „Permeation of carbon dioxide and water vapour in plasticized poly(vinylchloride)-starch blends - anomalous behaviour,” *Polymer*, vol. 33, nr. 17, 1992.
- [14] NEN-EN 1555-2:2021, „Kunststofleidingssystemen voor gasvoorziening - Polyetheen (PE) - Deel 2: Buizen”.

- [15] NEN 7230:2020, „Kunststofleidingssystemen voor gasvoorziening - Buizen van slagvast polyvinylchloride (slagvast PVC) - Eisen en beproevingsmethoden”.
- [16] Wettenbank - Overheid.nl, „Regeling gaskwaliteit,” 31 03 2022. [Online]. Available: <https://wetten.overheid.nl/BWBR0035367/2019-01-01/>. [Geopend 2022].
- [17] L. K. Massey, *Permeability Properties of Plastics and Elastomers*, Norwich: Plastics Design Library, 2003.
- [18] S. Metz, W. v. d. Ven, J. Potreck, M. Mulder en M. Wessling, „Transport of water vapor and inert gas mixtures through highly selective and highly permeable polymer membranes,” *Journal of membrane science*, vol. 251, pp. 29-41, 2005.
- [19] E. v. d. Stok, F. Scholten en L. Dalmolen, „Cover blow-off resistance of reinforced thermoplastic pipes for gas services,” *Plastic Pipes XV Conference - Vancouver*, 2010.

Referenties Literatuurstudie THT

- [20] Abdelrahman H. Hegazi et al, “High-molecular weight sulfur-containing aromatics refractory to weathering as determined by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry”, *Chemosphere*, Volume 89, 2012
- [21] Isabel A. A. C. Esteves Marta et al, “Adsorption of natural gas and biogas components on activated carbon”, *Separation and Purification Technology*, Volume 62, 2008
- [22] Pietro Di Profio, “Reverse micelles enhance the formation of clathrate hydrates of hydrogen”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 516, 2018
- [23] Yousef Swesi et al, “Purification of hydrogen from hydrocarbons by adsorption for vehicles application”, *Separation and Purification Technology*, Volume 516, 2007
- [24] Phuoc Hoang Ho et al, “Selective adsorption of tert-butylmercaptan and tetrahydrothiophene on modified activated carbons for fuel processing in fuel cell applications”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 39, 2014
- [25] Karine Arrhenius et al, “Suitability of vessels and adsorbents for the short-term storage of biogas/biomethane for the determination of impurities – Siloxanes, sulfur compounds, halogenated hydrocarbons, BTEX”, *Biomass and Bioenergy*, Volume 105, 2017
- [26] Dhoowan Lee et al, “Adsorptive removal of tetrahydrothiophene (THT) and tert-butylmercaptan (TBM) using Na-Y and AgNa-Y zeolites for fuel cell applications”, *Applied Catalysis*, Volume 334, 2008
- [27] Guoping HU et al, “A Review of Technical Advances, Barriers, and Solutions in the Power to Hydrogen (P2H) Roadmap”, *Engineering*, Volume 6, 2020
- [28] P.J. de Wild et al, “Removal of sulphur-containing odorants from fuel gases for fuel cell-based combined heat and power applications”, *Journal of Power Sources*, 2006
- [29] Isabel A.A.C. Esteves et al, “Adsorption of natural gas and biogas components on activated carbon”, *Separation and Purification Technology*, Volume 62, 2008

- [30] Melise F. de Aguiar et al, "Adsorption of sulfur compounds from natural gas by different adsorbents and desorption using supercritical CO₂", Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 5, 2017
- [31] Phuoc Hoang Ho et al, "Selective adsorption of tert-butylmercaptan and tetrahydrothiophene on modified activated carbons for fuel processing in fuel cell applications", International Journal of Hydrogen Energy, Volume 39, 2014

I Overzicht van vragen HyDelta WP1C

In dit werkpakket worden de volgende vragen behandeld.

- Vraagnummer HyDelta 187: Onderzoek naar het veilig in- en uitbedrijf nemen van leidingsecties bij distributie van waterstof tijdens de ombouw naar een waterstofnet en wat zijn de daaraan gepaarde kosten.
- Vraagnummer HyDelta 124: Onderzoek naar uitvoering van de sterkte- en dichtheidsbeproevingen.
- Vraagnummer HyDelta 135: Wat is het effect van het bestaande gasnet op de kwaliteit van waterstof bij distributie en transport?
- Vraagnummer HyDelta 185: Huisdrukregelaar: Wat is het risico indien deze niet aangepast wordt?
- Vraagnummer HyDelta 101: Onderzoek naar de risico's met betrekking tot bestaande gasinstallaties (bij de klant) bij omzetting van aardgas naar 100% waterstof.
- Vraagnummer HyDelta 61: Hoe sluiten de ontwikkelingen van alle componenten , die geschikt zijn voor 100% waterstof, in het distributienet (incl. aansluitingen), bij de binnen installatie en de gasverbruikstoestellen achter de meter op elkaar aan, zodat de hele keten op elkaar afgestemd is?
- Vraagnummer HyDelta 55: Hoe gaat een ombouw naar een waterstofnet eruit zien?

II Overzicht samenstelling Expert- and Assessment Group (EAG) deelvraag 135

Samenstelling Expert- and Assessment Group (EAG)

Naam	Werkgever
D. Nieuwenhuizen	Stedin
H. Smit	Enexis
W. Koppenol	Enexis
W.R. Nispeling	Alliander
R. den Hartog	Westland Infra
J. Jonkman	RENDO
R. Scholten	RENDO
D. Rekers	Kiwa Technology
S. Jansma	Kiwa Technology
S. Lueb	Kiwa Technology

De EAG dient als begeleiding- en sparringsgroep bij de uitvoering van de betreffende deelvraag.

III Meetgegevens THT desorptie

In deze bijlage worden de resultaten van de gasanalyses weergegeven.

De resultaten voor desorptie van de aardgascomponenten naar waterstof worden vermeld in tabel 15, tabel 16 en

tabel 17.

De resultaten voor desorptie van de aardgascomponenten naar de mantelbuizen worden vermeld in tabel 18, tabel 19 en tabel 20.

De resultaten voor kentallen van de desorptiesnelheid van de aardgascomponenten naar waterstof worden vermeld in tabel 21 en tabel 22.

Tabel 15. THT in H₂ resultaten in mg/m³

Kiwa nummer	Buis#	meetdag						
		2	4	8	14	21	28	50
Slagvast PVC 2021-091	7	6,9	5,6	3,8	3,3	2,1	1,7	1,8
Slagvast PVC 2021-092	8	8,6	8,0	5,6	5,4	3,1	2,6	2,2
Slagvast PVC 2021-114	11	8,2	7,3	5,7	4,8	3,1	2,7	1,7
Slagvast PVC 2021-120	3	19,6	22,5	17,4	12,4	8,9	7,0	5,0
Hard PVC-2021-122	9	4,0	4,0	3,6	4,3	3,3	3,1	2,2
Hard PVC-2021-123	6	7,1	7,1	5,2	4,9	3,1	2,7	2,6
PE80 2021-416	1	1,5	2,6	2,7	2,5	2,6	2,5	2,3
PE80 2021-418	4	10,9	12,8	11,7	13,5	13,9	14,4	14,4
Staal OV 2021-124	10	35,8	35,3	32,6	31,6	24,5	23,7	21,1
Staal OV 2021-121	2	7,2	6,8	5,9	5,5	4,8	4,4	3,9
Staal OV 2021-122	12	11,5	12,4	11,3	9,3	5,4	3,9	4,2
PE50 2021-417	5	15,2	16,4	15,4	19,0	18,7	18,5	20,9

Tabel 16. Alkanen in H₂ resultaten in ppm

Kiwa nummer	Buis#	meetdag						
		2	4	8	14	21	28	50
Slagvast PVC 2021-091	7	228,3	138,8	78,8	51,7	13,8	9,9	9,6
Slagvast PVC 2021-092	8	302,5	201,9	105,6	73,9	12,6	7,6	8,4
Slagvast PVC 2021-114	11	118,1	80,4	60,8	42,4	15,6	13,4	7,9
Slagvast PVC 2021-120	3	52,2	16,9	11,2	6,9	5,2	5,8	6,0
Hard PVC-2021-122	9	32,7	30,2	31,2	36,7	23,2	19,1	16,5
Hard PVC-2021-123	6	228,7	154,3	86,6	51,0	9,7	6,4	8,4
PE80 2021-416	1	212,7	84,2	68,4	76,0	60,2	54,4	50,6
PE80 2021-418	4	219,0	167,2	143,7	160,8	153,8	146,7	189,3
Staal OV 2021-124	10	648,7	515,3	392,3	301,1	93,8	65,2	61,9
Staal OV 2021-121	2	124,5	63,9	50,8	48,3	37,0	32,2	37,9
Staal OV 2021-122	12	208,5	148,0	110,0	61,8	23,0	17,2	35,2
PE50 2021-417	5	372,6	312,3	312,4	388,9	296,4	282,2	501,8

Tabel 17. Aromaten in H₂ resultaten in ppm

Kiwa nummer	Buis#	meetdag						
		2	4	8	14	21	28	50
Slagvast PVC 2021-091	7	30,4	21,1	14,9	13,2	7,1	6,6	7,6
Slagvast PVC 2021-092	8	39,2	32,1	22,2	20,6	9,5	7,1	8,7
Slagvast PVC 2021-114	11	28,2	21,5	17,6	13,3	6,3	5,6	3,7
Slagvast PVC 2021-120	3	29,1	12,9	10,2	8,5	6,5	5,9	5,6
Hard PVC-2021-122	9	10,4	9,6	10,0	11,5	8,4	6,9	5,9
Hard PVC-2021-123	6	32,9	28,0	20,9	18,0	8,7	8,1	9,2
PE80 2021-416	1	60,4	20,3	18,1	21,0	17,0	14,6	10,0
PE80 2021-418	4	48,5	42,2	37,0	41,0	39,9	38,8	42,7
Staal OV 2021-124	10	99,7	87,2	80,1	76,6	46,6	43,0	49,5
Staal OV 2021-121	2	41,1	22,8	19,6	18,3	15,0	14,0	13,2
Staal OV 2021-122	12	37,6	34,1	31,2	25,0	12,1	8,7	13,1
PE50 2021-417	5	78,3	75,1	78,1	98,7	90,8	88,0	115,2

 Tabel 18. THT in mantelbuis resultaten in mg/m³

Kiwa nummer	Buis#	meetdag						
		2	4	8	14	21	28	50
Slagvast PVC 2021-091	7				0,0	0,0	0,0	0,0
Slagvast PVC 2021-120	3				0,0	0,0	0,0	0,0
Hard PVC-2021-123	6				0,0	0,0	0,0	0,0
PE80 2021-416	1				0,0	0,0	0,5	0,9
PE50 2021-417	5				5,0	5,6	5,8	7,2

Tabel 19. Alkanen in mantelbuis resultaten in ppm

Kiwa nummer	Buis#	meetdag						
		2	4	8	14	21	28	50
Slagvast PVC 2021-091	7				0,0	0,2	0,0	0,0
Slagvast PVC 2021-120	3				0,2	0,1	0,1	0,1
Hard PVC-2021-123	6				0,1	0,1	0,0	0,0
PE80 2021-416	1				0,2	0,2	9,3	14,9
PE50 2021-417	5				140,1	109,2	107,7	181,0

Tabel 20. Aromaten in mantelbuis resultaten in ppm

Kiwa nummer	Buis#	meetdag						
		2	4	8	14	21	28	50
Slagvast PVC 2021-091	7				0,1	0,2	0,1	0,2
Slagvast PVC 2021-120	3				0,1	0,1	0,0	0,1
Hard PVC-2021-123	6				0,1	0,1	0,1	0,2
PE80 2021-416	1				0,1	0,0	6,2	9,0
PE50 2021-417	5				62,7	61,1	64,2	87,3

Tabel 21. Desorptie-kentallen voor alkanen

Kiwa nummer	Buis#	k_0^{Alkanen}	k_1^{Alkanen}	correlatie
Slagvast PVC 2021-091	7	10,542	-2,230	98,9%
Slagvast PVC 2021-092	8	11,327	-2,487	98,1%
Slagvast PVC 2021-114	11	10,192	-2,010	99,2%
Slagvast PVC 2021-120	3	5,950	-1,488	98,9%
Hard PVC-2021-122	9	8,211	-1,299	98,4%
Hard PVC-2021-123	6	10,895	-2,406	98,0%
PE80 2021-416	1	7,362	-1,231	98,9%
PE80 2021-418	4	8,086	-1,000	98,5%
Staal OV 2021-124	10	11,958	-2,002	98,7%
Staal OV 2021-121	2	7,733	-1,279	99,3%
Staal OV 2021-122	12	9,832	-1,823	97,4%
PE50 2021-417	5	9,430	-0,924	97,6%

Tabel 22. Desorptie-kentallen voor aromaten

Kiwa nummer	Buis#	k_0^{Aromaten}	k_1^{Aromaten}	correlatie
Slagvast PVC 2021-091	7	7,546	-1,507	99,1%
Slagvast PVC 2021-092	8	8,211	-1,645	98,9%
Slagvast PVC 2021-114	11	8,502	-1,772	99,3%
Slagvast PVC 2021-120	3	5,683	-1,387	99,6%
Hard PVC-2021-122	9	6,968	-1,240	98,4%
Hard PVC-2021-123	6	7,941	-1,560	99,0%
PE80 2021-416	1	6,108	-1,275	98,0%
PE80 2021-418	4	6,779	-1,026	98,7%
Staal OV 2021-124	10	9,113	-1,326	99,2%
Staal OV 2021-121	2	6,728	-1,261	99,4%
Staal OV 2021-122	12	8,118	-1,556	98,7%
PE50 2021-417	5	7,999	-0,888	98,5%

IV Permeatie- en diffusiecoëfficiënt uit de literatuur

Materiaal	Medium	P _c	P _c	D _c	Bron
		[ml·mm/(m ² ·dag·bar)]	[ml·mm/(m ² ·dag)]	[cm ² /s]	
PVC	O ₂	5,18		8,40E-09	[4]
PVC-plasticized	O ₂ - min	10,01			[17]
PVC-plasticized	O ₂ - max	773,75			[17]
PVC-Rigid	O ₂ - min	1,93			[17]
PVC-Rigid	O ₂ - max	7,74			[17]
PVC-250	O ₂ - min	1,97			[17]
PVC-250	O ₂ - max	7,80			[17]
PVC-63	O ₂	5,13			[17]
PVC-296	O ₂	3,16			[17]
PVC	CO ₂	18,15		1,60E-09	[4]
PVC-plasticized	CO ₂ - min	38,69			[17]
PVC-plasticized	CO ₂ - max	1160,62			[17]
PVC-Rigid	CO ₂ - min	7,74			[17]
PVC-Rigid	CO ₂ - max	19,34			[17]
PVC-250	CO ₂ - min	7,80			[17]
PVC-250	CO ₂ - max	19,44			[17]
PVC	N ₂	0,84		2,20E-09	[6]
PVC	Water	15488,48		7,00E-09	[4]
PVC	Water	17821,47			[18]
PVC-plasticized	Water - min		36,85		[17]
PVC-plasticized	Water - max		4900		[17]
PVC-Rigid	Water - min		36,85		[17]
PVC-Rigid	Water - max		2450		[17]
PVC-250	Water		1,20		[17]
PVC-264	Water – 40°C		1,20		[17]
PVC-296	Water - 37,8°C		1,70		[17]
LLDPE	Water	4406,76		6,00E-09	[5]
PE	Water	777,66			[18]
HDPE - Dow Chemical	O ₂ - min	38,86			[17]
HDPE - Dow Chemical	O ₂ - max	77,71			[17]
HDPE-264	O ₂	58,33			[17]
HDPE - Dupont Canada Sclair - 15A	O ₂	65,14			[17]
HDPE - Dupont Canada Sclair - 16A	O ₂	55,17			[17]
HDPE - Dupont Canada Sclair - 19A	O ₂	40,07			[17]
HDPE-138	O ₂	72,05			[17]
HDPE-306	O ₂	49,64			[17]
HDPE-293	O ₂	48,95			[17]
HDPE-101	O ₂	43,42			[17]
HDPE - Dow Chemical	CO ₂ - min	233,13			[17]
HDPE - Dow Chemical	CO ₂ - max	271,99			[17]

HDPE-138	CO ₂	225,02	[17]
HDPE-101	CO ₂	134,22	[17]
HDPE - Dow Chemical	N ₂ - min	15,54	[17]
HDPE - Dow Chemical	N ₂ - max	23,31	[17]
HDPE-138	N ₂	16,78	[17]
HDPE-306	N ₂	15,30	[17]
HDPE-101	N ₂	20,73	[17]
HDPE - Dow Chemical	Water	0,16	[17]
HDPE-264	Water	0,15	[17]
HDPE - Dupont Canada Sclair - 15A	Water-38°C	7,30	[17]
HDPE - Dupont Canada Sclair - 16A	Water-38°C	6,50	[17]
HDPE - Dupont Canada Sclair - 19A	Water-38°C	5,00	[17]
HDPE-296	Water- 37,8°C	0,10	[17]
HDPE-138	Water- 37,8°C	0,12	[17]
HDPE-101	Water- 37,8°C	0,12	[17]

V Afleiding voor berekening van de permeatie

De permeatiesnelheid waarmee een gasvormig medium door een buiswand permeëert kan worden berekend aan de hand van vergelijking 11 [7]:

$$Q = \frac{P_c \cdot A \cdot \Delta P}{e}$$

vergelijking 11

Hierbij is:

- Q de permeatiesnelheid in ml/dag;
- P_c de permeatiecoëfficiënt in (ml*mm)/(m²*dag*bar(a));
- A het oppervlakte in m²;
- ΔP het drukverschil van het medium aan weerszijde van de buiswand in bar(a) (absolute druk);
- e is de wanddikte in mm.

Het oppervlak kan worden bepaald volgens vergelijking 12⁹ [19]:

$$A = \pi \cdot D_m \cdot L$$

vergelijking 12

Hierbij is:

- D_m de diameter van de mediaan van de buis in mm;
- L de lengte van de buis in m.

De diameter van de mediaan kan worden bepaald volgens vergelijking 13:

$$D_m = \frac{(D_e + D_i)}{2} = D_e - e$$

vergelijking 13

Hierbij is:

- D_e de buitendiameter van de buis in mm;
- D_i de binnendiameter van de buis in mm.

Deze formule kan worden omgeschreven met behulp van de SDR bepaling, vergelijking 14:

⁹ Het gebruik van de diameter van de mediaan is een vereenvoudiging voor de bepaling van het oppervlak van de buiswand. Een nauwkeurigere berekening is het toepassen van formules voor cilindrische lichamen. Uit [19] volgt echter dat de fout die met deze vereenvoudiging wordt gemaakt 0,33% is voor een SDR11 buis. Daarmee is de fout verwaarloosbaar klein en wordt de vereenvoudigde formule toegepast.

$$SDR = \frac{D_e}{e}$$

vergelijking 14

De combinatie van vergelijking 13 en vergelijking 14 geeft vergelijking 15:

$$\frac{D_m}{e} = (SDR - 1)$$

vergelijking 15

Het oppervlakte (A) wordt in m^2 uitgedrukt terwijl D_m en e in mm worden uitgedrukt. Er is een correctie in de eenheid nodig:

$$1 \text{ m} = 1000 \text{ mm}$$

vergelijking 16

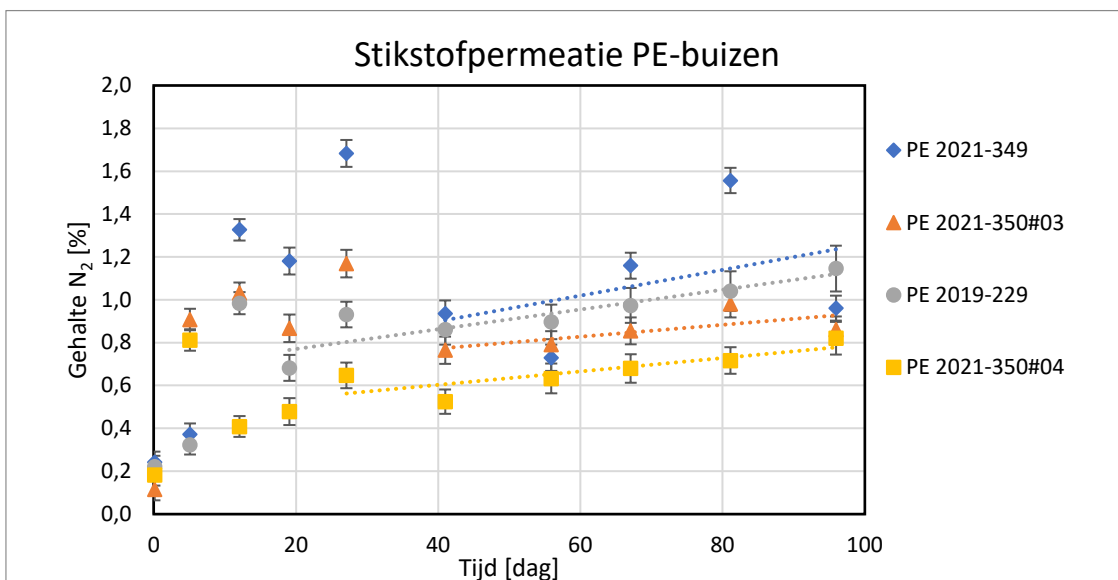
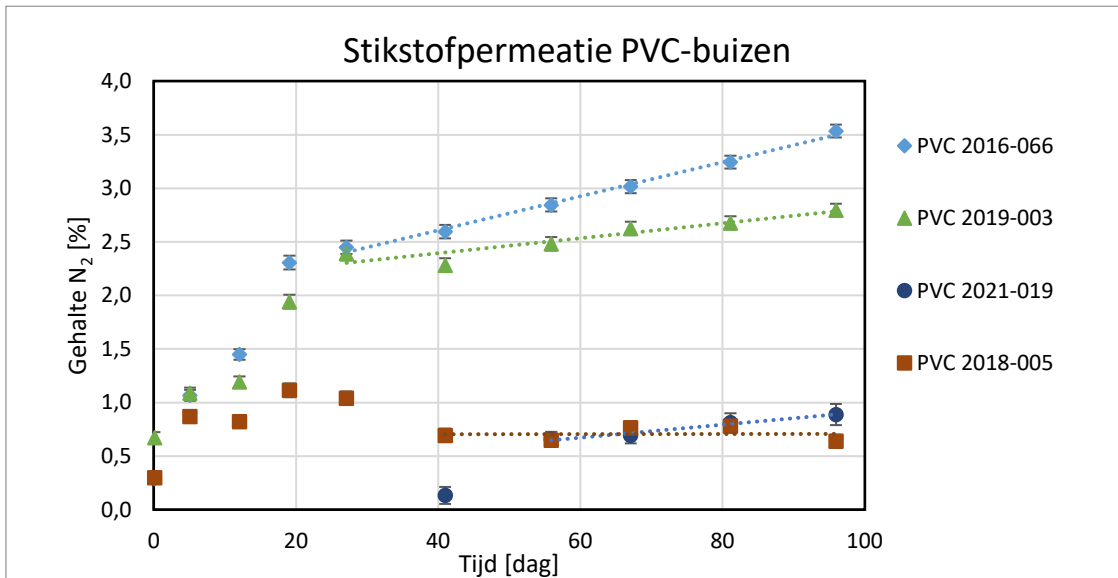
De combinatie van vergelijking 11, vergelijking 15 en vergelijking 16 geeft vergelijking 17:

$$Q = \frac{P_C \cdot (\pi \cdot (SDR - 1) \cdot L \cdot \Delta P)}{1000}$$

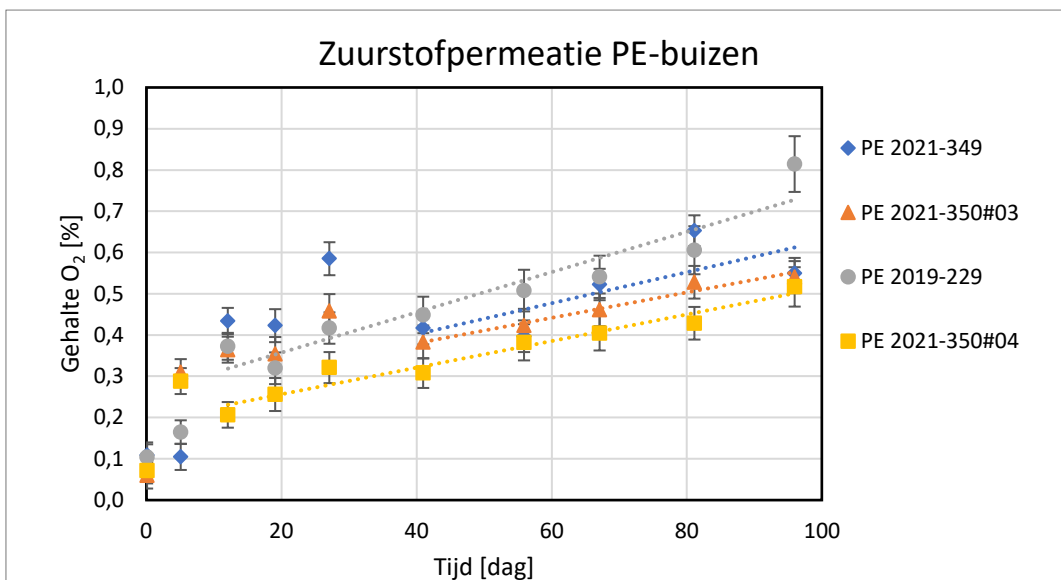
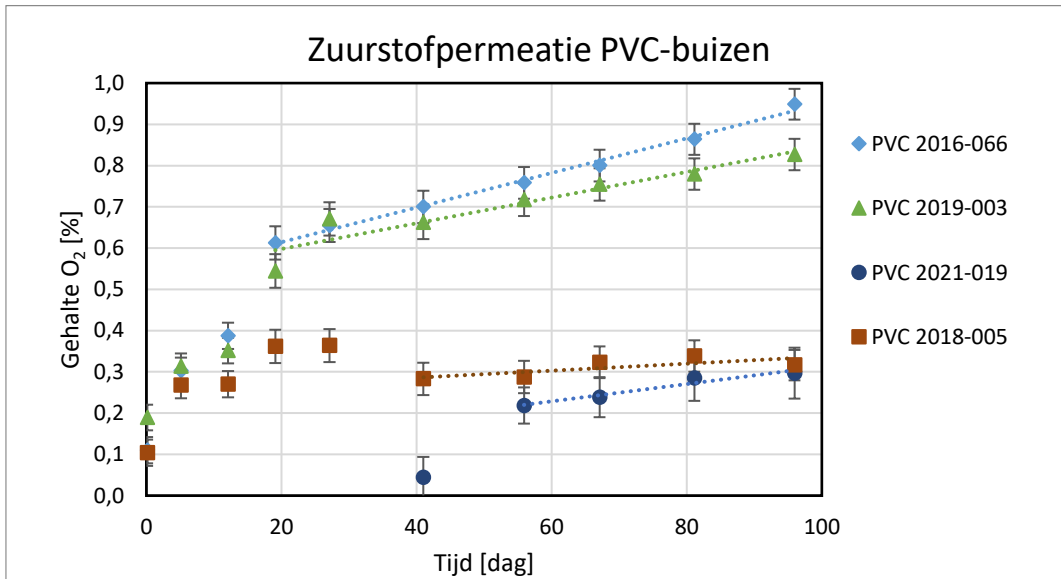
vergelijking 17

VI Resultaten permeatiemetingen atmosferische gassen en water

VI.1 Permeatie stikstof

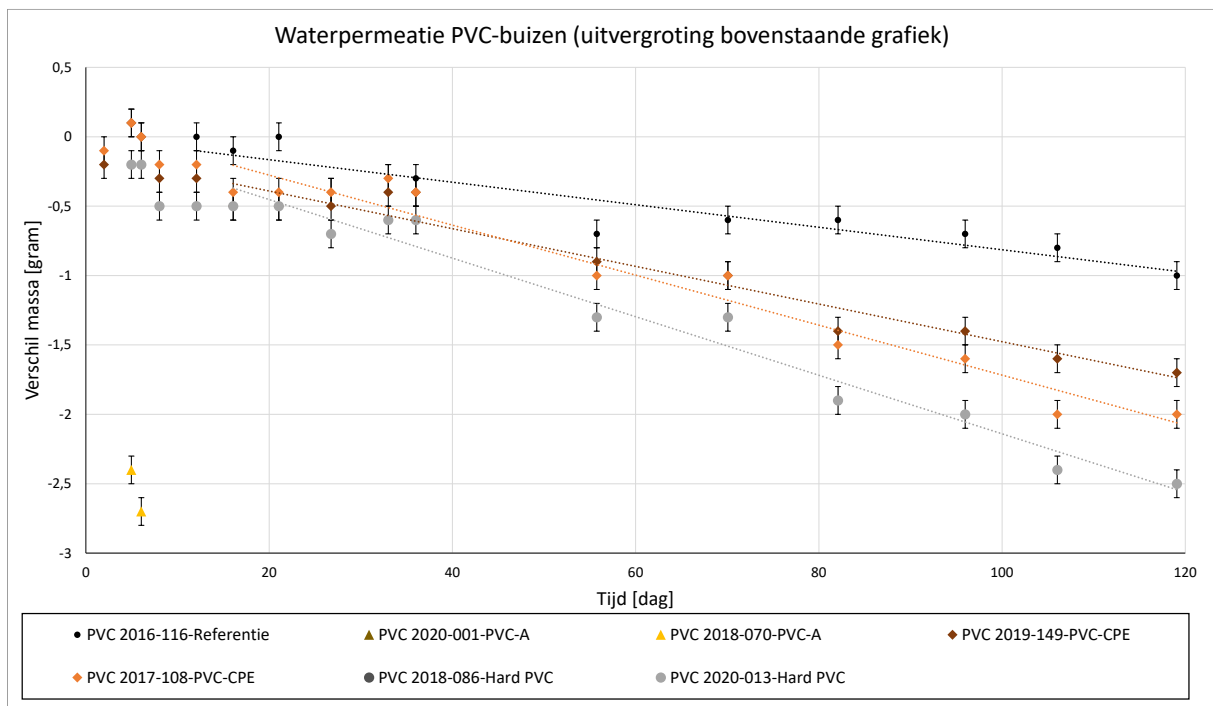
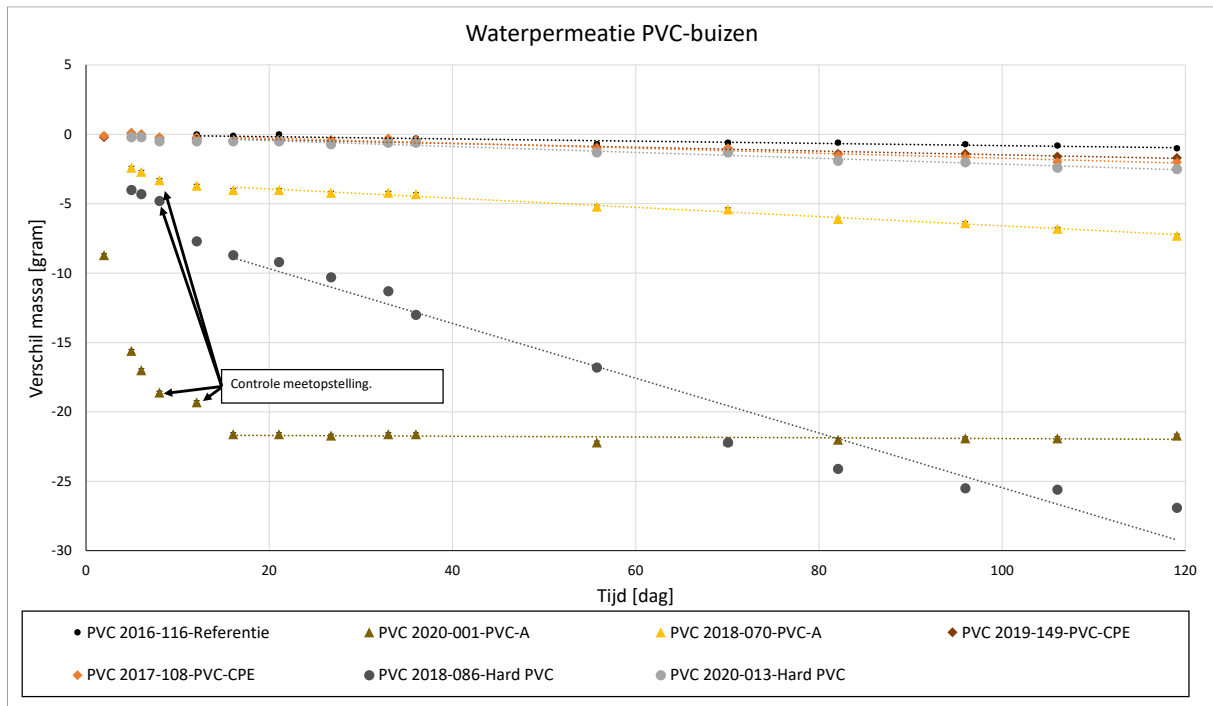


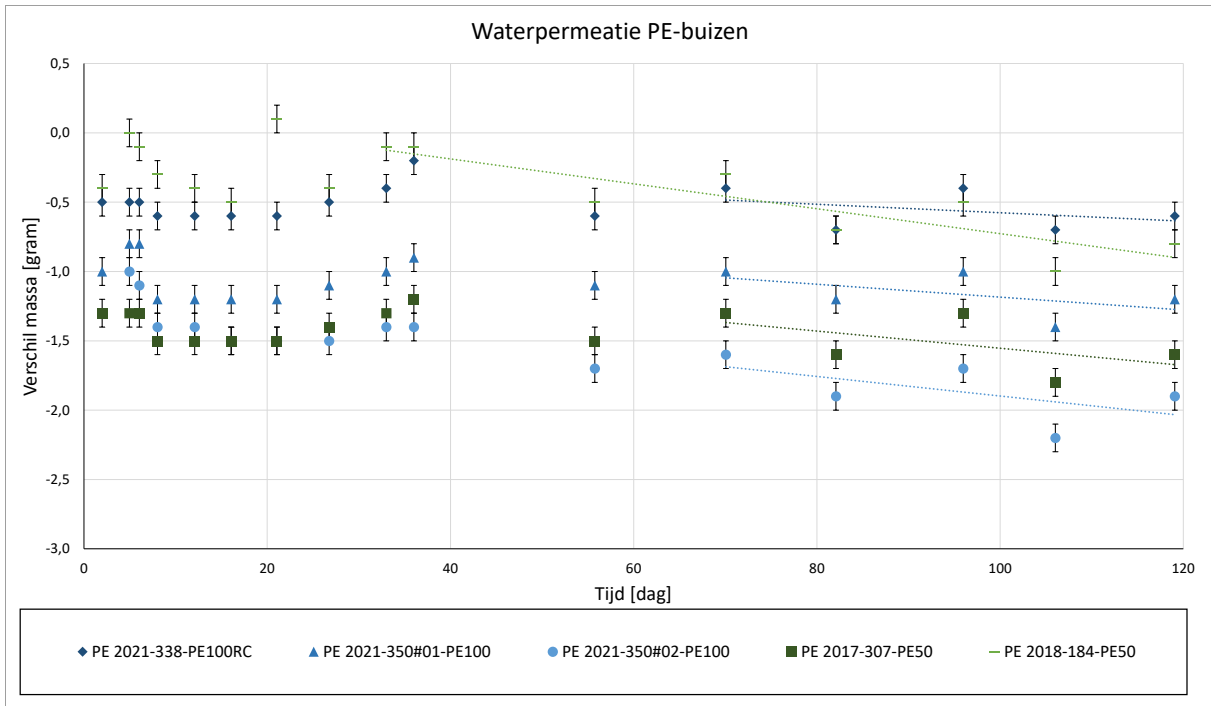
VI.2 Permeatie zuurstof



VI.3 Waterpermeatie

Voor de opstellingen van PVC 2020-001, PVC 2018-070, en PVC 2018-086 is na 8 dagen de afdichting van de Swagelok plug en PVC eindkap aangepast, aangegeven met “controle meetopstelling”.





VII Gebruikte meetapparatuur

Omschrijving	Fabriek en type	Kiwa-nr. / serie-nr.
GC voor THT en Aardgas- Hoofdcomponenten	Thermo Fischer GC-TCD/FID	ISQ 150647
Balans	Mettler Toledo – SR32001	Kiwa 111603
Micro-GC	Varian – CP-4900 Pro	GC907601